

III.

Aromatische Verbindungen oder Benzolderivate.

Beim heutigen Stande der experimentellen Forschung ist man berechtigt, das System der Kohlenstoffverbindungen als ein einheitliches Ganzes zu betrachten (vgl. S. 390). Denkt man sich die einzelnen Verbindungen in die Felder eines grossen Netzes eingeordnet, so muss man in dessen obere linke Ecke die einfachsten und zugleich an fremden Elementen procentisch reichsten Substanzen, das Methan CH_4 , Kohlendioxyd CO_2 , sowie ähnliche eintragen — während in der diagonal entgegengesetzten, unteren rechten Ecke das Molecül des aus sehr vielen Atomen (S. 1) zusammengesetzten elementaren Kohlenstoffs mit seinen verschiedenen Modificationen und dicht daneben die vom Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff nahezu befreiten Körper, wie Anthracit und Steinkohle, weniger nahe auch die Braunkohlen ihren Platz finden. Reiht man nun zwischen diese beiden Endpunkte des Systems alle übrigen organischen Stoffe nach ihren wichtigsten genetischen Beziehungen ein, dann gelangt man, vom Methan oder vom Kohlendioxyd, den möglichst gesättigten Kohlenstoffverbindungen, in der Richtung der Diagonale fortschreitend, durch eine lange und bisweilen recht complicirte Condensationsreihe hindurch zuletzt zur Kohle, zum elementaren Kohlenstoff. Es unterliegt keinem Zweifel, dass die für die Pflanze und den Thierkörper unentbehrlichsten Verbindungen, vor allen die Fette, Kohlenhydrate und Eiweisskörper aus einer derartigen Condensation des Kohlendioxyds mit ganz elementaren Verbindungen, wie Wasser und Ammoniak, hervorgegangen sind. Indem dann die Pflanzen- und Thierstoffe bei den Processen der Fäulniss oder der Vermoderung die angelagerten Elemente wieder abgeben, scheidet sich als Endproduct die Kohle in ihren verschiedenen Formen ab. Ein Theil des Kohlenstoffs wird dabei wieder in Kohlendioxyd (oder Methan) übergeführt und mit diesen kann die Condensation sofort wieder beginnen; für die andererseits abgeschiedene Kohle ist die Verbrennung durch den Sauerstoff der Luft die nothwendige Vorbedingung zu erneutem Leben.

Wie man früher ohne Rücksicht auf ein derartiges „natürliches System“ der Kohlenstoffverbindungen, und auch jetzt noch in manchen Fällen, chemische Verbindungen nach ihren äusseren Eigenschaften classificirt, indem man beispielsweise die ätherischen Oele, Harze, Bitterstoffe, Farbstoffe für sich abhandelte, so bezeichnete man eine Anzahl kohlen-

stoffreicher Substanzen wegen vielfacher Uebereinstimmung im Vorkommen und in den Eigenschaften als **aromatische Verbindungen**. Die Untersuchung der aromatischen Substanzen zeigte bald, dass sie nicht nur durch einen eigenartigen Geruch oder Geschmack, sondern auch durch ihre Zusammensetzung und ihre genetischen Beziehungen unter einander enge verwandt sind. Grundlegend für die Kenntniss der aromatischen Substanzen wurde die schon früher (S. 40) genannte classische Untersuchung von Wöhler und Liebig (1832) über das Radical der Benzoësäure, das Benzoyl C_7H_5O , welches sie in einer ganzen Reihe von Körpern, u. a. im Bittermandelöl (Benzaldehyd) $C_7H_5O \cdot H$, in der Benzoësäure $C_7H_5O \cdot OH$, im Benzoylchlorid $C_7H_5O \cdot Cl$, im Benzamid $C_7H_5O \cdot NH_2$, im Benzoëäthylester $C_7H_5O \cdot OC_2H_5$ nachwies. Mitscherlich erhielt dann 1833 aus der Benzoësäure $C_7H_6O_2$ unter Abspaltung von CO_2 durch Destillation mit gelöschtem Kalk das 1825 von Faraday entdeckte Benzol C_6H_6 ; durch Einwirkung von Salpetersäure liefert das Benzol nach Mitscherlich's Beobachtung Nitrobenzol $C_6H_5 \cdot NO_2$, welches Zinin 1841 durch Reduction in das Anilin $C_6H_5 \cdot NH_2$ überführen lehrte, das man zuvor bereits mehrfach, namentlich durch Destillation von Indigo mit Kalihydrat, erhalten hatte. Der Bildung des Anilins aus Indigo geht diejenige von Anthranilsäure $C_7H_7NO_3$ voraus, welche sich bei der Destillation in Anilin und CO_2 spaltet. Andererseits aber kann man die Anthranilsäure mittelst salpetriger Säure in die, bereits im Oel von Spiraea Ulmaria aufgefundenene Salicylsäure $C_7H_6O_3$ überführen. Weiter liefert die Salicylsäure durch Kohlendioxydaustritt Carbonsäure $C_6H_6O_2$, die auch im Steinkohlentheer auftritt. Aus letzterem, wie aus ähnlichen Producten, wurde seit 1837 auch das dem Benzol so ähnliche Toluol C_7H_8 isolirt, aus welchem man zu einem Nitrotoluol $C_7H_7 \cdot NO_2$ und, durch dessen Reduction, zu einer anilinähnlichen Base, dem Toluidin $C_7H_7 \cdot NH_2$, gelangen kann. Derart lernte man in wenigen Jahren eine nicht geringe Anzahl interessanter Substanzen kennen, die zu einander in sehr nahen Beziehungen stehen und für welche man die einmal gewählte Benennung der „aromatischen Verbindungen“ beibehielt, so sehr auch einzelne der neuen Präparate in ihren Eigenschaften von den ursprünglich so genannten Körpern abweichen mochten.

Schon in Gerhardt's vierbändigem „Lehrbuch der organischen Chemie“ beanspruchen daher die „Benzoësäurereihe,“ sowie einige mit ihr homologe Reihen fast einen Band für sich (Bd. III., S. 3—794 der deutschen Originalausgabe von 1855). Es werden abgehandelt I. die Phenylgruppe, deren „Verbindungen (voran das Benzol oder Phenylhydrät, $C_6H_5 \cdot H$) das Radical Phenyl, C_6H_5 , enthalten und eine gewisse Analogie mit den Methylverbindungen sowie mit deren Homologen besitzen.“ Eng an die Phenylgruppe reiht sich die, im Sachregister des Bandes einfach damit verschmolzene Chinongruppe an. II. Die Benzoësäure- oder Phenyl-Ameisensäuregruppe: die Benzoësäure ist nach Gerhardt (l. c. S. 173) ebenso eine Phenylverbindung, und zwar Phenyl-ameisensäure $(C_6H_5)CO_2H$, wie die Essigsäure theoretisch als eine Methyl-ameisensäure $(CH_3)CO_2H$ erscheint, d. h. als Ameisensäure HCO_2H , in welcher der nicht durch Metalle vertretbare Wasserstoff durch Methyl ersetzt worden ist. III. Die Salicyl- oder, nicht ganz correct, „Phenylkohlen säuregruppe“ (l. c. S. 315 f.), deren Radical Salicyl $C_7H_5O_2$ die Elemente des Radicals Phenyl und die der Kohlensäure enthält ($C_7H_5O_2 = C_6H_5 + CO_2$); weshalb die Salicylverbindungen nicht selten in Phenylverbindungen übergehen, und umgekehrt.“ IV. Die Anisylgruppe (l. c. S. 387), deren Radical Anisyl, $C_7H_7(CH_3)O_2$, als Salicyl zu betrachten ist, in welchem ein Wasserstoffatom durch

Methyl CH_3 ersetzt wurde. Die Ueberführung der Anissäure in Anisol ($\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$, den Methyläther der Carbonsäure oder Phenylsäure, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{OH}$), durch Erhitzen mit Aetzbaryt verbindet die Anisylgruppe mit der Phenylgruppe. V. Die Cinnamylgruppe (l. c. S. 412 f.), deren Verbindungen den innigsten Zusammenhang mit denjenigen der Benzoësäuregruppe zeigen, indem z. B. die Zimmtsäure, mit überschüssigem Kalihydrat geschmolzen, sich unter Wasserstoffentwicklung in Benzoësäure und Ameisensäure spaltet. VI. Die Naphtalingrouppe (l. c. S. 454), deren Verbindungen sich durch das Oxydationsproduct des Naphtalins, die Phtalsäure, an die Phenylgruppe anschliessen: die Phtalsäure spaltet sich nämlich bei der Destillation mit überschüssigem Baryt in Kohlensäure und Phenylhydrür (Benzol). Phtalsäure und Benzoësäure verhalten sich hiernach zu einander wie die Oxalsäure zur Ameisensäure. VII. Die Indiggruppe (l. c. S. 555), deren Verbindungen sämmtlich aus dem natürlichen Indigo entstehen, und sich durch ihre Metamorphosen ebenfalls an die Phenylverbindungen anschliessen. — Weniger Repräsentanten wie die Benzoësäurereihe weisen die mit derselben homologen, in den nachfolgenden Abschnitten behandelten Reihen auf: die Toluyldreihe, Xylyldreihe, Cuminsäurereihe und Cymolreihe, welch' letztere in die Thymyl-, Terpentin-, und Camphergruppe zerfällt.

Aus diesem kurzen Ueberblick, der uns zugleich eine Reihe der auch jetzt noch praktisch wie theoretisch wichtigsten „aromatischen Substanzen“ vorführt, sieht man, wie in einem Zeitraum von etwa 20 Jahren auf der Grundlage der epochemachenden Untersuchung Wöhler's und Liebig's über die Benzoësäure, ein stattliches Lehrgebäude aufgeführt worden war.

Inzwischen hatten sich die theoretischen Anschauungen in der oben bereits (S. 38—52) eingehend geschilderten Weise entwickelt: von der Radicaltheorie war man, auf Substitutionserscheinungen gestützt, durch die Typentheorie hindurch zur Valenzlehre gelangt. Speciell die Kohlenstoffverbindungen leitete man jetzt vom Methan CH_4 ab und sprach von den Verbindungen des Methyls CH_3 nur noch gelegentlich, so dem Vorschlage Kekulé's und Couper's den Vorzug gebend vor dem gleichwerthigen Gedanken Kolbe's, welcher den Grundtypus der Kohlenstoffverbindungen — damit an die täglich in der Natur sich vollziehenden Synthesen direct anknüpfend — hatte im Kohlendioxyd CO_2 (das er CO_4 , $\text{O} = 8$, schrieb) finden wollen. Es hatte das freilich die Folge, dass die Synthese nunmehr Alles vom Methan CH_4 ableiten musste (vgl. S. 72), um Theorie und Praxis mit einander in Einklang zu bringen; man kam deshalb auch weniger dazu, ausgehend vom Kohlendioxyd und die Natur nachahmend, den Process der Synthese in der Retorte möglichst so auszuführen, wie ihn der lebende Organismus täglich vollzieht. In dieser Richtung harret noch jetzt eine Reihe der interessantesten und wichtigsten Aufgaben der Lösung. Andererseits gelangte man aber auf dem eingeschlagenen Wege mit einer Sicherheit zu manchen Substanzen, die vermuthlich bei naturgemässerem Vorgehen minder rasch und leicht zu erreichen gewesen wären. Dagegen lässt sich nicht leugnen, dass für die Fettreihe die Wahl des Typus Kohlenwasserstoff auch insoferne nicht die denkbar praktischste gewesen ist, als ja das Methan und seine Homologen sich verhältnissmässig wenig reactionsfähig erwiesen haben — woher ihr Name „Paraffine“ (S. 67). Es sind vielmehr in diesem Hauptgebiet der organischen Chemie die Carbonsäuren (also substituirte Kohlensäuren) und Alkohole das fast ausschliessliche Material zur Darstellung der übrigen Substanzen (S. 68).

Einer ganz anderen und daher schon jetzt weit vorgeschritteneren Sachlage begegnet man bei den aromatischen Verbindungen und daraus erklärt sich der auf den ersten Blick zwar unverhältnissmässige, darum aber doch an und für sich höchst erfreuliche Aufschwung, den die Chemie in dieser Richtung genommen hat. Die Kohlenwasserstoffe besitzen hier nicht nur Wichtigkeit für die theoretische Ableitung aller übrigen Substanzen, sie sind vielmehr im Grossen wie im Kleinen das fast ausschliessliche Darstellungsmaterial derselben. Man versteht aus dem oben angegebenen Stande der Kenntnisse in dieser Richtung um 1860, sehr leicht warum nunmehr das Benzol C_6H_6 die Muttersubstanz aller aromatischen Substanzen wurde, von welcher sich dieselben — die **Benzolderivate** — theoretisch durch Substitution genau ebenso ableiten liessen, wie die Fettkörper vom Methan CH_4 . Es kamen hierbei Principien zur Geltung, die schon Laurent 1837 unter dem Namen der **Kerntheorie**, zunächst freilich ohne viel praktischen Erfolg, vorgetragen hatte. Nach Laurent hat man in sämtlichen organischen Substanzen bestimmte Kerne anzunehmen. Als Stammkerne betrachtete er die Verbindungen des Kohlenstoffs mit dem Wasserstoff, die Kohlenwasserstoffe: aus diesen Stammkernen entstehen die Nebenkerne bei der Substitution des Wasserstoffs durch andere Elemente, beispielsweise Chlor, Brom, Jod, Sauerstoff, Stickstoff u. s. w.; auch eine Substitution durch Radicale oder Atomgruppen ist möglich. Stets erfolgt aber die Vertretung des Wasserstoffs, durch Elemente wie durch Radicale, nach äquivalenten Mengen. Ausserdem können sich noch Atome an den Kern anlagern und von ihm wieder entfernen lassen, d. h. der Kohlenwasserstoff etc. vermag sich nicht lediglich durch den Substitutionsprocess zu verändern, sondern er vermag auch Additionsproducte zu bilden und diese können wiederum zerfallen. Bei tiefergehenden Zersetzungen wird der Kern vollständig zerstört oder geht in einen neuen über.

Von seinen Kernen macht sich Laurent auch eine, freilich im Einzelnen nicht durchgeführte räumliche, also „stereochemische“ Vorstellung, indem er dieselben als Prismen betrachtet, in deren Ecken die Kohlenstoffatome stehen, während die Kanten durch Wasserstoffatome gebildet sind, die zwar substituiert, aber nicht völlig entfernt werden können. Von den unveränderlichen Radicalen unterscheiden sich die Stamm- und Nebenkerne Laurent's durch ihre Substituierbarkeit ganz wesentlich: hierdurch sind eben diese Kerne, voran die Stammkerne oder Kohlenwasserstoffe zur Verfolgung genetischer Beziehungen weit geeigneter, wie die starren Radicale der älteren Zeit.

Diese „unitarische“ Anschauungsweise kam der „dualistischen“ gegenüber zur Geltung in dem seit 1848 erschienenen „Handbuch“ der organischen Chemie“ von Gmelin, wo sie als ausschliessliche Grundlage der Classification benutzt wurde. Die spätere Trennung in Fettkörper und aromatische Substanzen findet man hier allerdings noch nicht, vielmehr sind die einzelnen Gruppen nach der wachsenden Anzahl der im Molekül enthaltenen Kohlenstoffatome u. s. f. an einander gereiht. Speciell die späteren „aromatischen Substanzen“ schliessen sich in dem genannten Werke an die Stammkerne Benzol C_6H_6 , Toluol C_7H_8 , Xylol

C_8H_{10} , Styrol C_8H_8 , Cymol $O_{10}H_{14}$, Naphtalin $C_{10}H_8$, Anthracen $C_{14}H_{10}$, und einige andere an, ohne dass jedoch der Zusammenhang zwischen diesen einzelnen Kernen — deren genetische Beziehungen — bereits mit der Klarheit erörtert wären, die man im oben genannten, einige Jahre später erschienenen Lehrbuche Gerhardt's antrifft, welchem die gesammte aromatische Gruppe als die Benzoësäurereihe, als eine Gruppe von Phenyl- und diesen nahestehenden Verbindungen erscheinen.

Die schon länger bekannte Ueberführung des Toluols C_7H_8 in Benzoësäure $C_7H_6O_2$, durch Oxydation, und die weitere Zerlegung der Benzoësäure in Benzol C_6H_6 und Kohlendioxyd CO_2 durch Destillation mit Kalk verknüpften das Toluol auf's engste mit dem Benzol; die Oxydation des Naphtalins $C_{10}H_8$ zu Phtalsäure $C_8H_6O_4$ und die gleichfalls leicht erfolgende Spaltung der letzteren in Benzol C_6H_6 und 2 CO_2 liessen auch das Naphtalin als ein freilich ferner stehendes Benzolderivat erscheinen. Von Bedeutung für die Benzoltheorie wurden auch die Synthesen der Benzolhomologen, welche Fittig nach dem Vorgang von Wurtz 1864 ausführte: es gelang demselben das Toluol C_7H_8 als ein „Methylbenzol“ $C_6H_5 \cdot CH_3$ zu charakterisiren, indem er es durch Einwirkung von metallischem Natrium auf ein Gemenge von Brombenzol C_6H_5Br und Jodmethyl CH_3J erhielt; das Xylol C_8H_{10} gewann derselbe ebenso aus einem Gemisch von Monobromtoluol $C_6H_4Br \cdot CH_3$ und Jodmethyl CH_3J , so dass man Xylol als Dimethylbenzol $C_6H_4(CH_3)_2$ aufzufassen hatte, während aus Monobrombenzol C_6H_5Br und Aethylbromid C_2H_5Br ein mit dem Xylol isomerer Kohlenwasserstoff, das Aethylbenzol, $C_6H_5 \cdot C_2H_5$, entstand.

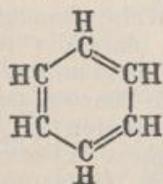
Wenn man erwägt, welche Bedeutung für die Entwicklung der organischen Chemie das Studium der Isomerieen, zunächst in der Fettreihe, gehabt hat, dann wird man sofort verstehen, dass eine genaue Kenntniss der Isomerieen auch für eine tiefergehende Theorie der aromatischen Verbindungen die nothwendige Vorbedingung sein musste. In dieser Richtung gelangte man schliesslich zu dem Ergebniss, dass Monosubstitutionsproducte des Benzols stets nur in einer, Biderivate dagegen in drei Modificationen existiren. Neben zahlreichen wichtigen Einzeluntersuchungen trugen zu dieser Wahrnehmung besonders die Arbeiten Beilstein's bei, der nachwies, dass die Benzoësäure $C_6H_5(CO_2H)$ kein Isomeres habe, indem er die, für isomer mit derselben gehaltene „Salylsäure“ als eine bloss verunreinigte Benzoësäure erkannte; auch die Zahl der bekannten isomeren Chlorbenzoësäuren $C_6H_4(Cl)(CO_2H)$ vermochte derselbe Forscher auf drei einzuschränken. Ebenso hatte man drei isomere Oxybenzoësäuren $C_6H_4(OH)(CO_2H)$, ferner drei Amido-benzoësäuren $C_6H_4(NH_2)(CO_2H)$ kennen gelernt; die Bihydroxybenzole $C_6H_4(OH)_2$ kannte man gleichfalls in drei verschiedenen Modificationen.

Gestützt auf die Gesammtsumme der bekannten Thatsachen vermochte Kekulé 1865 (Soc. chim. p. 104; Ann. Chem. Pharm. 137, 129) in überaus brauchbarer Form in seinem „Lehrbuch der organischen Chemie“ den Gedanken zu verwerthen, dass in allen aromatischen Verbindungen eine und dieselbe Atomgruppe, oder, wenn man will, ein gemeinschaftlicher Kern enthalten sei, der aus sechs Kohlenstoffatomen besteht (Lehrbuch II, 495.). Von der atomistischen Constitution dieses „Kerns“ kann man sich nach ihm leicht Rechenschaft geben, wenn man annimmt, es seien in

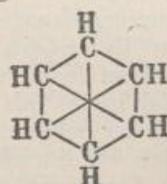
demselben sechs vierwerthige Kohlenstoffatome so zu einer geschlossenen Kette — einem symmetrischen Ring — an einander gereiht, dass sie sich abwechselnd durch je eine und durch je zwei Verwandtschaftseinheiten binden. Diese geschlossene Kette enthält noch sechs freie Verwandtschaftseinheiten und von derselben leiten sich alle die Verbindungen ab, die man gewöhnlich als aromatische Substanzen bezeichnet. Wie man sieht, wird die Gestalt des Laurent'schen „Kerns“ auf Grund der inzwischen erlangten besseren Kenntniss des Kohlenstoffatoms nun wesentlich verändert: für den Zusammenhang eines Stammkerns sind nur noch direct aneinander gebundene Kohlenstoffatome erforderlich und der Eintritt anderer Elemente in das Molecül wird lediglich durch die freien Verwandtschaftseinheiten des Kohlenstoffkerns ermöglicht.

Seitdem hat die grosse Mehrzahl der Chemiker an dem Gedanken festgehalten, dass dem Benzolkern nicht etwa Prismenform zukomme, wie Laurent dieses für seine Kerne zuerst angenommen und wie das auch neuerdings noch, nicht ohne Erfolg, in passend modificirter Weise für das Benzol discutirt wurde: man gab vielmehr dem Benzolkern fast immer die für Aneinanderlagerung von sechs Atomen denkbar einfachste symmetrische Form: diejenige eines regulären Sechsecks.

Dagegen differiren noch jetzt die Ansichten über die Art der Bindung der sechs Kohlenstoffatome, da die Kekulé'sche Formel wegen Verschiedenheit der Combinationen — $\text{CH} = \text{CH} -$ und $= \text{CH} - \text{CH} =$ zwei Orthoderivate, also insgesamt vier Biderivate verlangt und daher nicht im Stande ist, die Existenz von 3 isomeren Biderivaten des Benzols ohne Hilshypothese (vgl. Ann. Chem. Pharm. 162, 86; B. 5, 463) zu erklären. Ausserdem zeigen die Substitutionsproducte des Benzols im Allgemeinen nicht das Verhalten von Substanzen mit Aethylenbindungen, während dagegen ihre Hydroderivate (die hydrocyclischen Verbindungen) die Additionsfähigkeit von aethylenartigen Körpern aufweisen. Es hat das zur Aufstellung verschiedener Benzolschemata geführt, von denen namentlich die Diagonalformel von Claus (B. 15, 1405; 20, 1423.) den That-sachen in weitgehendster Weise Rechnung trägt.



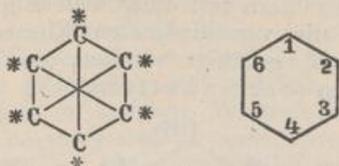
Aeltere Benzolformel (Kekulé)



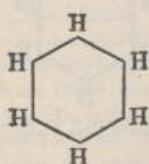
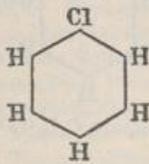
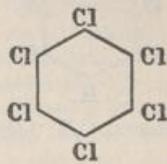
Diagonalformel (Claus)

Die Entwicklung der thatsächlichen Kenntnisse auf dem Gebiet der aromatischen Verbindungen, das häufige Auftreten von Additionen in Parastellung (unter Lösung einer Diagonalbindung), insbesondere die neuen sehr umfassenden Untersuchungen v. Baeyer's über die Wasserstoffadditionsproducte der Benzolcarbonsäuren, geben dormalen dem Schema von Claus den Vorrang vor allen übrigen Benzolformeln; man hat diesem Schema jedoch unter Anwendung der Theorie des tetraëdrischen Kohlenstoffatoms räumliche Bedeutung (vgl. S. 63.) beizulegen.

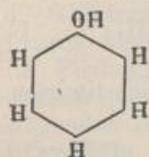
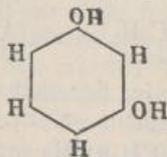
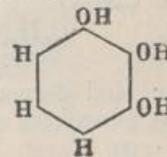
Benzol als Stammsubstanz der aromatischen Verbindungen.



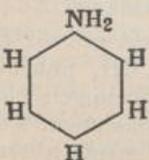
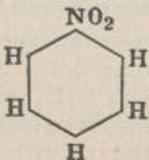
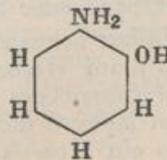
Die sechs freien Verwandtschaftseinheiten * des Benzolkerns, den man auch in einer für viele Zwecke ausreichenden Weise durch ein einfaches Sechseckschema (welches von der Bindungsart der Kohlenstoffatome unter einander abstrahirt) wiedergeben kann, werden im Benzol selbst gesättigt. Im Benzol selbst geschieht dies durch sechs Wasserstoffatome, die theilweise oder vollständig durch Chlor, Brom oder Jod ersetzt werden können, wodurch Halogensubstitutionsproducte entstehen; z. B.:

Benzol C_6H_6 Monochlorbenzol C_6H_5Cl Perchlorbenzol C_6Cl_6

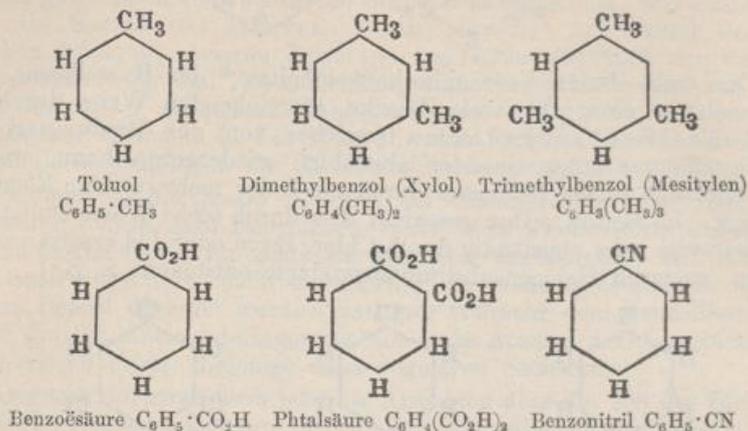
Lagern sich zweiwerthige Elemente an den Benzolkern an, wie z. B. der Sauerstoff, so erfolgt dessen Bindung an den Kohlenstoff immer nur mit einer einzigen Verwandtschaftseinheit, so dass also mindestens noch ein einwerthiges Elementaratom, wie Wasserstoff, mit in die Verbindung eintreten muss, wodurch die wichtigen Phenole entstehen; z. B.:

Oxybenzol (Phenol)
 $C_6H_5 \cdot OH$ Dioxybenzol (Resorcin)
 $C_6H_4(OH)_2$ Trioxybenzol (Pyrogallussäure)
 $C_6H_3(OH)_3$

Der dreiwertige Stickstoff kann, wenn er sich mit einer Verwandtschaftseinheit an den Benzolkern bindet, zwei Wasserstoffatome einführen, und so erhält man die aromatischen Amidkörper; in den Nitroverbindungen werden seine freien Valenzen durch O_2 gesättigt; z. B.:

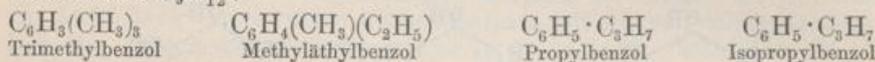
Amidobenzol (Anilin)
 $C_6H_5 \cdot NH_2$ Nitrobenzol
 $C_6H_5 \cdot NO_2$ Amidophenol
 $C_6H_4(NH_2)(OH)$

Von vierwerthigen Elementen kommt wesentlich der Kohlenstoff in Betracht; an den Benzolkern mit einer Valenz gebundene Kohlenstoffatome können durch die verschiedensten Elemente, wie Wasserstoff, Sauerstoff oder Stickstoff, gesättigt werden; sie können auch weitere Kohlenstoffatome binden (Seitenketten).

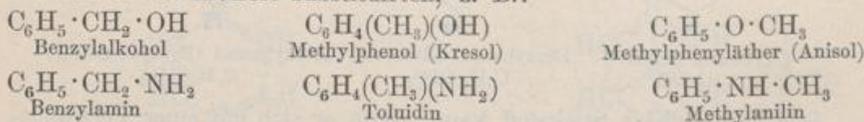


Isomerieen der aromatischen Verbindungen.

Diejenigen Isomerieen aromatischer Substanzen, welche auf einer Verschiedenheit der Seitenketten beruhen, sind von derselben Art, wie in der Fettreihe. Beispielsweise kennt man mehrere Kohlenwasserstoffe C_9H_{12} :



Isomer sind ferner die in der Seitenkette substituirten Derivate mit den im Benzolrest substituirten, z. B.:



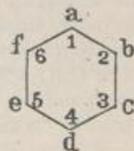
Von anderer Art sind dagegen diejenigen Isomerieen aromatischer Substanzen, als deren Ursache die verschiedene relative Stellung von gleich zusammengesetzten Seitenketten zu betrachten ist und die man daher als Orts- oder Stellungsisomerie bezeichnet.

Alle bisher bekannten Thatsachen sprechen mit grosser Sicherheit dafür, dass die 4 Wasserstoffatome des Methans CH_4 und ebenso die 6 Wasserstoffatome des Aethans C_2H_6 eine vollkommen gleichartige Stellung im Molecul dieser Kohlenwasserstoffe einnehmen, sodass man also nur je ein Monosubstitutionsproduct derselben kennt; vom Propan aufwärts gibt es dagegen deren mehrere (S. 98). Dieselbe Erscheinung wiederholt sich beim Benzol C_6H_6 : auch für dieses ergibt

sich aus der Gesamtheit unserer Kenntnisse eine symmetrische Structur, sodass alle 6 Wasserstoffatome eine gleichartige Stellung einnehmen, d. h. dass die 6 Affinitäten des Benzolkerns unter einander gleichwerthig sind. Wenn demnach ein Wasserstoffatom des Benzols substituirt wird, so ist es für das Endresultat gleichgiltig, mit welchem der sechs Wasserstoffatome dieses geschieht; in anderen Worten: mit einem substituierenden Radical vermag das Benzol stets nur ein einziges Monoderivat zu bilden. Man kennt also Benzolderivate wie C_6H_5Cl , $C_6H_5(OH)$, $C_6H_5(NO_2)$, $C_6H_5(NH_2)$, $C_6H_5(CH_3)$, $C_6H_5(CO_2H)$ immer nur in einer einzigen Modification.

Es ergibt sich die Gleichwerthigkeit der Wasserstoffatome des Benzols nicht nur aus dieser durch vielfache Erfahrung festgestellten Thatsache, sondern auch direct aus Versuchen von Ladenburg. Das gewöhnliche Phenol $C_6H_5(OH)$ lässt sich durch PBr_3 in Monobrombenzol C_6H_5Br und dieses durch Natrium und Kohlendioxyd in Benzoësäure $C_6H_5(CO_2H)$ überführen; hierbei nehmen die (OH) -gruppe des Phenols und die (CO_2H) -gruppe der Benzoësäure den Platz des Wasserstoffatoms a im Benzol ein. Man kennt nun 3 isomere Oxybenzoësäuren $C_6H_4(OH)(CO_2H)$, die zu der Benzoësäure in den einfachsten genetischen Beziehungen stehen; während die (CO_2H) -gruppe in diesen Oxybenzoësäuren stets die Stellung a hat, befinden sich die (OH) -gruppen in denselben an Stelle von drei verschiedenen Benzolwasserstoffatomen b, c und d. Durch Abspaltung von CO_2 geben aber alle 3 Oxybenzoësäuren ein und dasselbe Phenol, $C_6H_5(OH)$, mit dem gewöhnlichen identisch. Mithin ist es gleichgiltig, ob die (OH) -gruppe an Stelle eines oder des anderen der 4 Wasserstoffatome a, b, c oder d sich befindet. — Zu jedem einzelnen der sechs Benzolwasserstoffatome gibt es nun, wie unten gezeigt werden wird, zwei Paar symmetrisch gebundener Wasserstoffatome: für das Wasserstoffatom a lässt sich aus den drei übrigen auch nur ein solches Paar nicht bilden, denn dann würde es nicht mehr drei verschiedene Oxybenzoësäuren geben. Also sind es die beiden noch übrigen Wasserstoffatome e und f, welche mit je einem der Atome b, c und d zu a in symmetrischer Stellung stehen: man hat etwa $e = c$ und $f = b$. Da nun $a = b = c = d$ so sind alle sechs Wasserstoffatome des Benzols gleichwerthig.

Für die Gleichwerthigkeit der sechs freien Valenzen des Benzolkerns bietet das einfache Sechseckschema, welches die Bindungsweise der vierten Valenzen der Kohlenstoffatome ganz ausser Betracht lässt, einen vollständig genügenden Ausdruck; ebenso lässt sich dieses Schema, in welchem die sechs freien Valenzen durch Zahlen oder Buchstaben bezeichnet sind, zur Ableitung der übrigen Ortsisomerieen verwenden.



Die durch den Eintritt zweier substituierender (gleichartiger oder verschiedener) Atome oder Radicale ins Benzol entstehenden Biderivate wie z. B. $C_6H_4Br_2$, $C_6H_4(OH)_2$, $C_6H_4(CH_3)_2$, $C_6H_4(CO_2H)_2$, existiren in Folge verschiedener relativer Stellung der Substituenten in je drei isomeren Modificationen. In den meisten wichtigen Fällen sind diese drei Isomeren bekannt, in keinem jedoch ein viertes. Bei normal (d. h. ohne Stellungswechsel der Substituenten, sog. Umlagerung) verlaufenden Reactionen wird jede dieser 3 Modificationen in diejenige Modification des neugebildeten Biderivats übergeführt, welche die nämliche relative Stellung der Substituenten besitzt. Es gibt also drei isomere Reihen von Biderivaten des Benzols, welche man als Ortho-, Meta-, und Parareihe bezeichnet; den einzelnen Glied-

dem derselben setzt man kurz auch die Buchstaben o-, m- oder p- vor. Rein empirisch ermittelt man die Zugehörigkeit eines Benzolderivats zu einer dieser drei Reihen durch seine Ueberführbarkeit in Phtalsäure (Orthoderivate), Isophtalsäure (Metaderivate) oder Terephtalsäure (Paraderivate) resp. in solche Biderivate, die mit einer dieser drei Benzoldicarbonsäuren gleiche Stellung der substituierenden Elemente haben. Es hat sich indessen auf experimentellem Wege auch die relative Stellung der substituierenden Gruppen am Benzolkern mit Sicherheit ermitteln lassen (Ortsbestimmung). In den Orthoverbindungen sind zwei benachbarte Wasserstoffatome des Benzols vertreten: gibt man im obigen Sechseckschema dem einen substituierenden Radical für alle Biderivate die feste Stellung 1, dann sind die Orthoderivate entweder durch Substitution der Wasserstoffatome 1, 2 oder 1, 6 gebildet. Die Metaverbindungen besitzen die getrennte Stellung 1, 3 oder die damit identische 1, 5. In den Paraverbindungen endlich sind die zwei gegenüberstehenden Wasserstoffatome 1, 4 ersetzt. (Vgl. u. die Figg.)

Die Symmetrie zweier Wasserstoffatompaaire im Benzol einem fünften Wasserstoffatom gegenüber ist, unabhängig von jedem Benzolschema von verschiedenen Chemikern (vgl. besonders Ladenburg, Theorie der aromatischen Verbindungen. Braunschweig, 1876) experimentell nachgewiesen worden. Verhältnissmässig einfach erscheint die nachfolgende Beweisführung. Nach Hübner und Petermann liefert die bei der Bromirung von Benzoesäure entstehende m-Brombenzoësäure $C_6H_4Br(CO_2H)$ — deren CO_2H in a, deren Br in c stehe — mit Salpetersäure zwei isomere Nitrobrombenzoësäuren $C_6H_3Br(NO_2)(CO_2H)$ — deren NO_2 das einmal in b, das andere mal in f stehen möge. Mit nasirendem Wasserstoff liefern beide Nitrosäuren (indem NO_2 zu NH_2 reducirt und Br wieder durch H ersetzt wird) dieselbe o-Amidobenzoësäure (Anthranilsäure) $C_6H_4(NH_2)(CO_2H)$. Daraus ergibt sich, dass die von den Nitrogruppen der beiden Nitrobrombenzoësäuren eingenommenen, (willkürlich) mit b und f bezeichneten Wasserstoffatome des Benzols zu dem Wasserstoffatom a sich in symmetrischer Stellung befinden. — In ähnlicher Weise nun liefert die aus der o-Amidobenzoësäure darstellbare o-Oxybenzoësäuren (Salicylsäure $C_6H_4(OH)(CO_2H)$) mit Salpetersäure zwei isomere Nitrooxybenzoësäuren $C_6H_3(OH)(NO_2)(CO_2H)$. Beim Ersatz von (OH) durch H gelangt man von beiden isomeren Säuren zu ein und derselben Nitrobenzoësäure $C_6H_4(NO_2)(CO_2H)$: mithin befinden sich die beiden, in den zwei isomeren Nitrooxybenzoësäuren durch die Nitrogruppe ersetzten Wasserstoffatome zu dem a in symmetrischer Stellung. Die erhaltene Nitrobenzoësäure liefert jedoch bei der Reduction eine mit der obigen o-Amidobenzoësäure isomere, also von dieser verschiedene Amidobenzoësäure $C_6H_4(NH_2)(CO_2H)$. Also ersetzen die beiden Nitrogruppen der isomeren Nitrooxybenzoësäuren nicht die obigen, zu a symmetrischen Wasserstoffatome b und f des Benzols, sondern zwei andere, zu a gleichfalls symmetrische Wasserstoffatome, die mit c und e bezeichnet werden mögen. — Zu a stehen also in symmetrischer Stellung das Wasserstoffatompaar b und f, sowie dasjenige c und e; weshalb man auch für die entsprechenden Biderivate des Benzols hat die Stellungen $a\ b = a\ f$; $a\ c = a\ e$. Für eine dritte Reihe von Biderivaten verbleibt dann nur noch das bisher noch nicht in Betracht gezogene, a gegenüber in einzelner Stellung stehende Wasserstoffatom d, so dass man als dritte Stellung a d hat.

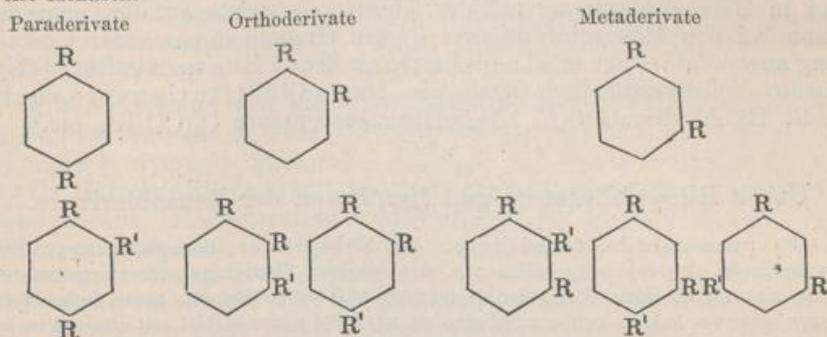
Zur Bestimmung der relativen Stellung substituierender Gruppen am Benzolkern benutzt man zahlreiche Argumente. Einige seien kurz erwähnt.

1. Die Phtalsäure, $C_6H_4(CO_2H)_2$, entsteht durch Oxydation des Naphtalins (s. d.); aus dessen Constitution ergibt sich für die beiden CO_2H -Gruppen die 1,2 Stellung.
2. Das Mesitylen $C_6H_3(CH_3)_3$ hat symmetrische Structur, d. h. seine CH_3 -gruppen befinden sich in der 1, 3, 5-Stellung. Es geht das hervor aus der Bildung des Mesi-

tylens durch Condensation von Aceton, sowie der Uvitinsäure (s. d.) aus Brenztraubensäure; namentlich aber aus der von Ladenburg bewiesenen Gleichwerthigkeit der 3 Benzolwasserstoffatome. Das aus Mesitylen $C_6H_3(CH_3)_3$ — durch Oxydation zu der Säure $C_6H_3(CH_3)_2(CO_2H)$ und Abspaltung von CO_2 aus dieser — erhältliche Dimethylbenzol $C_6H_4(CH_3)_2$ ist identisch mit Isoxylyl, durch dessen Oxydation endlich die Isophtalsäure $C_6H_4(CO_2H)_2$ entsteht. Die CH_3 -gruppen des Isoxylyls, sowie die CO_2H -gruppen der Isophtalsäure können mithin nur die 1, 3-Stellung (1, 3 = 3, 5 = 5, 1) haben.

3. Der Terephtalsäure und den Paraderivaten bleibt dann nur die 1, 4-Stellung.

Zu denselben Resultaten ist man noch mit Hilfe einer anderen Methode gelangt (Körner). Wie die nachstehenden Schemata zeigen, kann man, Gleichheit der Substituenten vorausgesetzt, von einem 1, 4-Derivat $C_6H_4R_2$ des Benzols nur zu einem einzigen Triderivat $C_6H_3R_2R'$ gelangen, da es für die Constitution dieses letzteren ohne Bedeutung ist, welches der 4 vertretbaren Wasserstoffatome durch R' ersetzt wird. Von einem 1, 2-Derivat $C_6H_4R_2$ sind dagegen zwei Triderivate ableitbar und von einem 1, 3-Derivat $C_6H_4R_2$ deren sogar drei. Alle diese neuen Triderivate sind von einander verschieden, wenn R' von R verschieden ist; wenn aber $R' = R$, dann sind diese Triderivate theilweise identisch.



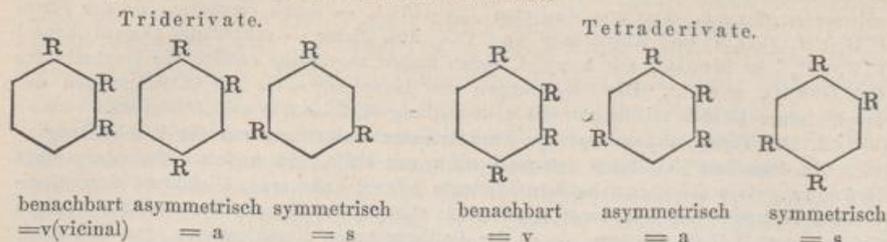
Das Verhalten der drei Bibrombenzole $C_6H_4Br_2$ wurde von Körner in dieser Richtung untersucht (Gazz. chim. ital. 4, 443), und es ergab sich aus der Uebereinstimmung des Versuches mit der Theorie, dass den Orthoderivaten die Stellung 1, 2, den Metaderivaten diejenige 1, 3 zukommt. Nur das Tribrombenzol $C_6H_3Br_3$ 1, 2, 4 (= 1, 3, 4), Smp. 44° , Sdp. 276° , liess sich aus allen drei Bibrombenzolen darstellen. — Ebenso leiten sich vom Metaxylyl $C_6H_4(CH_3)_2$ je 3 stellungsisomere Nitroxylyle $C_6H_3(NO_2)(CH_3)_2$, Xylidine $C_6H_3(NH_2)(CH_3)_2$ und Xylenole $C_6H_3(OH)(CH_3)_2$ ab, vom Orthoxylyl 2, vom Paraxylyl nur 1; woraus sich also wiederum für Orthoxylyl die Stellung 1, 2, für Metaxylyl diejenige 1, 3, und für das Paraxylyl die Stellung 1, 4 ergibt (Noelting B. 18, 2687).

Wichtige Vertreter der drei isomeren Reihen sind die folgenden:

	Orthoreihe.	Metareihe.	Parareihe.
$C_6H_4(CO_2H)_2$	Phtalsäure	Isophtalsäure	Terephtalsäure
$C_6H_4(CH_3)_2$	Orthoxylyl	Metaxylyl	Paraxylyl
$C_6H_4(OH)(CO_2H)$	Salicylsäure	Metaoxybenzoësäure	Paraoxybenzoësäure
$C_6H_4(OH)_2$	Brenzcatechin	Resorcin	Hydrochinon
$C_6H_4(NO_2)CH_3$	Orthonitrotoluol	Metanitrotoluol	Paranitrotoluol
$C_6H_4(NH_2)CH_3$	Orthotoluidin	Metatoluidin	Paratoluidin
$C_6H_4(NO_2)_2$	Orthodinitrobenzol	Metadinitrobenzol	Paradinitrobenzol
$C_6H_4(NH_2)_2$	Orthophenyldiamin	Metaphenyldiamin	Paraphenyldiamin
$C_6H_4Br_2$	Orthodibrombenzol	Metadibrombenzol	Paradibrombenzol

Wie sich mit Rücksicht auf die Gleichwerthigkeit der sechs Wasserstoffatome leicht am Sechseckschema zeigen lässt, gibt das Benzol bei

Gleichheit der Substituenten je drei isomere Triderivate und ebenso je drei isomere Tetraderivate.



Die Ortsbestimmung der Triderivate etc. wird durch den Nachweis gegeben, in welche Biderivate dieselben überführbar sind — oder umgekehrt; die Methode stimmt also mit der von Körner für die Ortsbestimmung der Biderivate gegebenen überein.

Penta-substitutionsproducte des Benzols sind erfahrungsgemäss und in Uebereinstimmung mit der Theorie — welche auf die Penta- das schon bei den Monosubstitutionsproducten Gesagte in passender Umkehrung anwendet — nur in einer einzigen Modification existenzfähig. Ebenso selbstverständlich auch die Hexasubstitutionsproducte (z. B. Perchlorbenzol C_6Cl_6 , Benzolhexacarbonsäure $C_6(CO_2H)_6$ etc.).

Ueber Ringschliessung und Synthesen der Benzolderivate.

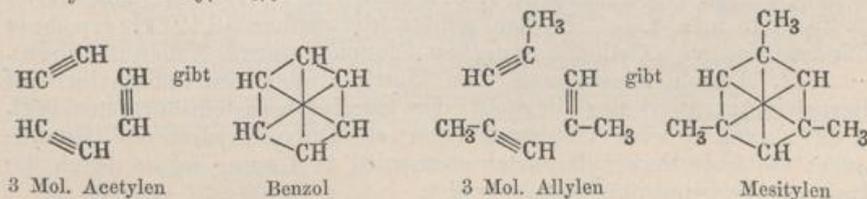
So ausserordentlich fruchtbringend die Kekulé'sche Benzolhypothese, deren Grundgedanke, das Sechseckschema, von den meisten Chemikern seither angenommen wurde, sich für die Bearbeitung der Isomerieen auf dem Gebiet der aromatischen Substanzen erwiesen hat, so wenig vermochte sie zunächst dieses Gebiet mit demjenigen der Fettkörper zu verknüpfen. Es konnte damals „scheinen, als habe das durch Condensation des Acetons darstellbare Mesitylen (aus welchem man durch Oxydation mit Chromsäure nur Essigsäure, und zwar in beträchtlichen Mengen, erhalten hatte) eine von der der aromatischen Kohlenwasserstoffe völlig verschiedene Constitution“. Ueberhaupt waren „Uebergänge aromatischer Substanzen in Verbindungen aus der Klasse der Fettkörper, und umgekehrt Umwandlungen von Fettkörpern in aromatische Substanzen, oder wenigstens Umwandlungen der Art, die durch verhältnissmässig einfache Reactionen hervorgebracht würden, 1865 wenigstens mit Sicherheit nicht bekannt“. Man wusste zwar (Kekulé, Lehrbuch d. org. Ch., II, 493), dass durch Einwirkung starker Hitze aus vielen und sogar aus sehr einfachen Verbindungen aus der Klasse der Fettkörper einzelne aromatische Substanzen (Benzol, Phenol etc.) erzeugt werden können; es geschehe dies — so nahm man an — indessen nicht durch einfache Metamorphosen.

Hierauf begründete sich die damals herrschende Anschauungsweise (l. c. 520): „Die Theorie nimmt an, die Kohlenstoffatome seien im Benzol in ganz anderer Weise gebunden als in den Kohlenwasserstoffen und überhaupt allen Substanzen aus der Klasse der Fettkörper. Sie lässt dadurch Uebergänge aus einer Körpergruppe in die andere als wenig wahrscheinlich erscheinen; aber sie erklärt sie dennoch nicht gerade für unmöglich. . . . Wenn es gelingt, dem Hexylwasserstoff oder dem Hexylen soviel Wasserstoff zu entziehen, dass ein Kohlenwasserstoff von der Formel C_6H_6 entsteht, so wird die so dargestellte Verbindung vielleicht mit dem Benzol nur isomer, aber nicht identisch sein. . . . es wird ein eigenthümliches Zusammentreffen von Umständen, oder eine ganz besonders scharfsinnig gewählte Reaction dazu nöthig sein, wenn gerade diejenige Verdichtung der Kohlenstoffatome hervorgebracht werden soll, welche die aromatischen Verbindungen oder den ihnen gemeinschaftlichen Kern charakterisirt“.

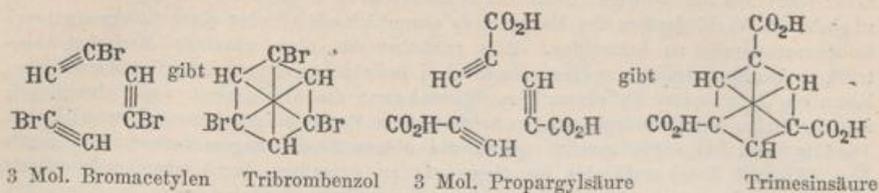
Thatsächlich sind jedoch die Uebergänge aus der Fettreihe in die aromatische Reihe, welche 1866 noch bezweifelt werden durften, in grosser Anzahl vorhanden und thatsächlich zerfällt die organische Chemie nicht in Gebiete, die sich fremd gegenüberstehen und theoretisch wie auch experimentell gesonderte Behandlung erfordern: vielmehr führt uns der heutige Stand der Kenntnisse in ungezwungener Weise dazu, die ungezählten Verbindungen des Kohlenstoffs sämmtlich als Glieder einer einzigen grossen Condensationsreihe zu betrachten. Was zunächst das oben genannte Mesitylen anbelangt, so wurde dasselbe aus einem chemischen Individuum von zweifelhafter Constitution kaum ein Jahr später zu einem Benzolhomologen; die Wichtigkeit von Uebergängen aus der Reihe der Fettkörper zu den aromatischen Verbindungen betonend, wandte sich Fittig (Ann. 141, 129) speciell gegen die obigen Ausführungen (insbesondere gegen Ann. 137, 130 Note) und wies im Gegensatz zu denselben durch eingehende experimentelle Arbeiten nach, dass das aus Aceton darstellbare Mesitylen genau das Verhalten zeigt, welches einem Trimethylbenzol $C_6H_3(CH_3)_3$ zukommt. Das Mesitylen wurde so zu einem der interessanteren aromatischen Kohlenwasserstoffe. — Bedeutend später, aber ohne die geringsten experimentellen Schwierigkeiten, wurde dann gezeigt (B. 9, 1085), dass auch das Hexan, resp. das β -Hexyljodid $C_6H_{13}J$, wenn man es mit einer zur vollständigen und spaltenden Chlorirung nicht hinreichenden Menge Chlorjod auf schliesslich 240° erhitzt, in Perchlorbenzol C_6Cl_6 , übergeht; beinahe noch leichter gelingt die entsprechende Ueberführung des Hexans in Perbrombenzol C_6Br_6 .

Die Synthese von Benzolderivaten, ferner von Verbindungen des Naphtalins, Anthracens, aber auch des Pyridins, Chinolins, Acridins, sowie anderer wichtiger Stickstoff-, Schwefel- und Sauerstoffhaltiger Kerne durch „Ringschliessung“ aus aliphatischen Substanzen, oder durch weitergehende intramoleculare Condensation aus hydrocyklischen Verbindungen (Terpenen, Camphern etc.) ist neuerdings eines der interessanteren und wichtigeren Kapitel der organischen Chemie geworden. Unvermerkt, nicht unter dem Einfluss einer leitenden Hypothese, sondern unter demjenigen nicht immer vorausgesehener Thatsachen, jedoch stets in guter Uebereinstimmung mit allen Anschauungen, die sich als begründet erwiesen haben, vor Allem also auch, entgegen jenem älteren die Kohlenstoffchemie spaltenden Standpunkte, in bester Harmonie mit demjenigen, was von den Ansichten über die aromatischen Verbindungen am sichersten dasteht, stellten diese Ringsynthesen die engsten, auch praktisch wichtigen genetischen Beziehungen zwischen vorher anscheinend ganz getrennten Gruppen der Kohlenstoffchemie her.

I. Aromatische Kohlenwasserstoffe bilden sich durch Polymerisation von Acetylen und Acetylenhomologen (S. 83 f). Nach Berthelot polymerisirt sich das Acetylen C_2H_2 bei beginnender Rothglut zu Benzol C_6H_6 ; Allylen C_3H_4 liefert beim Destilliren seiner Lösung in conc. Schwefelsäure mit Wasser Mesitylen $C_6H_3(CH_3)_3$, Crotonylen C_4H_6 ($= CH_3 \cdot C : C \cdot CH_3$) gibt schon beim Schütteln mit Schwefelsäure Hexamethylbenzol $C_6(CH_3)_6$:

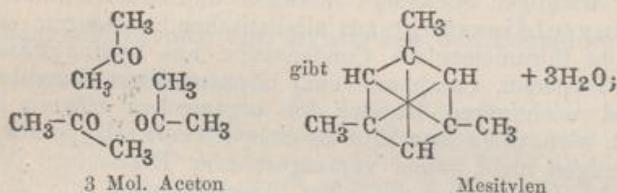


Die Polymerisation verflüssigten Bromacetylen $\text{CH} : \text{CBr}$ zu symm. Tribrombenzol erfolgt schon unter dem Einfluss des Lichts, während Jodacetylen Trijodbenzol bildet (S. 97). Propargylsäure (Acetylen-carbonsäure) polymerisirt sich zu Trimesinsäure (S. 160):



Perechlorbenzol C_6H_5 bildet sich sowohl aus CCl_4 und C_2Cl_4 beim Durchleiten durch glühende Röhren, wie auch aus β -Hexyljodid beim Erhitzen mit wenig Chlorjod auf zuletzt 240° .

II. Condensation von Ketonen. Aceton $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ condensirt sich durch Destillation mit concentrirter oder nur wenig verdünnter Schwefelsäure unter Wasseraustritt zu Mesitylen $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3$; in ähnlicher Weise liefert das homologe Methyläthylketon $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ symm. Triäthylbenzol $\text{C}_6\text{H}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_3$; aus Methylpropylketon $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_3\text{H}_7$ entsteht Tripropylbenzol $\text{C}_6\text{H}_3(\text{C}_3\text{H}_7)_3$; u. s. w.



Wenn man annimmt, dass Mesityloxyd und Phoron (S. 167) Zwischenglieder der Mesitylenbildung sind, dann hat man eine ähnliche Ringschliessung unter Wasserabspaltung beim Uebergang von Geranial in Cymol $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)(\text{C}_3\text{H}_7)$ — (S. 126).

Unter Wasseraustritt condensiren sich drei Molecüle Formylessigester $\text{CH}(\text{OH}) : \text{CH} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ zu symm. Trimesinsäureester $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_3$; Oxymethylenketon zu symm. Triacetylbenzol $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CO} \cdot \text{CH}_3)_3$ (S. 182); Brenztraubensäure $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ geht beim Kochen mit Barytwasser in Uvitinsäure 1, 3, 5- $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)(\text{CO}_2\text{H})_3$ über (S. 184), indem sich ein Theil der Brenztraubensäure vorher in Aethylaldehyd zersetzt, der sich mit der übrigen Säure condensirt (daher liefert ein Gemenge von Brenztraubensäure mit höheren Aldehyden homologe Alkylisophtalsäuren $\text{C}_6\text{H}_3(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})(\text{CO}_2\text{H})_2$ — B. 23, 2377); der Acetonoxalsäureester lässt sich in symm. Oxytoluylsäure 1, 3, 5- $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)(\text{OH})(\text{CO}_2\text{H})$ überführen (B. 22, 3271.) u. s. f. — Hierher gehört die früher (S. 213) erwähnte Condensation von Orthodiketonen zu Chinonen (durch Aldole hindurch).

III. Durch Einwirkung von Natrium oder Natriumäthylat auf Bernsteinsäureäthylester entsteht der Succinylbernsteinsäureester (vgl. S. 427), nach neueren Untersuchungen ein Dioxydihydroterephthalsäureester; die freie Succinylbernsteinsäure wird in Lösung schon durch die Luft zu Dioxyterephthalsäure oxydirt.

Durch Erhitzen von Natriummalonsäureester $3 \text{CHNa}(\text{CO}_2\text{R})_2$ entsteht Phloroglucintricarbonsäureester $\text{C}_6\text{O}_3\text{H}_3(\text{CO}_2\text{R})_3$ neben Natriumalkoholat.

Während die vorstehenden Condensationen mehr oder weniger als isolirte Fälle dastehen, eröffnet sich neuerdings eine fast unübersehbare Reihe von Uebergängen aus der aliphatischen in die aromatische Gruppe durch die hydrocyclischen Substanzen hindurch, von denen jede einzelne als Zwischenglied zwischen den zu ihrer Synthese dienenden Fettkörpern und dem, durch Abspaltung von Wasserstoff, Wasser, BrH etc., aus ihr entstehenden aromatischen Präparat betrachtet werden kann. Die unter III. genannten Fälle sind ältere Beispiele dieser Art; vgl. auch S. 393 und 403.

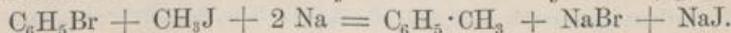
Auch die Aufspaltungen der aromatischen Verbindungen zu Fettkörpern, an theoretischem und praktischem Interesse den Synthesen wesentlich nachstehend, gehen meist durch hydrocyclische Verbindungen, die bisher bekannten in der Regel durch Chinone (s. d.) hindurch, welche bei der vorherrschenden Auffassung als Diketone in die vorgenannte Körpergruppe gehören und in Folge ihres Sauerstoffgehalts leicht weiter spaltbar sind.

Benzol und Benzolhomologe $\text{C}_n\text{H}_{2n-6}$.

Einige synthetische Bildungsweisen des Benzols und seiner Homologen aus Fettkörpern wurden bereits vorstehend angegeben.

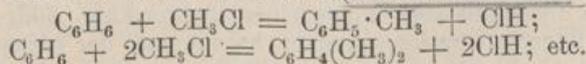
Die für die Gewinnung des Benzols und mehrerer von seinen Homologen wichtigste Quelle ist der Steinkohlentheer (s. u.). Für die Darstellung beliebiger einzelner Glieder der Benzolreihe, die im Theer nicht vorhanden oder aus diesem nur schwierig in vollkommen reinem Zustande zu gewinnen sind, gibt es verschiedene Methoden, die vom Benzol oder Derivaten desselben ausgehen.

1. Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch halogensubstituierter Benzolkohlenwasserstoffe mit Alkylbromiden oder -jodiden (vgl. S. 433):



Als Verdünnungsmittel verwendet man trockenen Aether oder Benzol. Es bilden sich, häufig unter sehr starker Wärmeentwicklung, zuerst dunkel blaugrün gefärbte Additionsproducte, durch deren Zerfall erst die Endproducte entstehen. Die Einführung eines Alkoholradicals ins Benzol gelingt auf diesem Wege stets mit Leichtigkeit; ebenso noch die Einführung eines zweiten Radicals, solange es sich um Darstellung eines Kohlenwasserstoffs der Parareihe handelt. Bei Meta- und Orthoderivaten ist die Methode weniger vortheilhaft. Je höher das Alkyljodid ist, um so glatter scheint die Reaction zu verlaufen. Vgl. B. 21, 3185.

2. Einwirkung von Alkylchloriden (CH_3Cl , $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ etc.) auf Benzolkohlenwasserstoffe in Gegenwart von Chloraluminium, das Condensation unter Austritt von ClH bewirkt (Friedel und Crafts).



Die Reaction verläuft bei gewöhnlicher Temperatur oder unter gelinder Erwärmung und erfordert bisweilen 1–2 Tage zu ihrer Vollendung. Es bilden sich zunächst

Benzol und Benzolhomologe C_6H_{2n-6} .

C_6H_6 .	Benzol, C_6H_6 . Smp. 6°; Sdp. 80.4°.	
C_7H_8 .	Toluol, Methylbenzol, $C_6H_5 \cdot CH_3$. Smp. — 102°; Sdp. 111°.	
C_8H_{10} .	3 Xylole, Dimethylbenzole, $C_6H_4(CH_3)_2$. o-, Sdp. 142°; m-, Sdp. 139°; p-, Sdp. 137°.	Aethylbenzol, $C_6H_5 \cdot C_2H_5$. Sdp. 134°.
C_9H_{12} .	3 Trimethylbenzole, $C_6H_3(CH_3)_3$. Hemellithol, 1, 2, 3-, Sdp. 175°. Pseudocumol, 1, 2, 4-, Sdp. 169.5°. Mesitylen, 1, 3, 5-, Sdp. 163°.	3 Methyläthylbenzole, 2 Propylbenzole, $C_6H_4(CH_3)(C_2H_5)$. o-, Sdp. 160°. m-, Sdp. 159°. p-, Sdp. 162°. $C_6H_5 \cdot C_3H_7$. Normal-, Sdp. 157°. Iso-, Sdp. 153°.
$C_{10}H_{14}$.	3 Tetramethylbenzole, $C_6H_2(CH_3)_4$. Prehnitol, 1, 2, 3, 4-, Smp. 4°; Sdp. 204°. Isodurool 1, 3, 4, 5-, Sdp. 195°. Durool, 1, 2, 4, 5-, Smp. 79°; Sdp. 190°.	6 Dimethyläthylbenzole, $C_6H_3(CH_3)_2(C_2H_5)$. 3 Diäthylbenzole, Cymol, 1-, 4(i- C_3H_7). o-, Sdp. 184°; m-, Sdp. 182°; p-, Sdp. 181°; 6 Methylpropylbenzole, $C_6H_4(CH_3)(C_3H_7)$. Sdp. 175°.
$C_{11}H_{16}$.	Pentamethylbenzol, $C_6H(CH_3)_5$. Smp. 53°. Sdp. 231°.	Amylbenzole, $C_6H_5 \cdot C_5H_{11}$. Normal-, Sdp. 202°. Iso-, Sdp. 193°.
$C_{12}H_{18}$.	Hexamethylbenzol, $C_6(CH_3)_6$. Smp. 164°. Sdp. 264°.	Triäthylbenzole, $C_6H_3(C_2H_5)_3$. 1, 3, 5-, Sdp. 218°.
$C_{14}H_{22}$.	Tetraäthylbenzole, $C_6H_2(C_2H_5)_4$. 1, 2, 3, 4-, Sdp. 251°.	Octylbenzole, $C_6H_5 \cdot C_8H_{17}$. Normal-, Sdp. 263°.
$C_{16}H_{26}$.	Pentaäthylbenzol, $C_6H(C_2H_5)_5$; Sdp. 277°.	
$C_{18}H_{30}$.	Hexaäthylbenzol, $C_6(C_2H_5)_6$. Smp. 126°; Sdp. 305°.	
$C_{22}H_{38}$.	Hexadecylbenzol, $C_6H_5 \cdot C_{16}H_{33}$. Normal-, Smp. 27°; Sdp. 233° (15 mm).	
$C_{28}H_{46}$.	3 Methylhexadecylbenzole, $C_6H_4(CH_3)(C_{16}H_{33})$; z. B. p-, Smp. 27.5°; Sdp. 240° (15 mm).	
$C_{34}H_{54}$.	Octadecylbenzol, $C_6H_5 \cdot C_{18}H_{37}$. Normal-, Smp. 36°; Sdp. 249° (15 mm).	

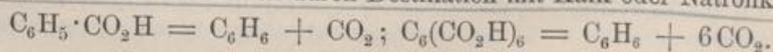
metallorganische Verbindungen, welche durch die Alkylhaloide zersetzt werden. — Mitunter wirkt das Chloraluminium auch spaltend oder umlagernd; aus Toluol erhält man Benzol, Xylol etc. (B. 18, 338 und 657; R. 336; B. 21, R. 782.)

Wie die Alkylchloride condensiren sich auch $CHCl_3$ (mit Benzol zu Triphenylmethan, s. d.) und Säurechloride (zu Ketonen wie Acetophenon, s. d.).

Dem Chloraluminium ähnlich condensiren Chlorzink (Zincke) und Eisenchlorid.

Erhitzt man Anilinsalze mit Alkoholen auf 300°, so entstehen Homologe des Anilins; aus Phenol erhält man solche mit Alkoholen und Chlorzink.

3. Eine gleichfalls sehr allgemeiner Anwendung fähige Bildungsweise von Benzolkohlenwasserstoffen beruht auf der Abspaltung von CO_2 aus den Carbonsäuren durch Destillation mit Kalk oder Natronkalk:



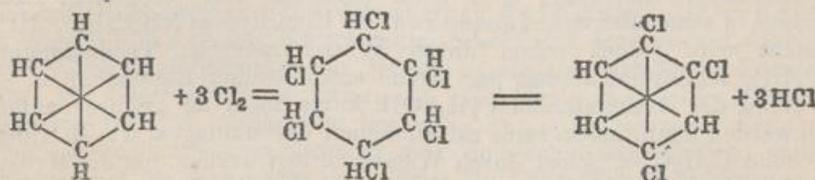
4. Aus den Sulfosäuren erhält man Kohlenwasserstoffe durch Abspaltung der SO_3H -Gruppe, indem man mit concentrirter Salzsäure auf 200° erhitzt. Ebenso durch Erhitzen der Sulfosäuren mit wasserhaltiger Phosphorsäure, durch Behandlung mit überhitztem Wasserdampf oder Destillation der Ammoniaksalze. —

5. Aus den Amidverbindungen durch Diazotirung und Kochen der Diazoverbindung mit absolutem Alkohol; bisweilen zweckmässig mit Zinnoxidnatron in der Kälte. (Näheres s. bei den Diazoverbindungen.)

Verhalten der Benzolkohlenwasserstoffe gegen Reagentien.

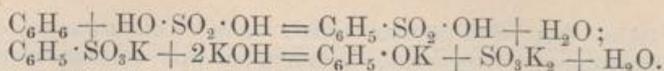
Die Wasserstoffatome, welche im Benzol und seinen Homologen (Toluol, Xylol u. s. w.) direct an den Benzolkern gebunden sind, erscheinen ungleich reactionsfähiger und lassen sich leichter durch andere Elemente ersetzen, als die Wasserstoffatome der Paraffine; dasselbe gilt auch für andere, sich an das Benzol anschliessende höher condensirte Kohlenwasserstoffe, wie Naphtalin und Anthracen. Es sind daher, im Gegensatz zu den bis auf Weiteres wenig verwerthbaren Paraffinkohlenwasserstoffen (vgl. übrigens S. 431), wie schon oben bemerkt wurde, die Benzolkohlenwasserstoffe, Naphtalin, Anthracen u. s. w. nicht nur die theoretischen, sondern auch die in der Industrie mehr und mehr in grösstem Maasstabe aus dem Steinkohlentheer gewonnenen und praktisch verwertheten Ausgangskörper für die künstliche Herstellung aromatischer Verbindungen. Man wird kaum fehlgehen, wenn man den Grund für diese so oft betonte Erscheinung darin erblickt, dass Benzol, Naphtalin u. s. w., als wasserstoffärmere Verbindungen, die einwirkenden Agentien oft mit Leichtigkeit unter Bildung intermediärer, aber unbeständiger und darum leicht weiter zerfallender Additionsproducte aufzunehmen vermögen.

Das Benzol nimmt beispielsweise im Sonnenlicht zugeleitetes Chlorgas auf und geht in ein Additionsproduct, das Benzolhexachlorid $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_6$, über, welches sich beim Destilliren oder mit alkoholischem Kali in Trichlorbenzol $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_3$ und 3HCl zersetzt (ähnlich verhält sich Naphtalin):

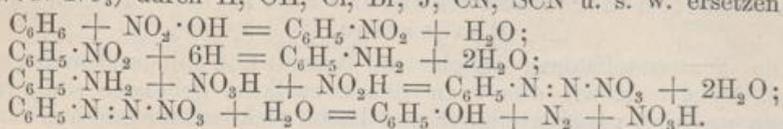


Einige Reactionen, die man zwar grösstentheils auch in der Fettreihe kennt, die jedoch dort keine besondere Bedeutung erlangt haben, gestatten mit ausnehmender Leichtigkeit von den aromatischen Kohlenwasserstoffen zu den verschiedenartigsten Derivaten zu gelangen.

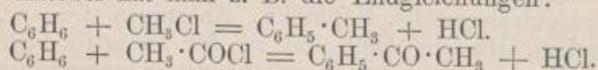
1. Bei Einwirkung von Schwefelsäure, oft leichter von rauchender Schwefelsäure, wie auch von SO_3 oder SO_3ClH , erhält man Sulfonsäuren $\text{R}\cdot\text{SO}_3\text{H}$. Deren Sulfogruppe (SO_3H) lässt sich wieder durch Wasserstoff, ebenso aber auch durch andere Radicale ersetzen; namentlich gewinnt man durch die Kalischmelze Phenole (resp. Phenolate):



2. Concentrirte Salpetersäure gibt mit Benzol und anderen aromatischen Kohlenwasserstoffen Nitrokörper $\text{R}\cdot\text{NO}_2$. Dieselben gehen unter dem Einfluss reducirender Agentien durch die der aromatischen Gruppe eigenthümlichen Azoverbindungen $\text{R}\cdot\text{N}:\text{N}\cdot\text{R}$ hindurch in Amidokörper $\text{R}\cdot\text{NH}_2$ über; diese liefern in saurer (z. B. salpetersaurer) Lösung mit salpetriger Säure Diazoverbindungen, z. B. $\text{R}\cdot\text{N}:\text{N}\cdot\text{NO}_2$, und in den letzteren endlich kann man die Diazogruppe ($\text{N}:\text{N}\cdot\text{NO}_2$) durch H, OH, Cl, Br, J, CN, SCN u. s. w. ersetzen:



3. Halogenverbindungen (wie CH_3Cl , COCl_2 , $\text{CH}_3\cdot\text{COCl}$, CHCl_3 u. s. w.) condensiren sich mit Benzolkohlenwasserstoffen in Gegenwart von Chloraluminium (Reaction von Friedel und Crafts), indem das letztere vorübergehend eigenthümliche metallorganische Verbindungen bildet. Hierbei hat man z. B. die Endgleichungen:



Die Halogensubstitutionsproducte des Benzols (s. u.) sind jedoch weit weniger reactionsfähig, als die ähnlich zusammengesetzten Fettkörper.

Der chemische Gesamtcharakter aller dieser Derivate des Benzols wird wesentlich durch die negative Natur der Phenylgruppe (C_6H_5) bestimmt. Ersetzt man z. B. den Wasserstoff des Ammoniaks NH_3 durch elektropositive Methylgruppen (CH_3), so gelangt man zu Substanzen wie Methylamin $\text{NH}_2(\text{CH}_3)$, Dimethylamin $\text{NH}(\text{CH}_3)_2$, Trimethylamin $\text{N}(\text{CH}_3)_3$, welche das Ammoniak an elektropositiven Eigenschaften übertreffen; umgekehrt ist das Phenylamin (= Amidobenzol oder Anilin) $\text{NH}_2(\text{C}_6\text{H}_5)$ eine bedeutend schwächere Base, als Ammoniak; Diphenylamin $\text{NH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ gibt beim Einleiten von trockenem Salzsäuregas in seine ätherische Lösung zwar ein Chlorhydrat $\text{NH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\cdot\text{HCl}$, dasselbe wird jedoch schon durch Wasser zersetzt; Triphenylamin $\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ schliesslich besitzt gar keine salzbildenden Eigenschaften. — Während der Aethylalkohol $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{OH}$ kaum mehr als „Säure“ aufgefasst werden kann, indem seine salzähnlichen Verbindungen, wie Natriumalkoholat $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$, sofort durch Wasser zerlegt werden, hat die Hydroxylverbindung des Phenyls, das Phenol $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{OH}$, durchaus den Charakter einer Säure und wird demgemäss auch als Carbonsäure bezeichnet; dasselbe gilt von anderen Phenolen, wie z. B. von der Pyrogallussäure.

Verhalten der Seitenketten gegen Reagentien. Die Seitenketten der Benzolhomologen zeigen nicht nur die Zusammensetzung, sondern auch die Eigenthümlichkeiten von Alkylen, sodass z. B. durch Eintritt von Sauerstoff in diese Seitenketten die wahren Alkohole, Aldehyde und Säuren der aromatischen Gruppe entstehen, wie der Benzylalkohol $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$, der Benzaldehyd $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{COH}$ und die Benzoësäure $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}_2\text{H}$.

Wirken Chlor oder Brom in höherer Temperatur auf Benzolhomologe ein, dann substituieren sie den Wasserstoff der Seitenkette. Bei niedrigerer Temperatur dagegen und namentlich in Gegenwart von Jod, treten die Halogene an den Kern.

Während das Benzol selbst von den meisten Oxydationsmitteln kaum angegriffen wird, gehen seine Homologen leicht in Benzolcarbonsäuren über; Benzoësäure $C_6H_5 \cdot CO_2H$ entsteht aus allen Benzolhomologen mit einer Seitenkette, gleichgiltig, ob diese kleiner oder grösser ist. Durch verdünnte Salpetersäure werden in den Kohlenwasserstoffen mit zwei Seitenketten nur eine, in denen mit drei Seitenketten zwei derselben zur Carboxylgruppe oxydirt; während Oxydation mit Chromsäuremischung sämtliche Seitenketten in Carboxylgruppen überführt.

Wird Benzolwasserstoff durch ungesättigte Radicale ersetzt, so gelangt man zu ungesättigten aromatischen Verbindungen, wie zum Styrol $C_6H_5 \cdot CH : CH_2$ und zur Zimmtsäure $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO_2H$.

Benzol (Benzin, Phenylwasserstoff), C_6H_6 . Wurde 1825 von Faraday im comprimierten Oelgas entdeckt und 1833 von Mitscherlich aus der Benzoësäure durch Destillation mit Kalk erhalten und richtig formulirt. Wie aus Benzoësäure lässt es sich auch aus allen übrigen Benzolcarbonsäuren (Phtalsäure, Mellithsäure) gewinnen. Im Steinkohlentheer wurde es zwar schon 1842 beobachtet, in grösseren Mengen jedoch erst seit 1848 durch A. W. Hofmann und Mansfield dargestellt.

Man isolirt es jetzt aus den zwischen 80—150° siedenden Theilen des Steinkohlentheers, gleichzeitig mit seinen Homologen (Toluol, Xylol, Cumol) durch fractionirte Destillation aus grossen, kupfernen Colonnenapparaten, ähnlich denjenigen welche für die Rectification des Alkohols dienen. Das bei etwa 80° siedende Benzol wird schliesslich durch Gefrierenlassen und Auspressen gereinigt; kleine Mengen Thiophen (s. d.) entfernt man durch wiederholtes Ausschütteln mit wenig Schwefelsäure. Für die Darstellung eines sehr reinen Benzols geht man am besten von reiner Benzoësäure aus.

Das Benzol ist eine farblose, stark lichtbrechende und leichtbewegliche Flüssigkeit, die in der Kälte leicht zu rhombischen Prismen erstarrt und bei $+6^\circ$ wieder schmilzt. Der sehr flüchtige und eigenartig riechende Kohlenwasserstoff siedet bei 80.4° . $D_0 = 0.8991$; $D_{15} = 0.8841$. In Wasser löst sich das Benzol kaum, mischt sich dagegen mit Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff etc. Benzol ist ein ausgezeichnetes Lösungsmittel für viele organische Substanzen, für Harze und Fette, Schwefel, Phosphor und Jod. Entzündet brennt es mit stark russender Flamme; seine specifisch schweren Dämpfe sind äusserst feuergefährlich. Selbst ganz geringe Mengen lassen sich durch die Ueberführung in Nitrobenzol und Anilin, letzteres noch durch die äusserst empfindliche Farbreaction mit Chlorkalklösung, nachweisen.

Toluol (Methylbenzol) $C_7H_8 = C_6H_5 \cdot CH_3$. Bei der trockenen Destillation verschiedener Harze, u. a. desjenigen von *Pinus maritima* (1837) und von Tolubalsam beobachtet. Synthetisch aus Brombenzol, Methyljodid und Natrium; oder aus Benzol und Chlormethyl in Gegenwart von Chloraluminium. Wird im Grossen neben Benzol aus Steinkohlentheer gewonnen. In seinen äusseren Eigenschaften und seinem Verhalten gegen andere Flüssigkeiten dem Benzol sehr ähnlich, unter-

scheidet es sich von demselben durch sein Flüssigbleiben bei selbst starker Abkühlung (-20°). Es schmilzt schon bei -102° und siedet bei 111° . Durch Zersetzen seines Additionsproducts mit Chromylchlorid ($C_7H_8 \cdot 2CrO_2Cl_2$, brauner Niederschlag) vermittelt Wasser geht es in Benzaldehyd, durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure oder Chromsäuremischung in Benzoesäure über.

Kohlenwasserstoffe, C_8H_{10} . o-, m-, p-Xylol (Dimethylbenzole)
 $C_6H_4(CH_3)_2$. Aethylbenzol $C_6H_5 \cdot C_2H_5$.

Das Xylol des Steinkohlentheers enthält die drei isomeren Dimethylbenzole, die sich wegen ihrer sehr ähnlichen Siedepunkte nicht durch fractionirte Destillation von einander trennen lassen. Das hauptsächlich vorhandene Metaxylole lässt sich von seinen leichter oxydirbaren Isomeren durch anhaltendes Kochen mit Salpetersäure (1 Vol. Säure auf 2 Vol. Wasser) befreien. Beim Schütteln mit Schwefelsäure bleibt nur Paraxylole ungelöst; führt man die entstandenen Sulfonsäuren des o- und m-Xylole in Natronsalze über und lässt aus Wasser krystallisiren, dann scheidet sich zuerst o-xyloleulfonsaures Natron $C_6H_3(CH_3)_2SO_3Na + 5H_2O$ aus.

1. o-Xylol (1, 2-Dimethylbenzol), synthetisch aus o-Bromtoluol, Jodmethyl und Natrium; ferner aus Paraxylylsäure, 1, 3, 4- $C_6H_3(CO_2H)(CH_3)_2$ Smp. 163° , beim Destilliren mit Kalk. Smp. -28° , Sdp. 142° . Verdünnte Salpetersäure gibt o-Toluylsäure. MnO, K auch Phtalsäure.

2. m-Xylol (1, 3-Dimethylbenzol), Hauptbestandtheil des Steinkohlentheerxylole; künstlich aus Mesitylsäure 1, 3, 5- $C_6H_3(CO_2H)(CH_3)_2$ mit Kalk. Sdp. 139° . $D_0 = 0.878$. Wird von verdünnter Salpetersäure unter gewöhnlichem Druck kaum angegriffen; Chromsäuremischung oxydirt schliesslich zu Isophtalsäure.

3. p-Xylol (1, 4-Dimethylbenzol), synthetisch aus p-Bromtoluol (leichter noch aus p-Dibrombenzol), Jodmethyl und Natrium. Monocline Prismen. Smp. 15° , Sdp. 137° . Verdünnte Salpetersäure oxydirt zu Paratoluylsäure und Terephtalsäure. Nur in rauchender Schwefelsäure löslich.

4. Aethylbenzol, $C_6H_5C_2H_5$ aus C_6H_5Br, C_2H_5J und Na ; aus C_6H_5, C_2H_5J und $AlCl_3$; im Steinkohlentheer. Sdp. 134° . Verd. NO_3H sowie Chromsäuremischung oxydiren zu Benzoesäure.

Kohlenwasserstoffe C_9H_{12} . Bekannt sind alle theoretisch möglichen 3 Trimethylbenzole $C_6H_3(CH_3)_3$, 3 Aethyltoluole $C_6H_4(CH_3)(C_2H_5)$, 1 Normalpropyl- und 1 Isopropylbenzol $C_6H_5 \cdot C_3H_7$.

Trimethylbenzole. Im „Theercumol“ finden sich alle 3 Isomeren.

1. 1, 2, 3 oder v-Trimethylbenzol (Hemellithol). Auch aus α -Isodurylsäure. Bei -20° noch flüssig. Sdp. 175° .

2. 1, 2, 4- od. a-Trimethylbenzol (Pseudocumol). Das rohe Pseudocumol des Steinkohlentheers wird zur Trennung von Mesitylen etc. in Schwefelsäure gelöst, die auf Wasserzusatz abgeschiedene Pseudocumolsulfonsäure aus heisser verdünnter Schwefelsäure umkrystallisirt und mit conc. ClH zersetzt. Auch synthetisch aus 1, 2, 4-Derivaten. Sdp. 169.5° . Verdünnte Salpetersäure oxydirt zu Xylyl- und Paraxylylsäure, sowie zu Xylidinsäure.

3. Mesitylen (1, 3, 5- oder s-Trimethylbenzol). Darstellung aus Aceton durch Condensation vermittelt Schwefelsäure oder ClH -gas. Aromatisch riechende Flüssigkeit. Sdp. 163° . Seine symmetrische Constitution ergibt sich daraus, dass es keine isomeren Substitutionsproducte bildet (S. 436). Beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure geht es unter successiver Oxydation der Seitenketten in Mesitylsäure, 1, 3, 5- $C_6H_3(CO_2H)(CH_3)_2$, Üvitinsäure 1, 3, 5- $C_6H_3(CO_2H)_2(CH_3)$ und Trimesinsäure 1, 3, 5- $C_6H_3(CO_2H)_3$ über.

Methyläthylbenzole, $C_6H_4(CH_3)(C_2H_5)$, synthetisch aus den Bromtoluolen darstellbar. o-Aethyltoluol, Sdp. 160° . — m-Aethyltoluol, Sdp. $158-159^{\circ}$. — p-Aethyltoluol, Sdp. 162° .

Normalpropylbenzol, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. Aus Brombenzol und n-Propyljodid mit Na, aus Benzylchlorid und Zinkäthyl. Sdp. 157° .

Isopropylbenzol, Cumol, $C_6H_5 \cdot CH(CH_3)_2$. Durch Destillation von Cuminsäure $C_6H_4(CO_2H)(C_3H_7)$ mit Kalk; aus Benzalchlorid $C_6H_5 \cdot CHCl_2$ und Zinkmethyl; aus Benzol und Isopropylbromid oder (unter Umlagerung) Normalpropyljodid und Chloraluminium. Bei 153° siedende Flüssigkeit.

Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{14}$.

1, 2, 3, 4-od. v-Tetramethylbenzol (Prenitol), $C_6H_2(CH_3)_4$, aus Bromcumol und CH_3J . Smp. -4° . Sdp. 204° . 1, 3, 4, 5-od. a-Tetramethylbenzol (Isoduro), u. a. aus Brommesitylen und CH_3J . Erstarrt nicht im Kältegemisch. Sdp. 195° .

1, 2, 4, 5-od. s-Tetramethylbenzol, Duro. Zur Darstellung leitet man durch Pseudocumol (mit $\frac{1}{5} AlCl_3$ versetzt) bei $75-85^{\circ}$ einen durch Schwefelsäure getrockneten Strom von Methylchlorid. Ebenso durch Na aus Bromiden. Campherähnlich riechende Krystallmasse. Smp. 79° . Sdp. 190° . Neben Isoduro auch im Steinkohlentheer.

Von den 6 theoretisch möglichen Dimethyläthylbenzolen sind 4 bekannt. 1, 4, 5-Dimethyläthylbenzol, $C_6H_3(CH_3)_2(C_2H_5)$. Aus Bromparaxylol und C_2H_5J . Sdp. 185° . 1, 3, 4-Dimethyläthylbenzol. Aus Brommetaxylol und C_2H_5J . Sdp. $184-186^{\circ}$. 1, 2, 4-Dimethyläthylbenzol. Aus Bromorthoxylool und C_2H_5J ; aus Campher und $ZnCl_2$. Sdp. 189° . 1, 3, 5-Dimethyläthylbenzol. Aus Aceton und Methyläthylketon. Sdp. 185° . Gibt Mesitylsäure.

Die 3 Diäthylbenzole $C_6H_4(C_2H_5)_2$ werden durch die Natrium- oder $AlCl_3$ -reaction erhalten. Ortho-, Sdp. 184° ; Meta-, Sdp. 182° ; Para-, Sdp. 181° .

Im Ganzen sind 6 isomere Methylpropylbenzole $C_6H_4(CH_3)(C_3H_7)$ denkbar und zwar je 3 Normalpropyl- und Isopropyl-Verbindungen. Am wichtigsten ist das erst kürzlich (B. 24, 453) richtig gedeutete:

Cymol od. p-Methyl-isopropylbenzol, 1, 4-od. p- $C_6H_4(CH_3)(i-C_3H_7)$. Das Cymol wurde 1841 von Gerhardt und Cahours im Römisch-Kümmelöl (Cuminum Cyminum) aufgefunden und dann in verschiedenen ätherischen Oelen beobachtet. Aus Geranial (S. 126) durch Ringschliessung. Aus Campher $C_{10}H_{16}O$ entsteht es durch Destillation mit P_2O_5 oder P_2S_5 . Durch Wasserstoffentziehung (mit Brom, Jod oder conc. Schwefelsäure) gehen die Terpene $C_{10}H_{16}$ in Cymol über. Synthetisch (nur schwierig gewinnbar) aus p- $C_6H_4Br \cdot CH_3$, i- C_3H_7J und $2Na$. — Stark lichtbrechende, eigenthümlich aromatisch riechende Flüssigkeit. Sdp. 175° . $D_0 = 0.791$. Die Oxydation gibt unter wechselnden Bedingungen p-Toluylsäure, Terephtalsäure oder Cuminsäure.

m-Methyl-normalpropylbenzol siedet bei 177° ; das o-Methylnormalpropylbenzol erst bei 181° ; m-Methylisopropylbenzol, Sdp. 174° ; alle wurden synthetisch dargestellt.

Die 4 Butylbenzole $C_6H_5 \cdot C_4H_9$ wurden synthetisch gewonnen.

Normalbutylbenzol, Sdp. 180° , aus C_6H_5Br und n- C_4H_9Br . Isobutylbenzol, Sdp. 167° , aus C_6H_5Br und i- C_4H_9Br . Secund. Butylbenzol, $C_6H_5 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH_3$, Sdp. 171° , aus β -Bromäthylbenzol $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CH_3$ und Zinkäthyl. Tertiärbutylbenzol (Trimethylphenylmethan) $C_6H_5 \cdot C(CH_3)_3$, Sdp. 167° , aus Benzol, Isobutylchlorid und $AlCl_3$ (B. 23, 2412).

Kohlenwasserstoffe $C_{11}H_{16}$. **Pentamethylbenzol**, $C_6H(CH_3)_5$. Entsteht neben Hexamethylbenzol aus den weniger methylierten Benzolen durch CH_3Cl und $AlCl_3$. Grosse Krystallblätter. Smp. 53° . Sdp. 231° . Der Kohlenwasserstoff hat am Benzolkern nur noch ein substituierbares Wasserstoffatom. MnO_4K oxydirt langsam zu Benzolpentacarbonsäure. Isomere sind bekannt. *n*-Amylbenzol, Sdp. 202° . *i*-Amylbenzol, Sdp. 193° . Tertiäres Butyltoluol, $1,3-C_6H_4(CH_3)[C(CH_3)_3]$, Sdp. 187° . (B. 24, 2832.) u. s. w.

Kohlenwasserstoffe $C_{12}H_{18}$. **Hexamethylbenzol**, $C_6(CH_3)_6$. Neben Pentamethylbenzol durch die Chloraluminiumreaction. Durch Polymerisation von Crotonylen $CH_2 \cdot C : C \cdot CH_3$ (S. 86.). Aus Xylidinchlorhydrat und Methylalkohol bei 300° . Ferner aus Durol und Pentamethylbenzol mit Schwefelsäure. — Rhombische Tafeln. Smp. 164° . Sdp. 264° . Besitzt keinen an den Benzolkern gebundenen Wasserstoff und löst sich daher auch nicht mehr in Schwefelsäure unter Bildung einer Sulfonsäure auf (Trennung von Pentamethylbenzol). MnO_4K oxydirt zu Mellithsäure $C_6(CO_2H)_6$.

1, 3, 5- od. *s*-Triäthylbenzol, $C_6H_3(C_2H_5)_3$, Sdp. 218° . Weitere Isomere $C_{12}H_{18}$ sind bekannt. Von höheren Homologen des Benzols seien folgende genannt:

1, 2, 3, 4- od. *v*-Tetraäthylbenzol, $C_6H_2(C_2H_5)_4$, Sdp. 251° . MnO_4K gibt Prehnitsäure.

Pentaäthylbenzol, $C_6H(C_2H_5)_5$, bei 277° siedendes Oel.

Hexaäthylbenzol, $C_6(C_2H_5)_6$. Wie die beiden vorgenannten mit Hilfe der Chloraluminiumreaction. Grosse Prismen. Smp. 126° . Sdp. 305° .

n-Octylbenzol, $C_6H_5 \cdot C_8H_{17}$. Smp. — 7° ; Sdp. 264° . (B. 19, 640; 2717.)

n-Hexadecylbenzol, $C_6H_5 \cdot C_{16}H_{33}$. Aus Jodbenzol und Cetyljodid mit Natrium. Smp. 27° . Sdp. 230° unter 15 mm . — *n*-Octadecylbenzol, $C_6H_5 \cdot C_{18}H_{37}$. Aus Jodbenzol und *n*-Octadecyljodid mit Natrium. Smp. 36° . Sdp. 249° unter 15 mm . (B. 19, 2983; 21, 3181.)

Die ausserordentlich leichte Bildung der letztgenannten Kohlenwasserstoffe lässt die Existenz von Benzolhomologen mit noch weit grösseren Seitenketten möglich erscheinen.

Halogenderivate der Benzolkohlenwasserstoffe.

Die Halogene lagern sich, obwohl weniger leicht wie an die Olefine und daher namentlich unter Mitwirkung des Sonnenlichts, an das Benzol an: wie man annehmen muss unter Lösung der im Kerne vorhandenen Doppelbindungen resp. Diagonalbindungen. Die so entstandenen Additionsproducte (S. 445) gehen beim Erhitzen oder der Einwirkung von alkoholischem Kali in Substitutionsproducte über. Letztere entstehen auch direct, aber in keinem derartigen Falle ist die intermediäre Bildung von leicht weiterzerfallenden Additionsproducten durch den Versuch ausgeschlossen worden und daher stets wahrscheinlich.

Halogensubstitutionsproducte.

Die Isomerieverhältnisse der substituirten Benzole, Toluole etc. wurden bereits oben (S. 436) besprochen; für deren Systematik genügt

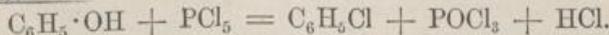
das einfache Sechseckschema. Die an den Benzolkern angelagerten Halogenatome sind sehr fest gebunden, weit fester wie im Methylchlorid, Aethylbromid etc.; sie werden daher nicht, wie das bei den Halogensubstitutionsproducten der Fettreihe so leicht der Fall ist, durch Einwirkung von Alkalien, Ammoniak, Natriumsulfit und ähnlichen Reagentien eliminirt. Nur metallisches Natrium wirkt in vielen Fällen (S. 443) rasch ein. Andererseits verhalten sich die in die Seitenketten der Benzolhomologen eingetretenen Halogenatome den in den Fettkörpern befindlichen durchaus ähnlich. — Die in drei stellungsisomeren Modificationen auftretende Chlortoluole $C_6H_4Cl \cdot CH_3$ sind hiernach gegen die verschiedensten Reagentien sehr beständig und werden durch Oxydation in die entsprechenden 3 Chlorbenzoesäuren $C_6H_4Cl \cdot CO_2H$ übergeführt; das isomere Benzylchlorid $C_6H_5 \cdot CH_2Cl$ erleidet dagegen die mannigfachsten Umsetzungen und gibt bei der Oxydation Benzoesäure $C_6H_5 \cdot CO_2H$. Durch den Eintritt von anderen Gruppen, besonders von Nitrogruppen, werden jedoch die an den Kern gebundenen Halogene beweglicher und oft leicht gegen andere Reste vertauschbar.

Wirken Chlor oder Brom bei niedriger Temperatur und in Gegenwart von Jod ($MoCl_5$, $FeCl_3$, $AlCl_3$) auf das Toluol oder dessen Homologen ein, so ersetzen die Halogene den Wasserstoff am Benzolkern — bei höherer Temperatur dagegen treten sie substituierend in die Seitenkette ein. Das Jod lässt sich nur dann direct in Kohlenwasserstoffe einführen, wenn man zugleich frei werdenden JH durch HgO oder JO_3H entfernt.

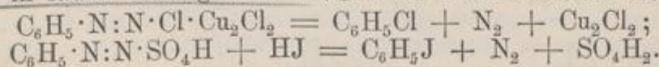
Aus Benzol erhält man bei energischer Chlorirung oder Bromirung zuletzt C_6Cl_6 oder C_6Br_6 . Das Toluol $C_6H_5 \cdot CH_3$ lässt sich dagegen nicht vollständig chloriren (oder bromiren), sondern zerfällt schon vorher in C_6Cl_6 und CCl_4 ; ebenso Xylol, Aethylbenzol etc.

Besondere Verfahren zur Darstellung aromatischer Substitutionsproducte sind:

1. Die aus den Sulfosäuren durch Kali- oder Natronschmelze darstellbaren Phenole gehen mit den Phosphorhaloiden in Chloride resp. Bromide über:



2. Man führt die Nitrokörper durch Reduction in Amidverbindungen und diese vermittelt salpetriger Säure in Diazoverbindungen über. Von letzteren gelangt man zu Chloriden, Bromiden und Jodiden durch Zersetzung vermittelt Kupferchlorür, Zusatz von KBr oder KJ in saurer Lösung u. s. f. (vgl. B. 17, 1633 u. 2650; 18, 1495; 23, 1880.):



3. Abspaltung von CO_2 mit Kalk aus substituirten Säuren, wie $C_6H_4Br \cdot CO_2H$.

Substitutionsproducte des Benzols.

Fluorbenzol, C_6H_5Fl . Aus fluorbenzolsulfosaurem Kali und conc. Salzsäure. Flüssig. Sdp. 86° . $D_{20} = 1.0236$.

Monochlorbenzol, C_6H_5Cl . Aus Benzol oder Phenol. Stark lichtbrechende aromatisch riechende Flüssigkeit. Smp. — 40° . Sdp. 132° . $D_0 = 1.128$.

Monobrombenzol, C_6H_5Br . Aus Benzol, Brom und Bromsäure (BrO_3K und SO_4H): $5 C_6H_6 + 2 Br_2 + BrO_3H = 5 C_6H_5Br + 3 H_2O$. Flüssig. Sdp. 155° . $D_0 = 1.520$. Nitrierung gibt 1.2 — u. 1.4 — Bromnitrobenzol.

Monojodbenzol, C_6H_5J . Aus Benzol, Jod und $FeCl_3$ (oder Jodsäure bei $20^{(0)}$). Aus Phenol und Jodphosphor. Aus Diazobenzoljodid. Sdp. 188° . $D_0 = 1.858$.

Dichlorbenzole, $C_6H_4Cl_2$. Directe Chlorirung liefert Para- und wenig Orthodichlorbenzol.

1. Orthodichlorbenzol (1, 2), flüssig, Sdp. 179° . Durch directe Chlorirung des Benzols. Nitrierung liefert 1, 2, 4- $C_6H_3Cl_2(NO_2)$, Smp. 43° .

2. Metadichlorbenzol (1, 3), aus gew. Dinitrobenzol durch die Diazoverbindung. Flüssig, Sdp. 172° . Nitrierung gibt 1, 3, 4- $C_6H_3Cl_2(NO_2)$, Smp. 32° .

3. Paradichlorbenzol (1, 4), auch aus verschiedenen Paraverbindungen. Monocline Blätter. Sehr flüchtig. Smp. 56° . Sdp. 173° . Gibt ein bei 54.5° schmelzendes Nitroderivat $C_6H_3Cl_2(NO_2)$.

Dibrombenzole, $C_6H_4Br_2$. Directe Bromirung liefert gleichfalls Para-, wenig Orthodibrombenzol.

1. Orthodibrombenzol (1, 2), am leichtesten aus 1, 2- $C_6H_4Br(NO_2)$ vom Smp. 41° . Orthodibrombenzol schmilzt bei -1° , Sdp. 224° . 2. Metadibrombenzol (1, 3), aus gew. Dinitrobenzol. Flüssig noch bei -20° ; Sdp. 220° . 3. Paradibrombenzol (1, 4), auch aus Paraverbindungen. Monocline Blätter. Smp. 89° . Sdp. 219° .

Dijodbenzole $C_6H_4J_2$. Die Paraverbindung ist durch directe Jodirung aus Benzol darstellbar.

1. Orthodijodbenzol (1, 2); Smp. 27° ; Sdp. 286° . — 2. (1, 3); Smp. 40.5° ; Sdp. 282° . — 3. (1, 4); Smp. 129° ; Sdp. 280° .

Trichlorbenzole $C_6H_3Cl_3$. Aus Benzol, resp. Benzolhexachlorid entsteht nur 1, 3, 4- $C_6H_3Cl_3$; vgl. S. 445.

1. Benachbartes (1, 2, 3). Aus 1, 2, 3, 4- $C_6H_2Cl_3(NH_2)$ und Aethylnitrit. Grosse Tafeln. Smp. 54° . Sdp. 219° . 2. Unsymmetrisches (1, 3, 4). Auch aus 1, 3, 4-derivaten. Smp. 17° . Sdp. 213° . 3. Symmetrisches (1, 3, 5). Aus gewöhnlichem Trichloranilin und Aethylnitrit. Nadeln. Smp. 63.5° . Sdp. 208° .

Tribrombenzole $C_6H_3Br_3$. Von Körner in Hinsicht auf ihre Beziehungen zu den 3 Dibrombenzolen untersucht (S. 439). Aus Benzol, resp. Benzolhexabromid direct erhält man das 1, 3, 4- $C_6H_3Br_3$.

1. Benachbartes (1, 2, 3). Aus 1, 2, 3, 4- $C_6H_2Br_3(NH_2)$ und Aethylnitrit. Rhombische Tafeln. Smp. 87.5° . 2. Unsymmetrisches (1, 3, 4). Direct und aus allen 3 Dibrombenzolen. Smp. 44° . Sdp. 276° . 3. Symmetrisches (1, 3, 5). Aus gewöhnlichem Tribromanilin und Aethylnitrit. Smp. 119.5° . Sdp. ca. 278° . Entsteht auch durch Polymerisation von Monobromacetylen $CH : CBr$.

Trijodbenzole $C_6H_3J_3$. Eines (vielleicht 1, 3, 4) aus Benzol, Jod und Jodsäure dargestellt, Nadeln. Smp. 76° . Symmetrisches Trijodbenzol (1, 3, 5), Smp. 171° , scheint durch Polymerisation von $CH : CJ$ (s. d.) zu entstehen.

Tetrachlorbenzole $C_6H_2Cl_4$. Durch Chloriren von Benzol entsteht 1, 2, 4, 5- $C_6H_2Cl_4$.

1. Benachbartes (1, 2, 3, 4). Aus 1, 2, 3, 4- $C_6H_2Cl_3(NH_2)$. Nadeln. Smp. 46° . Sdp. 254° . 2. Unsymmetrisches (1, 3, 4, 5). Aus Trichloranilin 1, 3, 5, 4- $C_6H_2Cl_3(NH_2)$. Smp. 51° . Sdp. 246° . 3. Symmetrisches (1, 2, 4, 5). Auch aus 1, 3, 4, 6- $C_6H_2Cl_3(NH_2)$. Monoclin. Smp. 138° . Sdp. ca. 43° .

Tetrabrombenzole $C_6H_2Br_4$. Bromiren von Benzol bei 150° gibt 1, 2, 4, 5- $C_6H_2Br_4$.

1. Benachbartes (1, 2, 3, 4). Ist bisher noch nicht mit Sicherheit charakterisirt. 2. Unsymmetrisches (1, 3, 4, 5). Aus gew. Tribromanilin 1, 3, 5, 4-C₆H₂Br₃(NH₂). Smp. 98·5°. Sdp. 329°. 3. Symmetrisches (1, 2, 4, 5). Lange Nadeln. Smp. 175°.

Pentachlorbenzol C₆HCl₅. Nur eine Modification ist theoretisch möglich und bekannt. Dieselbe entsteht durch Chloriren des Benzols oder aus C₆HCl₄·CH₂Cl. Smp. 85–86°. Sdp. 275–277°.

Pentabrombenzol C₆HBr₅. Durch directe Bromirung des Benzols. Smp. 260°.

Perchlorbenzol (Hexachlorbenzol, Julin's Chlorkohlenstoff) C₆Cl₆. Durch Condensation aus CHCl₃, C₂H₂Cl₄ etc. bei höherer Temperatur (ca. 400°). Bei vollständiger Chlorirung des Benzols in Gegenwart von SbCl₅ oder Jod; ebenso durch Spaltung aus Toluol und Homologen, aus Diphenylmethan, Naphtalin und anderen Kohlenwasserstoffen. Krystallisirt aus Benzol in langen glänzenden Prismen. Smp. 229°. Sdp. 326°.

Perbrombenzol C₆Br₆. Durch energische Bromirung des Benzols. Dem C₆Cl₆ ähnlich. Smp. höher als 315°. Auch einige Chlorbrom-, Chlorjod- und Bromjodbenzole sind dargestellt worden.

Substitutionsproducte des Toluols.

Als reactionsfähig sind von besonderem praktischen Interesse Benzylchlorid, Benzalchlorid und Benzotrichlorid.

Monochlortoluole C₆H₄Cl·CH₃. Chlorirung des Toluols in der Kälte und unter Vermittelung von Jod oder FeCl₃ liefert Ortho- und Parachlortoluol. Rein darstellbar aus den Toluidinen, durch die Diazoverbindung. Verd. NO₃H, auch MnO₄K, oxydirt zu Chlorbenzoesäuren.

1. Orthochlortoluol (1, 2). Am besten aus Orthotoluidin. Sdp. 157°. — 2. Metachlortoluol (1, 3). Aus Metatoluidin. Sdp. 156°. — 3. Parachlortoluol (1, 4). Rein aus Paratoluidin. Smp. 6·5°. Sdp. 160°.

Benzylchlorid C₆H₅·CH₂Cl. Durch Chlorirung von siedendem Toluol. Aus Benzylalkohol C₆H₅·CH₂·OH und Salzsäuregas. Farblose stechend riechende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit. Sdp. 176°. Von den isomeren Chlortoluolen unterscheidet es sich durch die Leichtigkeit, mit der es das Chlor abgibt. Schon beim längeren Kochen mit viel Wasser entsteht Benzylalkohol. Verdünnte Salpetersäure oxydirt zu Benzaldehyd und Benzoesäure. Kochen mit Wasser und Bleinitrat liefert Benzaldehyd. Nitrirung gibt neben wenig Orthonitro- hauptsächlich Paranitrobenzylchlorid.

Monobromtoluole C₆H₄Br·CH₃. Bromirung des Toluols in der Kälte gibt o- und p-C₆H₄Br·CH₃. Aus den 3 Toluidinen mit Hilfe der Diazoverbindungen. Verd. NO₃H gibt isomere C₆H₄Br·CO₂H.

1. Orthobromtoluol (1, 2). Man lässt das bei directer Bromirung mit entstandene 1,4-Bromtoluol ausfrieren und entfernt dessen letzte Spuren durch Stehenlassen über Natrium (gibt Ditolyl p-C₇H₇·C₇H₇), welches die Orthoverbindung nur wenig angreift. Auch aus Orthotoluidin. — Bei 182° siedende Flüssigkeit.

2. Metabromtoluol (1, 3). Durch directe Bromirung von Acetparatoluidin 1, 4-C₆H₄(CH₂)(NH·C₂H₅O) und nachherige Eliminirung der NH₂-gruppe (Verseifen, Diazotiren, Erwärmen mit Alkohol). Sdp. 184·5°.

3. Parabromtoluol (1, 4). Durch starke Abkühlung des bromirten Toluols und Auspressen. Rhombische Krystalle. Smp. 28·5°. Sdp. 185°.

Benzylbromid $C_6H_5 \cdot CH_2Br$. Durch Bromirung von siedendem Toluol. Aus Benzylalkohol $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot OH$ und Bromwasserstoff. Die Schleimhäute stark reizende Flüssigkeit. Sdp. 199°.

Monojodtoluole $C_6H_4J \cdot CH_3$. Aus den 3 Toluidinen.

1. Orthojodtoluol (1, 2). Flüssig. Sdp. 205°. — 2. Metajodtoluol (1, 3). Flüssig. Sdp. 207°. — 3. Parajodtoluol (1, 4). Blättchen. Smp. 35°. Sdp. 211·5°.

Benzyljodid $C_6H_5 \cdot CH_2J$. Aus Benzylalkohol und JH oder PJ_3 . Smp. 24°. Unbeständig. Wirkt sehr heftig zu Thränen reizend.

Dichlortoluole $C_6H_4Cl_2 \cdot CH_3$ und **Dibromtoluole** $C_6H_4Br_2 \cdot CH_3$ sind in je 6 Modificationen theoretisch möglich; alle 6 Dibromtoluole sind bekannt (B. 13, 973.). Von den isomeren Chlorbenzylchloriden $C_6H_4Cl \cdot CH_2Cl$ und Brombenzylbromiden $C_6H_4Br \cdot CH_2Br$ müssen je 3 Modificationen existiren; bekannt sind die 3 Brombenzylbromide (o-, Smp. 30°; m-, Smp. 41°; p-, Smp. 61°).

Benzalchlorid $C_6H_5 \cdot CHCl_2$. Durch Chloriren von siedendem Toluol und aus Benzaldehyd mit PCl_5 . Farblose, kalt nur schwach riechende Flüssigkeit. Sdp. 206—207°. Gibt beim Ueberhitzen mit Wasser, Schwefelsäure oder Kalkmilch Benzaldehyd $C_6H_5 \cdot COH$.

Benzalbromid $C_6H_5 \cdot CHBr_2$. Aus Benzaldehyd mit PBr_5 . Sdp. ca. 140° (20 mm).

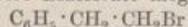
Trichlortoluole $C_6H_3Cl_3 \cdot CH_3$ und **Tribromtoluole** $C_6H_3Br_3 \cdot CH_3$ sind in je 6 isomeren Formen möglich; ebenso die Dichlorbenzylchloride $C_6H_4Cl_2 \cdot CH_2Cl$ und Dibrombenzylbromide $C_6H_4Br_2 \cdot CH_2Br$. Chlorbenzalchloride $C_6H_4Cl \cdot CHCl_2$ und Brombenzalbromide $C_6H_4Br \cdot CHBr_2$ sind in je 3 stellungsisomeren Modificationen denkbar. Von allen sind nur wenige bekannt.

Benzotrichlorid $C_6H_5 \cdot CCl_3$. Man leitet Chlor in siedendes Toluol bis zur Gewichtskonstanz, wäscht mit Sodalösung, trocknet über geglühter Pottasche und rectificirt im Vacuum. Flüssig. Sdp. 213—214°. Gibt beim Erhitzen mit Wasser Benzoësäure, mit Alkohol Benzoësäureester.

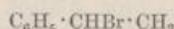
Bekannt sind ferner einige chlorirte Toluole mit 4, 5, 6 und 7 Chloratomen; bromirte mit 4 und 5 Bromatomen.

Substitutionsproducte des Aethylbenzols.

Bei Ersetzung des Wasserstoffs der Aethylgruppe sind für jedes Radical 2 isomere Mono- und 3 isomere Biderivate möglich.



α -Bromäthylbenzol



β -Bromäthylbenzol

Mitunter bezeichnet man die α - auch als ω -Derivate, die β - dann resp. als α -Derivate

Chloräthylbenzole. 1. α - (resp. ω -) Chloräthylbenzol $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$. Durch Einleiten von Chlor in erwärmtes Aethylbenzol. Flüssigkeit. Siedet bei 200—204° unter Zerfall in Styrol und CH_2 . — 2. β - (resp. α -) Chloräthylbenzol $C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CH_3$. Aus $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$ und CH_2 . Sdp. 194°, nicht unzersetzt.

Bromäthylbenzole. 1. α - (resp. ω -) Bromäthylbenzol $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$. Aus Styrol und BrH , leicht wieder zerfallend. — 2. β - (resp. α -) Bromäthylbenzol, $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CH_3$. Durch Einleiten von Bromdampf in siedendes Aethylbenzol. Gibt beim Sieden Styrol; im Vacuum kocht es unzersetzt.

α β -Dichloräthylbenzol (Styrolchlorid) $C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CH_2Cl$ und α β -Dibromäthylbenzol (Styrolbromid) $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CH_2Br$ entstehen durch Anlagerung der Halogene an Styrol $C_6H_5 \cdot CH : CH_2$. Das Chlorid ist ein Oel und gibt mit alkohol. Kali α - (resp. ω -) Chlorstyrol $C_6H_5 \cdot CH : CHCl$. Das Bromid schmilzt erst bei 74° und gibt mit alkohol. Kali α - (resp. ω -) Bromstyrol. Die isomeren Dichlor- und Dibromäthylbenzole sind aus Acetophenon $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_3$ und Phenylacetaldehyd $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot COH$ mit Phosphorhaloiden darstellbar.

Substitutionsproducte der Xylole.

Bei der rasch anwachsenden Anzahl isomerer Substitutionsproducte konnten solche für die Xylole sowie die höheren Homologen des Benzols nur vereinzelt dargestellt werden. Dabei wurden interessante Beobachtungen gemacht über den Platz, welchen Chlor oder Brom je nach der Temperatur, An- oder Abwesenheit des Lichts, sowie bei etwaigem Zusatz von Jod und anderen Halogenüberträgern einnehmen.

Aus Brom und einem der 3, zum Sieden erhitzten Xylole erhält man stets zuerst ein Xylylbromid (ω -Bromxylole), $C_6H_4(CH_3)(CH_2Br)$: o-, Smp. 21°; Sdp. 218°; m-, Sdp. 216°, nicht ohne Zersetzung; p-, Smp. 35·5°; Sdp. 219—221°. — In der Hitze weiter fortgesetzte Bromirung ergibt sodann Xylylenbromide (ω_2 -Dibromxylole), $C_6H_4(CH_2Br)_2$; o-, Smp. 95°; m-, Smp. 77°; p-, Smp. 143·5°. Bromirung im Sonnenlicht führt zu denselben Producten. — Bromirung der kaltgehaltenen Xylole in Gegenwart von Jod ergibt stets Monobromxylole $C_6H_3Br(CH_3)_2$ mit unsymmetrischer (1, 2, 4-) Stellung der drei Substituenten: a-Monobromorthoxylole, 1, 2, 4- $C_6H_3(CH_3)_2Br$; Smp. 0·2°; Sdp. 214·5°. — a-Monobrommetaxylole, 1, 2, 4- $C_6H_3Br(CH_3)_2$; Sdp. 203—204°. — a-Monobrompara xylole, 1, 2, 4- $C_6H_3(CH_3)Br(CH_3)$; Smp. 10°; Sdp. 205·5°. — Zu Monobromxylole mit bestimmter Stellung der Bromatome gelangt man auch von den Xylydinen $C_6H_3(NH_2)(CH_3)_2$ aus.

Substitutionsproducte der höheren Kohlenwasserstoffe.

Das Mesitylen gibt in Folge der symmetrischen Stellung seiner 3 an den Benzolkern gebundenen Wasserstoffatome nur je ein im Benzolrest substituirtes Mono-, Di- oder Trisubstitutionsproduct.

(en-)Chlormesitylen, $C_6H_2Cl(CH_3)_3$; flüssig; Sdp. 205°. — (en-)Dichlormesitylen, $C_6HCl_2(CH_3)_3$; Smp. 59°; Sdp. 244°. — (en-)Trichlormesitylen, $C_6Cl_3(CH_3)_3$; Smp. 205°; sublimirt. — (en-)Brommesitylen, $C_6H_2Br(CH_3)_3$; Smp. -1°; Sdp. 225°. — (en-)Dibrommesitylen, $C_6HBr_2(CH_3)_3$; Smp. 64°; Sdp. 285°. — (en-)Tribrommesitylen, $C_6Br_3(CH_3)_3$; Smp. 224°.

Interessant ist, dass das feste, symmetrische Monobrompseudocumol, $C_6H_2Br(CH_3)_3$ durch kalte rauchende Schwefelsäure in Sulfonsäuren des benachbarten Isomeren umgelagert wird. (B. 22, 1580.). Tribromcumol, $C_6Br_3(CH_3)_3$, schmilzt bei 233°. — Tribromhemellithol, $C_6Br_3(CH_3)_3$, Smp. 245°.

Propylbenzol resp. Isopropylbenzol geben p- $C_6H_4Br \cdot C_3H_7$, Sdp. 220° resp. 217°.

Indem bei wachsender Zahl der Seitenketten diejenige der noch am Kern befindlichen, substituierbaren Wasserstoffatome abnimmt, liefern die Tetramethylbenzole nur noch Mono- und Biderivate, die im Benzolrest substituirt sind. Von den Bibromproducten $C_6Br_2(CH_3)_4$ schmilzt das Dibromprehnitol bei 210°, Dibromisodurole 209°, Dibromdurole bei 203°.

Das Pentamethylbenzol bildet mit Brom, in Gegenwart von Jod, nur noch ein einziges am Kern substituirtes Bromderivat, das Brompentamethylbenzol, $C_6Br(CH_3)_5$; Smp. 160·5°; Sdp. 288—290°. Das Hexamethylbenzol, dessen sämtliche Kernaffinitäten durch Kohlenstoff gesättigt sind, vermag überhaupt nur noch in den Seitenketten substituirt Derivate zu geben. Demgemäss ist es auch unlöslich in Schwefelsäure etc. (vgl. S. 450).

Jodoso-, Jodo- und Jodoniumverbindungen.

Jodosobenzol, $C_6H_5 \cdot JO$. Als Salz des Jodosobenzols ist das von Willgerodt 1886 entdeckte Jodidchlorid zu betrachten, in welchem das Jod höhere Werthigkeit angenommen hat. Phenyljodidchlorid, $C_6H_5 \cdot JCl_2$, scheidet sich beim Einleiten von Chlor in eine Chloroformlösung des Jodbenzols in feinen, bei 80° sich zersetzenden Nadeln ab; beim Verreiben mit Natronlauge gibt es alsbald Jodosobenzol, $C_6H_5 \cdot JO$, eine amorphe gelbliche Verbindung von eigenthümlichem Geruch, die sich in heissem Wasser reichlich löst und nach der Umwandlung in Jodobenzol bei ungefähr 210° verpufft. Aus Jodkaliumlösung scheidet Jodosobenzol J_2 ab. Mit allen Säuren, die sich von ihm nicht oxydiren lassen, gibt es salzartige Verbindungen.

Phenyljodidchlorid, $C_6H_5 \cdot JCl_2$ (s. o.) — Phenyljodnitrat, $C_6H_5 \cdot J(NO_3)_2$ aus Jodosobenzol und verdünnter Salpetersäure, gelbe Säulen, bei 105° verpuffend. — Phenyljodacetat, $C_6H_5 \cdot J(CO_2 \cdot CH_3)_2$. Grosse farblose Prismen, Smp. $156-157^\circ$.

p-Jodosotoluol, $C_6H_4(CH_3)(JO)$. Aus p-Jodtoluol durch das Jodchlorid. Schmilzt und zersetzt sich bei ca. 175° unter lebhafter Gasentwicklung. Zweisäurige Base.

o-Jodosotoluol, $C_6H_4(CH_3)(JO)$. Aus o-Jodtoluol. Explodirt bei 178° . Base.

p-Phenylendijodidchlorid, $C_6H_4(JCl_2)_2$, gelbes Pulver, zersetzt sich bei 155° .

as-Trijodhexachloridbenzol, $C_6H_3(JCl_2)_3$, zersetzt sich bei etwa 145° .

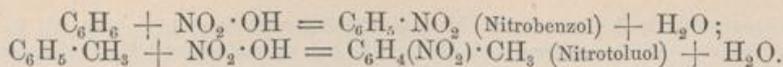
Jodobenzol, $C_6H_5 \cdot JO_2$. Jodosobenzol erleidet beim Aufbewahren, rascher beim Erhitzen auf $90-100^\circ$ Selbstoxydation ($2 C_6H_5 \cdot JO = C_6H_5 \cdot JO_2 + C_6H_5J$) und geht in Jodobenzol über, welches keinen basischen Charakter mehr hat. Jodobenzol krystallisirt aus Eisessig in weissen Nadeln, die bei 230° explodiren. Mit Salzsäure gibt es unter Chlorentwicklung Phenyljodidchlorid:

p-Jodotoluol, $C_6H_4(CH_3)(JO_2)$. p-Jodosotoluol zersetzt sich in Jodotoluol und Jodtoluol; die Jodverbindung bildet glänzende Lamellen. Explodirt bei 228° . **o-Jodotoluol**, $C_6H_4(CH_3)(JO_2)$. Krystallinisch. Explodirt bei 210° .

Diphenyljodoniumhydroxyd, $(C_6H_5)_2J^{III} \cdot OH$. Schüttelt man ein inniges Gemisch äquivalenter Mengen von Jodosobenzol und Jodobenzol mit feuchtem Silberoxyd, dann erhält man eine wässrige Lösung des stark alkalischen, salzbildenden und Schwermetalle fallenden Jodoniumhydroxyds: $C_6H_5 \cdot JO + C_6H_5 \cdot JO_2 + AgOH = (C_6H_5)_2J \cdot OH + AgJO_3$. Aus der erhaltenen Lösung fällt Jodkalium krystallinisches Diphenyljodoniumjodid, $(C_6H_5)_2J^{III}J^I$, das aus viel heissem Alkohol in langen gelbstichigen Nadeln auskrystallisirt — V. Meyer 1894. Beim Erhitzen zerfällt das Jodid in Monojodbenzol: $(C_6H_5)_2J \cdot J = 2 C_6H_5J$. Aus dem Gesamtverhalten der Jodoniumverbindungen muss man schliessen, dass das Radical $(C_6H_5)_2J$ — die Function eines dem Thallium ähnlichen Metalls besitzt.

Nitroderivate der Benzolkohlenwasserstoffe.

Während verdünnte Salpetersäure in der Regel oxydierend auf aromatische Kohlenwasserstoffe und deren Abkömmlinge einwirkt, condensirt sich starke Salpetersäure mit denselben zu Körpern, die man als Nitrosubstitutionsproducte (Nitrogruppe = NO_2) auffasst.



Das Bestreben aromatischer Substanzen zur Bildung von Nitroproducten ist so gross, dass z. B. sogar der leicht oxydirbare Aldehyd der Benzoësäure, das Bittermandelöl, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{COH}$, mit rauchender Salpetersäure zuerst in ein Nitroderivat übergeht. Im Uebrigen werden die Homologen des Benzols, ebenso das Naphtalin, unter sonst gleichen Umständen noch leichter und höher nitrirt, als das Benzol selbst.

Da die Nitrokörper meistens in rauchender Salpetersäure mehr oder weniger löslich sind, besteht das einfachste Verfahren zu ihrer Darstellung darin, dass man den zu nitrirenden Körper vorsichtig in rauchende oder concentrirte Salpetersäure einträgt; giesst man die Lösung des nach und nach gebildeten Nitrokörpers in Wasser, so scheidet sich das hierin meist unlösliche Product aus. — Ein Gemenge von Salpetersäure und Schwefelsäure wirkt in Folge der wasserentziehenden Eigenschaften der Schwefelsäure noch energischer, als Salpetersäure allein, und führt oft zu Di- und Trinitroderivaten.

Die Nitrokörper sind mitunter zunächst farblos, erscheinen jedoch beim Aufbewahren meist gelblich; einzelne sind intensiv gelb oder roth. Viele destilliren unter gewöhnlichem, mehrere noch unter vermindertem Druck unzersetzt; andere (namentlich die höher nitrirten) besitzen explosive Eigenschaften und verpuffen beim Erhitzen.

Die Bedeutung der Nitroderivate für die aromatischen Substanzen beruht wesentlich darauf, dass die an den Kern sehr fest gebundene Nitrogruppe durch verschiedenartige Reductionsmittel in die Amidogruppe (NH_2) übergeführt wird. Dergestalt erhält man (nach Zinin 1841) aus dem Nitrobenzol $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NO}_2$ das als Ausgangsmaterial für die Technik so wichtige Amidobenzol oder Anilin, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2$; aus den 3 stellungsisomeren Nitrotoluolen $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2) \cdot \text{CH}_3$ die 3 Toluidine $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2) \cdot \text{CH}_3$.

Durch Stellungsisomerie verschiedene Nitroderivate der Kohlenwasserstoffe sind (da die Nitrogruppe als einwerthiges Radical fungirt) im Einzelfalle in gleicher Anzahl möglich, wie Halogensubstitutionsproducte. Die Bezeichnung der Nitrokörper richtet sich nach den dort befolgten Principien. Jedoch erstreckt sich die Nitrirung selten auf mehr als 3 Wasserstoffatome.

Nitroderivate des Benzols.

Nitrobenzol, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NO}_2$ (Mitscherlich 1834).

Im Kleinen trägt man allmählich, unter Umschütteln und anfangs unter Kühlung, 5 Th. Benzol in eine zuvor hergestellte Mischung von 15 Th. conc. Schwefelsäure mit 10 Th. Salpetersäure spec. Gew. 1.41; zuletzt lässt man die Temperatur auf etwa 60° steigen und erhält kurze Zeit hierbei. Im Gegensatz zu dem specifisch leichten Benzol muss das gebildete Nitrobenzol in Wasser, womit man wiederholt wäscht, untersinken. Mit Hilfe eines Scheidetrichters vom Wasser getrennt und über geglühtem CaCl_2 getrocknet, wird es rectificirt. — Zur Darstellung im Grossen lässt man in Benzol eine Mischung von 11.5 Th. Schwefelsäure mit 10 Th. Salpetersäure einfließen.

Nitrobenzol bildet eine hellgelbe, nach Bittermandelöl riechende Flüssigkeit (Mirbanöl). Smp. $+ 3^\circ$. Sdp. 210° . $D_4 = 1.200$. Giftig.

Dinitrobenzole, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_2$. Die 3 stellungsisomeren Dinitrobenzole entstehen bei kurzem Erhitzen von Benzol mit rauchender Salpetersäure, jedoch in vorwiegender Menge das Metaderivat, das aus Alkohol zuerst auskrystallisirt. Durch Reduction werden zuerst die drei Nitraniline, hierauf die Phenylendiamine gebildet.

Orthodinitrobenzol (1, 2). Monocline Tafeln vom Smp. 118°. Gibt mit Natronlauge gekocht, Orthonitrophenol $C_6H_4(NO_2)(OH)$, mit alkoholischem NH_3 Orthonitranilin $C_6H_4(NO_2)(NH_2)$. Wird von alkohol. CNK auch beim Kochen nicht angegriffen (Trennung von m- und p-). Metadinitrobenzol (1, 3). In kaltem Alkohol schwer lösliche Nadeln. Smp. 89·9°. Sdp. 297°. Wird durch alkalisches Ferricyankalium zu α - und β -Dinitrophenol oxydirt. Paradinitrobenzol (1, 4). Farblose, in kaltem Alkohol noch schwerer lösliche Nadeln. Smp. 172°; geht mit alkohol. NH_3 schwer in Paranitranilin über.

Trinitrobenzole, $C_6H_3(NO_2)_3$. Das unsymmetrische (1, 2, 4) entsteht aus Paradinitrobenzol beim Erhitzen mit rauchender Salpeter- und Schwefelsäure. — Das symmetrische (1, 3, 5) Trinitrobenzol ebenso aus Metadinitrobenzol nach 3tägigem Erhitzen auf 80—120°; es bildet Blättchen oder Tafeln, Smp. 121—122°. Alkalisches Ferricyankalium oxydirt zu Pikrinsäure.

In den 3 Nitranilinen lässt sich die NH_2 -Gruppe durch Cl, Br oder J ersetzen. Nitiren von C_6H_5Cl , C_6H_5Br und C_6H_5J liefert Para- und wenig Ortho-Nitrohalogenbenzole:

	$C_6H_4Cl(NO_2)$	$C_6H_4Br(NO_2)$	$C_6H_4J(NO_2)$
Schmelzpunkte für Ortho-	32·5°	41·5°	49°
Meta-	44·4°	56°	33°
Para-	83°	126°	171°

Orthochlor- und Orthobromnitrobenzol (schwieriger auch die Para-Verbindungen) geben mit Kalilauge bei 120° Nitrophenole, mit alkohol. NH_3 bei 100° die Nitraniline.

Nitroderivate des Toluols.

Wie beim Chloriren oder Bromiren des Benzols (S. 451) und Toluols (S. 453), ebenso beim vorstehend erwähnten Nitiren der Monohalogenbenzole fast nur Para- und Orthobidervate gebildet werden, ist das auch beim Nitiren des Toluols $C_6H_5 \cdot CH_3$ der Fall. Desgleichen auch beim Nitiren oder Chloriren von Phenol, Anilin etc. Die Gruppen Cl, Br, J, CH_3 (und homologe Alkyle), OH, NH_2 etc., welche den Eintritt einer zweiten substituierenden Gruppe in die Para- und Orthostellung bewirken, nennt man auch „Substituenten erster Classe“.

Anders verhalten sich jedoch die Gruppen NO_2 , SO_3H , CO_2H , $CO \cdot CH_3$, CN etc., indem sie bewirken, dass der Eintritt einer zweiten Nitrogruppe, eines Chlor- oder Bromatoms u. s. f. vorzugsweise in der Metastellung erfolgt. Demgemäss entsteht aus Nitrobenzol vorwiegend Metadinitrobenzol, aus Benzolsulfosäure $C_6H_5 \cdot SO_3H$ erhält man durch weitere Sulfonierung Meta-benzoldisulfosäure u. s. w. Derartig die Metastellung bewirkende Gruppen nennt man „Substituenten zweiter Classe“.

Bei fortgesetzter Substituierung der Para- und Orthobidervate des Benzols gelangt man zu den unsymmetrischen Tridervaten (1, 2, 4 oder 1, 3, 4). Bei den Metadervaten treten hierbei weniger einfache Ergebnisse zu Tage. — Weiter liefern sodann unsymmetrische Tridervate meistens auch unsymmetrische Tetraderivate (1, 2, 4, 6). Von diesen kann man dann durch Eliminierung des Radicals in 1 (der NH_2 - oder OH-Gruppe) zu symmetrischen Tridervaten (2, 4, 6 = 1, 3, 5) gelangen.

Die Paraverbindungen schmelzen höher als ihre Isomeren, die Metaderivate meistens höher als die Orthoderivate. —

Nitrotoluole, $C_6H_4(NO_2)(CH_3)$. Nitiren des Toluols gibt festes Para- und flüssiges Orthonitrotoluol; Trennung durch Fractioniren.

1. Orthonitrotoluol (1, 2), entsteht aus Toluol hauptsächlich in niedriger Temperatur und mit Salpeterschwefelsäure. Erstarrt bei $-10 \cdot 5^\circ$. Sdp. 218°. Reduction gibt Orthotoluidin 1, 2- $C_6H_4(NH_2)(CH_3)$, ein höheres Homologon des Anilins; verd. Salpetersäure oxydirt zu Orthonitrobenzoesäure.

2. Metanitrotoluol (1, 3). Zur Darstellung nitriert man Acetparatoluidin $C_6H_4(CH_3)(NH \cdot C_2H_5O)$ und ersetzt die $NH \cdot C_2H_5O$ -Gruppe wieder durch Wasserstoff. Smp. 16°. Sdp. 230°. Gibt Metatoluidin.

3. **Paranitrotoluol** (1, 4), bildet sich aus Toluol namentlich mit rauchender Salpetersäure und in höherer Temperatur. Grosse rhombische Krystalle. Smp. 54°. Sdp. 234°. Reduktionsmittel geben das Paratoluidin, 1, 4- $C_6H_4(NH_2)(CH_3)$, neben dem Anilin und Orthotoluidin eines der wichtigeren Ausgangsmaterialien der Farbentechnik und wie jene daher in grossen Mengen fabricirt.

Dinitrotoluole, $C_6H_5(NO_2)_2CH_3$. Das gewöhnliche α -Dinitrotoluol, 1, 3, 4- $C_6H_3(NO_2)_2CH_3$, entsteht aus Toluol, sowie aus Ortho- und Paranitrotoluol, durch Erhitzen mit rauchender Salpetersäure. Smp. 71°. Sdp. ca. 300°. — 1, 3, 5-Dinitrotoluol, Smp. 92°, erhält man aus Dinitroparatoluidin durch Eliminirung der Amidogruppe.

Trinitrotoluol, $C_6H_2(NO_2)_3CH_3$. Das gewöhnliche α -Trinitrotoluol, 1, 3, 5, 6- $C_6H_2(NO_2)_3CH_3$, ist direct aus Toluol mit Salpeterschwefelsäure erhältlich. Smp. 82°.

Primäre Nitroverbindungen und Isonitroverbindungen.

Aus Toluol $C_6H_5 \cdot CH_3$ und Homologen erhält man in der Seitenkette nitrierte Substanzen, die sich in ihrem Gesamtverhalten den Nitroparaffinen (S. 356) anreihen, nach ähnlichen Methoden wie letztere. Besonders bemerkenswerth ist das

Phenylnitromethan, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NO_2$, isomer mit den Nitrotoluolen. Aus Benzalptalid; aus Benzylchlorid oder besser Jodid mit Silbernitrit bei 0°; auch durch directe Nitrirung von Toluol (B. 28, 1860.). Flüssig, bei 225° unter Zersetzung, und nur bei sehr starker Luftverdünnung unzersetzt siedend. In freiem Zustande stabil, ohne Eisenchloridreaction, nicht direct Salze bildend, jedoch durch Alkalien isomerisierbar zu **Phenylisonitromethan**, $C_6H_5 \cdot CHNO \cdot OH$, welches durch Salzsäure aus seiner Salzlösung ausgefällt bei ca. 84° schmilzt, aber beim Stehen schon nach wenigen Tagen in das indifferente flüssige Isomere übergeht. Diese Isonitroverbindung wird schon von kalter Soda leicht aufgenommen (B. 29, 699, 2251). — Isomer ist auch die Benzhydroxamsäure, $C_6H_5 \cdot C(NO)(OH)$, s. d. und B. 29, 1218.

Dieselbe Art von Isomerisation, die zuerst von Holleman (Rec. trav. chim. 14, 129) am Nitrophenylnitromethannatrium nachgewiesen wurde, liess sich auch beim Bromphenylnitromethan $BrC_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NO_2$ beobachten, das in einer stabilen, indifferenten Form vom Smp. 60° auftritt; hieraus erhält man durch Zerlegen des Natriumsalzes mit Salzsäure ein Bromphenylisonitromethan, Smp. 89–90°, Eisenchloridreaction gebend und nach halbtägigem Stehen sich wieder in den normalen Nitrokörper vom Smp. 60° zurückverwandelnd. Die Isomerie der Nitro- und Isonitroverbindungen entspricht in mehrfacher Hinsicht der bei den Triketonen (S. 188) und dem Formylphenylessigester (l. c.) aufgefundenen.

Nitroderivate der höheren Benzolhomologen.

Die 6 theoretisch möglichen Mononitroxylcole sind bekannt; durch ihre Reduction gelangt man zu den wichtigen Xylidinen.

1. Mononitroparaxylole: 1, 3, 4- $C_6H_3(CH_3)(NO_2)(CH_3)$. Flüssig. Sdp. ca. 235°.
2. Mononitroorthoxylole: 1, 2, 3- $C_6H_3(CH_3)_2(NO_2)$. Flüssig. Sdp. 251°.
- 1, 2, 4- $C_6H_3(CH_3)_2(NO_2)$. Smp. 29°. Sdp. a. 260°.
3. Mononitrometaxylole: 1, 2, 3- $C_6H_3(CH_3)(NO_2)(CH_3)$. Flüssig. Sdp. 225°.
- 1, 3, 4- $C_6H_3(CH_3)_2(NO_2)$. Smp. 2°. Sdp. 243–244°. 1, 3, 5- $C_6H_3(CH_3)_2(NO_2)$. Smp. 75°. Sdp. 264°.

Vom Mesitylen leiten sich 3 im Benzolring substituirte Nitroproducte ab. Nitromesitylen, $C_6H_2(NO_2)(CH_3)_3$. Man reducirt Dinitromesitylen zu Nitroamidomesitylen und erwärmt mit Aethylnitrit. Grosse,

gelbliche glänzende Prismen oder Tafeln. Smp. 44°. Sdp. 255°. — Dinitromesitylen, $C_6H(NO_2)_2(CH_3)_3$. Durch Eintragen von Mesitylen in kalte, rauchende Salpetersäure. Schöne rhombische Prismen. Smp. 86°. — Trinitromesitylen, $C_6(NO_2)_3(CH_3)_3$. Aus Mesitylen mit rauchender Salpeterschwefelsäure. Trikline Prismen. Smp. 230–232°.

Trinitropseudocumol, $C_6(NO_2)_3(CH_3)_3$. Smp. 185°. — Trinitrohemellithol, $C_6(NO_2)_3(CH_3)_3$. Smp. 209°. — Dinitroprehnitol, $C_6(NO_2)_2(CH_3)_4$. Smp. 178°. — Dinitroisodurool, $C_6(NO_2)_2(CH_3)_4$. Smp. 156°. — Dinitrodurool, $C_6(NO_2)_2(CH_3)_4$. Smp. 205°. — Versuche zur Darstellung eines Nitropentamethylbenzols vgl. B. 20, 3286.

Trinitrotertiärbutyltoluol, $C_6H(CH_3)(NO_2)_3 \cdot C(CH_3)_3$, Nadeln von intensivem Moschusgeruch. Smp. 96–97°.

Nitrosoverbindungen.

Nitrosobenzol, $C_6H_5 \cdot NO$. Der in festem Zustande farblose, bei 68° schmelzende und in geschmolzener oder gelöster Form smaragdgrüne, äusserst flüchtige und stechend riechende Körper wurde 1874 von v. Baeyer in benzolischer Lösung durch Wechselwirkung von Nitrosylbromid und Quecksilberdiphenyl erhalten. Bamberger isolirte ihn aus Diazobenzolsalzen (1894) und ermittelte als bequeme Darstellungsmethode die Oxydation des Phenylhydroxylamins $C_6H_5 \cdot NH(OH)$ durch verdünnte, gut abgekühlte Chromsäuremischung B. 27, 1555.

Hydroxylaminderivate.

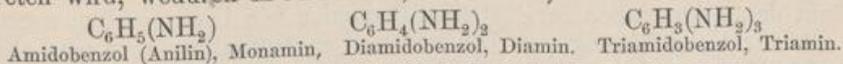
Substanzen, die einen Hydroxylaminrest in Bindung mit dem aromatischen Ring enthalten, wurden neuerdings dargestellt durch Reduction von Nitrokörpern, in neutraler weingeistiger Lösung oder in Gegenwart von Wasser, durch Zinkstaub (oder fein zerkleinerte Metalle), zweckmässig in Gegenwart von Salzen, welche das Zinkhydroxyd abscheiden ($CaCl_2$). Die aromatischen Hydroxylamine, krystallisirte und schwer flüchtige Körper, zeigen das Verhalten von Basen gegenüber verdünnten Mineralsäuren, werden aber beim Erwärmen mit letzteren leicht in p-Amidophenole umgelagert; die Entstehung der letzteren wurde daher bereits früher, anstatt der erwarteten Hydroxylamine, häufiger beobachtet. Alkalien wirken selbst in Verdünnung zerstörend; Silberlösung und alkalische Kupferlösung werden schon in der Kälte reducirt. Bamberger, B. 27, 1347, 1548; Wohl, B. 27, 1432.)

Phenylhydroxylamin, $C_6H_5 \cdot NH \cdot OH$. Aus Nitrobenzol mit Zinkstaub und Wasser (s. o.) oder Aluminiumamalgam in reichlicher Menge. Farblose Krystalle, Smp. 81°. Sehr reactionsfähig. Wirkt stark reducirend und geht schon durch den Luftsauerstoff rasch in Azoxybenzol über; kaltes Chromsäuregemisch oxydirt zu Nitrosobenzol. Salpetrige Säure verwandelt im Phenylnitrosohydroxylamin, $C_6H_5 \cdot N(NO) \cdot OH$, Smp. 59°; starke Säure. Heisse verdünnte Schwefelsäure lagert das Phenylhydroxylamin in p-Amidophenol um.

Amidoverbindungen der Benzolkohlenwasserstoffe.

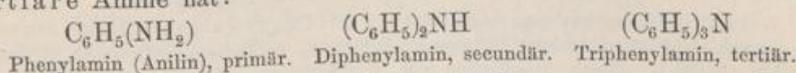
Vertauscht man in den Aminen der Fettreihe die Radicale $(CH_3)^I$, $(C_2H_5)^I$ etc. mit Phenyl $(C_6H_5)^I$, TolyI $(C_6H_4 \cdot CH_3)^I$ etc., dann erhält man die Formeln der aromatischen Amidoverbindungen. Dieselben lassen sich auffassen

1. als Benzole (etc.), deren Wasserstoff durch Amidogruppen vertreten wird, wodurch Monamine, Diamine, Triamine entstehen:



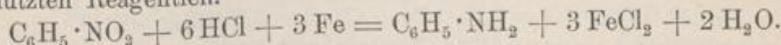
Bei Ersatz von Wasserstoff in den Seitenketten der Benzolhomologen durch NH_2 entstehen Amine, welche sich denen der Fettreihe vollkommen gleich verhalten, z. B. Benzylamin $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$.

2. als Ammoniake mit Ersatz von 1, 2 oder 3 Wasserstoffatomen durch Kohlenwasserstoffreste, wonach man primäre, secundäre oder tertiäre Amine hat:



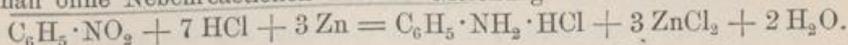
Die fast allein in der Praxis für die Gewinnung primärer Mono-, Di- und Triamine — aus denen sich dann die secundären und tertiären leicht darstellen lassen — in Betracht kommende Methode beruht auf der Reduktion der Nitroverbindungen (Zinin 1841). Dieselbe lässt sich mit Hilfe verschiedener Reduktionsmittel ausführen.

1. Eisen und wässrige Salzsäure sind die wohlfeilsten und deshalb namentlich in der Technik zur Darstellung von Anilin und Toluidin benutzten Reagentien.

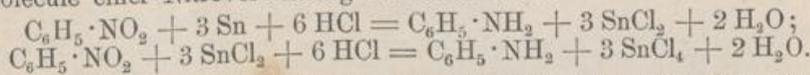


Da das entstandene Eisenchlorür das metallische Eisen zur Reduktion des Nitrobenzols in Gegenwart von Wasser befähigt (ähnlich wie CaCl_2 etc. den Zinkstaub bei Bildung von Phenylhydroxylamin unterstützt), indem FeCl_2 mit dem entstehenden Eisenoxyd unlösliche basische Niederschläge bildet, so braucht man im Grossen viel weniger Säure, als der obigen Gleichung entspricht. Als Endproducte erhält man dann Anilin, Anilinsalz und Eisenoxyd resp. basisches Eisenoxydsalz. Vgl. B. 27, 1437. — Mit der früher vielfach benutzten Essigsäure entstehen Nebenproducte (Acetylverbindungen, Aceton etc.).

2. Bei Anwendung von Zink und Salz- oder Schwefelsäure hat man ohne Nebenreactionen nur die Gleichung:

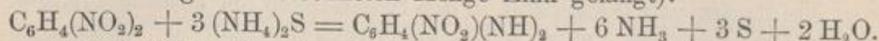


3. Zinn und rauchende Salzsäure sowie Zinnchlorür sind energisch wirkende Reduktionsmittel, deren Verwendung bei Arbeiten in kleinerem Maasstabe sehr bequem ist. Aus Zinn entsteht zunächst Zinnchlorür SnCl_2 , das weiter reducierend wirkt, so dass man mit 3 Sn zwei Moleküle einer Nitroverbindung reduciren kann:



Zur Reduktion von 1 NO_2 bedarf es hiernach $1\frac{1}{2}$ Sn. Man giesst auf die berechnete Menge von granulirtem Zinn rauchende Salzsäure und gibt den Nitrokörper langsam zu: ist letzterer flüssig oder leicht schmelzbar, dann vollzieht sich die Reduktion oft ohne äussere Wärmezufuhr; sonst wird mehr oder weniger vorsichtig erwärmt. Für die Reduktion schwer löslicher oder hoch schmelzender Nitrokörper fügt man als Lösungsmittel häufig Alkohol zu. Endproduct ist ein Zinndoppelsalz der entstandenen Base, z. B. $(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{HCl})_2\text{SnCl}_4$, welches man entweder durch überschüssige Natronlauge (die das Zinn löst), oder weniger bequem durch H_2S (hierdurch fällt SnS_2) zerlegt.

4. Schwefelammonium (das zuerst von Zinin 1841 benutzte Reduktionsmittel) wirkt minder energisch als Metalle mit Säuren und dient daher namentlich zur partiellen Reduction von Dinitroverbindungen, z. B. zur Ueberführung von Dinitrobenzol in Nitranilin (wozu man aber auch mit der genau berechneten Menge Zinn gelangt):

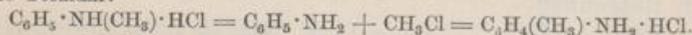


Zur Ausführung dieses, in seiner Anwendung beschränkteren Verfahrens, übergiesst man die Nitroverbindung mit Alkohol und starkem Ammoniak und leitet, wenn nöthig unter Erwärmen, Schwefelwasserstoffgas ein; vom ausgeschiedenen Schwefel wird abfiltrirt. Nitrogruppen in Orthostellung zu anderen Nitrogruppen oder Chloratomen werden nicht reducirt, vielmehr tritt hier S oder SH an die Stelle von NO₂ oder Cl.

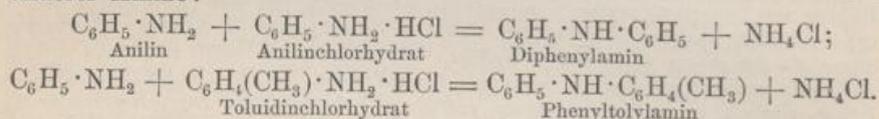
5. In Einzelfällen hat man noch andere Bildungsweisen primärer Amine:

Durch Reduction wahrer Nitrosoverbindungen, z. B. aus Nitrosodimethylanilin $\text{NO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$. Durch Destillation von Amidosäuren, wie $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)(\text{CO}_2\text{H})$, mit Kalk (CO₂-abspaltung). Durch Umsetzung nitrirter Halogenderivate, Dinitroverbindungen etc. mit Ammoniak. Aus Phenolen mit Chlorzink- oder Chloralcium-Ammoniak bei 300°, neben secundären Basen.

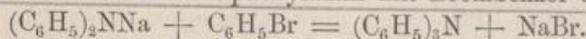
Starkes Erhitzen secundärer gemischter Basen (s. u.) mit Salzsäure: $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_3$ gibt $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2$ und CH_3Cl . Bei gesteigerter Temperatur wirkt das abgespaltene Chlor-methyl weiter auf das primäre Amin ein, und es erfolgt Alkylierung des Benzolrestes unter Chlorwasserstoffaustritt. Man erhält dergestalt mit dem ursprünglichen Amin homologe primäre Basen; z. B. aus salzsaurem Methylanilin bei 330–340° (unter Druck) salzsaures Toluidin:



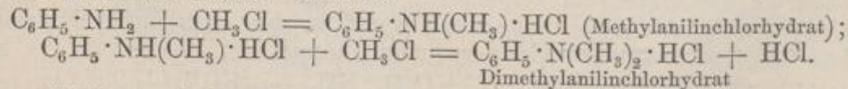
Aromatische secundäre Amine gewinnt man durch Erhitzen der primären Amine mit ihren Chlorhydraten, oder mit den Chlorhydraten anderer Amine:



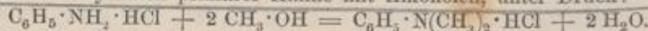
Ein tertiäres aromatisches Amin, das Triphenylamin, lässt sich durch Erhitzen von Natriumdiphenylamin mit Brombenzol darstellen:



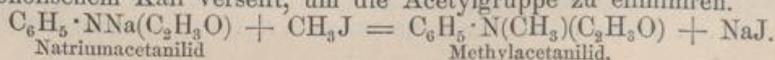
Gemischte secundäre Amine entstehen aus den primären mit Halogenalkylen, die Reaction verläuft jedoch für den grössten Theil der entstandenen secundären Base sofort weiter bis zur Bildung eines gemischten tertiärenamins:



Tertiäre gemischte Amine bekommt man, neben secundären Basen, auch durch Erhitzen von Chlorhydraten primärer Amine mit Alkoholen, unter Druck:



Da durch die vorstehenden einfachen Reactionen vorzugsweise tertiäre gemischte Amine entstehen, gewinnt man gemischte secundäre Amine, wenigstens in kleinerem Maasstabe, durch Einwirkung eines Alkyljodids auf das Natriumsalz eines acetylrten primärenamins; zuletzt wird mit alkoholischem Kali verseift, um die Acetylgruppe zu eliminiren.



Primäre Monamine.

Die primären Monamine (Anilin, Toluidin etc.) bilden mit stärkeren wässrigen Säuren gut krystallisierende Salze. Schwer löslich und daher zur Abscheidung oder Bestimmung dieser Basen geeignet sind ihre Platin-, Zinn- oder Zinkdoppelsalze. In Folge des negativen Charakters der Phenylgruppe (S. 446) sind sie schwache Basen, ohne alkalische Reaction und nicht im Stande Carbonate zu bilden. Durch den Eintritt von Nitro- oder Halogengruppen wird ihr basischer Charakter noch mehr abgeschwächt, so dass z. B. Trinitro-, Trichlor- oder Tribromanilin keine Salze mehr bilden.

Die primären Diamine und Triamine sind stärkere Basen und von den Monaminen durch grössere Wasserlöslichkeit verschieden.

Uebersicht über einige Aniline und Anilide.

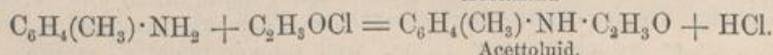
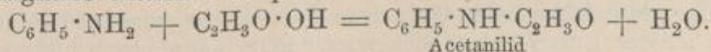
Primäre	Secundäre	Tertiäre
Anilin, $C_6H_5 \cdot NH_2$. Smp. — 8°. Sdp. 183.7°.		
3 Toluidine, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$. o-, Sdp. 199°; m-, Sdp. 200°; p-, Smp. 45°, Sdp. 198°.	Monomethylanilin, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_3$. Sdp. 191°.	
6 Xylidine, $C_6H_3(CH_3)_2 \cdot NH_2$, alle bekannt; Sdp. von 212° bis 226°.	Aethylanilin, $C_6H_5 \cdot NH \cdot C_2H_5$. Sdp. 204°.	Dimethylanilin, $C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2$. Sm. 0.5°. Sd. 192°.
3 Phenylendiamine, $C_6H_4(NH_2)_2$. o-, Smp. 102°, Sdp. 252°; m-, Smp. 63°, Sd. 287°; p-, Sm. 147°, Sd. 267°.	Diphenylamin, $(C_6H_5)_2NH$. Smp. 54°. Sdp. 310°.	Triphenylamin, $(C_6H_5)_3N$. Smp. 127°.
6 Toluylendiamine, $C_6H_3(CH_3)(NH_2)_2$. z. B. 1, 3, 4-, Sm. 89°; Sd. 265°.	Acetanilid, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. Smp. 112°; Sdp. 300°.	Phtalanil, $C_6H_4(CO)_2N \cdot C_6H_5$. Smp. 205°. —
Triamidobenzole $C_6H_3(NH_2)_3$. v-, Smp. 103°; a-, Smp. 133°.	Benzanilid, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. Smp. 163°.	Phenylisocyanat, $CO : N \cdot C_6H_5$. Sdp. 166°. —
	Carbanilid, $CO(NH \cdot C_6H_5)_2$. Smp. 235°.	Phenylsenföhl, $CS : N \cdot C_6H_5$. Sdp. 222°. —

Verhalten der primären Monamine.

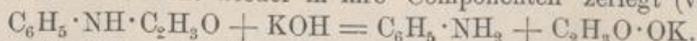
Von besonderer Bedeutung ist die Umwandlung von Salzen der primären Monamine in Diazoverbindungen (s. d.) durch salpetrige Säure; die freien Amine werden durch dasselbe Reagens in Diazamidverbindungen (s. d.) übergeführt.

Die Umwandlung der primären Amine in secundäre und tertiäre, aromatische oder gemischte Amine wurde oben (S. 462) besprochen.

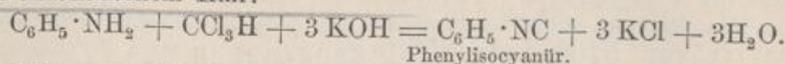
Mit Säuren, leichter noch mit deren Anhydriden oder Chloriden, condensiren sich das Anilin, Toluidin u. s. f. zu „Aniliden“ (s. u.); mit Essigsäure entstehen beispielsweise Acetanilid oder Acettoluid:



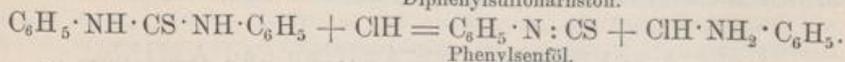
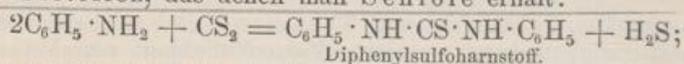
Die Anilide gleichen in ihrem Verhalten den Säureamiden und werden wie diese leicht wieder in ihre Componenten zerlegt (verseift):



Charakteristisch für die primären Amine ist ihr Uebergang in die betäubend riechenden Isocyanüre beim Erwärmen mit Chloroform und alkoholischem Kali:



Mit Schwefelkohlenstoff vereinigen sich die primären Amine zu Sulfoharnstoff, aus denen man Senföle erhält:



Von den secundären und tertiären Aminen gelangt man unter denselben Bedingungen weder zu Isocyanüren, noch zu Senfölen.

Unter verschiedenen, weiter unten eingehender zu besprechenden Umständen liefern die primären Amine die mannigfaltigsten Oxydationsproducte: man erhält Phenole, Chinone, Azoverbindungen u. s. w. Anilinfarbstoffe, wie Fuchsin, entstehen besonders dann, wenn ein Gemisch von mehreren Monaminen (z. B. Anilin mit Ortho- und Paratoluidin) oxydirt wird.

Anilin.

Anilin (Amidobenzol, Phenylamin), $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2$.

Zuerst durch trockene Destillation von Indigo als ölige Base erhalten, die gut krystallisirende Salze gibt und daher „Krystallin“ genannt (Unverdorben 1826). Im Steinkohlentheer fand Runge (1834) eine flüssige Base, die mit Chlorkalk eine blaue Farbe erzeugt und welcher er deshalb den Namen „Kyanol“ gab. Endlich erhielt Fritzsche (1840) bei der Destillation des Indigo's mit Alkali ein basisches Oel von der Formel $\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$, das er als „Anilin“ bezeichnete. Durch Reduction von Nitrobenzol mit Schwefelammonium gewann Zinin (1841) eine basische Flüssigkeit, welcher er den Namen „Benzidam“ gab. Hofmann untersuchte 1843 diese verschiedenen Producte genauer, indem er ihre Identität nachwies.

Die verschiedenen Methoden zur Darstellung des Anilins mittelst Reduction des Nitrobenzols sind bereits oben (S. 461) besprochen worden. Im Kleinen übergießt man 2 Th. granulirtes Zinn mit 1 Th. Nitrobenzol und fügt allmählich concentrirte Salzsäure unter Umschütteln und zeitweiliger Kühlung (durch Eintauchen des Kolbens in Wasser) zu; schliesslich verdünnt man mit Wasser, macht durch Natronhydrat alkalisch, wobei das entstandene Zinndoppelsalz zerlegt wird und destillirt das Anilin mit Wasserdampf über. — In der Technik arbeitet man in gusseisernen Cylindern mit Rührwerk und reducirt das Nitrobenzol durch Eisenfeilspähne und verdünnte Salzsäure.

Das Anilin ist eine farblose, stark lichtbrechende, ölige Flüssigkeit. Smp. -8° . Sdp. 183.7° . $D_0 = 1.036$. Es löst sich in 31 Th. Wasser bei 12.5° ; mit Alkohol und Aether ist es mischbar. Das Anilin hat einen eigenthümlichen faden Geruch und einen sehr scharfen Geschmack, (gittig); an der Luft färbt es sich zuerst gelb, dann braun und verharzt schliesslich. In der Kälte eine schwächere Base als Ammoniak (vgl. S. 446), ist es jedoch in der Hitze, weil schwer flüchtig, stärker als

dieses. Das freie Anilin reagirt neutral, seine Salze dagegen sauer. Als empfindliche Reaction auf freies Anilin dient die vorübergehende blauviolette Färbung durch Chlorkalklösung. Eine saure Lösung von Anilinsulfat gibt mit Kaliumbichromat einen grünen, schwarz werdenden Niederschlag (Anilinschwarz) und sodann Chinon (s. d.). Durch Oxydation eines Gemisches von Anilin und Toluidinen entsteht Fuchsin; aus Anilin und Paradiaminen gewinnt man Safranine u. s. w. Durch Erhitzen von Anilin mit Schwefel erhält man Thioanilin.

Das Anilin $C_6H_5 \cdot NH_2$ bildet wie das Ammoniak NH_3 in Wasser lösliche, gut krystallisierende Salze. Salzsäures Anilin (Anilinchlorhydrat), $C_6H_5 \cdot NH_2 \cdot HCl$. In Wasser und in Alkohol leicht lösliche Tafeln; färbt sich an der Luft; Smp. 192° ; destillierbar. — Schwefelsäures Anilin (Anilinsulfat), $(C_6H_5 \cdot NH_2)_2H_2SO_4$. In Wasser ziemlich leicht, in Alkohol schwer, in Aether nicht löslich. — Salpetersäures Anilin (Anilinnitrat), $C_6H_5 \cdot NH_2 \cdot HNO_3$. Grosse rhombische Tafeln; zersetzt sich bei 190° . — Oxalsäures Anilin, $(C_6H_5 \cdot NH_2)_2H_2C_2O_4$. In Wasser und Alkohol schwer löslich.

Substitutionsproducte des Anilins.

Bildungsweisen. 1. Die Halogene wirken auf Anilin so energisch ein, dass selbst beim Zusatz von Chlor- oder Bromwasser zu Anilinsalzlösungen sofort Trichlor- oder Tribromanilin entstehen. Man geht deshalb zur Darstellung von Mono- und Dihalogen-substitutionsproducten des Anilins vom Acetanilid, $C_6H_5 \cdot NH \cdot C_2H_3O$, aus, substituirt dieses und spaltet sodann die Acetylgruppe durch Erwärmen mit Alkali ab; über die Stellung der Substituenten vgl. S. 458.

2. Substituirte Aniline erhält man durch Reduction substituirteter Nitrobenzole.

3. Nitrilaniline entstehen aus Halogennitrobenzolen mit alkohol. NH_3 bei 150° (S. 458); durch partielle Reduction der 3 Dinitrobenzole (S. 462).

Der Eintritt negativer Radicale ins Anilin schwächt dessen basischen Charakter ab, sodass z. B. Trichloranilin keine Salze mehr bildet. Die Orthoverbindungen, in denen die negative Gruppe der NH_2 -gruppe benachbart ist, sind schwächere Basen, als die Meta- und Paraverbindungen.

Halogensubstitutionsproducte.

Monochlor-, brom-, jodanilin.	$C_6H_5Cl(NH_2)$	$C_6H_4Br(NH_2)$	$C_6H_4J(NH_2)$
Ortho-	flüssig; Sdp. 207° .	Smp. 31.5° ; Sdp. 229° .	Smp. 56.5° .
Meta-	flüssig; Sdp. 230° .	Smp. 18.5° ; Sdp. 251° .	Smp. 27° .
Para-	Smp. 71° ; Sdp. 231° .	Smp. 66.4° ; zersetzlich.	Smp. 63° .

Die 6 Dichloraniline $C_6H_3Cl_2 \cdot NH_2$ sind gut krystallisierende, destillierbare Körper. Auch die Dibromaniline $C_6H_3Br_2 \cdot NH_2$ sind grösstentheils dargestellt.

Beim Einleiten von Chlor in die wässrige Lösung von Anilinchlorhydrat scheidet sich symmetrisches Trichloranilin, 1, 3, 5- $C_6H_2Cl_3 \cdot NH_2$, ab; Smp. 77.5° ; Sdp. 262° . Ebenso erhält man mit Bromwasser symmetrisches Tribromanilin, 1, 3, 5- $C_6H_2Br_3 \cdot NH_2$; Smp. 119° .

Nitrosubstitutionsproducte: Nitrilaniline.

Zur Darstellung der Mononitrilaniline kann man Acetanilid verwenden, das vorwiegend Para-, daneben auch Ortho-nitracetanilid liefert. Man kann aber auch zweckmässig die Amidogruppe durch Auflösen von Anilinsulfat in viel concentrirter Schwefelsäure „schützen.“ Fügt man nun die gerade erforderliche Menge rauchender Salpetersäure zu, so entstehen Para- und Metanitrilanilin in grösserer Menge, weniger Orthoverbindung. Bei der Destillation mit Wasserdampf bleibt der Parakörper zurück.

Ortho-nitrilanilin, 1, 2- $C_6H_4(NO_2)(NH_2)$. Aus o-Benznitrilanilid durch Destillation mit 1 Mol. KOH. Vgl. auch B. 25, 986. Gelbe, in Wasser und Alkohol ziemlich lösliche Nadeln. Smp. 71° . Reactionsfähiger als seine beiden Isomeren. — **Metanitrilanilin**, 1, 3- $C_6H_4(NO_2)(NH_2)$. Gelbe Nadeln. Smp. 114° . — **Paranitrilanilin**, 1, 4- $C_6H_4(NO_2)(NH_2)$. Gelbe Nadeln. Smp. 147° .

Durch fortgesetzte Reduction liefern die 3 Nitraniline die 3 Diamidobenzole oder Phenylendiamine. Ortho- und Paranitranilin geben beim Kochen mit Alkalien Nitrophenole $C_6H_4(NO_2)(OH)$. *a*-Dinitranilin, 1, 3, 4- $C_6H_3(NO_2)_2NH_2$, entsteht aus Dinitrochlor- oder brombenzol mit alkohol. NH_3 . Gelbe Krystalle mit bläulichem Schimmer. Smp. 182°. — *v*-Dinitranilin, 1, 2, 3- $C_6H_3(NO_2)_2(NH_2)$. Lange gelbe Nadeln. Smp. 138°. — Trinitranilin (Pikramid), 1, 2, 4, 6- $C_6H_2(NO_2)_3(NH_2)$. Aus Aethylpikrat od. Chlortrinitrobenzol mit Ammoniak. Dunkelgelbe, bläulich schimmernde Tafeln. Smp. 188°. Chlor-, Brom- und Jodnitraniline sind in grösserer Anzahl dargestellt worden.

Nitrosoanilin. Nitrosophenol (s. d.) lässt sich durch Digeriren mit Salmiak und Ammoniumacetat auf dem Wasserbade in Nitrosoanilin, $NO \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$, überführen; stahlblaue Nadeln vom Smp. 174°. (B. 21, 729; 22, 623.)

Amidoaniline, Amidobenzolsulfonsäuren, Amidophenole u. s. w. siehe weiter unten.

Alkylirte und phenylirte Aniline.

(Secundäre und tertiäre Amidoverbindungen.)

Wichtige Derivate des Anilins entstehen, wenn der Wasserstoff der Amidogruppe durch Radicale ersetzt wird: beim Eintritt von Alkylen oder Phenylgruppen gelangt man so zu secundären und tertiären Aminen, deren Bildungsweisen bereits oben (S. 462) angegeben wurden. Die tertiären Amine mit 2 Alkylen können sich mit Alkylhaloiden noch weiter zu Ammoniumverbindungen vereinigen.

Alkylirte Aniline.

Methylanilin, $C_6H_5 \cdot NH(CH_3)$. Das aus Natriumacetanilid gewonnene Methylacetanilid liefert beim Verseifen Methylanilin (vgl. S. 462). Man erhält dasselbe auch aus Methylphenylnitrosamin (s. u.) durch Reduction mit Zinn und Salzsäure. Bei der technischen Darstellung von Dimethylanilin (s. d.) bekommt man stets auch Monomethylanilin. Farblose, ölige, dem Anilin ähnlich riechende Flüssigkeit. Sdp. 190—191°. $D_{15} = 0.976$. Das Chlorhydrat und das Sulfat krystallisiren nicht und sind in Aether löslich (Unterschied und Trennung von Anilin.).

Salpetrige Säure verwandelt das Methylanilin (oder Kaliumnitrit dessen Chlorhydrat) in Methylphenylnitrosamin, $C_6H_5 \cdot N(NO)(CH_3)$, einen schon gegen 15° schmelzenden und mit Wasserdampf unzersetzt flüchtigen braunen Körper. Zinn und Salzsäure oder Zink und Schwefelsäure regeneriren aus demselben Methylanilin; Zinkstaub und Essigsäure reduciren ihn dagegen zu Methylphenylhydrazin (s. d.). Erwärmt man das Nitrosamin mit Phenol und Schwefelsäure, verdünnt hierauf mit Wasser und setzt überschüssige Kalilauge zu, so erhält man eine intensiv blaue Färbung (Liebermann'sche Reaction); ebenso verhalten sich alle anderen Nitrosamine und viele Nitrosoverbindungen.

p-Nitrosomethylanilin, 1, 4- $NO \cdot C_6H_4 \cdot NH(CH_3)$, aus dem Nitrosamin durch bald erfolgende Umlagerung vermittelt alkoholischer Salzsäure. Beständiger als das Chlorhydrat ist die freie Base, grünblaue glänzende Blättchen, Smp. 118°. Kochen mit Natronlauge zersetzt die Substanz in *p*-Nitrosophenol, $NO \cdot C_6H_4 \cdot OH$ und Methylamin, $CH_3 \cdot NH_2$. — Mit salpetriger Säure erhält man von Neuem eine Nitrosaminverbindung 1, 4- $NO \cdot C_6H_4 \cdot N(NO)(CH_3)$, Smp. 101°, gelbe Flocken, in Alkohol sich grün lösend.

Dimethylanilin, $C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2$. Wird im Grossen auch durch Einleiten von Chlormethyl in kochendes Anilin dargestellt; man reinigt vom beigemengten Monomethylanilin durch Gefrierenlassen und Absaugen oder Auspressen. Bei 0.5° erstarrendes Oel. Sdp. 192°. Spec. Gew.

0·955. Seine Salze krystallisiren nicht. Gibt mit Jodmethyl Trimethylphenylammoniumjodid (s. d.). Mono- wie auch Dimethylanilin werden durch Chlorkalklösung nicht gefärbt (Unterschied von Anilin).

Das zur Dimethylamingruppe in Parastellung befindliche Wasserstoffatom des Dimethylanilins lässt sich leicht durch andere Gruppen ersetzen, worauf die verschiedenartigsten Condensationen des Dimethylanilins beruhen (vgl. Methylviolett, Leukomalachitgrün etc.).

p-Nitrosodimethylanilin, 1, 4-NO·C₆H₄·N(CH₃)₂. Man löst Dimethylanilin in 5 Th. 20-procentiger Salzsäure und trägt in die gut gekühlte Lösung die berechnete Menge Natriumnitrit (1 Mol.) in wenig Wasser gelöst, unter Umrühren langsam ein; das Chlorhydrat scheidet sich nach kurzem Stehen in gelben Nadeln aus. Die freie Base kann man, nach Zersetzung des in Wasser suspendirten Salzes durch Natronlauge, mit Aether ausziehen und durch Verdunsten des letzteren krystallisiren lassen. Grüne metallglänzende Blättchen, Smp. 85°. Heisse Natronlauge spaltet in p-Nitrosophenol und Dimethylamin. Findet Verwendung zur Darstellung von Farbstoffen (Methylenblau, Indophenol etc.). Nascirender Wasserstoff reducirt zu p-Amidodimethylanilin.

p-Nitrodimethylanilin, 1, 4-NO₂·C₆H₄·N(CH₃)₂, aus der Nitroverbindung mit MnO₂, K oder aus Dimethylanilin in Eisessiglösung mit 1 Mol. rauchender Salpetersäure. Smp. 162°. — Weitere Nitrirung liefert Di- und Trinitroderivate.

Von höher alkylirten Anilinen seien folgende erwähnt.

Aethylanilin, C₆H₅·NH(C₂H₅). Aus Acetyläthylanilin (vgl. S. 462) C₆H₅·N(C₂H₅O)(C₂H₅) mit alkoholischem Kali. Neben Diäthylanilin (s. u.). Oel. Sdp. 204°. D₁₈ = 0·954. Die ölige Nitrosaminverbindung C₆H₅·N(NO)(C₂H₅) gibt mit alkohol. ClH krystallisirtes p-Nitrosoäthylanilin, 1, 4-NO·C₆H₄·NH(C₂H₅), Smp. 78°.

Diäthylanilin, C₆H₅·N(C₂H₅)₂. Aus Anilin und C₂H₅Br. Oel. Sdp. 213·5°. D₁₈ = 0·939.

Methyläthylanilin, C₆H₅·N(CH₃)(C₂H₅). Bei 201° siedendes Oel.

Auch Derivate des Anilins mit zweiwerthigen Alkoholradicalen (CH₂, CH·CH₃, CH₂·CH₂) sind bekannt. Aethylidenanilin, C₆H₅·N:CH·CH₃, entsteht aus Anilin und Aldehyd gleichzeitig in zwei Modificationen, Smp. 85·5° [und 126°, deren tiefer schmelzende sehr leicht in die höher schmelzende übergeht (B. 27, 1297.)

Phenylirte Aniline.

Ueber Darstellung rein aromatischer secundärer und tertiärer Amine vgl. S. 462.

Diphenylamin, (C₆H₅)₂NH (Hofmann 1864), aus Anilin und Anilinchlorhydrat bei 140°, bildet farblose, angenehm riechende Blättchen von brennendem Geschmack. Smp. 54°. Es siedet bei 310°. In Wasser ist es kaum, in Alkohol und Aether dagegen leicht löslich. Das Diphenylamin ist eine schwache Base, deren Salze durch Wasser zerlegt werden (vgl. S. 446). Eine Lösung von Diphenylamin in conc. Schwefelsäure gibt mit den geringsten Mengen Salpetersäure eine intensive Blaufärbung (empfindliche Reaction auf NO₃H); es dient zur Darstellung verschiedener Farbstoffe (Diphenylaminblau, Aurantia etc.); durch Erhitzen des Diphenylamins mit Schwefel entsteht Thiodiphenylamin (Muttersubstanz des Methylenblaus, s. d.).

Diphenylnitrosamin, (C₆H₅)₂N·NO, aus Diphenylamin und Aethylnitrit. Glänzende gelbliche Tafeln, in Schwefelsäure mit blauer Farbe löslich. Smp. 66·5°.

p-Nitrosodiphenylamin, (1, 4-NO·C₆H₄)NH·C₆H₅. Aus dem Nitrosamin durch Umlagerung mit alkoholischer Salzsäure. Die freie Base bildet grüne, bläulich schimmernde Tafeln, Smp. 143°. Natronlauge spaltet in p-Nitrosophenol und Anilin.

Mono-, Di-, Tri- und Tetranitroderivate des Diphenylamins sind bekannt; durch ihre Reduction entstehen die entsprechenden, für die Farbtechnik nicht unwichtigen, amidirten Diphenylamine. *o*-Dinitrodiphenylamin, $(C_6H_4 \cdot NO_2)_2NH$, krystallisirt in rothen Nadeln; die isomere *p*-Verbindung in gelben Blättchen. Durch directe Nitrierung des Diphenylamins erhält man ein Hexanitrodiphenylamin, $C_6H_2(NO_2)_3 \cdot NH \cdot C_6H_4(NO_2)_3$. Hellgelbe Prismen, unter Zersetzung bei 238° schmelzend. Dasselbe verhält sich wie eine starke Säure, deren Salze als Farbstoffe verwendet werden: namentlich das Ammoniumsalz, $C_{12}H_4(NO_2)_6 \cdot N(NH_4)$, gelber Farbstoff, „Aurantia“.

p-Diamidodiphenylamin, $(C_6H_4 \cdot NH_2)_2NH$, durch Reduction von Dinitrodiphenylamin und aus Anilinschwarz durch Spaltung mit Zink und Salzsäure. Blättchen. Smp. 158° . S. Indamine.

Anilin condensirt sich mit Dioxybenzolen (Hydrochinon, Resorcin), wenn man mit $CaCl_2$ auf ca. 250° erhitzt, zu Oxydiphenylaminen $C_6H_4(OH) \cdot NH \cdot C_6H_5$, die von Interesse für die Indophenole (s. d.) sind.

Triphenylamin, $(C_6H_5)_3N$. Darstellung S. 462. Aus Aether in monoclinen Tafeln krystallisirend. Smp. 127° . Destillirbar. Besitzt keine basischen Eigenschaften mehr.

Methyldiphenylamin $(C_6H_5)_2N(CH_3)$. Aus Diphenylamin mit Jodmethyl, oder mit Holzgeist und Salzsäure bei 250° . Oel. Sdp. 290° . Schwache Base.

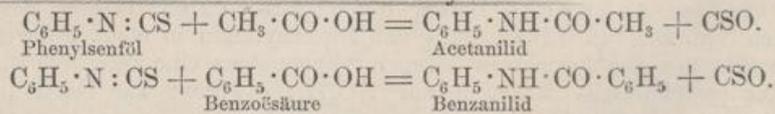
Ammoniumverbindungen.

Trimethylphenylammoniumhydroxyd $C_6H_5 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$. Dimethylanilin verbindet sich sofort mit CH_3J zu $C_6H_5 \cdot N(CH_3)_3J$, das durch Kochen mit Kalilauge wieder zerfällt, aber mit Silberoxyd das krystallinische, zerfliessliche, stark alkalische Oxydhydrat liefert. Die Salze krystallisiren gut. — Ebenso vereinigen sich Dimethylanilin und C_2H_5J , Diäthylanilin und C_2H_5J etc.

Säurederivate des Anilins: Anilide.

Beim Ersatz des Wasserstoffs in den NH_2 -gruppen der primären Aniline und den NH -gruppen der secundären Aniline durch Säureradicalc erhält man die Anilide, z. B. Acetanilid, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. Dieselben entstehen durch Einwirkung von Säuren, Säureanhydriden oder Säurechloriden auf die Aniline (vergl. S. 463).

Eine gleichfalls sehr allgemeine Bildungsweise der Anilide beruht auf dem Erhitzen von Säuren mit Phenylsenföhl:



Die Anilide sind beständige, meist unter gewöhnlichem oder vermindertem Druck destillirbare Körper und direct durch Halogene substituierbar, oder nitrirbar. Erwärmen mit Alkalien oder mit Salzsäure zerlegt sie wieder in ihre Componenten. Mit salpetriger Säure geben die secundären Anilide wenig beständige Nitrosamine, wie z. B. $C_6H_5 \cdot N(NO) \cdot CO \cdot CH_3$, welche mit Phenol und Schwefelsäure die Nitrosaminreaction zeigen.

Anilide der einbasischen Säuren $C_nH_{2n}O_2$.

Formanilid, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CHO$, aus Anilin und Ameisensäure. Prismen. Smp. 46° . In Wasser weniger löslich, als in Alkohol. — Sein Natriumsalz scheint nach der normalen Formel $C_6H_5 \cdot NNa \cdot CHO$ zu reagiren, das Silbersalz aber als $C_6H_5 \cdot N : CH \cdot OAg$.

Acetanilid, Antifebrin. $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. Man kocht 2 Thl. Anilin mit 3 Thl. Eisessig 6—10 Stunden unter Rückfluss und giesst die Masse in kaltes Wasser. Blätter oder Tafeln. Smp. 115° . Sdp. 300° . In heissem Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich.

Natriumacetanilid, $C_6H_5 \cdot NNa \cdot CO \cdot CH_3$, beim Erwärmen der benzolischen Lösung von Acetanilid mit Natriumdraht (1 Atom) unter Rückfluss; gegen Wasser unbeständiges Salz. Ein beim Einleiten von HCl in die ätherische Lösung des Acetanilids sich nadelförmig ausscheidendes Chlorhydrat wird auch schon durch Wasser zerlegt. Zur Darstellung gechlorter, gebromter, nitrierter Aniline ist das Acetanilid ein vortreffliches Ausgangsmaterial (vgl. S. 465); man erhält p- und o-Bidervate, die beim Verseifen die substituirten Aniline liefern.

Chloracetanilid, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2Cl$, aus Anilin und Chloressigsäure etc. Nadeln. Smp. 134.5° . — **Dichloracetanilid**, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CHCl_2$. Smp. 118° . — **Trichloracetanilid**, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CCl_3$, Schuppen. Smp. 94° . — **Bromacetanilid**, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2Br$. Gibt beim Schmelzen mit Aetzkali Indigoblau (s. d.).

Methylacetanilid, $C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot (C_2H_5O)$. Aus Natriumacetanilid und CH_3J , Smp. 101° . Sdp. 245° . Dient zur Darstellung des Methylanilins, und kann, da es aus letzterem wieder entsteht auch zur Unterscheidung desselben vom Dimethylanilin benutzt werden.

Phenylacetanilid (Diphenylacetamid), $C_6H_5 \cdot N(C_6H_5)(C_2H_5O)$. Aus Diphenylamin und Essigsäureanhydrid. Grosse Tafeln. Smp. 103° . Sublimirbar. —

Thioformanilid, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CHS$, aus Formanilid und P_2S_5 ; Nadeln. Smp. 137° .

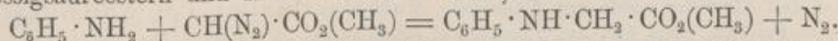
Thioacetanilid, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot CH_3$, aus Acetanilid und P_2S_5 ; Smp. 75° . In Alkalien löslich, da die NH-Gruppe zwischen negativen Radicalen salzbildend ist.

Diacetanilid, $C_6H_5 \cdot N(CO \cdot CH_3)_2$. Wurde zuerst von Kay durch Erhitzen von Phenylsenföhl mit Essigsäureanhydrid erhalten, und lässt sich auch durch energische weitere Acetylierung gewinnen. Smp. 37.5° ; Sdp. 145° unter 13 mm. Eine Acetylgruppe wird sehr leicht abgespalten (B. 26, 2851; 2853; 27, 91).

Anilidofettsäuren.

Anilidoameisensäure, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2H$. Als solche kann man die „Carbanilsäure“ (s. Anilide der Kohlensäure) auffassen.

Anilidoessigsäure (Phenylglycocoll), $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Durch Erhitzen von Chlor- oder Bromessigsäure mit (2 Mol.) Anilin und Wasser. Krystallinisch. Smp. 127° . Ihre Ester entstehen aus den Diazoesigsäureestern und Anilin in der Wärme, z. B.:



Durch Schmelzen von Phenylglycocoll mit Aetzkali entsteht Indigoblau (s. d.). Bei der Destillation des Calciumsalzes des Phenylglycocolls mit Calciumformiat bildet sich Indol (s. d.).

Höhere Anilidofettsäuren entstehen ganz entsprechend aus Anilin und Halogenfettsäuren, oder aus den durch Condensation von Cyanhydrinen mit Anilin erhältlichen Nitrilen.

α -Anilidopropionsäure, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. Smp. 162° . Sublimirbar.

Anilide der zweibasischen Säuren $C_n H_{2n-2} O_2$ und $C_n H_{2n-4} O_2$.

Die Anilide zweibasischer Säuren entstehen, wenn die beiden Hydroxyle derselben durch zwei $C_6H_5 \cdot NH$ gruppen vertreten werden; findet nur Ersatz einer der beiden Hydroxylgruppen statt, so gelangt man zu den „Anilsäuren“; dieselben erleiden leicht innere Condensation zu substituirten Chinoxalinen, Chinolinen etc.

Oxanilsäure, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CO_2H$. Krystallisirt aus Wasser mit H_2O . Schmilzt wasserfrei bei 149–150°. Einbasische Säure.

Oxanilid, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. Aus Anilinoxalat bei 180°. Smp. 245°.

Malonanilsäure, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Grosse Krystalle. Smp. 132°.

Malonanilid, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. Nadeln. Smp. 223°.

Succinanilid, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. Aus Bernsteinsäure und Anilin. Smp. 227°. Zerfällt bei der trockenen Destillation in Anilin und Succinanil $CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot N \cdot C_6H_5$, Smp. 156°. Durch Erhitzen mit Basen geht das Succinanil in Succinanilsäure, $HO \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$, über. Smp. 148·5°.

Maleinanilid, $(C_6H_5 \cdot NH)_2 C_4H_2O_2$, Smp. 212°. Fumaranilid zersetzt sich.

Anilide der Kohlensäure.

Das Anilid der hypothetischen Kohlensäure $CO(OH)_2$, das Carbanilid $CO(NH \cdot C_6H_5)_2$, lässt sich auch als ein diphenylirter Harnstoff (Carbamid) betrachten, während die zugehörige Carbanilsäure $HO \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ eine phenylirte Carbaminsäure vorstellt. Das aus den Carbanilsäureestern darstellbare Carbanil $CO:N \cdot C_6H_5$ ist der Phenylester der Isoocyanensäure (Phenylisocyanat).

Phenylcarbamide. Phenylharnstoff, $NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. Aus Anilinchlorhydrat und Kaliumcyanatlösung. Phenylharnstoff bildet in kaltem Wasser wenig lösliche Nadeln oder monocline Krystalle, Smp. 147°. Verbindet sich weder mit Salpeter- noch Oxalsäure.

Diphenylharnstoffe. 1. Carbanilid (symm. Diphenylharnstoff), $CO(NH \cdot C_6H_5)_2$. U. a. aus Phosgengas $COCl_2$ und Anilin (2 Mol.); aus Carbanil (Phenylisocyanat) und Anilin (1 Mol.); am leichtesten darstellbar durch Erhitzen von Phenylharnstoff mit Anilin auf 180–190°, oder aus Diphenylcarbonat $CO(OC_6H_5)_2$ und Anilin (2 Mol.). Das in Wasser schwer lösliche Carbanilid krystallisirt aus Alkohol in Prismen vom Smp. 235°.

2. unsymm. Diphenylharnstoff, $(C_6H_5)_2N \cdot CO \cdot NH_2$. Diphenylharnstoffchlorid, $(C_6H_5)_2N \cdot CO \cdot Cl$, entsteht beim Einleiten von $COCl_2$ in eine Chloroformlösung von Diphenylamin, weisse Blättchen, Smp. 85°. Das Chlorid gibt mit alkohol. NH_3 bei 100° den unsymm. Diphenylharnstoff, lange Krystallnadeln vom Smp. 189°.

Triphenylharnstoff, $(C_6H_5)_3N \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. Aus dem Chlorid mit Anilin. Nadeln. Smp. 136°. Tetraphenylharnstoff, $(C_6H_5)_4N \cdot CO \cdot N(C_6H_5)_2$. Aus dem Chlorid mit Diphenylamin. Smp. 183°.

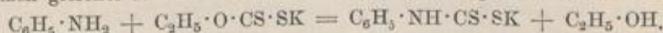
Carbanilsäure (Phenylcarbaminsäure) $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot OH$, ist nicht in freiem Zustande bekannt. Ihre Ester, die Phenylurethane, entstehen leicht beim Zusammenbringen von Anilin mit Chlorkohlensäureestern, oder durch directe Vereinigung von Carbanil mit Alkoholen sowie mit Phenolen. Methylcarbanilat, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot OCH_3$, grosse Prismen. Smp. 47°. Aethylcarbanilat schmilzt bei 52°.

Carbanil, (Phenylisocyanat), $CO:N \cdot C_6H_5$. (Hofmann 1850.) Wird am einfachsten dargestellt, indem man $COCl_2$ in geschmolzenes $H_2N \cdot C_6H_5 \cdot HCl$ einleitet: es geht reines Phenylecyanat über und zwar bis zum Verbrauch alles Anilinsalzes. Aus Phenylsenföl $C_6H_5 \cdot N:CS$ erhält man es durch HgO . Aus Diazobenzolsalzen mit Kaliumcyanat in Gegenwart von Kupferpulver. — Leicht bewegliches Oel von stechend

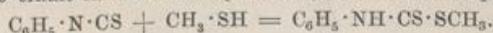
unerträglichem Geruch. Sdp. 166°. Gibt mit Ammoniak Phenylharnstoff (s. o.) und vereinigt sich ganz entsprechend mit primären und secundären Aminen. Es zerfällt mit Wasser in CO_2 und Diphenylharnstoff (Carbanilid) (s. o.) und gibt mit Alkoholen, Phenolen etc. (zum Nachweis von deren Hydroxyl charakteristische) Ester der Carbanilsäure (s. o.).

Schwefelhaltige Anilide.

Phenyldithiocarbaminsäure. Das Kalisalz $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{CS}\cdot\text{SK}$ entsteht beim Erhitzen gleicher Moleküle Anilin und Kaliumxanthogenat in alkohol. Lösung;



Es bildet goldgelbe monocline Krystalle, die oberhalb 60° schmelzen. Die freie Säure ist unbeständig und zerfällt alsbald in $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}_2$ und CS_2 . Die Ester oder Dithiourethane erhält man aus Phenylsenfö (s. u.) und Mercaptanen:



Der Methyl ester schmilzt bei 87–88°; der Aethyl ester bei 60°; beide Ester verhalten sich noch wie schwache Säuren und sind in Alkalien löslich.

Phenylsulfurethan, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{CS}\cdot\text{OC}_2\text{H}_5$, entsteht rasch in ganz entsprechender Weise aus Phenylsenfö und Alkohol beim Erwärmen auf 110°; trikline Säulen, Smp. 71–72°. Aus seiner Lösung in Alkalien durch Säuren, schon durch CO_2 fällbar.

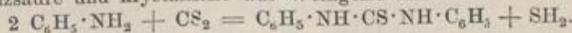
Die pseudomere Verbindung $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}:\text{C}(\text{SH})(\text{OC}_2\text{H}_5)$ ist noch unbekannt; ihre Ester entstehen jedoch bei Einwirkung von Alkyljodiden auf die Metallsalze des Phenylsulfurethans, z. B. $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}:\text{C}(\text{SC}_2\text{H}_5)(\text{OC}_2\text{H}_5)$, Smp. 30°.

Phenylcarbaminthiosäureester, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{SR}$, erhält man beim Erwärmen alkylirter Thiocarbanilide (s. u.) mit 20procentiger Schwefelsäure auf ca. 170°; der Methyl ester schmilzt bei 83–84°; der Aethyl ester bei 73°.

Phenylthioharnstoff, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{CS}\cdot\text{NH}_2$, aus Phenylsenfö $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}:\text{CS}$ und Ammoniak; aus Rhodan ammonium und salzsaurem Anilin bei 100°. Nadeln. Smp. 154°. In Alkalien unter Salz bildung löslich; dabei erfolgt Umlagerung.

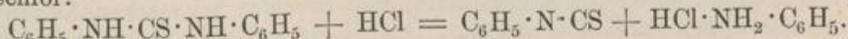
Thiocarbanilid (Sulfocarbanilid), s-Diphenylthioharnstoff,
 $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{CS}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$.

Das Thio- oder Sulfocarbanilid wird dargestellt, indem man ein Gemisch von gleichen Theilen Anilin, Schwefelkohlenstoff und Alkohol im Wasserbade unter Rückfluss 15–20 Stunden in gelindem Sieden hält, wobei der Kolbeninhalt nach und nach zu einem Krystallbrei erstarrt. Man destillirt im Wasserbad zur Trockene, wäscht mit verdünnter Salzsäure und krystallisirt aus Weingeist um.

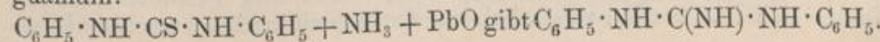


Die Reaction verläuft rasch mit alkoholischem Kali. 2. Phenylsenfö und Anilin vereinigen sich in alkohol. Lösung zu Thiocarbanilid.

Thiocarbanilid bildet glänzende Blättchen. Smp. 154°. In den (umgelagerten) Salzen des Thiocarbanilids steht Metall am S. Durch Kochen mit 3 Th. conc. Salzsäure zerfällt es in Anilin und Phenylsenfö:



Beim Kochen mit alkohol. Natron oder HgO wird Diphenylharnstoff (s. o.) gebildet. Mit Anilin entsteht Triphenylguanidin. Durch Einwirkung von alkohol. NH_3 und PbO gelangt man zum Diphenylguanidin:



Ester eines Pseudophenylthioharnstoffs, $C_6H_5 \cdot NH \cdot C(SH)(NH)$, und Pseudodiphenylthioharnstoffs $C_6H_5 \cdot NH \cdot C(SH) : N \cdot C_6H_5$ erhält man beim Erhitzen (der bereits umgelagerten Salze) der gewöhnlichen Thioharnstoffe mit Alkyljodiden. $C_6H_5 \cdot NH \cdot C(SCH_3)(NH)$, Smp. 71° . $C_6H_5 \cdot NH \cdot C(SCH_3)(NC_6H_5)$, Smp. 110° . (B. 25, 48.)

Phenylsenföl (Sulfocarbanil), $C_6H_5 \cdot N \cdot CS$. Aus Thiocarbanilid und conc. Salzsäure (s. o.) oder Phosphorsäure; das Product wird mit Wasserdampf überdestillirt, in Aether aufgenommen und rectificirt. Farblose, dem Senföl ähnlich riechende Flüssigkeit. Sdp. 222° ; $D_{15} = 1.135$.

Gibt mit Essigsäure Acetanilid, mit Essigsäureanhydrid Diacetanilid. Durch Kupferpulver wird das Phenylsenföl entschweifelt und geht, durch Phenylisocyanid hindurch, in Benzotrinitril über; die NH_2 -Gruppe des Anilins ist derart durch CO_2H ersetzbar (einfacher noch durch Diazotiren und Behandeln mit Cyankaliumcyanokupfer, vgl. S. 477). In Betreff der Umwandlung des Phenylsenföls in geschweifelte Urethane etc. s. oben. In Gegenwart von $AlCl_3$ vereinigt sich das Phenylsenföl mit aromatischen Kohlenwasserstoffen zu Thioaniliden von Carbonsäuren (B. 27, 1733.).

Thionylanilin, $C_6H_5 \cdot N : SO$. In ätherischer Lösung aus Anilin und Thionylchlorid. Gelbrothe, bei 200° fast unzersetzt siedende Flüssigkeit. Sehr reactionsfähig. (B. 24, 745). Sulfanilid, $(C_6H_5 \cdot NH)_2SO_2$, unlösliches Pulver.

Rhodanphenyl, $C_6H_5 \cdot S \cdot CN$. Dieses Isomere des Phenylsenföls entsteht aus CNSH und Diazobenzolsulfat; oder aus Bleiphenylmercaptid $(C_6H_5 \cdot S)_2Pb$ und $ClCN$. Farblose bei 231° siedende Flüssigkeit. Reagirt ganz wie die Alkylrhodanide.

Homologe Aniline.

Schon die oben (S. 466) besprochenen alkylirten Aniline, wie Methylanilin, Dimethylanilin, Aethylanilin unterscheiden sich vom Anilin durch die Zusammensetzungsdifferenz nCH_2 : als eigentliche Homologe des Anilins oder „Amidobenzols“ betrachtet man jedoch die Amidoderivate der Benzolhomologen, also die Amidotoluole oder Toluidine $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$, die Amidoxylöle oder Xylidine $(CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH_2$ u. s. f. Ihre Gewinnung geschieht, ganz entsprechend derjenigen des Anilins, durch Reduction von Nitroderivaten der Benzolhomologen. Eine nicht unwichtige Bildungsweise der am Kern methylirten Anilinhomologen beruht auf der beim Erhitzen von Dimethylanilin oder Methyltoluidinchlorhydrat im Autoclaven auf 340° erfolgende Umlagerung zu Toluidinen, Xylidinen, Cumidinen (S. 462). Charakteristisch sind deren gut krystallisirende Acetylderivate.

Toluidine $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$. Durch Reduction der 3 entsprechenden Nitrotoluole (S. 458). Das rohe Toluidin, aus rohem Nitrotoluol gewonnen, bildet ein Gemisch von festem Paratoluidin und flüssigem Orthotoluidin (mit Spuren von Metatoluidin), und scheidet bei starker Abkühlung das erstere krystallinisch aus. Das flüssig gebliebene Orthotoluidin befreit man von dem noch gelöst gebliebenen Paratoluidin unter Benutzung der Schwerlöslichkeit von dessen Dioxalat, Acetylverbindung etc.

Destillirt man ferner paratoluidinhaltiges Orthotoluidin mit einer zur Sättigung nicht hinreichenden Menge verdünnter Schwefelsäure, so findet sich im Destillat wesentlich nur Orthotoluidin als schwächere Base.

1. Orthotoluidin (1, 2). Aus Orthonitrotoluol. Noch bei -20° flüssig. Sdp. 199° . $D_{20} = 1.003$. Orthotoluidin wird durch Chloralkalilösung violett, durch Eisenchloridlösung blau gefärbt (Unterschied vom farblos bleibenden Paratoluidin).

Methyltoluidin, 1, 2- $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_3$, Sdp. 208° , gleicht dem Methyl-anilin. — Acettoluid, 1, 2- $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{O}$, monocline Krystalle. Smp. 110° . Sdp. 296° . Gibt durch Oxydation mit MnO_4K Orthoamidobenzoësäure (s. d.).

2. Metatoluidin, (1, 3). Aus Metanitrotoluol. Flüssig. Sdp. 200° .

Methyltoluidin, 1, 3- $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_3$, Sdp. 207° .
Acettoluid, (1, 3)- $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{O}$. Smp. 65° .

3. Paratoluidin (1, 4). Aus krystallisirtem Paranitrotoluol. Grosse Tafeln. Smp. 45° . Sdp. 198° . In ca. 300 Th. Wasser löslich.

Methyltoluidin, 1, 4- $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_3$. Sdp. 208° . — Acettoluid, 1, 4- $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{O}$. Smp. 153° . Sdp. 307° . Gibt Paraamidobenzoësäure.

Man kennt eine grössere Anzahl von Substitutionsproducten und Derivaten der 3 Toluidine, welche denen des Anilins vollkommen ähnlich sind. Indessen ist für die Toluidine die Zahl der möglichen Isomeren eine entsprechend grössere; es leiten sich z. B. vom Orthotoluidin 4 isomere Mononitrotoluidine ab.

Xylidine $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{NH}_2$. Ebenso wie die 6 theoretisch möglichen Nitroxyle (S. 459), sind auch die 6 entsprechenden Xylidine bekannt. Krystallisirt erhielt man nur das unsymmetrische Orthoxylydin oder Amidoorthoxylyl, 1, 2, 4- $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{NH}_2$, Smp. 49° , Sdp. 226° , während die übrigen flüssig sind; die Siedetemperaturen liegen zwischen 212° und 226° . Im technischen Xylidin, das zur Fabrication von Azofarbstoffen dient, wurden 5 von diesen Isomeren nachgewiesen: vorwiegend besteht dasselbe aus unsymmetrischem Metaxylydin 1, 3, 4- $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{NH}_2$, Sdp. 212° , und dem unsymmetrischen Paraxylydin, 1, 4, 2- $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{NH}_2$, Sdp. 216° .

Amidotrimethylbenzole $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{NH}_2$. Das im Grossen zur Fabrication rother Azofarbstoffe durch Erhitzen von salzsaurem Xylidin mit Methylalkohol im Autoclaven auf etwa 300° gewonnene Product besteht hauptsächlich aus Pseudocumidin und Mesidin. Pseudocumidin, 1, 2, 4, 5- $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{NH}_2$, auch aus Nitropseudocumol, krystallisirt aus Weingeist in grossen durchsichtigen Prismen, Smp. 63° , Sdp. 235° . — Mesidin, 1, 3, 5, 6- $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{NH}_2$, auch aus Nitromesitylen, ist eine bei 230° siedende Flüssigkeit.

Ein Amidotetramethylbenzol, wahrscheinlich Isoduridin 1, 2, 3, 5, 6- $(\text{CH}_3)_4\text{C}_6\text{H} \cdot \text{NH}_2$, findet sich unter Nebenproducten der Darstellung von Pseudocumidin und Mesidin. Gegen 253° siedendes Oel, das abgekühlt zu Krystallen, Smp. 14° , erstarrt.

Auch das einzige mögliche Amidopentamethylbenzol $(\text{CH}_3)_5\text{C}_6 \cdot \text{NH}_2$, wurde durch „Kernalkylierung“ gewonnen. Es krystallisirt in grossen, farblosen, auf Wasser schwimmenden Nadeln. Smp. 152° . Siedet völlig unzersetzt bei $277-278^{\circ}$.

Isomer mit den vorstehend beschriebenen, methylirten Amidobenzolen sind das Amidoäthylbenzol, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2$ (Ortho-, Sdp. 211° ; Para-, Sdp. 214°), Amidopropylbenzol, $\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2$ (Para-, Sdp. 225°), Amidoisopropylbenzol, $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2$ (Para-, Sdp. 218°), Amidoisobutylbenzol, $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2$ (Para-, Smp. 17° , Sdp. 230°), u. s. f. Während die Zahl der methylirten Amidobenzole naturgemäss eine beschränkte ist, gibt es für die höher alky-

lirten Amidobenzole noch keine Grenze. Man kennt z. B. ein Amidohexadecylbenzol, $C_{16}H_{33} \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$, Smp. ca. 53° , Sdp. 255° unter 14 mm; Amidooctadecylbenzol, $C_{18}H_{37} \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$, Smp. ca. 61° , Sdp. 274° unter 15 mm.

Isomer durch abweichende Stellung der NH_2 -gruppe sind die in der Seitenkette amidirten Basen, wie Benzylamin, $C_6H_5 \cdot CH_2(NH_2)$, s. unten.

Diamine und Polyamine.

Die 3 isomeren Diamidobenzole oder Phenylendiamine $C_6H_4(NH_2)_2$ erhält man durch Reduction der 3 Dinitrobenzole, oder der aus den letzteren zunächst gebildeten 3 Nitraniline. Wie das Metadinitrobenzol, ist daher auch die zuerst von Zinin (1844) beobachtete und später von Hofmann rein dargestellte Metaverbindung am leichtesten zu gewinnen. Diamine entstehen ferner durch Reduction von Nitroverbindungen, wie $NO \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$; durch Kohlendioxydaustritt aus den Diamidobenzoë Säuren $C_6H_3(NH_2)_2CO_2H$; durch reducirende Spaltung aus Amidoazoverbindungen (s. d.). Als zweisäurige Basen geben die Diamine gut krystallisirende Salze; an der Luft sind sie wenig beständig.

Diamidobenzole oder Phenylendiamine $C_6H_4(NH_2)_2$.

*o-Nitro - OH -
Az - Amidobenzol*

o-Phenylendiamin (1, 2). Aus o-Nitranilin. Krystallisirt aus Wasser in Anfangs farblosen Tafeln. Smp. 102° . Sdp. 252° . Das nadelförmige Chlorhydrat, $C_6H_4(NH_3Cl)_2$, wird in wässriger Lösung durch Eisenchlorid intensiv roth gefärbt (ähnlich verhalten sich andere Orthodiamine). Ueber Nachweis von Orthodiaminen mit Rhodanammonium vgl. B. 18, R. 326.

Das o-Phenylendiamin und die übrigen Orthodiamine zeichnen sich durch ihre Fähigkeit zu verschiedenartigen Condensationen unter Ringschliessung aus. Die entstehenden Producte sind theils bei den Amidinen, theils bei den Chinoxalinen und Phenazinen zu besprechen. Mit $COCl_2$ entstehen Phenylharnstoffe.

m-Phenylendiamin (1, 3). Aus gewöhnlichem Dinitrobenzol. In Wasser schwer lösliche Krystallmasse. Smp. 63° . Sdp. 287° . Das Chlorhydrat, $C_6H_4(NH_3Cl)_2$, concentrisch gruppirte Krystalle, wird zur Farbstoffherzeugung im Grossen hergestellt; seine wässrige Lösung färbt sich schon durch Spuren salpetriger Säure (empfindliche Reaction auf diese) gelb bis braun; auch für andere Metadiamine ist die Bildung von Azofarbstoffen die dem „Phenylbraun“ ähnlich sind, charakteristisch.

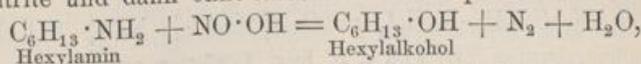
p-Phenylendiamin (1, 4). Am bequemsten durch Spaltung von Amidoazobenzol zugänglich. Tafeln oder Blättchen. Smp. 147° . Sdp. 267° . An der Luft scheidet eine ammoniakalische Lösung von freiem oder salzsaurem p-Phenylendiamin allmählich in Wasser wenig lösliche dunkelgrüne Krystalle ab: $(C_6H_6N_2)_n$, Smp. 231° , schwache Base.

Durch Eisenchlorid werden sämtliche Paradiamine beim Erwärmen in die durch ihren Geruch charakteristischen Chinone, wie $C_6H_4O_2$, umgewandelt. Salpetrige Säure führt die Paradiamine einfach in Diazoverbindungen über. Durch Oxydation eines Gemenges von Paradiamin mit primären Aminen oder Phenolen erhält man bei gew. Temperatur die sog. Indamine und Indophenole, bei höherer Temperatur die Safranfarbstoffe (s. d.). Oxydation mit Eisenchlorid in Gegenwart von H_2S führt zur Farbstoffgruppe des Thiodiphenylamins (s. d.).

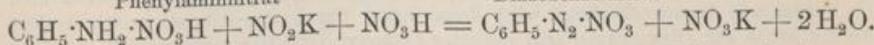
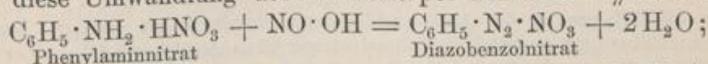
p-Amidodimethylanilin (Dimethyl-p-Phenylendiamin), $1, 4\text{-NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$. Durch Reduction von Nitrosodimethylanilin (S. 467.) mit Zinn und Salzsäure; durch Spaltung von Helianthin. Nadeln. Smp. 41° . Sdp. 257° . Gibt mit H_2S und FeCl_3 in saurer Lösung Methylenblau. — Tetramethyl-p-Phenylendiamin, $1, 4\text{-N}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$. Durch vollständige Methylierung des vorigen. Smp. 51° . Sdp. 260° . Triamidobenzole $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)_3$. 1. Benachbartes, 1, 2, 3-, aus Chrysanissäure. Smp. 103° . Sdp. 330° . — 2. Unsymmetrisches, 1, 2, 4-, aus Dinitranilin. Smp. 133° . Sdp. 340° . Tetramidobenzole $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NH}_2)_4$. Wegen Unbeständigkeit nicht isolirbar. Pentaamidobenzol $\text{C}_6\text{H}(\text{NH}_2)_5$. Aus Trinitrophenylendiamin. Sehr unbeständig. Diamidotoluole oder Toluylendiamine $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)(\text{NH}_2)_2$. Alle 6 bekannt. o-p-Toluylendiamin, 1, 2, 4- $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)(\text{NH}_2)_2$. Aus dem gewöhnlichen Dinitrotoluol. In Wasser schwer lösl. Nadeln. Smp. 99° . Sdp. 280° . Liefert Toluylenroth (s. d.). m-p-Toluylendiamin, 1, 3, 4- $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)(\text{NH}_2)_2$. Leicht zugänglich. Man nitriert Acetparatoluidin (S. 473.), verseift und reducirt. Smp. 89° . Sdp. 265° .

Diazoverbindungen.

Während die Amidverbindungen der Fettreihe mit salpetriger Säure Nitrite und dann ohne fassbare Zwischenproducte Alkohole geben:



bilden das Anilin und ähnliche aromatische Amine (Toluidin, Xylidin etc.), wenn man in ihre Salzlösung salpetrige Säure (aus Salpetersäure 1,34 mit As_2O_3 oder Stärkemehl) einleitet, oder wenn man zu ihrer Salzlösung 1 Mol. Kaliumnitrit (oder Natriumnitrit) mit einer äquivalenten Menge Säure zusetzt, oder wenn man sie mit Amylnitrit in saurer alkoholischer Lösung behandelt, die wichtigen Diazoverbindungen (P. Griess, 1860); diese Umwandlung der Amidkörper nennt man „Diazotiren“.

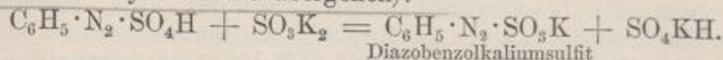


Leitet man Salpetrigsäuregas zu Anilinnitrat, das in einem Kolben mit einer zur Lösung ungenügenden Wassermenge zu einem Brei angerührt ist und durch Eiswasser gekühlt wird, dann löst sich der Kolbeninhalt, besonders beim Umschütteln, allmählich auf, und die Lösung enthält Diazobenzolnitrat. Durch Zusatz von (vorher gut gekühltem) Alkohol und Aether lässt sich dasselbe in feinen weissen Nadeln ausfällen, die man mit Alkohol und Aether waschen und an der Luft (zweckmässig nur in sehr kleinen Mengen) trocknen kann. An trockener Luft ziemlich beständig, an feuchter sich langsam zersetzend, besitzt das Diazobenzolnitrat in ganz hervorragender Weise die Fähigkeit, beim Erhitzen oder durch den Stoss mit grösster Heftigkeit zu explodiren.

Das Diazobenzolnitrat, dessen Constitutionsformel bis in die neuere Zeit stets $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{NO}_2$ geschrieben wurde, leitet sich von einer Base, dem ölförmigen freien Diazobenzol ab, das nicht analysirt werden konnte, indessen höchst wahrscheinlich die Zusammensetzung $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{OH}$ hat. Versetzt man seine, wie vorstehend dargestellte wässrige Lösung mit 1 Mol. kalter verdünnter Schwefelsäure und hierauf erst mit Alkohol und Aether, dann wird das Diazobenzolsulfat $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{SO}_4\text{H}$ krystallinisch ausgeschieden, das etwas beständiger ist wie das Nitrat. Am einfachsten noch lassen sich die Diazosalze in fester

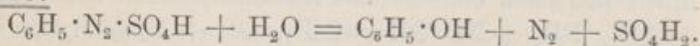
Form darstellen, wenn man durch eine äquivalente Menge Amylnitrit in saurer alkoholischer Lösung diazotirt. So kann man ausser den vor-
genannten namentlich auch das Diazobenzolchlorid $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot Cl$ in farblosen Nadeln gewinnen. Dieses letztere gibt mit Goldchlorid und Platinchlorid Doppelsalze: $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot Cl \cdot AuCl_3$ und $(C_6H_5 \cdot N_2 \cdot Cl)_2 PtCl_4$.

Schwefelsaure Salze, wie Diazobenzolsulfat, geben mit SO_3K_2 Diazosulfosäuren (welche durch Reduction vermittelt Zinkstaub und Essigsäure in Hydrazine übergehen):



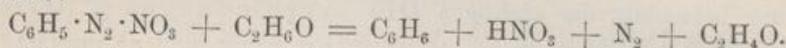
Die leicht zugänglichen Diazoverbindungen zeigen eine Anzahl wichtiger, im Laboratorium sehr häufig benutzter Zersetzungen, welche gestatten, an die Stelle der Diazogruppe ($N_2 \cdot R$) in den Benzolrest Hydroxyl, Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Jod, die Nitro- oder Cyan-
gruppe u. s. w. einzuführen.

1. Beim Erwärmen der Diazosalze (zweckmässig der Sulfate) mit Wasser wird die Diazo- durch die Hydroxylgruppe ersetzt; es entstehen Phenole:

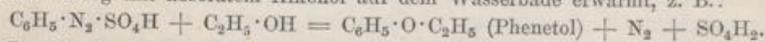


Die Sulphydrylgruppe (SH) wird z. B. beim Erwärmen von Diazobenzolsulfosäure mit alkoholischem Kaliumsulfid eingeführt: $O \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N_2 + K_2S = KO \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot SK + N_2$. — Durch Einwirkung von H_2S auf (2 Mol.) Diazobenzolchlorid entsteht Phenylsulfid.

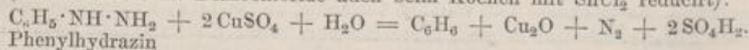
2. Austausch der Diazogruppe gegen Wasserstoff erfolgt, wenn man die Diazoverbindung mit Weingeist erwärmt, wobei Aldehyd entsteht:



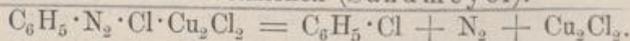
Um die NH_2 -gruppe der Amidverbindungen durch H zu ersetzen, kann man dieselben auch direct mit Aethylnitrit (mit salpetriger Säure gesättigtem Alkohol) erwärmen die entstehende Diazoverbindung wird dann sofort durch den Alkohol weiter zerlegt. An die Stelle der Diazogruppe tritt mitunter Aethoxyl ($O \cdot C_2H_5$), wenn man die trockene Diazoverbindung mit absolutem Alkohol auf dem Wasserbade erwärmt, z. B.:



Der Ersatz der Diazogruppe durch H erfolgt besonders leicht, wenn man zunächst in die Hydrazinverbindung (s. d.) überführt und letztere mit Kupfersulfat- oder Eisenchloridlösung erhitzt, wobei die Hydrazine unter Stickstoffentwicklung in Benzol übergehen (daher werden die Diazochloride auch beim Kochen mit $SnCl_2$ reducirt):

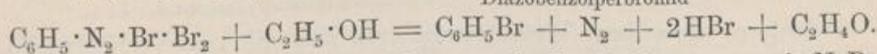
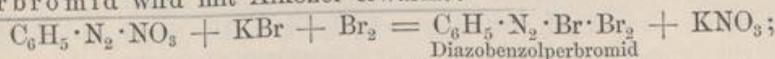


3. Gechlorte Benzolderivate entstehen aus Diazoverbindungen nach mehreren Methoden. Am einfachsten ist es in vielen Fällen, zu der mit Kupferchlorür versetzten siedenden Lösung der salzsauren Amidoverbindung die berechnete (1 Mol.) Natriumnitritmenge zuzufügen, sodass Diazotirung und Zersetzung der Diazo-Kupferchlorverbindung sich unmittelbar nach einander vollziehen (Sandmeyer):



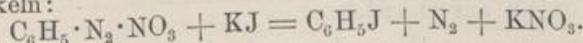
Eine ältere Methode besteht in der trockenen Destillation des Platinchloridsalzes eines Diazochlorids (mit Soda etc.).

4. Um die Diazogruppe durch Brom zu substituieren, fällt man die Lösung eines Diazosalzes mit KBr (od. HBr) und Bromwasser; das Perbromid wird mit Alkohol erwärmt:

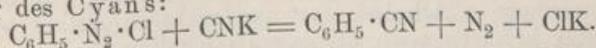


Man kann die Diazoverbindung auch durch Erwärmen mit NaBr und Cu_2Br_2 zerlegen.

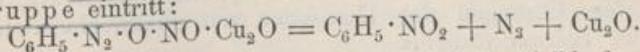
5. Besonders leicht gelingt der Austausch der Diazogruppe gegen Jod, indem die Diazosalze schon in der Kälte mit KJ (od. HJ) Stickstoff entwickeln:



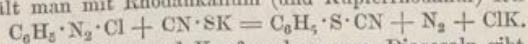
6. Die Anwendung von CNK (und Kupfercyanür) ermöglicht die Einführung des Cyans:



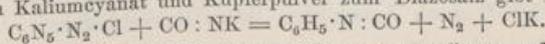
7. Man gießt eine Lösung von salpetrigsaurer Diazoverbindung (erhalten durch Zusatz von 2 Mol. Natriumnitrit zu der gut gekühlten Lösung des Amidokörpers in 2 Äquivalenten verdünnter Salpeter- oder Schwefelsäure) zu aufgeschlemmtem Kupferoxydul, worauf sofort die Nitrogruppe eintritt:



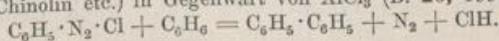
Ebenso erhält man mit Rhodankalium (und Kupferrhodanür) Rhodanide:



Zusatz von Kaliumcyanat und Kupferpulver zum Diazosalz gibt Isocyanate:



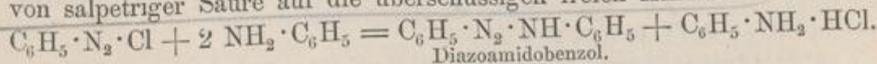
8. Der Ersatz der Diazogruppe durch Kohlenwasserstoffreste erfolgt häufig recht glatt beim Erwärmen der trockenen Diazochloride mit dem betreffenden Kohlenwasserstoff (ev. mit Pyridin, Chinolin etc.) in Gegenwart von AlCl_3 (B. 26, 1994.).



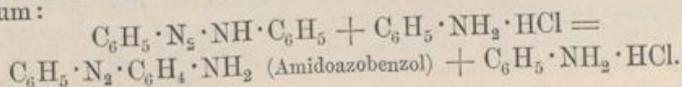
Sonstiges Verhalten der Diazokörper.

Durch Reduction gehen die Diazoverbindungen in Hydrazine, z. B. $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2$ über, durch Oxydation erhält man z. B. aus den Diazobenzolsalzen die Diazobenzolsäure oder das Nitrosobenzol.

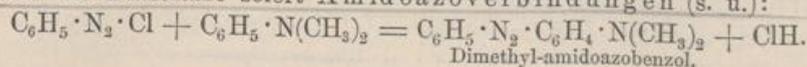
Wenn Diazoverbindungen mit primären oder secundären Aminen zusammengebracht werden, entstehen die Diazoamidverbindungen (s. u.); dieselben bilden sich daher auch bei Einwirkung von salpetriger Säure auf die überschüssigen freien Amine:



Die Diazoamidkörper lagern sich durch Einwirkung kleiner Mengen salzsaurer Amine, welche bei der Umsetzung beständig wieder regeneriert werden, leicht in die isomeren Amidoazoverbindungen (s. u.) um:



Die NH_2 -gruppe tritt hierbei stets in die Parastellung zur „Azo-
gruppe“ ($\cdot\text{N}:\text{N}\cdot$), falls diese Stellung frei ist. Mit tertiären Aminen
geben die Diazosalze sofort Amidoazoverbindungen (s. u.):



In ganz derselben Weise condensiren sich die Diazverbindungen
mit Phenolen und Phenolsulfosäuren zu Oxyazoverbindungen (s. u.).
Die Amido- und Oxy-azoverbindungen sind gelb bis roth oder braun und
finden als Farbstoffe (s. „Azofarbstoffe“) Verwendung. Die durch
ganz entsprechende „Combination“ mit Metaphenylendiamin oder β -Naph-
tol (s. d.) erfolgende Bildung von rothem Farbstoff dient als empfind-
liche Reaction auf Diazkörper.

Salpetersaures Diazobenzol oder Diazobenzolnitrat,
 $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{NO}_3$. Darstellung s. o. Feine weisse Nadeln, sehr leicht löslich
in Wasser, weniger in Alkohol, fast gar nicht in Aether oder Benzol.
Explodirt beim Erhitzen noch heftiger als Knallquecksilber.

Salzsaures Diazobenzol oder Diazobenzolchlorid,
 $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{Cl}$. Darstellung s. o. Farblose zerfliessliche Nadeln. Löslich-
keitsverhältnisse wie beim Nitrat. Explodirt weniger stark wie dieses und
verpufft durch Schlag schwierig. Platindoppelsalz $(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{Cl})_2\text{PtCl}_4$.
Fällt aus den Lösungen der Diazosalze mit Platinechlorid in gelben
Prismen aus. Schwer löslich.

Saures schwefelsaures Diazobenzol (Diazobenzolsulfat),
 $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{SO}_4\text{H}$. Darstellung s. o. Weisse zerfliessliche Nadeln. Explodirt
erst bei etwa 100° , auch durch den Stoss nur schwer.

Diazobenzolperbromid $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{Br} \cdot \text{Br}_3$. Man erhält aus
den Diazosalzen mit KBr und Bromwasser das relativ beständige Per-
bromid als braunes, bald erstarrendes Oel. Nach dem Waschen mit
Aether bildet es grosse, gelbe Blätter, unlöslich in Wasser und Aether.
Gibt mit NH_3 Diazobenzolimid $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_3$ (s. d.).

Diazobenzolkalium, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{OK}$, entsteht aus dem Nitrat durch concentrirte
Kalilauge; es bildet weisse, perlmutterglänzende Blättchen, aus deren Lösung man
Diazobenzolsilber, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{OAg}$, ausfällen kann. — Mit Jodmethyl erhält man aus
dem Silbersalz den Methylester, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$, Smp. 83° . — Erhitzt man das Diazo-
benzolkalium mit der conc. Kalilauge, aus welcher es bei der Darstellung sich abscheidet,
schliesslich auf $130-140^\circ$, so enthält die conc. Kalilösung suspendirte Krystalle von
Phenylnitrosaminkalium, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NK} \cdot \text{NO}$; silberglänzende Blättchen, in Lösung mit
 β -Naphtholnatrium keinen Farbstoff mehr gebend, dagegen mit Jodmethyl das bei gew.
Temperatur flüssige Nitrosamin des Monomethylanilins, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{NO}$ (S. 466), bildend,
das durch Abspaltung der Nitrosogruppe in Monomethylanilin übergeht — Schraube
und Schmidt, B. 27. 514; u. a. a. O.

p-Nitrodiazobenzolchlorid, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{Cl}$, gibt schon mit verdünnter
Kalilauge in Folge momentaner Umlagerung eine gelbe, von Diazoverbindung freie
Lösung, die nach einiger Zeit Krystalle von p-Nitrophenylnitrosaminkalium
ausscheidet. Dieses Kaliumsalz gibt mit Jodmethyl $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{NO}$.

Säuert man die vorgenannten Nitrosaminsalze an, so scheidet sich das freie
Paranitrophenylnitrosamin, $\text{p-NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{NO}$, als eine krystallinische ziemlich
beständige Verbindung ab; das freie Phenylnitrosamin scheint dagegen nicht isolirbar
zu sein, geht vielmehr in Gegenwart von Säuren direct wieder in Diazobenzolsalz über.

Die Umlagerung der Diazoverbindungen in „Isodiazoverbindungen“ oder Nitrosamine vermittelt Alkalien wurde, ausser von den oben Genannten auch von Bamberger (B. 27, 679, 2582, 2939) ausgeführt, und gleichzeitig zeigte v. Pechmann, dass alkalische Diazobenzollösungen durch Benzoylchlorid oder Essigsäureanhydrid schon bei gew. Temperatur umgelagert werden (B. 26, 3505; 27, 651).

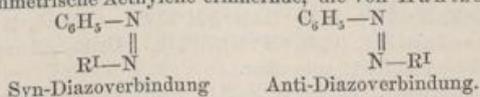
Diazobenzolsäure, Nitranilid, $C_6H_5 \cdot NH \cdot NO_2$. Durch Oxydation von Phenyl-nitrosaminkalium mit Ferricyankalium oder Permanganat; aus Anilin und Nitrylchlorid, sowie nach verschiedenen anderen Methoden (s. B. 27, ff.). Nitranilid bildet farblose Krystalle vom Smp. 48° ; durch Belichtung, Erhitzen oder Einwirkung von anorganischen Säuren lagert es sich in ein Gemenge von p- und o-Nitranilin um. Natriumsalz und Silbersalz liefern mit Jodalkylen nicht identische, sondern isomere Ester. — Homologe des Nitranilids s. B. 28, 399.

Constitution der Diazoverbindungen.

Bis in die neueste Zeit bevorzugte man für die Diazoverbindungen, mit Rücksicht auf ihren leichten Uebergang in Hydrazine, beispielsweise $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH_2$, sowie die Bildung von Azofarbstoffen $C_6H_5 \cdot N : N \cdot R$, ganz allgemein die Formel $C_6H_5 \cdot N : N \cdot R^I$ (wo $R^I =$ Säurerest, Hydroxyl etc.). Die Isodiazoverbindungen werden wie oben gezeigt von Schraube und Schmidt als Nitrosamine, z. B. $C_6H_5 \cdot NH \cdot NO$, betrachtet.

Eine andere, bereits vor Jahren aufgestellte Formel führt die Diazosalze auf den Ammoniumtypus zurück, z. B. $C_6H_5 \cdot N(Cl) : N$. Diese Annahme erklärt die Bildung und zahlreiche Zersetzungen der Diazokörper zwar in einfachster Weise, weniger gut aber die Bildung von Azo- und Diazoamidverbindungen. Die Isodiazoverbindungen können dann $C_6H_5 \cdot N : N \cdot R^I$ geschrieben werden, was mit ihrer Bildung aus Nitrosobenzol $C_6H_5 \cdot NO$ und Hydroxylamin $H_2N \cdot OH$ im Einklang stünde. (Bamberger.)

Eine dritte von den vorstehenden wesentlich abweichende Auffassung ist die stereochemische, an unsymmetrische Aethylene erinnernde, die von Hantzsch befürwortet wird:

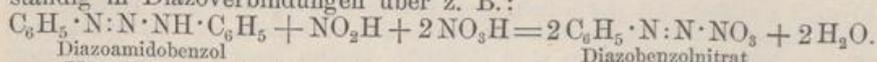


Wie mit dem Anilin, erhält man Diazoverbindungen auch mit den substituirten Anilinen, den Toluidinen, Xylidinen u. s. f. Dieselben gleichen den Benzolderivaten vollständig. Ihre Bedeutung beruht ebenfalls darauf, dass sie dieselben Zersetzungen erleiden, wie das Diazobenzol, oder gleich diesem sich mit tertiären Aminen, Phenolen und anderen Substanzen zu Azokörpern combiniren.

Diazoamidverbindungen.

Die Entstehung der Diazoamidverbindungen durch Condensation von Diazosalzen mit primären oder secundären Aminen wurde bereits (S. 477) hervorgehoben. Diazoamidverbindungen entstehen auch, wenn salpetrige Säure auf die alkoholische Lösung überschüssiger primärer aromatischer Amine einwirkt; letztere condensiren sich auch mit „Nitrosaminen“ zu Diazoamidokörpern. Diese gelbgefärbten, krystallinischen Verbindungen sind luftbeständig und haben keinen basischen Charakter mehr.

Bei der Einwirkung mancher Reagentien zerfallen sie zunächst in ihre Componenten, in Amine und Diazosalze, und letztere werden dann weiter in der durch die gegebenen Umstände bedingten Weise zerlegt. Mit Phenylisocyanat vereinigen sie sich zu Harnstoffderivaten. Abweichend von den Diazoverbindungen färben sie sich dagegen nicht mit Metaphenylendiamin in alkoholischer Lösung; andererseits gehen sie durch nochmalige Einwirkung von salpetriger Säure in saurer Lösung vollständig in Diazoverbindungen über z. B.:



Diazoamidobenzol

Diazobenzolnitrat

Von Interesse ist ihre Umlagerung in „Amidoazokörper.“

Diazoamidobenzol (Diazobenzolanilid) $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Die Darstellungsmethoden laufen meist hinaus, dass ein Diazobenzolsalz mit Anilin zusammengebracht wird. Man bereitet z. B. aus 1 Mol. Anilin, 2 Mol. stark verdünnter Salpetersäure und 1 Mol. Natriumnitrit eine Lösung von (1 Mol.) Diazobenzolnitrat, trägt in eine alkoholische Lösung von 2 Mol. Anilin ein und giesst in Wasser. Das Diazoamidobenzol ist in Wasser unlöslich, in heissem Alkohol, Aether, Benzol oder Ligroin leicht löslich und krystallisiert in goldgelben, glänzenden Blättern oder Prismen. Smp. 98°. Explodiert, ist jedoch weit beständiger, wie die Diazokörper. Vereinigt sich nicht mit Säuren, gibt aber in alkoholischer Lösung ein Silbersalz $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{N} \cdot \text{Ag} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$.

Diazoamidoparatoluol, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$. Man leitet salpetrige Säure in eine ätheralkoholische Lösung von Paratoluidin. Rothgelbe Nadeln. Smp. 116°. Da die Parastellungen in dieser Substanz besetzt sind, lagert sich dieselbe bei ihrer Entstehung nicht in ein isomeres Amido-azotoluol um. Andererseits gehen die aus Ortho- und Metatoluidin mit salpetriger Säure entstehenden Diazoamidoverbindungen sofort in Amido-azokörper über.

Gemischte Diazoamidoverbindungen mit Alkylen sind bekannt, z. B. $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ — gelbliche Oele, sehr unbeständige Salze bildend. Ueber Ermittlung der Constitution gemischter Diazoamidoverbindungen s. B. 21, 1019; 22, 2578.

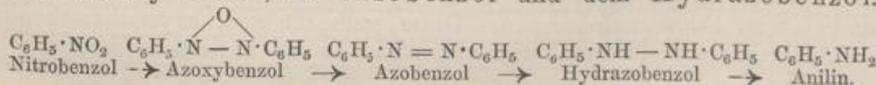
Bisdiazoverbindungen entstehen, wenn man in die Diazoamidoverbindung in alkalisch-alkoholischer Lösung einen zweiten Diazobenzolrest einführt (B. 27, 703 und 898; 28, 170): $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{Cl} + \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 = (\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{N})_2 \text{NC}_6\text{H}_5$.

Bisdiazobenzolanilid, $(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{N})_2 \text{NC}_6\text{H}_5$. Gelbe glänzende Blättchen, die durch Stoss oder Erhitzen auf 81° verpuffen.

Bisdiazobenzolimid, $(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{N}) \cdot \text{NH}$, sowie die entsprechende p-Diazotoluolverbindung entstehen beim Vermischen kalter Lösungen von Ammoniak und Diazobenzolsalzen. Gelbe Pulver, die durch leichten Stoss oder schwaches Erhitzen verpuffen. Schwache Säuren.

Azo- und Hydrazoverbindungen.

Das Anilin ist das Endproduct der Reduction des Nitrobenzols in saurer Lösung. Arbeitet man in neutraler Lösung, dann erhält man das Phenylhydroxylamin (S. 460). Führt man aber die Reduction mit Hilfe alkalischer, gemässigt wirkender Reagentien schrittweise aus, so gelangt man nacheinander zu Zwischenkörpern, die zugleich Vertreter eigenthümlicher Körperclassen sind: dem Azoxybenzol, dem Azobenzol und dem Hydrazobenzol.



Wie das Nitrobenzol verhalten sich auch seine höheren Homologen.

Unter diesen Körperclassen sind von besonderer Wichtigkeit die Azoverbindungen, zu denen die Azofarbstoffe gehören, und die an das Hydrazobenzol sich anschliessenden Hydrazine.

Azoxyverbindungen.

Die Azoxyverbindungen entstehen aus den Nitrokörpern bei sehr gemässiger Reduction vermittelt alkoholischen Kalis (Zin in 1845) oder durch mehrstündiges Erwärmen mit einer Lösung von Natrium in Methylalkohol. Es sind gelb bis roth krystallisirende, nicht flüchtige Substanzen von neutraler Reaction. Bei fortgesetzter Reduction gehen sie leicht weiter in Azoverbindungen u. s. f. über; umgekehrt lassen sie sich oft aus den letzteren durch Oxydation wieder erhalten.

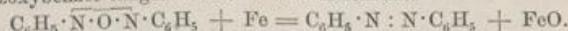
Azoxybenzol. $C_6H_5 \cdot \overset{\cdot}{N} \cdot \overset{\cdot}{O} \cdot \overset{\cdot}{N} \cdot C_6H_5$. Man kocht 3 Th. Nitrobenzol mit einer Lösung von 1 Th. Natrium in 25 Th. Methylalkohol während 6 Stunden, destillirt hierauf den Methylalkohol ab, und wäscht mit Wasser. Gelbe, rhombische Prismen. Smp. 36° . In Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich. Nicht unzersetzt destillirbar. Gibt mit PCl_5 Azobenzol, mit Natriumamalgam in alkoholischer Lösung Hydrazobenzol. Lagert sich beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure in das isomere Oxyazobenzol $C_6H_5 \cdot \overset{\cdot}{N} : \overset{\cdot}{N} \cdot C_6H_5 \cdot OH$ um (s. d.).

Azoxyverbindungen des Toluols, Diphenyls und Naphtalins wurden ebenso dargestellt; ferner auch solche für Körper wie Phenol, Benzoësäure, Tolunitril, u. s. f.

Azoverbindungen.

Als Azoverbindungen bezeichnet man die, im Gegensatz zu den Diazoverbindungen recht beständigen Substanzen, welche eine zweiwerthige Gruppe $-N=N-$ in Verkettung mit zwei aromatischen Kohlenwasserstoffresten enthalten. Wenn diese Gruppe zweimal im Molekül vorhanden ist, dann hat man Disazo- oder Tetrazokörper (s. u.). Die Azokörper stehen in der Mitte der obigen Reductionsreihe des Nitrobenzols und bilden sich in verschiedenartiger Weise:

1. Aus den Azoxykörpern durch Reduction. Zur Darstellung von Azobenzol destillirt man 1 Th. Azoxybenzol langsam über 3 Th. Eisenfeile:



2. Daher auch aus den Nitrokörpern durch geeignete Reduktionsmittel, z. B. Natriumamalgam in alkoholischer Lösung oder eine äquivalente Menge $SnCl_2$ in alkalischer Lösung. Um Azobenzol aus Nitrobenzol zu erhalten, kann man auch eine alkoholische Lösung des letzteren mit Natronlauge und Zinkstaub zersetzen; nach Beendigung der mitunter heftigen Reaction oxydirt man das mitgebildete Hydrazobenzol durch N_2O_5 .

3. Durch Oxydation von Hydrazoverbindungen. In alkoholischer Lösung gibt Hydrazobenzol schon durch den Luftsauerstoff Azobenzol; sehr rasch mit N_2O_5 , Cl_2 , Br_2 , J_2 .

4. Durch Oxydation von Amidoverbindungen. Azobenzol erhält man aus $C_6H_5 \cdot NH_2 \cdot HCl$ mit MnO_4K ; oder aus Anilin (in $CHCl_3$ gelöst) mit Chlorkalk (= 2 At. Cl.).

5. Oxy- und Amidoazoverbindungen entstehen aus Diazosalzen durch Combination mit Phenolen und Aminen (s. u.).

Die Azoverbindungen krystallisiren als gelbrothe bis rothe, nahezu indifferente Körper. Sie sind in Wasser unlöslich, in Alkohol löslich. Durch Oxydation liefern sie Azoxy-, durch Reduction Hydrazo- und Amidoverbindungen. Obwohl selbst intensiv gefärbt, sind das Azobenzol und ähnliche Substanzen doch keine „Farbstoffe“, d. h. sie haben nicht die Fähigkeit, an der Faser unter Färbung zu haften. Erst durch den

Eintritt von Hydroxyl- oder Amidogruppen kommt eine derartige Adsorptionsfähigkeit gegenüber der Faser zu Stande (s. u. Oxy- und Amidoazoverbindungen), dass licht- und seifenechte Färbung möglich ist.

Azobenzol, $C_6H_5 \cdot N = N \cdot C_6H_5$, erhielt zuerst Mitscherlich (1834). Darstellungsmethoden s. o. Grosse gelbrothe Tafeln. Smp. 68° . Sdp. 293° . Aus einer Benzollösung setzt es sich in rothen, krystallbenzollhaltigen, jedoch an der Luft verwitternden Prismen ab. Gibt mit CrO_3 in essigsaurer Lösung Azoxybenzol, mit Schwefelammonium oder Zinkstaub in alkalischer Lösung Hydrazobenzol $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$; saure Reducionsmittel, wie Zinn und Salzsäure, lagern letzteres jedoch weiter in das wichtige Benzidin (Diamidodiphenyl), $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$, um.

Substitutionsproducte erhält man am leichtesten nach Bildung 5 (s. o.); direct lässt sich das Azobenzol durch Salpetersäure nitriren oder durch rauchende Schwefelsäure sulfoniren. Paramononitroazobenzol, $C_{12}H_8(NO_2)_2N_2$, gelbe Nadeln, Smp. 137° . Paradinitroazobenzol, $C_{12}H_6(NO_2)_2N_2$, orangerothe Nadeln. Smp. 206° , u. s. w. Additionsproducte mit HCl, HBr, Br_2 etc. verlieren schon an der Luft oder an ein Lösungsmittel die aufgenommenen Elemente.

Azotoluole, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N = N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. 1. o-Azotoluol, aus o-Nitrotoluol o-Toluidin etc. rothe Prismen, Smp. 55° . 2. m-Azotoluol, aus m-Nitrotoluol, orangerothe Krystalle, Smp. 51° . 3. p-Azotoluol, aus p-Nitrotoluol, orangegelbe Nadeln. Smp. 145° .

Azoxylöle (meist zwischen $110-140^\circ$ schmelzend) und Azotrimethylbenzole (z. B. Azomesitylen $(CH_3)_3C_6H_2 \cdot N = N \cdot C_6H_2(CH_3)_3$, Smp. 75°) wurden dargestellt.

Gemischte Azoverbindungen sind bekannt: Methanazobenzol, $C_6H_5 \cdot N = N \cdot CH_3$, und Aethanazobenzol, $C_6H_5 \cdot N = N \cdot C_2H_5$, gelbe Oele, mit Wasserdämpfen sowie unter vermindertem Druck flüchtig.

Amidoazo- und Oxyazoverbindungen.

Von diesen unter der Benennung „Azofarbstoffe“ bekannten und geschätzten Substanzen wurden anfänglich nur das Chlorhydrat des Amidoazobenzols (seit 1862 als „Anilingelb“), sodann das verwandte „Phenylen-“ oder „Bismarckbraun“ (seit 1875) in den Handel gebracht. Seit 1876 haben jedoch Caro, Griess, Poirrier, Witt und Andere eine grosse Reihe ähnlicher, als Farbstoffe verwerthbarer Substanzen aufgefunden. Dieselben sind mit grösster Leichtigkeit durch eine Reaction, mit deren Hilfe Griess bereits 1866 das Oxyazobenzol erhalten hatte, darstellbar: nämlich durch Combination eines Diazokörpers mit einer Amidoverbindung oder einem Phenol. Farbstoffe, die nur Benzolreste enthalten, sind gelb, orangegelb oder braun. Tritt ein Naphtalinrest ein, so erhält man werthvolle rothe, durch wiederholte Einführung eines solchen violette und blaue Farbstoffe.

Darstellung der Amidoazokörper.

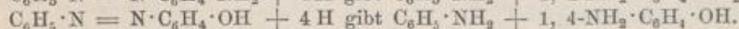
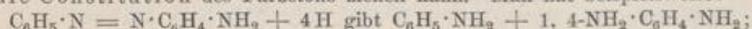
Amidoazobenzol $C_6H_5 \cdot N = N \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ lässt sich durch Reducion von Nitroazobenzol darstellen; diese Bildungsweise ist jedoch ohne praktische Bedeutung. Letzteres ist dagegen der Fall mit der Einwirkung von Diazosalzen auf primäre, secundäre und tertiäre Amidoverbindungen.

1. Diazokörper verbinden sich mit primären oder secundären Anilinen zunächst zu Diazoamidoverbindungen (S. 477), die sich unter der Einwirkung kleiner Mengen von Anilinsalz in Amidoazokörper umlagern: $C_6H_5 \cdot N = N - NH \cdot C_6H_5$ gibt $C_6H_5 \cdot N = N \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$.

seifenecht färben, und ebenso Baumwolle nach dem Beizen mit Tannin: diese Amidoazofarbstoffe nennt man **Chrysoidine**. Den beliebig gewählten Namen fügt man im Einzelfalle noch Buchstaben bei (G gelb, O orange, R roth), deren Anzahl die Intensität der Färbung andeutet.

Die Amidogruppe des Amidobenzols $C_6H_5 \cdot N = N \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ ist weiter diazotirbar, und die hierdurch entstehende Diazoverbindung kann sich wiederum mit Aminen oder Phenolen zu Azoverbindungen combiniren, die man als Dis-azo- (oder Tetrazo-)verbindungen bezeichnet, z. B. zu $C_6H_5 \cdot N = N \cdot C_6H_4 \cdot N = N \cdot C_6H_4 \cdot OH$. Auch Trisazoverbindungen sind bekannt.

Durch starke Reductionsmittel, wie Zinn und Salzsäure, werden alle Azokörper, entsprechend der Reduction des Azobenzols zu Anilin, an der Stelle der doppelten Stickstoffbindung gespalten, indem 2 Amidoverbindungen entstehen, aus denen man Schlüsse auf die Constitution des Farbstoffs ziehen kann. Man hat beispielsweise:



Amidoazobenzol, $C_6H_5 \cdot N = N \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$. Seit 1861 bekannt. Zur Darstellung löst man 1 Mol. Anilinchlorhydrat in 5–6 Mol. Anilin, gibt bei 40° eine conc. Lösung von nahezu 1 Mol. Natriumnitrit zu, erhält 1–2 Stunden bei dieser Temperatur und lässt einen halben Tag stehen; Zusatz von starker Salzsäure scheidet sodann salzsaures Amidoazobenzol (Anilingelb) in stahlblauen Krystallen ab. Die freie Base bildet orangegelbe Nadeln; Smp. 127°; Sdp. oberhalb 360°. Die in Wasser leicht löslichen Amidoazobenzolsulfosäuren z. B. $C_6H_4(SO_3H) \cdot N = N \cdot C_6H_3(SO_3H) \cdot NH_2$, entstehen aus Anilingelb bei Einwirkung von rauchender Schwefelsäure. Die Salze bilden das sog. **Echtgelb**. Dimethylamidoazobenzol, $C_6H_5 \cdot N = N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$. Man „combinirt“ Anilin mit Dimethylanilin. Goldgelbe, in Wasser unlösliche Blättchen. Als Chlorhydrat (violette Nadeln) mit rother Farbe löslich. — Sulfosäure: durch Ueberführung von Sulfanilsäure (aus Anilin und rauchender Schwefelsäure) in Diazobenzolsulfosäure (s. d.) und Combiniren des Natronsalzes der letzteren mit Dimethylanilin erhält man: $C_6H_4(SO_3Na) \cdot N = N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$, ein Natronsalz: das **Helianthin** (Orange III). Die verdünnte hellgelbe Lösung dieses letzteren wird durch Spuren von Säuren fuchsinroth gefärbt, und daher in der Alkalimetrie als empfindlicher Indicator anstatt Lakmus verwendet: von Vortheil ist hierbei, dass mit CO_2 und H_2S keine Rothfärbung erfolgt. Reducirende Spaltung des Helianthins gibt Sulfanilsäure u. p-Amidodimethylanilin.

Phenylamidoazobenzolsulfosaures Natron

$C_6H_4(SO_3Na) \cdot N = N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_5$, aus Diazobenzolsulfosäure und Diphenylamin, ist das **Diphenylamingelb** (Orange IV, Tropäolin OO). Dient genau wie Helianthin als Indicator. Spaltung gibt Sulfanilsäure und Amidodiphenylamin.

m-Diamidoazobenzol, $C_6H_5 \cdot N = N \cdot C_6H_3(NH_2)_2$. (Caro 1875). Aus Anilin und Metaphenylendiamin. Gelbe Nadeln. Smp. 117.5°. Das Monochlorhydrat ist das „**Chrysoidin**“ (S. 483), rothbraunes Krystallpulver. Reduction spaltet in Anilin und 1, 3, 4- $C_6H_3(NH_2)_3$.

s- oder p-Diamidoazobenzol, $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot N = N \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ aus p-Nitroacetanilid mit Zinkstaub und Alkali. Gelbe Nadeln, Smp. 140°.

Triamidoazobenzol, $(\text{NH}_2)\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \overset{1}{\text{N}} = \overset{4}{\text{N}} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\overset{1,3}{\text{NH}_2})_2$. (Martius 1865.) Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf (2 Mol.) Metaphenylendiamin, indem ein Molecül desselben einseitig diazotirt wird und sich sodann mit einem zweiten Molecül combinirt. Das „Phenylbraun“ oder „Bismarekbraun“, das mit Tannin gebeizte Baumwolle braun färbt, besteht wesentlich aus dem Chlorhydrat des durch weitergehende Diazotirung gebildeten „Tetrazofarbstoffs“ von der Formel $(\text{NH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)_2$.

Amidoazotoluole, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3) \cdot \overset{4}{\text{N}} = \overset{1}{\text{N}} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3) \cdot \text{NH}_2$ goldgelbe Blättchen oder Tafeln, entstehen besonders leicht durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Orthotoluidin und Metatoluidin, aber auch durch Umlagerung aus Diazoamidoparatoluol (vgl. S. 480). Wie die Amidoazobenzole, diazotirt und combinirt man die Amidoazotoluole und ihre Sulfosäuren weiter zu Tetrazofarbstoffen (rothfärbenden „Ponceau's“) mit Naphtolsulfosäuren etc.

Oxyazobenzol, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \overset{4}{\text{N}} = \overset{1}{\text{N}} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}$ (Griess 1866). Bildung s. S. 483. Auch durch Umlagerung bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Azoxybenzol (S. 481). In Wasser nur wenig, in Alkohol leicht lösliche gelbrothe, rhombische Prismen. Smp. ca. 154°. Löst sich in Alkalien und gibt Metallsalze. Silbersalz verpufft bei 100°. Sulfosäuren werden aus Oxyazobenzol mit rauchender Schwefelsäure oder auch durch Combiniren der Componenten gewonnen.

m-Dioxyazobenzol, $\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \overset{1,3}{\text{N}} = \overset{4}{\text{N}} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2$ (v. Baeyer und Jaeger 1875). Aus Diazobenzolsalz und Resorcin; rothe Nadeln, Smp. 168°. **m-Dioxyazobenzolsulfosaures Natron**, „Tropäolin O od. R.“, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{SO}_3\text{Na}) \cdot \overset{1,3}{\text{N}} = \overset{4}{\text{N}} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2$, am einfachsten aus Diazobenzolsulfosäure und alkalischer Resorcinlösung. Färbt Wolle u. Seide rothgelb.

Weitere noch intensiver färbende und theilweise wichtige Azofarbstoffe enthalten Naphtalinreste, werden aus Naphtalinderivaten (Naphtolen, Naphtolsulfosäuren, Naphtylaminen) dargestellt (s. Naphtalin). Einen Ueberblick über die Azofarbstoffe und die übrigen organischen Farbstoffe erhält man aus der „Tabellarischen Uebersicht der künstlichen organischen Farbstoffe von G. Schultz. 3. A., 1897.“

Hydrazoverbindungen.

Die unterschiedlich von den gefärbten Azoxy- und Azoverbindungen meist farblosen Hydrazokörper können auch als symmetrische Disubstitutionsproducte des Hydrazins aufgefasst werden. Sie sind in Wasser unlöslich, nicht flüchtig und haben keinen basischen Charakter. Man erhält sie durch Reduction der Azoverbindungen mittelst Schwefelammonium, oder Natriumamalgam, oder Zinkstaub. Durch stärkere Reduktionsmittel werden sie unter Bildung von Amidoverbindungen gespalten; Oxydation (in alkoholischer Lösung schon durch den Luftsauerstoff erfolgend) führt in Azoverbindungen zurück.

Hydrazobenzol, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ (A. W. Hofmann 1863). Zur Darstellung erhitzt man eine alkoholische Lösung von Azoxy- oder Azobenzol mit Zinkstaub bis zur Entfärbung, und fällt das Filtrat mit

Wasser. In Weingeist wenig lösliche, farblose, campherartig riechende Tafeln. Smp. 131°. Zerfällt bei der Destillation in Azobenzol und Anilin ($2C_{13}H_{13}N_2 = C_{13}H_{10}N_2 + 2C_6H_7N$). Sehr leicht wieder zu Azobenzol oxydirbar. Condensirt sich mit Aldehyden zu Hydrazoïnen.

p-Diamidohydrazobenzol (Diphenin), $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$, aus p-Dinitroazobenzol beim Erwärmen mit Schwefelammonium. Gelbe Krystalle, Smp. 145°. Bildet rothgefärbte Salze.

Hydrazotoluole, $(CH_3)C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_4(CH_3)$, aus den 3 Azotoluolen (S. 482) mit Schwefelammonium oder Natriumamalgam. = o-Hydrazotoluol, Blättchen; Smp. 165°. — m-Hydrazotoluol, leicht oxydirbare Flüssigkeit; p-Hydrazotoluol, Tafeln; Smp. 126°.

Hydrazoxylole wurden aus den isomeren Nitroxylolen erhalten (B. 21, 3140).

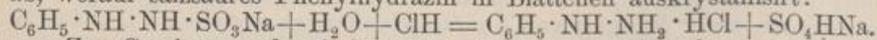
Von Interesse ist die Umlagerung in basische Derivate des Diphenyls, welche die Hydrazokörper unter dem Einfluss starker Säuren schon in der Kälte erleiden: Hydrazobenzol $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$ gibt Salze des p-Diamidodiphenyls (Benzidin) $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$, das so durch Reduction von Azobenzol in saurer Lösung als Ausgangsmaterial für Baumwollfarbstoffe im Grossen gewonnen wird. Dieselbe Umlagerung erfolgt leicht bei o- und m-Hydrazotoluol, die sich in dimethylirte Benzidine (sog. Tolidine) umlagern. Als Zwischenfall ist derjenige zu betrachten, wo nur in einem Benzolkern die Parastellung besetzt ist, so dass die Umlagerung von dem Hydrazokörper zu Diphenylaminderivaten, p- $RC_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$, führt. Eine etwas abweichende Umlagerung vollzieht sich, wenn man p-Hydrazotoluol mit wässrigen Mineralsäuren behandelt, wobei es vorzugsweise in o-Amidoditolylamin übergeht („Semidinumlagerung“, indem nur eine NH-gruppe in eine NH_2 -gruppe übergeht (B. 27, 2700).

Hydrazine.

Wie die Hydrazoverbindungen leiten sich auch die seit 1875 durch E. Fischer dargestellten und seither von den Chemikern zu wichtigen Untersuchungen und Synthesen benutzten Hydrazine, z. B. das Phenylhydrazin $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH_2$, theoretisch vom Diamid oder Hydrazin $NH_2 \cdot NH_2$ ab (über Hydrazine der Fettreihe s. S. 352).

Aus den Diazoverbindungen lassen die Hydrazine sich unter geeigneten Bedingungen leicht durch Wasserstoffanlagerung darstellen.

1. Man führt z. B. frisch dargestelltes Diazobenzolchlorid durch neutrales Natriumsulfit in der Kälte in diazobenzolsulfosaures Natron über: $C_6H_5 \cdot N : N \cdot Cl + SO_3Na_2$ gibt $C_6H_5 \cdot N : N \cdot SO_3Na + ClNa$; dieses Salz wird dann durch Erwärmen mit Zinkstaub und Essigsäure unter Wasserstoffaufnahme in phenylhydrazinsulfosaures Natron umgewandelt: $C_6H_5 \cdot N : N \cdot SO_3Na + H_2$ gibt $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot SO_3Na$; und aus diesem letzteren Salze spaltet man die Sulfogruppe durch concentrirte Salzsäure ab, worauf salzsaures Phenylhydrazin in Blättchen auskrystallisirt:



Zur Gewinnung des freien Phenylhydrazins schüttelt man das abfiltrirte und ausgepresste Salz mit kalter Natronlauge und nimmt die abgeschiedene Base in Aether auf.

2. Diazobenzolchlorid lässt sich auch mit genau $2SnCl_2$ und $4ClH$ reduciren. Der Process vollzieht sich in sehr einfacher Weise:

$C_6H_5 \cdot N : N \cdot Cl + 2SnCl_2 + 4ClH$ gibt $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH_2 \cdot HCl + 2SnCl_4$.

3. Diazoamidokörper zerfallen in alkoholischer Lösung mit Zinkstaub und Essigsäure:

$C_6H_5 \cdot N : N \cdot NH \cdot C_6H_5 + 4H$ gibt $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH_2 + NH_2 \cdot C_6H_5$.

4. Nitrosamine (S. 466) geben mit Zinkstaub und Essigsäure secundäre Phenylhydrazine:

$(C_6H_5)(C_2H_5)N \cdot NO + 4H = (C_6H_5)(C_2H_5)N \cdot NH_2 + H_2O$.

Die aromatischen Hydrazine sind nur einsäurige Basen. Sie schmelzen meistens bei niedrigen Temperaturen und destilliren im luftverdünnten Raume völlig unzersetzt. Durch Erwärmen mit Kupfersulfat oder Eisenchlorid gehen sie unter Stickstoffentwicklung in die zugehörigen Kohlenwasserstoffe über (vgl. S. 476). Gegen Reductionsmittel sind sie recht beständig, werden dagegen leicht oxydirt und reduciren daher Fehling'sche Lösung, theilweise schon in der Kälte. Vorsichtige Oxydation durch Quecksilberoxyd führt sie wieder in Diazosalze über.

Mit Aldehyden und Ketonen condensiren sie sich unter Wasseraustritt zu Hydrazonen, und sind daher ein empfindliches Reagenz für jene Körperclassen. Für α -Diketone und β -Diketone hat die Hydrazonbildung ebenfalls grosses Interesse (s. u.).

Phenylhydrazin $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH_2$.

Man löst 1 Th. Anilin in $1\frac{1}{2}$ Mol. concentrirter Salzsäure und 6 Th. Wasser, kühlt gut ab, diazotirt durch die berechnete Menge Natriumnitrit und giesst diese Flüssigkeit in eine kalte, möglichst gesättigte Lösung von $2\frac{1}{2}$ Mol. SO_3Na_2 . Letztere erhält man durch Neutralisiren der technischen Lösung von Bisulfit (etwa 40procentig) mit concentrirter Natronlauge. Die Mischung wird jetzt erwärmt und Zinkstaub und Essigsäure bis zu ihrer Entfärbung zugeführt; das heisse Filtrat, welches phenylhydrazinsulfonsaures Natron enthält, wird sofort mit $\frac{1}{2}$ Vol. rauchender Salzsäure versetzt. Es scheidet sich beim Erkalten ein Krystallbrei von salzsaurem Phenylhydrazin aus.

Das Phenylhydrazin bildet ein farbloses Oel, dessen Geruch an Anilin erinnert und das beim Abkühlen zu monoclinen Tafeln erstarrt, die bei 23° schmelzen und unter gewöhnlichem Druck bei 242° , mit partieller Zersetzung, destilliren; im luftverdünnten Raume ist es dagegen ohne Veränderung flüchtig. $D_{23} = 1.097$. In kaltem Wasser löst es sich nur schwer, leicht in Alkohol und Aether. Die Verwendung des Phenylhydrazins beruht auf seiner Fähigkeit, sich mit Aldehyden, Ketonen und Kohlehydraten (Aldehyd- oder Ketonalkoholen) zu condensiren.

Salzsaures Phenylhydrazin, $C_6H_5N_2 \cdot HCl$. Glänzende Blättchen, leicht löslich in heissem Wasser, schwer löslich in Salzsäure.

Natriumphenylhydrazin, $C_6H_5 \cdot NNa \cdot NH_2$. Durch Auflösen von Natrium in Phenylhydrazin. Rothgelbe, hygroskopische Masse, durch Wasser zerlegbar. Nitrosophenylhydrazin, $C_6H_5 \cdot N(NO) \cdot NH_2$. Aus einer gut gekühlten Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin mit Natriumnitrit. Blassgelbe Blättchen, sehr unbeständig. Erwärmen mit verdünnter Kalilauge oder alkoholischer ClH gibt Diazobenzolimid, $C_6H_5 \cdot N_2$.

Im Benzolrest substituirte Phenylhydrazine sind aus den substituirten Anilinen darstellbar. p - $C_6H_4Cl \cdot N_2H_3$, Smp. 83° . — p - $C_6H_4Br \cdot N_2H_3$, Smp. 106° . — s - $C_6H_3Br_2 \cdot N_2H_3$, Smp. ca. 146° . — o -Nitrophenylhydrazin, o - $C_6H_4(NO_2) \cdot N_2H_3$, rothe Nadeln, Smp. 90° .

Säurehydrazide. Wesentlich verschieden von den Hydrazonen sind die Hydrazide, welche durch den Eintritt von Säureradicalen ins Phenylhydrazin entstehen.

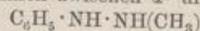
$C_6H_5 \cdot NH \cdot NH(CO \cdot CH_3)$
 α -Acetylhydrazin

$C_6H_5 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot NH_2$
 β -Acetylhydrazin

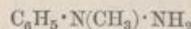
Die α -Phenylhydrazide entstehen meist schon aus den freien Säuren und Phenylhydrazin in der Wärme; Hydrazide einbasischer Säuren sind in heissem Wasser leicht löslich, diejenigen zweibasischer Säuren dagegen schwer löslich. Die β -Phenylhydrazide erhält man aus $C_6H_5 \cdot NNa \cdot NH_2$ mit Säurechloriden.

α -Formylhydrazin, $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH(CHO)$, Smp. 140° . — α -Acetylhydrazin, $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH(CO \cdot CH_3)$, Smp. 128° . — α -Benzoylhydrazin, $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH(CO \cdot C_6H_5)$, Smp. 168° ; β -Benzoylhydrazin, $C_6H_5 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot NH_2$, Smp. 70° .

Alkylderivate des Phenylhydrazins. Man unterscheidet bei den monoalkylierten Phenylhydrazinen zwischen α - und β -Derivaten:



symm. oder α -Methylphenylhydrazin



unsymm. oder β -Methylphenylhydrazin

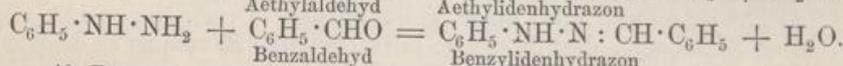
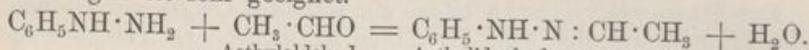
Die symmetrischen Verbindungen entstehen u. a. durch Reduction der Azokörper, die unsymmetrischen aus Nitrosaminen oder Natriumphenylhydrazin und Halogenalkylen.

α -Methylphenylhydrazin, $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CH_3$. Farbloses, sich schon an der Luft zu Methanazobenzol, $C_6H_5 \cdot N : N \cdot CH_3$, oxydierendes Oel. β -Methylphenylhydrazin, $C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot NH_2$. Aus Nitrosomethylanilin durch Reduction mit Zinkstaub. Sdp. ca. 227° . — α -Aethylphenylhydrazin, $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot C_2H_5$. Farbloses Oel, durch Reduction von Aethanazobenzol mit Natriumamalgam und an der Luft wieder in dasselbe übergehend. — β -Aethylphenylhydrazin, $C_6H_5 \cdot N(C_2H_5) \cdot NH_2$. Aus Nitrosoäthylanilin. Sdp. ca. 235° .

α -Diphenylhydrazin, $(C_6H_5)_2N \cdot NH_2$, isomer mit Hydrazobenzol. Aus Nitrosodiphenylamin. Tafeln. Smp. 34.5° . Sdp. ca. 220° unter 50 mm .

Homologe des Phenylhydrazins. *o*-Tolylhydrazin, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH_2$, Smp. 56° . — *p*-Tolylhydrazin, Smp. 61° . — Diese und noch einige andere homologe Hydrazine verhalten sich dem Phenylhydrazin vollständig analog.

Die **Phenylhydrazone** oder **Hydrazone**, die man gleichfalls als substituirte Hydrazine betrachten kann, entstehen aus Phenylhydrazin und Carbonylverbindungen unter Wasseraustritt; es sind meist in Wasser unlösliche, gelb bis braun gefärbte gut krystallisirende und beständige, indifferente Körper und daher zum Nachweis der betreffenden Carbonylverbindungen oft sehr geeignet.



Als Reagenz verwendet man stets eine frisch bereitete Mischung, welche aus gleichen Volumen Phenylhydrazin und 50procentiger Essigsäure, verdünnt mit etwa der dreifachen Menge Wasser, besteht. Bei kleineren Proben fügt man zu der zu prüfenden Flüssigkeit einfach die gleiche Anzahl von Tropfen der Base und 50procentiger Essigsäure.

Aus Diazosalzen und manchen Fettkörpern mit leicht vertretbaren Wasserstoffatomen (der $\cdot CH_2 \cdot CO \cdot$ gruppe etc.) erhält man oft nicht die zu erwartenden gemischten Azoverbindungen, sondern statt dessen durch Umlagerung Hydrazone. Aus Diazobenzolchlorid und Malonsäureester z. B. bekommt man derart Phenylhydrazonmesoxalsäure, $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CO_2H)_2$ — statt Benzolazomalonsäure, $C_6H_5 \cdot N : N \cdot CH(CO_2H)_2$; aus Diazobenzolchlorid und Acetessigester erhält man das Hydrazon des Acetylglyoxylsäureesters, $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2R$, statt des erwarteten Benzolazoacetessigesters $C_6H_5 \cdot N : N \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2R$.

Mit α -Diketonen sowie mit Zuckerarten (S. 268) gibt das Phenylhydrazin Mono- und Dihydrazone, letztere auch „Osazone“ genannt. Die β -Diketone geben Hydrazone, die leicht unter Wasseraustritt und Ringschliessung „Pyrazolone“ bilden (s. d.).

Da die meisten Hydrazone sich in der Nähe des Schmelzpunkts zersetzen, müssen sie zur Bestimmung des letzteren rasch erhitzt werden. Durch Erwärmen mit verdünnten Mineralsäuren zerfallen sie unter Wasseraufnahme in ihre Componenten, mit concentrirten Säuren dagegen oder Chlorzink geben sie unter Ammoniakaustritt Indolverbindungen (s. d.).

Aethylidenhydrazon, $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot CH_3$. Krystalle, im luftverdünnten Raume flüchtig. Propylidenhydrazon, $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot CH_2 \cdot CH_3$. Flüssigkeit, Sdp. 205° bei 180 mm. Benzylidenhydrazon, $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_5$. Monocline, Prismen. Smp. 152.5° . Destillierbar.

Acetonhydrazon, $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3)_2$. Smp. 16° . Sdp. 165° bei 90 mm. Acetophenonhydrazon, $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3)(C_6H_5)$. Feine Nadeln. Smp. 105° . Benzophenonhydrazon, $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(C_6H_5)_2$. In Alkohol sehr schwer lösliche Nadeln. Smp. 137° . Glyoxalosazon, $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot CH : N \cdot NH \cdot C_6H_5$. In heissem Alkohol löslich. Smp. 170° . Methylglyoxalosazon, $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CH : N \cdot NH \cdot C_6H_5$. In heissem Alkohol schwer lösl. Smp. 145° .

Brenztraubensäurehydrazon, $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3)(CO_2H)$. Phenylhydrazin und Brenztraubensäure vereinigen sich äusserst heftig; man verdünnt daher mit Aether. Aus Alkohol schwachgelbe Nadeln, Smp. 185° unter Gasentwicklung. Ist identisch mit der „Benzol- α -azopropionsäure“ aus Diazobenzolchlorid und Natriummethylacetessigester.

Lävulinsäurehydrazon, $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Farblose Krystalle, Smp. 168° . Bildet leicht ein Anhydrid (sog. „Antithermin“).

Die unsymmetrisch disubstituirten Hydrazine geben, wie auch das Phenylhydrazin, mit Carbylverbindungen Hydrazone (tetrasubstituirte Hydrazine) von häufig charakteristischen Eigenschaften. Benzylidenmethylhydrazon, $(C_6H_5)(CH_3)N \cdot N : CH \cdot C_6H_5$, Smp. 104.5° ; Benzylidenäthylhydrazon, $(C_6H_5)(C_2H_5)N \cdot N : CH \cdot C_6H_5$, Smp. 49° ; Benzylidendiphenylhydrazon, $(C_6H_5)_2N \cdot N : CH \cdot C_6H_5$, Smp. 122° . Ueber schön krystallisirende Diphenylhydrazone der Zuckerarten vgl. B. 23, R. 582.

Tetrazone. Vorsichtige Oxydation der unsymmetrisch disubstituirten Hydrazine mit HgO in alkoholischer oder ätherischer Lösung oder auch mit verdünnter Eisenchloridlösung liefert die Tetrazone.

Dimethyldiphenyltetrazon, $(C_6H_5)_2(C_2H_5)_2N \cdot N : N \cdot N(C_2H_5)(C_6H_5)$. Monocline Krystalle; Smp. 137° unter Gasentwicklung. — Symm. Diäthylidiphenyltetrazon, monocline Prismen; Smp. 180° unter Gasentwicklung. — Tetraphenyltetrazon, $(C_6H_5)_4N \cdot N : N \cdot N(C_6H_5)_2$, Smp. 123° unter Gasentwicklung.

Formazylverbindungen des Radicals $R \cdot N : N \cdot C : N \cdot NH \cdot R$ („Formazyl“), die gleichzeitig als Hydrazone und Azoverbindungen erscheinen, entstehen ungemein leicht, namentlich bei Einwirkung von Diazoverbindungen auf Hydrazone.

Formazylwasserstoff, aus Phenylhydrazonmesoxalsäure und Diazobenzol, auch aus Malonsäure und Diazobenzol:

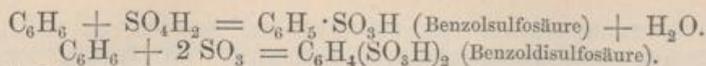
$$C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CO_2H)_2 + C_6H_5 \cdot N : N \cdot OH = C_6H_5 \cdot N : N \cdot CH : N \cdot NH \cdot C_6H_5 + 2CO_2 + H_2O$$

rothe Nadeln, schmilzt bei $117-119^\circ$.

Bei Ersatz des Wasserstoffs der mittleren CH-gruppe durch Acetyl hat man Formazylmethylketon, Smp. 134° ; durch die Carboxylgruppe die kirschrothe Formazylcarbonsäure Smp. $162-164^\circ$; das verdoppelte Radical Diformazyl, grünbraune, diamantglänzende Blätter, schmilzt bei 226° . Vgl. B. 24 und ff.

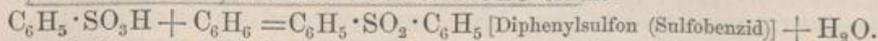
Sulfoderivate der Benzolkohlenwasserstoffe.

Den Schwefelverbindungen der Fettreihe (S. 362) entsprechende Derivate der Benzolkohlenwasserstoffe sind bekannt. Die letzteren sind jedoch, gleich den aromatischen Nitroverbindungen, dadurch von besonderer Wichtigkeit für die organische Synthese, dass sie sich fast mühelos aus den Kohlenwasserstoffen direct gewinnen lassen und so ein unentbehrliches Ausgangsmaterial für die Darstellung mancher Phenole bilden. Wenn man das Benzol und seine Homologen mit concentrirter oder rauchender Schwefelsäure vermischt oder erwärmt, erhält man durch „Sulfurirung“ oder „Sulfonirung“ die aromatischen Sulfosäuren oder Sulfonsäuren, in welchen die Sulfogruppe $\cdot SO_2 \cdot OH$ ein oder zweimal an den Kohlenstoff des Benzolrings gebunden ist:

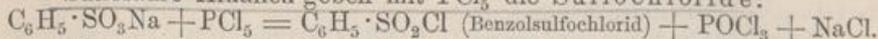


Trisulfosäuren erhält man beim Erhitzen des Kohlenwasserstoffs mit Schwefelsäure und P_2O_5 , oder bei Anwendung von $\text{Cl} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{OH}$.

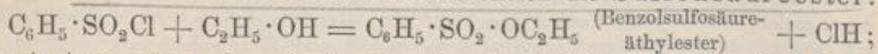
Die Sulfosäuren condensiren sich leicht weiter mit einem Kohlenwasserstoffmolecül, wodurch man Sulfone erhält:



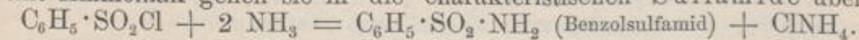
Sulfosaure Alkalien geben mit PCl_5 die Sulfochloride:



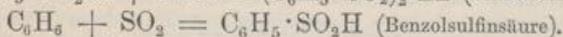
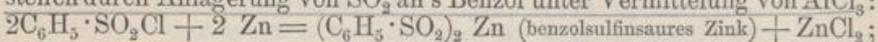
Diese Sulfochloride bilden mit Alkoholen die Sulfonsäureester:



mit Ammoniak gehen sie in die charakteristischen Sulfamide über:

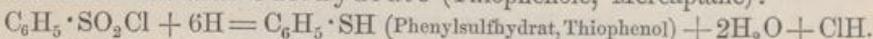


Von Interesse ist auch die Einwirkung von Reductionsmitteln auf die Sulfochloride. Durch Einwirkung von Zinkstaub auf ihre ätherische Lösung erhält man die Zinksalze der Sulfinsäuren; dieselben entstehen durch Anlagerung von SO_2 an's Benzol unter Vermittelung von AlCl_3 :

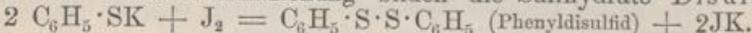


Die Sulfinsäureester sind isomer mit den Sulfonen.

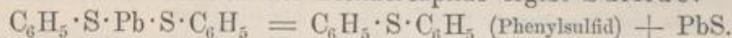
Bei weiter gehender Reduction der Sulfochloride durch Erwärmen mit Zinkstaub und verdünnter Schwefelsäure, oder mit Zinn und starker Salzsäure entstehen Sulphydrate (Thiophenole, Mercaptane):



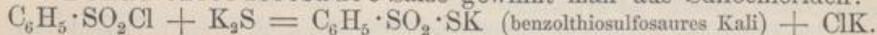
Durch Wasserstoffentziehung bilden die Sulphydrate Disulfide:



Trockene Destillation der Bleimercaptide ergibt Sulfide:

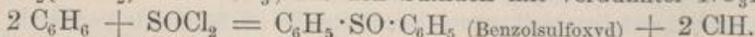


Benzolthiosulfosaure Salze gewinnt man aus Sulfochloriden:



Der Benzolthiosulfosäurephenylester $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, wurde früher als „Benzoldisulfoxyd“ bezeichnet; er entsteht aus Phenylsulphydrat resp. Phenyldisulfid durch Oxydation mit Salpetersäure.

Benzolsulfoxyde erhält man aus den Benzolkohlenwasserstoffen mit $\text{SO}_2(\text{SOCl}_2)$ und AlCl_3 ; aus den Sulfiden mit verdünnter NO_3H .

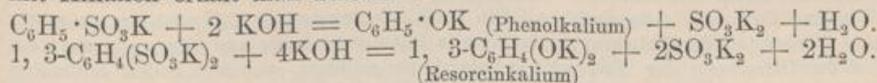


Die Substitutionsproducte der Kohlenwasserstoffe verhalten sich gegen rauchende Schwefelsäure wie die letzteren und geben daher substituirt Sulfosäuren; man erhält solche häufig aber auch durch Substituierung der fertigen Sulfosäuren.

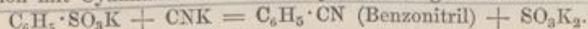
Sulfosäuren.

Die freien Sulfosäuren, deren Kenntniss in den meisten Fällen sehr hinter derjenigen ihrer Salze etc. zurücksteht, wie auch ihre meisten Salze lösen sich in Wasser leicht auf, falls keine grösseren Seitenketten

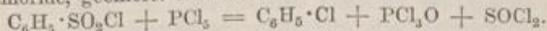
C_nH_{2n+1} in ihnen vorhanden sind. Durch Schmelzen der Alkalisalze mit Alkalien erhält man **Phenole**:



Destillation mit Cyankalium oder Ferrocyanalkalium gibt Nitrile:



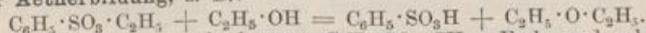
Abspaltung der Sulfogruppe (Erhitzen mit conc. ClH) regeneriert Kohlenwasserstoffe (S. 445). Beim Nitriren findet bisweilen Ersatz der Sulfogruppe durch die Nitrogruppe statt (wie denn auch beim Nitriren mit Salpeterschwefelsäure keine Sulfosäuren entstehen, deren Bildungstendenz resp. Wärmeentwicklung nicht so gross ist als diejenige der Nitrokörper). Durch Erhitzen mit PCl_5 erhält man, unter Zersetzung der zunächst entstandenen Sulfochloride, gechlorte Benzole:



Benzolsulfosäure, $C_6H_5 \cdot SO_3H$. (Mitscherlich 1834). Durch eintägiges Kochen gleicher Volume Benzol mit englischer Schwefelsäure; weit leichter und unter starker Wärmeentwicklung beim Mischen von Benzol mit rauchender Schwefelsäure. Von der überschüssigen Schwefelsäure trennt man die zuvor mit Wasser verdünnte Mischung durch Ueberführen in Kalk-, Baryt- oder Bleisalz mittels des betreffenden Carbonats; die vom Sulfat abfiltrirte Lösung wird zur Krystallisation des benzolsulfosauren Salzes eingedampft. Benzolsulfosäure krystallisirt in grossen Tafeln $C_6H_5 \cdot SO_3H + H_2O$, und schmilzt wasserfrei gegen 42° ; sie ist hygroskopisch; bei der Destillation zerfällt sie in Benzol neben wenig Sulfobenzid. Die wichtigsten Umsetzungen der Benzolsulfosäure und ihrer Salze wurden oben zusammen gestellt.

Alle Salze der Benzolsulfosäure sind in Wasser, viele derselben auch in Alkohol löslich; sie krystallisiren gut, sind indessen nur theilweise genauer untersucht. Baryumbenzolsulfonat, $(C_6H_5 \cdot SO_3)_2Ba + H_2O$, perlmutterglänzende, in Alkohol wenig lösliche Blättchen. Kupferbenzolsulfonat, $(C_6H_5 \cdot SO_3)_2Cu + 6H_2O$, hellblaue Tafeln. Silberbenzolsulfonat, $C_6H_5 \cdot SO_3Ag + 8H_2O$, Tafeln.

Die Alkylester der Benzolsulfosäure (B. 25, 2255.) erhält man leicht durch mehrfaches Stehenlassen der betreffenden alkoholischen Lösung von Benzolsulfochlorid bei Zimmertemperatur, Eintragen in Eiswasser nachdem der Geruch des Benzolchlorids völlig verschwunden ist und Rectificiren des ausgeschiedenen, eventuell noch in Aether aufgenommenen Oeles, nach dem Trocknen im stark luftverdünnten Raume. — Beim Erwärmen mit Alkoholen zerfallen diese Ester, ganz nach Art der Aethylschwefelsäure unter **Aetherbildung**, z. B.:



Benzolsulfosäuremethylester, $C_6H_5 \cdot SO_3 \cdot CH_3$. Farb- und nahezu geruchloses Oel, in Wasser nur wenig löslich. Sdp. 150° unter 15 mm. $D_0 = 1.2889$.

Benzolsulfosäureäthylester, $C_6H_5 \cdot SO_3 \cdot C_2H_5$. Farb- und geruchloses Oel, in Wasser kaum löslich. Sdp. $155-165^\circ$ unter 15 mm. $D_0 = 1.2346$.

Benzolsulfosäurepropylester, $C_6H_5 \cdot SO_3 \cdot C_3H_7$. Den vorigen ganz ähnliche, in Wasser fast unlösliche Flüssigkeit. Sdp. $161-162^\circ$ unter 15 mm. $D_0 = 1.1967$.

Benzolsulfochlorid, $C_6H_5 \cdot SO_2Cl$. Durch Zusammenschütteln von trockenem pulverförmigem benzolsulfosaurem Natron mit PCl_5 unter Wärmeentbindung, und Eintragen der breiigen Masse in Eiswasser zur Entfernung von $NaCl$ und $POCl_3$. Oelige Flüssigkeit, die beim Stehen in der Kälte zu grossen rhombischen Krystallen erstarrt. Smp. 14.5° . Sdp. 120° unter 10 mm; unter gewöhnlichem Druck bei etwa 247° unter starker Zersetzung. Durch Wasser oder Alkohole wird es nur langsam in Benzolsulfosäure oder deren Ester übergeführt.

Benzolsulfamid, $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot NH_2$, entsteht leicht aus Benzolsulfochlorid und Ammoniak oder Ammoniumcarbonat. Leicht löslich in heissem Alkohol, weniger in heissem Wasser. Smp. 156° . Sublimirbar. Die stark elektronegative $C_6H_5 \cdot SO_2$ -gruppe macht den Wasserstoff der NH_2 -gruppe für Metalle fast ebenso leicht vertretbar, wie das sonst bei der OH-gruppe der Fall ist, so dass Benzolsulfamid, wie auch andere Sulfamide, sich schon in wässrigen Alkalien unter Salzbildung leicht auflöst. Silbersalz, $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot NHAg$, krystallinischer Niederschlag.

Substitutionsproducte der Benzolsulfosäure.

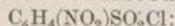
Chlorbenzolsulfosäuren, $C_6H_4Cl \cdot SO_3H$, aus den drei isomeren Amidobenzolsulfosäuren, indem man die NH_2 -gruppe durch Cl ersetzt (Erhitzen der Diazverbindungen mit rauchender Salzsäure). 1. Ortho-. Das Säurechlorid schmilzt bei 28.5° ; das Sulfamid bei 188° . — 2. Meta-. Zerfliessliche Blätter; ihre Salze krystallisiren gut. Das Chlorid ist ölförmig, das Sulfamid schmilzt bei 148° . — 3. Para-. Auch direct aus Chlorbenzol und rauchender Schwefelsäure: zerfliessliche Nadeln. Chlorid, Smp. 53° , Sdp. 141° bei 15 mm; Sulfamid, Smp. 144° . Methyl ester, Smp. 50.5° , Sdp. $165-166^\circ$ unter 15 mm. Aethyl ester, Smp. ca. $25-26^\circ$, Sdp. $171-172^\circ$ unter 15 mm.

Brombenzolsulfosäuren, $C_6H_4Br \cdot SO_3H$. Ebenfalls aus den drei Amidobenzolsulfosäuren; die Parasäure auch aus C_6H_5Br ; die Metasäure aus $C_6H_5 \cdot SO_3H$ und Brom bei 150° . 1. Ortho-. Chlorid, Smp. 51° ; Sulfamid, Smp. 186° . — 2. Meta-. Chlorid ölförmig. Sulfamid, Smp. 154° . — 3. Para-. Chlorid, Smp. 75° , Sdp. 153° unter 15 mm; Sulfamid, Smp. 166° . Methyl ester, Smp. 60° , Sdp. 176° unter 15 mm. Aethyl ester, Smp. 39.5° , Sdp. $181-182^\circ$ unter 15 mm.

Die o-Jodbenzolsulfosäure, $(1, 2)-C_6H_4J \cdot SO_3H$, hat ein Chlorid, Smp. 51° ; Sulfamid, Smp. 170° . — p-Jodbenzolsulfosäure. Chlorid, Smp. 87° ; Sulfamid, Smp. 183° .

Nitrobenzolsulfosäuren, $C_6H_4(NO_2) \cdot SO_3H$. Sowohl beim Nitriren der Benzolsulfosäure, wie beim Sulfoniren des Nitrobenzols entstehen alle drei Isomeren; hauptsächlich bildet sich die Metasäure und namentlich aus Nitrobenzol erhält man nur sehr geringe Mengen der Ortho- und der Paraverbindung. Die vollständige Trennung gelingt nur mit Hilfe der Sulfamide, deren höchst schmelzendes (Ortho-) sich am schwersten in heissem Wasser löst, während das Para- von heissem Wasser reichlich gelöst wird.

Nitrobenzolsulfochloride

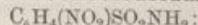


Ortho-. Weisse Prismen. Smp. 57° .

Meta-. Vierseitige Säulen. Smp. 60.5° .

Para-. Rothes Oel.

Nitrobenzolsulfamide



Feine Nadeln. Smp. 186° .

Nadeln oder Prismen. Smp. 161° .

Feine Nadeln. Smp. 131° .

Amidobenzolsulfosäuren, $C_6H_4(NH_2) \cdot SO_3H$. Die drei isomeren in kaltem Wasser sehr schwer löslichen Säuren lassen sich durch Reduction der entsprechenden Nitrobenzolsulfosäuren mit Schwefelammonium darstellen. Die (1, 4)-Säure, die man gewöhnlich als Sulfanilsäure bezeichnet, erhält man sehr leicht durch Erwärmen einer Mischung von Anilin mit 2 Thln. rauchender Schwefelsäure auf 180° , und Eingiessen in Wasser.

1. Ortho-. Krystallisirt mit oder ohne $\frac{1}{2}H_2O$. — 2. Meta-. Krystallisirt gleichfalls mit oder ohne $1\frac{1}{2}H_2O$. — 3. Para-, oder **Sulfanilsäure**, mit $2H_2O$, wird aus Wasser in rasch verwitternden Tafeln abgeschieden. Löst sich in 180 Th. Wasser von 0° ; 150 Th. von 15° .

Löst man die Amidobenzolsulfosäuren in überschüssiger Natronlauge, setzt wenig mehr als 1 Mol. Natriumnitrit zu und giesst die Mischung in kalte, verdünnte Schwefelsäure, dann scheiden sich nach kurzer Zeit die Diazobenzolsulfosäuren, krystallinisch und, alle drei, in Form ihrer Anhydride $N:N \cdot C_6H_4 \cdot SO_3$, ab; Hydrate sind auch für die Meta- und Parasäure nicht bekannt, während bei anderen Biderivaten des Benzols in der Regel nur die Orthoverbindung zur Anhydridbildung befähigt ist.

Auch Chlor-, Brom- und Nitroanilinsulfosäuren sind in grösserer Anzahl bekannt.

Toluolsulfosäuren, $C_6H_4(CH_3) \cdot SO_3H$. Beim Auflösen von Toluol in rauchender Schwefelsäure entsteht vorwiegend p-Toluolsulfosäure, neben wenig o-Toluolsulfosäure. Aus Toluol (1 Th.) und Chlorsulfosäure (3 Th.) erhält man alle 3 Modificationen, als

Chloride: $C_6H_5 \cdot CH_3 + 2SO_2Cl(OH) = C_6H_4(CH_3)(SO_2Cl) + SO_2H_2 + ClH$. Giesst man in Eiswasser und kühlt das ausgeschiedene Oel ab, dann krystallisiert das feste p-Toluolsulfchlorid; die abgesaugten flüssigen Chloride führt man durch Ammoniak in die Sulfamide über, die man durch fractionirte Krystallisation aus Alkohol trennt und durch Erhitzen mit Salzsäure auf 140° in die Säure überführt. 1. Orthotoluolsulfosäure, $C_6H_4(CH_3)(SO_3H) + 2H_2O$, zerfliessliche Blätter; Chlorid flüssig; Sulfamid Smp. 154° . — 2. Meta-, mit $1H_2O$, zerfliessliche Schuppen; Chlorid flüssig; Amid Smp. $107-108^\circ$. — 3. Para-, mit $4H_2O$. Chlorid, Smp. 69° , Sdp. $145-146^\circ$ unter 15 mm ; gegen Wasser recht beständig. Amid Smp. 137° .

Aethylester, aus dem Chlorid und Alkohol; Smp. $32-33^\circ$; Sdp. 173° unter 15 mm .

Isomer mit den Toluolsulfonsäuren ist die Benzylsulfonsäure, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SO_3H$. Chlor-, Brom-, Jod-, Nitro- und Amidotoluolsulfonsäuren wurden eingehend untersucht.

Xylolsulfosäuren, $C_6H_3(CH_3)_2(SO_3H)$, dienen, wie die Sulfosäuren der höheren Benzolhomologen überhaupt, zur Trennung der isomeren Xylole. Vom Paraxylol leitet sich nur eine, vom Orthoxylol zwei, vom Metaxylol drei Monosulfonsäuren ab, die alle erhalten wurden, ausser (1, 3, 5). Die drei theoretisch möglichen Pseudocumolsulfosäuren, $C_6H_2(CH_3)_3(SO_3H)$, sind bekannt, während sich aus dem Mesitylen wiederum nur eine Monosulfosäure darstellen lässt, wie das auch bei dem symmetrischen Tetramethylbenzol, 1, 2, 4, 5- $C_6H_2(CH_3)_4$, der Fall ist; alle diese Säuren liefern gut charakterisirte Salze und Sulfamide.

Di- und Trisulfosäuren.

Benzoldisulfosäuren, $C_6H_4(SO_3H)_2$. Erhitzt man Benzol mit rauchender Schwefelsäure auf 200° , so erhält man die Metadisulfosäure, die bei stärkerem Erhitzen zu einem Theil in die Paradisulfosäure übergeht. Zur Trennung dienen die Kaliumsalze, Chloride oder Amide. — Die Orthodisulfosäure lässt sich durch weiteres Sulfuriren von 1, 3- $C_6H_4(NH_2)$ (SO_3H) und schliessliches Eliminiren der NH_2 -gruppe darstellen.

1. Ortho-. Das Chlorid $C_6H_4(SO_2Cl)_2$ bildet vierseitige Tafeln, Smp. 105° ; das Sulfamid $C_6H_4(SO_2 \cdot NH_2)_2$ Nadeln vom Smp. 233° . — 2. Meta-. Chlorid Smp. 63° ; Amid Smp. 229° . — 3. Para-, Chlorid Smp. 131° ; Amid Smp. 288° . — Die Meta- wie auch die Parabenzoldisulfosäure geben durch die Kalischmelze Resorcin, 1, 3- $C_6H_4(OH)_2$.

Benzoltrisulfosäure, 1, 3, 5- $C_6H_3(SO_3H)_3$. Am leichtesten durch Auflösen von 5 Th. metabenzoldisulfonsaurem Kali in 6 Th. conc. Schwefelsäure, unter Erwärmen, bis die Masse teigig wird. Die freie Trisulfosäure krystallisiert mit $3H_2O$ in flachen Nadeln; das Trisulfchlorid schmilzt bei 184° , das Trisulfamid bei $310-315^\circ$, der zersetzliche Trisulfosäureester gegen 147° . — Durch Schmelzen mit Natronhydrat gibt die Trisulfosäure Phloroglucin, 1, 3, 5- $C_6H_3(OH)_3$.

Die Di- und Trisulfosäuren der substituirtten Benzole und Benzolhomologen sind in zahlreichen Modificationen möglich, von denen manche dargestellt wurden.

Sulfinsäuren.

Bekannt sind solche vom Benzol, Toluol, den Di- und Trimethylbenzolen.

Benzolsulfinsäure, $C_6H_5 \cdot SO_2H$. Bildungsweisen s. o. In kaltem Wasser schwer lösliche Prismen, leicht löslich in Alkohol und Aether. Smp. 83° ; zersetzt sich oberhalb 100° . Oxydirt sich an der Luft zu Benzolsulfosäure; durch nascirenden Wasserstoff wird sie zu Phenylsulfhydrat reducirt. Ueber Sulfinsäureester vgl. B. 26, 308.

p-Toluolsulfinsäure, 1, 4- $C_6H_4(CH_3)(SO_2H)$. Zerfliessliche, höchst oxydirbare Tafeln. Smp. 85° .

Sulfoxyde und Sulfone.

Diphenylsulfoxyd; $C_6H_5 \cdot SO \cdot C_6H_5$. Aus Benzol und $SOCl_2$ mittelst $AlCl_3$; leicht durch Oxydation von Phenylsulfid mit Salpetersäure 1:1. Smp. 70° ; Sdp. 210° unter 15 mm . Verliert den Sauerstoff beim anhaltenden Sieden. (B. 29, 441.)

Diphenylsulfon (Sulfobenzid), $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. Aus Benzol und SO_3 oder $S_2O_7H_2$; durch Oxydation von Phenylsulfid mit Chromsäuremischung; aus Benzolsulfochlorid mit Quecksilberdiphenyl; etc. In heissem Alkohol, Benzol oder Wasser mehr oder weniger löslich; aus Alkohol Blättchen; Smp. 129° ; Sdp. 376° bei 722 mm.

Sulfobenzid geht beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure in Benzolsulfosäure, mit PCl_5 in $C_6H_5 \cdot SO_2Cl$ neben C_6H_5Cl über; Destillation mit Schwefel (1 Atom) führt zu Phenylsulfid, mit Selen sehr glatt zu Phenylselenid (B. 26, 2813.). Zahlreiche Substitutionsproducte des Sulfobenzids sind bekannt und können entweder direct aus demselben, oder durch Synthese dargestellt werden.

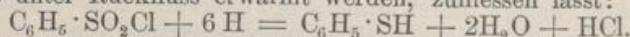
Phenyl-m-Diphenyldisulfon, $C_6H_4(SO_2 \cdot C_6H_5)_2$. Aus Sulfobenzid-sulfosäure. Aus Eisessig in Nadeln. Smp. 191° . Destillirbar.

Aethylen-Diphenyldisulfon, $C_2H_4(SO_2 \cdot C_6H_5)_2$. Aus Aethylenbromid und 2 Mol. benzolsulfinsaurem Natron; Smp. 180° .

Zahlreiche Di- und Trisulfone wurden neuerdings dargestellt und untersucht. Auch gemischte Sulfone sind bekannt: Phenyläthylsulfon, $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot C_2H_5$, Smp. 42° ; etc. Mit den Sulfonen isomer sind die unbeständigen Ester der Sulfinsäuren.

Sulphhydrate.

Phenylsulfhydrat (Phenylmercaptan, Benzolsulfhydrat), $C_6H_5 \cdot SH$. Wird am besten dargestellt, indem man Benzolsulfochlorid (Rohproduct aus benzolsulfosaurem Natron und PCl_5) zu Zinn und rauchender Salzsäure, die unter Rückfluss erwärmt werden, zufließen lässt:



Das mit Wasserdampf übergetriebene und durch Rectification gereinigte Phenylsulfhydrat ist eine intensiv lauchartig riechende Flüssigkeit; Sdp. 172° ; $D_{24} = 1.078$. Sehr leicht zu Phenylsulfid (s. u.) oxydirbar.

Der Wasserstoff der Sulfhydrilgruppe wird durch Metalle unter Salzbildung ersetzt: Bleiphenylmercaptid, $(C_6H_5 \cdot S)_2Pb$, gelber krystallinischer Niederschlag, durch Zusatz von Phenylsulfhydrat zu einer weingeistigen Bleiacetatlösung. Auch Silber- und Quecksilbersalze geben Niederschläge. Mit Ketonen erhält man mercaptolähnliche Verbindungen.

Tolylsulfhydrate (Thiokresole), durch Reduction der isomeren Toluolsulfochloride.

1. Orthothiokresol, 1, 2- $C_6H_4(CH_3) \cdot SH$. Smp. 15° ; Sdp. 193° . — 2. Metathiokresol, 1, 3- $C_6H_4(CH_3) \cdot SH$. Flüssigkeit vom Sdp. 195° . — 3. Parathiokresol, 1, 4- $C_6H_4(CH_3) \cdot SH$. Smp. 43° ; Sdp. 192° . Auch höhere Homologe sind bekannt.

Benzylmercaptan, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SH$. Ist isomer mit den Thiokresolen. Aus Benzylchlorid und KSH. Lauchartig riechendes Oel. Sdp. 195° .

o-Amidophenylmercaptan, 1, 2- $C_6H_4(NH_2) \cdot SH$. Durch Reduction von geschmolzenem 1, 2- $C_6H_4(NO_2) \cdot SO_2Cl$ mit Zinn und Salzsäure; am leichtesten aus Benzenylamidothiophenol (s. d.) durch Kalischmelze. Nadeln vom Smp. 26° ; Sdp. 234° .

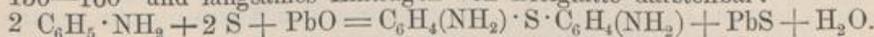
m-, resp. p-Phenylendisulfhydrat, $C_6H_4(SH)_2$, Smp. 27° , resp. 98° , lassen sich durch Reduction der entsprechenden Disulfochloride gewinnen.

Sulfide und Disulfide.

Phenylsulfid, $C_6H_5 \cdot S \cdot C_6H_5$. Am leichtesten durch Destillation von Sulfobenzid mit 1 Atom Schwefel: $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot C_6H_5 + S = C_6H_5 \cdot S \cdot C_6H_5 + SO_2$. Aus Bleiphenylmercaptid: $(C_6H_5 \cdot S)_2Pb = C_6H_5 \cdot S \cdot C_6H_5 + PbS$; aus Thioanilin $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ mit einer alkoholischen

Lösung von Aethylnitrit (durch Diazotirung etc.). Wenn rein, nicht unangenehm riechendes Oel; Sdp. 296°; unter 15 mm 157°; $D_0 = 1.130$. Oxydation führt successive zu Diphenylsulfoxid und Diphenylsulfon.

Ein Substitutionsproduct des Phenylsulfids ist das salzbildende **Thioanilin** (p-Diamidophenylsulfid), $1,4\text{-C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)$, lange Nadeln, Smp. 108°, direct durch Erhitzen von Anilin mit Schwefel auf 150—160° und langsames Eintragen von Bleiglätte darstellbar:



Paratolylsulfid, $(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3)_2 \text{S}$. Durch Destillation von Parathiokresolblei. Smp. 57°. Ueber homologe Sulfide s. B. 28, 2322.

Thioparatoluidin (Diamidotolylsulfid), homolog mit Thioanilin, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)(\text{NH}_2) \cdot \text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)(\text{NH}_2)$. Durch Erhitzen von Paratoluidin mit Schwefel und PbO auf 140°. Grosse Blätter. Smp. 103°. Aus dem Thioparatoluidin wird neuerdings der gelbe Farbstoff „Primulin“ gewonnen.

Alkylirte Thioaniline erhält man direct aus alkylirten Anilinen mit Chlorschwefel.

Phenyldisulfid, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{S} \cdot \text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Aus 2 Mol. Phenylsulphydrat in ammoniakalischer Lösung schon durch Oxydation an der Luft; durch Einwirkung von J_2 auf 2 Mol. $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{SNa}$; durch Oxydation des Phenylsulphydrats mit verdünnter Salpetersäure. Nadeln vom Smp. 60°; Sdp. 190° (15 mm). Leicht wieder zu $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{SH}$ reducirbar. Geht unter Abgabe von S (durch längeres Kochen, Erwärmen mit Kupferpulver, Destilliren mit Sulfobenzid) glatt in $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ über.

m-Tolyldisulfid, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3) \cdot \text{S} \cdot \text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$, Oel; nur im Vacuum destillirbar. p-Tolyldisulfid, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{S} \cdot \text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$. Grosse Blätter. Smp. 43°.

Selen- und Tellurverbindungen.

Phenylselenid, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{Se} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Durch Erhitzen von Sulfobenzid mit 1 Atom Selen erhält man dieses bei 302° siedende, schwach riechende Oel. Gibt mit Brom Phenylselenidbromid, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SeBr}_2$, orangerothe Prismen, die mit Natronlauge in das farblose, basische Selenoxyd $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SeO}$ übergehen, das beim Erhitzen Sauerstoff abspaltet, dagegen durch Permanganat sich zu einem Selenon $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SeO}_2$, Smp. 155°, oxydiren lässt. Phenylselenid gibt mit Selen Phenyldiselenid, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Se}_2$, Smp. 63.5°; durch Natrium in alkoholischer Lösung wird letzteres in 2 Mol. Phenylselenhydrat, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{SeH}$, Sdp. 183°, gespalten. (B. 26, 2817; 27, 1761; 29, 424; 428.)

Phenyltellurid, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{Te} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, wurde durch Erhitzen von Phenylquecksilber $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Hg}$ mit 2 Te gewonnen. Helles Oel vom Sdp. 182° unter 16 mm. Additionsfähig. (B. 27, 1769.)

Phenole.

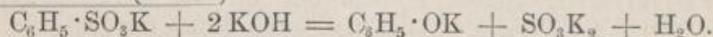
Die Phenole $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{OH}$, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_3$ u. s. f., entstehen beim Ersatz des an den Benzolkern gebundenen Wasserstoffs durch Hydroxylgruppen, aus dem Benzol und seinen Homologen, sowie aus deren Abkömmlingen. Je nach der Zahl der eingetretenen Hydroxylgruppen unterscheidet man zwischen ein-, zwei- und mehrwerthigen Phenolen. Dieselben enthalten demgemäss eine oder mehrere tertiäre C·OH-gruppen, ganz wie die tertiären Alkohole und sind daher wie diese ausser Stande, durch Oxydation in Aldehyde oder Säuren überzugehen. Dagegen besitzen sie selbst durch den Einfluss der negativen Phenylgruppe einen säureähnlichen Charakter, der beim Eintritt von Substituenten, wie Bromatomen oder Nitrogruppen, in den Benzolrest noch zunimmt: vermag demnach schon das gewöhnliche Phenol $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{OH}$ — die Carbonsäure —

beständige Salze zu bilden, wie Phenolkalium $C_6H_5 \cdot OK$, so erscheint das Trinitrophenol 1, 3, 5, 6- $C_6H_2(NO_2)_3 \cdot OH$ — die Pikrinsäure — als starke Säure, deren Chlorid, das Pikrylchlorid $C_6H_2(NO_2)_3Cl$, ganz wie ein Säurechlorid schon beim Erwärmen mit Wasser wiederum Pikrinsäure bildet. Der Hydroxylwasserstoff der Phenole ist leicht durch Alkohol- oder Säureradicale ersetzbar, indem (aus Phenosalzen und Alkyljodiden etc.) Aether entstehen, wie Anisol $C_6H_5 \cdot O \cdot CH_3$ und Phenetol $C_6H_5 \cdot O \cdot C_2H_5$, die gegenüber den Alkalien recht beständig sind, oder (aus Phenolen und Säurechloriden etc.) Ester, wie Phenylacetat $C_6H_5 \cdot O \cdot C_2H_3O$, die mit Leichtigkeit verseift werden. Als wahre Abkömmlinge des Benzols liefern die Phenole, theilweise mit ausnehmender Leichtigkeit die für die aromatische Gruppe eigenthümlichen Substitutionsproducte: man hat Chlor-, Brom- und Jodphenole, Nitro- und Amidophenole mit ihren Diazokörpern, sowie Phenolsulfosäuren. — Tritt die Hydroxylgruppe in die Seitenkette der Benzolhomologen, so entstehen die mit den Phenolen isomeren wahren aromatischen Alkohole (s. d.).

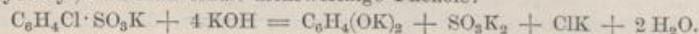
Bildungsweisen und Vorkommen der Phenole.

Zwei der wichtigsten Darstellungsmethoden wurden bereits erwähnt;

1. Die Kali- oder (im Grossen) Natronschmelze der sulfonsauren Alkalien (S. 491):

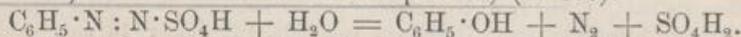


Die Operation wird in silbernen oder eisernen Schaaln oder Kesseln ausgeführt, die in Wasser gelöste Schmelze zersetzt man durch Schwefelsäure oder Salzsäure. In den gechlorten Sulfosäuren oder Phenolen ersetzt die Kalischmelze auch das Halogenatom durch Hydroxyl, und man erhält mehrwerthige Phenole:



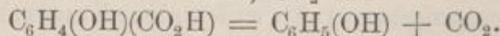
In gechlorten oder amidirten Nitrokörpern wird dann das Halogen oder die Amidogruppe schon beim Kochen mit wässrigen Alkalien (s. d. Pikrylchlorid) gegen Hydroxyl ausgetauscht.

2. Erwärmen verdünnter wässriger Diazosalzlösungen (am besten der Sulfate, Nitrate bilden leicht Nitrophenole) (S. 476):



3. Directe Oxydation des Benzols zu Phenol erfolgt durch Ozon oder Wasserstoffsperoxyd: an der Luft schon, obwohl nicht leicht, in Gegenwart von Natronlauge oder Chloraluminium. Seinerseits geht das Phenol bei der Kalischmelze unter Sauerstoffaufnahme weiter in Di- und Trioxybenzol über. Auch der Thierorganismus wirkt phenolbildend auf Benzol und Benzolderivate.

4. Aus Oxysäuren der aromatischen Gruppe spaltet sich leicht (bei der trockenen Destillation mit Kalk) CO_2 ab:



5. Viele Phenole entstehen durch mehr oder weniger complicirte Spaltungs- und Condensationsprocesse bei der trockenen Destillation oder dem Ueberhitzen organischer Stoffe, wie Holz und Steinkohlen. Für die Gewinnung des Phenols $C_6H_5 \cdot OH$, Parakresols $C_6H_4(CH_3)OH$ etc. benutzt man daher die bei 150—200° siedende Fraction des Steinkohlentheers, aus welcher die Phenole durch Schütteln mit wässrigen Alkalien

Uebersicht über einige wichtige Phenole.

Einwerthige	Zweiwerthige
Phenol, $C_6H_5 \cdot OH$, Smp. 42° , Sdp. 183° .	3 Dioxybenzole, $C_6H_4(OH)_2$.
3 Kresole, $C_6H_4(CH_3) \cdot OH$, o-, Smp. 31° ; Sdp. 190° . m-, Smp. 4° ; Sdp. 203° .—p-, Smp. 36° ; Sdp. 202° .	Brenzcatechin, (1,2), Smp. 104° ; Sdp. 240° . Resorcin, (1,3) Smp. 119° ; Sdp. 277° . Hydrochinon, (1,4) Smp. 169° ; Sdp. 285° .
6 Xylenele, $C_6H_3(CH_3)_2 \cdot OH$, alle bekannt. Smp. von $26-75^\circ$; Sdp. $211-225^\circ$;	6 Dioxytoluole, $C_6H_3(CH_3)(OH)_2$, alle bekannt Orcin, (1,3,5), Smp. ca. 108° , Sdp. 287° .
Methylisopropylphenole, $C_6H_3(CH_3)(i-C_3H_7) \cdot OH$. Carvacrol, (1,4,2), Smp. 0° , Sdp. 237° . Thymol, (1,4,3), Smp. 51.5° , Sdp. 230° .	Dioxyxylenele, $C_6H_2(CH_3)_2(OH)_2$. „Xylorcin“ mit Meta-, u. „Xylohydrochinone“ mit Parastellung der 2(OH). Dioxyesitylen, $C_6H(CH_3)_3(OH)_2$, Smp. 150° , Sdp. 275° .
1,4- $C_6H_4(i-C_4H_9) \cdot OH$, Isobutylphenol, Smp. 98° ; Sdp. 238° .	Dreiwertige
$C_6H_4(C_6H_{13}) \cdot OH$, Hexadecylphenol, Smp. 77° ; Sdp. 261° (16mm)	Pyrogallol, (1,2,3), Smp. 132° . Oxyhydrochinon, (1,2,4), Smp. 140.5° . Phloroglucin, (1,3,5), Smp. ca. 219° .

ausgezogen werden können. Durch Salzsäure zersetzt man sodann die Alkalilösung der Phenole und trennt diese durch fractionirte Destillation.

6. Homologe Phenole, wie Aethyl- und Butylphenol, entstehen aus Phenol und den betreffenden Alkoholen beim Erhitzen mit $ZnCl_2$ auf 200° .

Die Phenole werden häufig als Ausgangsmaterial für die Synthese kohlenstoffreicher Verbindungen benutzt.

1. Ihre Natron- oder Kalisalze nehmen Kohlendioxyd auf und es können so aromatische Oxyssäuren (s. d.), wie Salicylsäure $C_6H_4(OH)(CO_2H)$ dargestellt werden. Zu den Oxyssäuren gelangt man auch bei Einwirkung von CCl_4 und Natronlauge auf Phenole; zu den Oxyaldehyden, wie $C_6H_4(OH)(CHO)$, mit Hilfe von CCl_3H und Alkalilauge.

2. Mit Phtalsäureanhydrid condensiren sich die Phenole unter Wasseraustritt zu den Phtaleinen (s. d.).

Zur Erkennung der Phenole dienen, neben der Feststellung ihrer physikalischen Constanten und ihrer Elementaranalyse, der Uebergang in den zugehörigen Kohlenwasserstoff bei der Destillation mit Zinkstaub, sowie die mit Eisenchlorid oft erfolgenden Färbungen der neutralen Lösungen (Phenol und Resorcin violett, Brenzcatechin grün, Pyrogallol roth etc.).

Einwerthige Phenole.

Phenol (Carbolsäure, Phenylsäure, Phenylhydroxyhydrat), $C_6H_5 \cdot OH$. Von Runge 1834 im Steinkohlentheer aufgefunden, von Laurent 1840 rein dargestellt, analysirt und als Phenylhydrat bezeichnet; den Namen „Phenol“ erhielt es von Gerhardt 1843. Phenol findet sich in kleiner Menge im Harn in Form von phenylschwefelsaurem Kali, $C_6H_5 \cdot O \cdot SO_3K$. Synthesen des Phenols und Gewinnung aus dem Steinkohlentheer s. o.

Das reine Phenol bildet eine langstrahlig krystallinische Masse. Smp. 42.5° . Sdp. 183° . $D_0 = 1.084$. Löst sich bei 16° in 15 Th. Wasser,

und nimmt auch seinerseits etwas Wasser auf, indem es sich verflüssigt. Mit Alkohol und Aether ist es mischbar. An der Luft färbt es sich langsam röthlich und zerfließt, indem es Feuchtigkeit anzieht. Es besitzt einen ganz eigenthümlichen Geruch, brennenden Geschmack, und zeigt giftige und fäulnißwidrige Wirkungen (ausgezeichnetes Antisepticum).

Eine wässrige Phenollösung wird durch Eisenchlorid violett gefärbt, ein mit Salzsäure befeuchteter Fichtenspahn erhält durch Phenol purpurrothe Färbung. Bromwasser gibt auch in stark verdünnten Phenollösungen einen flockigen Niederschlag, von Tribromphenolbrom $C_6H_2Br_3 \cdot OBr$, Smp. 118° , der sich auch zur quantitativen Bestimmung des reinen Phenols eignet, indem man das überschüssige Brom mit Jodkaliumlösung (die den Niederschlag sofort in Tribromphenolkalium überführt: $C_6H_2Br_3 \cdot OBr + 2KJ = C_6H_2Br_3 \cdot OK + KBr + J_2$) und Normalnatriumhyposulfitlösung titrirt. Rohes Phenol löst man vor der Bestimmung in Kalilauge und säuert das Filtrat mit Salzsäure wieder an.

Phenolate. Phenolnatrium, $C_6H_5 \cdot ONa$. Durch Auflösen von Phenol in der äquivalenten Menge Natronlauge, Eindampfen und Trocknen des Rückstandes. Hygroskopisch. Phenolkalium, $C_6H_5 \cdot OK$. Wie das vorige; lässt sich auch durch halbtägiges Kochen von Phenol (1 Th.) mit Kaliumcarbonat (2.5 Th.) und Wasser (12 Th.) unter Rückfluss, Eindampfen und Ausziehen des Rückstandes mit Alkohol darstellen. Nach dem Abdestilliren des Alkohols erstarrt es krystallinisch im Exsiccator. Sehr hygroskopisch. — Aehnliche Phenolsalze bilden sich auch mit Kalk, Baryt, Bleioxyd etc.

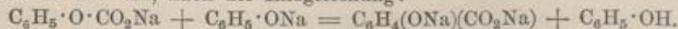
Phenolaether. Methylphenyläther, Anisol, $C_6H_5 \cdot O \cdot CH_3$. Wurde zuerst durch Destillation von Anissäure, 1, $2-C_6H_4(O \cdot CH_3)(CO_2H)$, mit Aetzbaryt erhalten. Am leichtesten darzustellen, indem man Chlormethyl auf den Boden einer mit trockenem Phenolnatrium gefüllten, auf ca. 200° erwärmten Retorte leitet, so rasch, als die Dämpfe des abdestillirenden Anisols dieses gestatten. Anisol ist eine nicht unangenehm riechende Flüssigkeit vom Sdp. 152° . $D_{15} = 0.991$. Von conc. Salzsäure wird es bei 130° nicht angegriffen, von Jodwasserstoffsäure dagegen in Phenol und Methyljodid zerlegt. Brom und Salpetersäure wirken substituierend.

Aethylphenyläther, Phenetol, $C_6H_5 \cdot O \cdot C_2H_5$. Leicht durch mehrstündiges Erhitzen von Phenolnatrium mit Natriumäthylsulfat auf 150° . Dem Anisol ähnliches Oel. Sdp. 172° . — Normalpropylphenyläther, $C_6H_5 \cdot O \cdot C_3H_7$, Sdp. 191° ; u. s. f. — Diphenyläther (Phenoxylid), $C_6H_5 \cdot O \cdot C_6H_5$. Beim Erwärmen von Diazobenzolsulfat mit Phenollösung, oder aus Phenol und Aluminiumchlorid. Geraniumähnlich riechende Prismen. Smp. 28° . Sdp. 253° . Gegen spaltende Reagentien äusserst beständig.

Phenolester. Phenylschwefelsäure, $C_6H_5 \cdot O \cdot SO_3H$, zerfällt mit Mineralsäuren rasch in Phenol und Schwefelsäure. Das Kaliumsalz $C_6H_5 \cdot O \cdot SO_3K$, wurde zuerst im Harn aufgefunden; künstlich erhält man es durch längeres Erwärmen von Phenolkalium und Kaliumpyrosulfat mit wenig Wasser auf $60-70^\circ$; $C_6H_5 \cdot OK + S_2O_7K_2 = C_6H_5 \cdot O \cdot SO_3K + SO_4K_2$. Fettglänzende Blättchen oder (aus warmem Weingeist) rhombische Tafeln; bei 15° in 7 Th. Wasser löslich. Gegen Alkalien sehr beständig. Für sich auf 160° erhitzt, bildet es das isomere parafenolsulfosaure Kali, 1, $4-C_6H_4(OH)(SO_3K)$.

Phosphorsäurephenylester entstehen aus Phenol und P_2O_5 oder PCl_5 : $PO(OH)_2(OC_6H_5)$, leicht lösliche Nadeln; Smp. 98° . — $PO(OH)(OC_6H_5)_2$, in Wasser schwer lösliche Krystalle; Smp. 50° — Triphenylphosphat, $PO(OC_6H_5)_3$, Nadeln; Smp. 45° ; bei sehr hoher Temperatur flüchtig.

Kohlensäurephenylester. Phenylkohlensaures Natron, $C_6H_5 \cdot O \cdot CO_2Na$, entsteht beim Ueberleiten von völlig trockenem CO_2 über trockenes Phenolnatrium; das pulverförmige Salz wird durch Wasser sofort zerlegt; für sich im Einschmelzrohr auf $120-130^\circ$ erhitzt, geht es dagegen glatt über in das isomere ortho-oxybenzö- oder salicylsaure Natron, 1, $2-C_6H_4(OH)(CO_2Na)$; mit Phenolnatrium setzt es sich bei 190° in Dinatriumsalicylat und Phenol um, nach der Endgleichung.



Diphenylcarbonat, $CO(OC_6H_5)_2$. Am leichtesten durch Einleiten von $COCl_2$ in die wässrige Lösung von Phenolnatrium. Seidenglänzende Nadeln. Smp. 88° . Sdp. 302° . Gibt mit Ammoniak Harnstoff (S. 329); mit Aminen phenylirte Harnstoffe (S. 470).

Phenylacetat, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, aus Phenol und Acetylchlorid, Oel, Sdp. 193°. Phenylloxalat, $\text{C}_2\text{O}_2(\text{OC}_6\text{H}_5)_2$, Prismen, unlöslich in Wasser, aber beim Kochen damit zerfallend. Phenylsuccinat, $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2(\text{OC}_6\text{H}_5)_2$, aus Phenol und Succinylchlorid. Blättchen. Smp. 118°. Sdp. 330°.

Substitutionsproducte des Phenols.

Der Eintritt von Chlor- oder Bromatomen, von Nitro- oder Sulfo- gruppen in den Benzolrest des Phenols erfolgt sehr leicht; der säure- ähnliche Charakter des Phenols erfährt durch diese elektronegativen Sub- stituenten eine wesentliche Verstärkung. Neben der directen Chlorirung und Bromirung, der Nitrirung durch Salpetersäure und Sulfonirung durch Schwefelsäure, hat man zur Darstellung substituierter Phenole auch indirecte Methoden.

1. Ersatz der NH_2 -gruppe substituierter Aniline durch OH (mittelst Diazotirung).

2. Nitrophenole geben durch Reduction Amidophenole; in diesen NH_2 durch Cl etc. ersetzend.

3. Man substituiert Oxysäuren $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})(\text{CO}_2\text{H})$, und spaltet aus den Producten CO_2 ab.

Chlor-, Brom- und Jodphenole.

Mit Hilfe von Natriumamalgam lässt sich das Halogen dieser Sub- stanzen leicht wieder durch Wasserstoff ersetzen. Bei der Kalischmelze entstehen, unter Umtausch des Halogens gegen Hydroxyl, Dioxybenzole, oft mit intramoleculärer Umlagerung: so liefern alle drei Bromphenole das beständigste Dioxybenzol, das Resorcin.

Chlorphenole. $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl} \cdot \text{OH}$. Beim Einleiten von Chlorgas in Phenol entstehen Ortho- und Parachlorphenol, durch fractionirte Destillation zu trennen. Aus den 3 Chlor- anilinen erhält man die entsprechenden 3 Chlorphenole sehr rein. 1. Ortho- (1,2-). Unangenehm riechendes Oel. Smp. + 7°; Sdp. 175°. Kalischmelze gibt Brenzcatechin. — 2. Meta- (1, 3-). Aus 1, 3-Chloranilin. Smp. 28.5°. Sdp. 214°. — 3. Para- (1, 4-). Smp. 37°; Sdp. 217°. Die Kalischmelze liefert Hydrochinon (daneben Resorcin).

Beim fortgesetzten Chloriren des Phenols entstehen 1, 3, 4- $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2 \cdot \text{OH}$. (Smp. 43°; Sdp. 210°) und 5, 1, 3, 4- $\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3 \cdot \text{OH}$ (Smp. 68°, Sdp. 244°). Das letztere Trichlor- phenol gibt, in Salzsäure suspendirt, bei Einwirkung von Chlor Trichlorphenolchlor $\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3 \cdot \text{OCl}$, Smp. 119°. — Durch weiteres Chloriren von Trichlorphenol in Gegenwart von JCl_3 oder SbCl_5 erhält man Pentachlorphenol, $\text{C}_6\text{Cl}_5 \cdot \text{OH}$, Smp. 188°; sublimirbar.

Bromphenole. $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br} \cdot \text{OH}$. Darstellung wie Chlorphenole. 1. Ortho- (1, 2-), Oel. Sdp. 195°. — 2. Meta- (1, 3-). Smp. 33°; Sdp. 236°. 3. Para- (1, 4-). Smp. 64°; Sdp. 238°. Weiteres Bromiren des Phenols gibt ganz entsprechend 1, 3, 4- $\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_2 \cdot \text{OH}$ (Smp. 40°; Sdp. 239°) und 5, 1, 3, 4- $\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_3 \cdot \text{OH}$ (Smp. 95°). — Tribromphenolbrom, 5, 1, 3, 4- $\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_3 \cdot \text{OBr}$, aus Phenol und Bromwasser; Smp. 118°; gegen Wasser und Alkalien beständig, gibt es mit heissem Alkohol, oder mit Zinn und Salzsäure. Tetrabromphenol, 5, 6, 1, 3, 4- $\text{C}_6\text{H} \cdot \text{Br}_4 \cdot \text{OH}$, aus Tribromphenol und Brom bei 180°; Smp. 120°. — Penta- bromphenol, $\text{C}_6\text{Br}_5 \cdot \text{OH}$, Smp. 225°.

Jodphenole. $\text{C}_6\text{H}_4\text{J} \cdot \text{OH}$. Aus Phenol mit Jod und Jodsäure, oder mit Jod und HgO , aus Amidophenolen, aus Jodoxybenzoesäuren. 1. Ortho- (1, 2-). Nadeln. Smp. 41°; Sdp. 186° unter 160 mm. — 2. Meta- (1, 3-). Nadeln. Smp. 40°; sublimirbar. — 3. Para- (1, 4-). Nadeln. Smp. 94°. — Auch Di- und Trijodphenole sind bekannt.

Nitrophenole.

Alle Nitrophenole zersetzen Alkalicarbonate mit Leichtigkeit; das Trinitrophenol, die Pikrinsäure, hat den Charakter einer starken Säure.

Mononitrophenole, $C_6H_5(NO_2) \cdot OH$. Unter stark vermindertem Druck destillirbar. Durch Einwirkung verdünnter Salpetersäure auf Phenol erhält man die Ortho- und Paraverbindung. Man trägt 5 Th. krystallisirtes Phenol langsam unter Umschütteln in 30 Th. Salpetersäure, spec. Gew. 1.11, unter Wasserkühlung ein. Nach einigen Stunden trennt man das abgeschiedene Oel, wäscht und destillirt mit Wasserdampf; die Orthoverbindung verflüchtigt sich, die zurückgebliebene Paraverbindung wird mit Hilfe des in concentrirter Natronlauge schwer löslichen Natronsalzes gereinigt. 1. Ortho-(1, 2-). Schwefelgelbe, in Wasser wenig lösliche Prismen. Smp. 45° . Sein Natriumsalz, $C_6H_4(NO_2) \cdot ONa$, bildet scharlachrothe, in Natronlauge wenig lösliche Blätter. Aus demselben erhält man leicht den Methyläther, $C_6H_4(NO_2) \cdot OCH_3$, Smp. 9° ; Sdp. 265° . — 2. Meta-(1, 3-). Aus m-Nitranilin. Gelbe Krystalle. Smp. 96° . In heissem Wasser leicht löslich; mit Wasserdampf nicht flüchtig. Methyläther, Smp. 38° , Sdp. 254° . — 3. Para-(1, 4-). Farblose, an der Luft sich röthende Nadeln. Smp. 114° . In Wasser ziemlich leicht löslich. Natriumsalz, $C_6H_4(NO_2) \cdot ONa + 4 H_2O$, gelbe Tafeln, an der Luft $2 H_2O$ verlierend, in Natronlauge fast unlöslich.

Die Nitrophenole lassen sich leicht chloriren oder bromiren, und ebenso auch die Chlor- oder Bromphenole leicht in Chlor- oder Bromnitrophenole umwandeln.

Dinitrophenole, $C_6H_3(NO_2)_2 \cdot OH$. Von den sechs theoretisch möglichen sind 5 bekannt.

α -Dinitrophenol, 1, 3, 4- $C_6H_3(NO_2)_2 \cdot OH$, durch directes Nitriren von Phenol, wie auch von 1, 4- oder 3, 4- (= 1, 2-) Mononitrophenol; gelbliche Tafeln, Smp. 114° .

β -Dinitrophenol, 1, 3, 2- $C_6H_3(NO_2)_2 \cdot OH$, neben dem vorigen beim Nitriren von 1, 2-Nitrophenol; Smp. 64° ; in 1, 3-Dinitrobenzol überführbar. Drei isomere Dinitrophenole vom Smp. 104° , 134° und 141° , beim Nitriren von 1, 3-Nitrophenol.

Trinitrophenole $C_6H_2(NO_2)_3 \cdot OH$. Vier solche Körper sind bekannt. Wichtig ist die **Pikrinsäure**, 1, 3, 5, 6-Trinitrophenol. Dieser älteste künstliche organische Farbstoff, der Seide gelb färbt, wurde bereits 1771 von Woulfe aus Indigo mit Salpetersäure dargestellt. Man erhält ihn ebenso aus zahlreichen organischen Substanzen, wie Anilin, Harzen, Seide, Leder, Wolle etc. Man gewinnt nach Laurent (1842) Pikrinsäure durch Nitriren von Phenol, 1, 2- und 1, 4-Mononitrophenol, sowie aus α - und β -Dinitrophenol; ferner durch Oxydation von 1, 3, 5-Trinitrobenzol mit Ferricyanalkalium und Soda, woraus sich seine Constitution ergibt.

Zur Darstellung löst man Phenol in der gleichen Gewichtsmenge Schwefelsäure, trägt die Mischung (Phenolsulfosäure) allmählich in 3 Th. Salpetersäure (spec. Gew. 1, 4) ein und erwärmt 1—2 Stunden im Wasserbad. Scheidet sich hierbei Dinitrophenol ölförmig aus, dann verjagt man $\frac{1}{3}$ der nunmehr verdünnten Salpetersäure, fügt vorsichtig rauchende Salpetersäure zu und erwärmt nochmals, bis die auf Wasserzusatz abgeschiedenen Blättchen sich aus siedendem Wasser ohne öligen Rückstand umkrystallisiren lassen.

Die Pikrinsäure krystallisirt aus Wasser oder Alkohol in hellgelben glänzenden Blättchen vom Smp. 122.5° ; verpufft beim raschen Erhitzen, jedoch nicht durch Stoss. Sie löst sich bei 15° in ca. 86 Th. Wasser mit saurer Reaction und bitterem Geschmack, leicht in Alkohol und mässig in Benzol. Ihre Lösungen färben Seide und Wolle echtgelb; durch CNK werden selbst sehr verdünnte Pikrinsäurelösungen roth gefärbt, indem sog. pikrocyaninsaures Kali $C_8H_4N_5O_6K$ entsteht (Nachweis).

Die pikrinsauren Salze (Pikrate) sind meist in Wasser schwer löslich. Sie explodiren beim Erhitzen oder durch Stoss sehr heftig und werden in der Sprengtechnik benutzt.

Ammoniumsalz, $C_6H_2(NO_2)_3 \cdot ONH_4$, hellgelbe Blättchen, leicht in Wasser, schwer in Alkohol löslich. — Natriumsalz, löst sich bei gew. Temperatur in 12 Th. Wasser. — Kaliumsalz, bei 0° in ca. 1140 Th. Wasser, bei 15° in ca. 230 Th. Wasser löslich; schwerlöslich und zum Nachweis der Pikrinsäure geeignet.

Die Pikrinsäure verbindet sich mit aromatischen Kohlenwasserstoffen zu gut krystallisirenden Verbindungen, die durch Ammoniak wieder zerlegt werden. Benzol-Pikrinsäure, $C_6H_2(NO_2)_3 \cdot OH + C_6H_6$, aus der heissen Lösung von Pikrinsäure in Benzol; hellgelbe rhombische Krystalle, an der Luft sofort Benzol abgebend und bei $85-90^\circ$ schmelzend; wird auch durch Wasser zerlegt.

Mit PCl_5 gibt die Pikrinsäure das „Pikrylchlorid“, $C_6H_2(NO_2)_3Cl$, bei 83° schmelzende in Wasser unlösliche Krystalle, die schon beim Kochen mit Soda wieder Pikrinsäure liefern.

Amidophenole.

Die Reduction der Nitrophenole zu Amidophenolen gelingt am besten durch Zinn und Salzsäure; durch Schwefelammonium wird bei mehrfach nitrirten Phenolen nur ein Theil der Nitrogruppen reducirt. Durch die Anwesenheit der Amidogruppe wird der saure Charakter der Phenole wesentlich abgeschwächt, sodass die Amidophenole, wie andere Amine, nur noch mit Säuren Salze bilden.

Amidophenole, $C_6H_4(NH_2)(OH)$. 1. Ortho- (1, 2-). Aus o-Nitrophenol. Schuppen, die sich leicht braun färben. Smp. 170° ; sublimirbar. Bei 0° in 59 Th. Wasser und 23 Th. Alkohol löslich. — Das Chlorhydrat, $C_6H_4(NH_2 \cdot HCl)(OH)$, löst sich im gleichen Gewichte Wasser. — Methyläther (o-Anisidin), $C_6H_4(NH_2)(OCH_3)$, Oel; Sdp. 228° . Aethyläther (o-Phenetidin), Sdp. 229° . Beide finden zur Darstellung von Azofarbstoffen Verwendung. — Methylamidophenol, $C_6H_4(NH \cdot CH_3)(OH)$, Sdp. 220° . Dimethylamidophenol, $C_6H_4(N \cdot CH_3 \cdot CH_3)(OH)$, Smp. 45° . — Acetylamidophenol, $C_6H_4(NH \cdot CO \cdot CH_3)(OH)$, aus Orthoamidophenol und Essigsäureanhydrid. Weisse Blättchen, Smp. 201° .

Wie das o-Phenylendiamin (S. 474), ist auch das Orthoamidophenol zu Condensationen unter Ringschliessung der beiden Seitengruppen durch ein Kohlenstoffatom etc. sehr befähigt; es entstehen mit Säuren leicht „Anhydrobasen“, die Benzooxazole (s. d.).

2. Meta- (1, 3-). Aus m-Nitrophenol; wird aus Resorcin, 1, 3- $C_6H_4(OH)_2$, durch Erhitzen mit Salzsäure und Ammoniak auf 200° , im Grossen dargestellt; mit Dimethylamin etc. erhält man so die alkylirten Metaamidophenole (B. 22, R. 849). Das Metaamidophenol krystallisirt aus Wasser, worin es sich in der Hitze reichlich löst, in harten luftbeständigen Krystallen vom Smp. 120° . Dimethylamidophenol, $C_6H_4(N \cdot CH_3 \cdot CH_3)(OH)$, Smp. 87° . — Diäthylamidophenol siedet bei 280° . — Diese Substanzen liefern „Rhodaminfarbstoffe“, s. u. Phtaleine.

3. Para-(1, 4-). Aus p-Nitrophenol. Ferner durch Umlagerung aus dem isomeren Phenylhydroxylamin (S. 460); bei der Electrolyse von in Schwefelsäure gelöstem Nitrobenzol, aus zuerst gebildetem Phenylhydroxylamin. Blättchen, bei 184° unter Zersetzung schmelzend. Durch Oxydation mit Chromsäure oder Bleisuperoxyd und Schwefelsäure liefert es leicht Chinon. Bei der Oxydation mit Chlorkalk dagegen liefern die salzsauren p-Amidophenole und p-Phenylendiamine die Chinonchlorimide (s. d.). Der Aethyläther (p-Amidophenetol, p-Phenetidin), $C_6H_4(NH_2)(OC_2H_5)$, siedet bei 253° , und gibt mit Eisessig eine Acetylverbindung, das **Phenacetin**, $C_6H_4(NH \cdot CO \cdot CH_3)(OC_2H_5)$, bei 135° schmelzende Krystalle, als Antipyreticum und Antineuralgicum viel benutzt. Als weitere Fiebermittel haben das **Phenocoll** (Glycocoll-p-Phenetidid) und **Lactophenin** (Milchsäure-p-Phenetidid) Eingang gefunden.

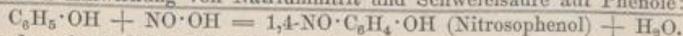
Diamido- und Triamidophenole sind bekannt; ebenso Nitroamidophenole etc. Die Reduction der Pikrinsäure (S. 500) mit Schwefelammonium führt zur sogenannten Pikraminsäure, einem Dinitroamidophenol, 1, 3, 5, 6- $C_6H_2(NO_2)_2(NH_2)(OH)$, rothe Säulen, Smp. 165° , intensiv rothgefärbte Salze bildend. — Fortgesetzte Reduction der Pikraminsäure durch H_2S in ammoniakalischer Lösung gibt weiter ein Nitrodiamido-

phenol, 3, 5, 1, 6-C₆H₂(NO₂)(NH₂)₂(OH); vermittelt Zinn und Salzsäure gelangt man von der Pikrinsäure schliesslich zu einem s-Triamidophenol 1, 3, 5, 6-C₆H₂(NH₂)₃(OH), das in freiem Zustande sehr zersetzlich ist, und mit 3 Aeq. Säure gut krystallisierende Salze bildet.

Nitrosophenole.

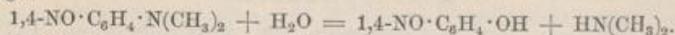
Die Nitrosophenole erhält man nach verschiedenen Reactionen, die sich nicht leicht alle mit der normalen Constitutionsformel erklären lassen.

1. Durch Einwirkung von Natriumnitrit und Schwefelsäure auf Phenole:

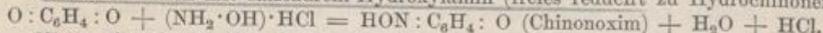


Aus den einwerthigen Phenolen gewinnt man so nur Mononitroso-, aus den zweiwerthigen Phenolen der Metareihe (wie Resorcin) dagegen Dinitrosokörper.

2. Nitrosophenol entsteht durch Kochen von Nitrosodimethylanilin mit verdünnter Natronlauge:



3. Aus Chinonen mit salzsaurem Hydroxylamin (freies reducirt zu Hydrochinonen):



Nitrosophenol und Chinonoxim sind jedoch ein und dieselbe Substanz, was zu der Ansicht führte, dass dem Nitrosophenol nicht die obige normale Formel, sondern diejenige eines Chinonoxims (vergl. Chinon) zukomme; wofür auch die Bildung eines „Chinondioxims“ spricht. Entsprechendes ist beim Resorcin, Orcin und Naphtol beobachtet worden. Die leicht erfolgende analoge Umlagerung des Phenylhydroxylamins in p-Amidophenol, sowie die grüne Farbe des gelösten p-Nitrosophenols lassen jedoch letzteres ebenfalls als wahren Nitrosokörper NO·C₆H₄·OH auffassen.

p-Nitrosophenol (Chinonoxim), 1,4-NO·C₆H₄·OH (od. HON:C₆H₄:O).

Die Darstellung gelingt besonders leicht, wenn man in eine möglichst concentrirte Lösung von 1 Mol. Natriumäthylat in Alkohol 1 Mol. Phenol und sodann 1 Mol. Amylnitrit einträgt; die vor Feuchtigkeit geschützte (Exsiccator) Mischung erstarrt bald zu Nitrosophenolnatrium; man zerlegt das abgesaugte, mit Aether gewaschene und getrocknete Salz mit verdünnter Schwefelsäure und extrahirt mit Aether.

Nitrosophenol krystallisirt in farblosen, sich indessen, wenn nicht völlig rein, rasch färbenden Nadeln oder Blättchen. In Wasser, Alkohol, Aceton, Aether ist es mit grüner Farbe löslich. Bei 120–130° zersetzt es sich unter schwacher Verpuffung. Salpetersäure oder Ferrieyankalium in alkalischer Lösung oxydiren es zu p-Nitrophenol, Zinn und Salzsäure reduciren zu Amidophenol.

Phenolsulfosäuren.

Beim Auflösen des Phenols in concentrirter Schwefelsäure bildet sich ein Gemisch von Ortho- und Paraphenolsulfosäure, C₆H₄(OH)(SO₃H); in der Kälte entsteht vorwiegend die erstere, und geht beim Erwärmen (sogar in wässriger Lösung) in die beständigere Paraverbindung über. Zur Trennung der beiden Säuren führt man das Gemisch, nach dem Verdünnen mit Wasser in die Calciumsalze, und diese in Kaliumsalze über, die sich durch fractionirte Krystallisation trennen lassen, indem das Parasalz zuerst auskrystallisirt.

1. Ortho-, 1,2-C₆H₄(OH)(SO₃H). Geht schon beim Kochen ihrer wässrigen Lösung in die Parasäure über. Besitzt eine bedeutend grössere antiseptische Wirkung als das Phenol und ist unschädlicher als dieses (wird daher unter der Benennung „Aseptol“ verwendet). Die Kalischmelze bei 300° gibt Brenzcatechin.

2. Meta-, (1,3-). Aus m-C₆H₄(SO₃H)₂ mit Kalihydrat bei 180°; ebenso aus p-C₆H₄(SO₃H)₂. Die freie Säure krystallisirt in feinen Nadeln mit 2 Mol. H₂O. Die Kalischmelze gibt Resorcin.

3. Para-, (1,4-). Darstellung s. o. Die freie Säure wurde als Syrup erhalten. Das Kaliumsalz $C_6H_4(OH)(SO_3K)$ bildet ziemlich schwer lösliche sechsseitige Tafeln. Die Dijodparaphenolsulfosäure, $C_6H_2J_2(OH)(SO_3H)$, wurde als Antisepticum („Sozodol“) vorgeschlagen. Stärkere Einwirkung von Schwefelsäure auf Phenol gibt Di- und Trisulfosäuren.

Homologe des Phenols.

Die Homologen des Phenols, z. B. die Kresole $C_6H_4(CH_3)(OH)$, unterscheiden sich vom Phenol nur durch die Anwesenheit von Seitenketten, die dieselben, weiter unten zu besprechenden und denjenigen der Fettkörper ganz analogen Umwandlungen erleiden können, wie die Homologen des Benzols, z. B. das Toluol $C_6H_5 \cdot CH_3$. Die interessanteste dieser Umwandlungen ist die Oxydation der Seitenketten zur Carboxylgruppe, CO_2H : wie aus dem Toluol hierdurch die Benzoësäure $C_6H_5 \cdot CO_2H$, entstehen aus den Kresolen (wenn man deren Aether oder Ester oxydirt) die Oxybenzoësäuren, $C_6H_4(CO_2H)(OH)$; die freien Kresole werden dagegen durch die Oxydation zerstört.

Kresole, $C_6H_4(CH_3)(OH)$. Die 3 Isomeren treten im Steinkohlentheer auf (Ortho- ca. 35 Proc., Meta- 40 Proc., Para- 25 Proc.). Leicht rein darstellen kann man sie nur aus den entsprechenden Toluidinen (durch Diazotirung) oder Toluolsulfosäuren (Kalischmelze). In Wasser lösen sich die Kresole schwer; $FeCl_3$ färbt die Lösung blau.

1. Orthokresol (1, 2). Auch aus Carvacrol (s. u.) beim Erwärmen mit P_2O_5 . Smp. 31° ; Sdp. 190° . Die Kalischmelze gibt Salicylsäure (1, 2-Oxybenzoësäure). Nitroso-orthokresol, Smp. 134° , ist identisch mit Toluchinoxim (vgl. S. 513).

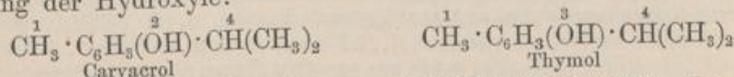
2. Metakresol (1, 3). Auch aus Thymol (s. u.) durch Erwärmen mit P_2O_5 . Smp. 4° ; Sdp. 203° . Die Kalischmelze gibt Metaoxybenzoësäure.

3. Parakresol (1, 4). Smp. 36° ; Sdp. 202° . Die Kalischmelze führt zu Paraoxybenzoësäure. Methyläther, Sdp. 174° , liefert oxydirt Anissäure $C_6H_4(OCH_3)(CO_2H)$.

Xylenole, $C_6H_3(CH_3)_2(OH)$. Die 6 theoretisch möglichen Dimethoxybenzole wurden aus den Xylidinen und Xylolsulfosäuren dargestellt. Schmelzpunkte zwischen 26° und 75° ; Siedepunkte zwischen 211° und 225° . — Aethylphenole, $C_6H_4(C_2H_5)(OH)$. (1, 2-), flüssig; Sdp. 210° . — (1, 3-), Smp. -4° ; Sdp. 214° . — (1, 4-), Smp. 46° ; Sdp. 218° .

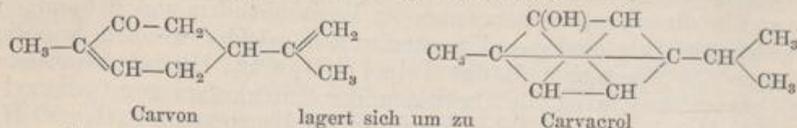
Mehrere Trimethoxybenzole, $C_6H_3(CH_3)_3(OH)$, wurden aus den Amido- und Sulfoderivaten der Trimethylbenzole erhalten, z. B. Mesitol, aus Mesitylen, Smp. 69° ; Sdp. 219.5° . — Auch isomere Normalpropylphenole, $C_6H_4(n-C_3H_7)(OH)$, sind bekannt; ebenso Isopropylphenole, $C_6H_4(i-C_3H_7)(OH)$.

Phenole $C_{10}H_{13} \cdot OH$. Von den bereits in sehr grosser Anzahl möglichen isomeren Phenolen $C_{10}H_{13} \cdot OH$ sind nur wenige bekannt. Unter diesen haben Interesse durch ihr Vorkommen in manchen vegetabilischen Oelen und ihre nahen Beziehungen zum Cymol und den Terpenen das Carvacrol und das Thymol. Beide Phenole sind Oxycymole oder Oxy-paramethylpropylbenzole mit einer Isopropylgruppe und unterscheiden sich von einander nur durch die relative Stellung der Hydroxyle:



Carvacrol (Cymophenol). 1, 4, 2- $C_6H_3(CH_3)(C_3H_7)(OH)$. Im ätherischen Oel von Satureja- und Origanumarten; lässt sich hieraus mit 10-procentiger Natronlauge ausschütteln und wird dieser Lösung durch Aether entzogen (Unterschied und Trennung von anderen Phenolen).

Das im Kümmelöl enthaltene isomere Carvon (S. 412) geht durch 3—4-stündiges Kochen über glasiger Phosphorsäure in Carvacrol über. Carvacrol wird auch durch anhaltendes Kochen von Campher mit 0.2 Th. Jod gebildet. Künstlich erhält man dasselbe durch vorsichtiges Schmelzen von cymolsulfosaurem Natron mit 3 Th. Kalihydrat. — Das Carvacrol erstarrt in einer Kältemischung nadlig krystallinisch, schmilzt gegen 0° zu einem dicken Oel und siedet bei 237°. Beim Erhitzen mit P₂O₅ liefert es unter Propylenabspaltung Orthokresol.



s-Carvacrol, 1, 3, 5-C₆H₃(CH₃)(i-C₃H₇)(OH), aus dem sehr unbeständigen Bromid des synthet. m-Campfers. Smp. 54°; Sdp. 241°.

Thymol, 1, 4, 3-C₆H₃(CH₃)(C₃H₇)(OH), ist im Thymianöl (Thymus vulgaris) neben einem Terpen (Thymen) C₁₀H₁₆ sowie Cymol C₁₀H₁₄ enthalten; ferner im Oel von Ptychotis ajowan, von Monarda punctata u. s. w. Künstlich durch Diazotirung von Amidocymol. Das Thymol bildet Prismen vom Smp. 51.5° und Sdp. 230°. Es riecht nach Thymian. In Wasser ist es schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich. Man verwendet es als Antisepticum. Erhitzen mit P₂O₅ gibt Metakresol. Nitrosothymol C₁₀H₁₂(NO)·OH, Smp. 160°, ist identisch mit dem Oxim des Thymochinons.

Tetramethylphenole C₆H(CH₃)₄(OH) lassen sich aus den betreffenden Kohlenwasserstoffen durch deren Sulfosäuren oder Amidverbindungen hindurch gewinnen. Ein 1, 4-Isobutylphenol erhält man durch Erhitzen von 10 Th. Phenol, 8 Th. Isobutylalkohol und 24 Th. Chlorzink auf 180°; glänzende Nadeln vom Smp. 98° und Sdp. 238°.

Pentamethylphenol, C₆(CH₃)₅(OH), ist wiederum nur in einer Modification existenzfähig; Nadeln vom Smp. 125° und Sdp. 267°.

In Bezug auf die Grösse der Seitenketten ist indessen vorläufig der Homologie der Phenole keine Grenze gezogen. Man kennt in dieser Richtung: Hexadecylphenol C₆H₄(C₁₆H₃₃)(OH), aus Weingeist gut krystallisirend, Smp. 77°; Sdp. 261° unter 16 mm. — p-Methylhexadecylphenol, C₆H₃(CH₃)(C₁₆H₃₃)(OH), Smp. 62°; Sdp. 268° unter 15 mm. — Octadecylphenol, C₆H₄(C₁₈H₃₇)(OH), grosse glänzende Blätter, Smp. 84°; Sdp. 277° unter 16 mm.

Zweiwertige Phenole.

Dioxybenzole. Mit der wachsenden Anzahl der Hydroxyle nimmt auch die Wasserlöslichkeit dieser Substanzen zu; das chemische Verhalten hängt namentlich auch von der relativen Stellung der Hydroxyle ab.

1. Brenzcatechin (Orthodioxycyclohexenol), 1, 2-C₆H₄(OH)₂.

Wurde zuerst 1839 bei der trockenen Destillation von Catechin erhalten; es bildet sich durch Kohlendioxydabspaltung aus Protocatechusäure, 1, 2, 4-C₆H₃(OH)₂(CO₂H). Ferner mit Hilfe der Kalischmelze aus 1, 2-Phenolsulfosäure und aus 1, 2-Chlor- oder Jodphenol (Darstellungsmethoden) sowie aus manchen Harzen; durch oxydirende Natronschmelze auch aus Phenol. Sodann entsteht es beim Erhitzen von Kohlenhydraten mit Wasser auf 200° und bei der trockenen Destillation des Holzes. Zur Darstellung leitet man in das bei 200—205° siedende Guajacol aus Buchenholztheer bei einer Temperatur von 200° JH ein: C₆H₄(O·CH₃)(OH) + HJ = C₆H₄(OH)₂ + CH₃J, fractionirt das Product und krystallisirt die bei 230—250° siedende Fraction aus Benzol um.

Brenzcatechin krystallisirt aus Benzol in Blättern, aus Wasser in Prismen vom Smp. 104° . Sdp. 240° . Im Wasser, Alkohol, Aether und Benzol ist es leicht löslich. Seine wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid dunkelgrün gefärbt, und hierauf durch Ammoniakzusatz violett, wie das bei allen aromatischen Orthodioxyverbindungen (auch bei den einfach alkylirten: Guajacol s. u.) der Fall ist. Bleizucker erzeugt in der Lösung des Brenzcatechins einen weissen Niederschlag $C_6H_4O_2Pb$ (Unterschied von Resorcin und Hydrochinon). Es reducirt kalte neutrale Silberlösung, alkalische Kupferlösung beim Erhitzen.

Monomethyläther, Guajacol, $1, 2-C_6H_4(O \cdot CH_3)(OH)$. Im Buchenholztheer; aus Brenzcatechin mit $CH_3 \cdot SO_3K$ und KOH bei 180° . Smp. 28° ; Sdp. 205° . $D_{15} = 1.117$. In Wasser schwer löslich. Eisenchlorid färbt grün (s. o.). Salze unbeständig.

Dimethyläther, Veratrol, $1, 2-C_6H_4(O \cdot CH_3)_2$. Smp. 22° . Sdp. 206° .

2. Resorcin (Metadioxybenzol), $1, 3-C_6H_4(OH)_2$.

Das Resorcin wurde 1864 durch Schmelzen einiger Harze (Galbanum, Asa foetida, Ammoniakgummi u. s. w.) mit Kalihydrat dargestellt. Aus geeigneten Benzolderivaten (Bromphenol, Benzoldisulfosäure u. s. w.) entsteht es durch die Kalischmelze, und zwar nicht nur aus den Meta-, sondern oft durch intramoleculare Umlagerung auch aus Ortho- und Paraverbindungen (dann mitunter neben seinen Isomeren). Im Grossen wird das Resorcin aus dem rohen benzoldisulfosauren Natron durch 8—10-stündiges Schmelzen mit $2\frac{1}{2}$ Th. Natronhydrat bei 270° gewonnen; aus der gelösten und angesäuerten Schmelze erhält man es nach dem Verjagen des SO_2 durch Extrahiren mit Aether. Man reinigt es durch Destillation und Umkrystallisiren aus Benzol.

Resorcin löst sich sehr leicht in Wasser, Alkohol und Aether; schwer in kaltem Benzol. Es schmilzt bei 119° und siedet bei 277° ; es verflüchtigt sich auch mit Wasserdampf. Sein Geschmack ist süss, aber adstringirend. Die wässrige Lösung wird von Eisenchlorid dunkelviolett gefärbt. Bromwasser gibt einen Niederschlag von Tribromresorcin. Charakteristisch und von Bedeutung durch die so dargestellten Phtaleinfarbstoffe ist die beim Erhitzen mit Phtalsäureanhydrid stattfindende Bildung von Fluoresceïn (s. d.); homologe Fluoresceïne entstehen ganz ebenso aus den homologen Metadioxybenzolen. Einige Azofarbstoffe bereitet man durch Combination des Resorcins mit Diazosalzen.

Monomethyläther, $1, 3-C_6H_4(O \cdot CH_3)(OH)$. Oel. Sdp. 244° .

Dimethyläther, $1, 3-C_6H_4(O \cdot CH_3)_2$. Leicht bewegliche Flüssigkeit. Sdp. 214° .

Chlor-, Brom- und Jodsubstitutionsproducte des Resorcins sind bekannt. Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Resorcinlösung erhält man das Dinitrosoresorcin $C_6H_2(NO)_2(OH)_2$ oder $C_6H_2O_2(NO)_2$, (vgl. S. 502), das unter dem Namen „Solidgrün“ zum Grünfärben mit Eisen gebeizter Zeuge benutzt wird. Durch Oxydation geht dasselbe in Dinitrosoresorcin $C_6H_2(NO)_2(OH)_2$ über, gelbe Blättchen, Smp. 142° . Beim Erwärmen selbst mit sehr verdünnter Salpetersäure gibt es Trinitrosoresorcin, die Styphninsäure (Oxypikrinsäure). Zur Darstellung nitriert man Resorcindisulfosäure. Die Styphninsäure bildet in Wasser schwer lösliche Blätter, Smp. 175.5° . Rasch erhitzt explodirt sie. Als starke zweibasische Säure hat sie gut krystallisirende, gelb oder gelbroth gefärbte, neutrale und saure Salze (Styphnate), die wie die Pikrate beim Erhitzen heftig explodiren.

3. Hydrochinon (Paradioxybenzol) $1, 4-C_6H_4(OH)_2$.

Wurde zuerst erhalten durch trockene Destillation der Chinasäure und 1844 genauer untersucht. Das Glycosid Arbutin zerfällt unter Wasseraufnahme in Hydrochinon und Traubenzucker. Künstlich erhält man das Hydrochinon beim Schmelzen von $1, 4$ -Jodphenol mit Kalihydrat, sowie aus $1, 4$ -Amidophenol (durch Diazotirung etc.). Von

Interesse ist die Synthese des Hydrochinons mittelst des Succinylobernsteinsäureesters (S. 428), sowie die Bildung von Hydrochinon bei der trockenen Destillation bernsteinsaurer Salze. — Die Darstellung des Hydrochinons gelingt am leichtesten durch Reduction von Chinon mit schwefliger Säure: $C_6H_4O_2 + 2H = C_6H_6O_2$. 5 Th. Anilin, (in 40 Th. conc. Schwefelsäure und 150 Th. Wasser gelöst), werden unter guter Kühlung durch langsames Zufließen einer Lösung von 12 Th. Natriumbichromat zu Chinon und Chinhydrone oxydirt. In die Mischung wird überschüssiges Schwefeldioxyd eingeleitet, das Hydrochinon mit Aether ausgeschüttelt und durch Destillation mit Dampf gereinigt.

Hydrochinon scheidet sich aus wenig heissem Wasser in hexagonalen Prismen aus, sublimirt dagegen in monoclinen Blättchen. Es schmilzt bei 169° und destillirt bei 285° . In heissem Wasser, Alkohol und Aether ist es leicht, in kaltem Benzol dagegen sehr schwer löslich. Bleizucker fällt seine Lösung nicht. Durch Eisenchlorid und andere Oxydationsmittel wird es zuerst in Chinhydrone und dann in Chinon übergeführt; in Folge dessen ist das Hydrochinon ein starkes Reduktionsmittel (wird in der Photographie als „Entwickler“ benutzt). Beim Einleiten von SO_2 oder SH_2 in die Lösung des Hydrochinons scheiden sich rhomboëdrische Verbindungen $(C_6H_6O_2)_3SO_2$ oder $(C_6H_6O_2)_3SH_2$ aus.

Monomethyläther, 1, 4- $C_6H_4(O \cdot CH_3)(OH)$. Zersetzungsproduct des Methylarbutins, leichter aus Hydrochinon mit CH_3J und KOH . Smp. 53° . Sdp. 243° .

Dimethyläther, 1, 4- $C_6H_4(O \cdot CH_3)_2$. Aus Hydrochinon. Smp. 56° .

Chlor- und Bromsubstitutionsproducte des Hydrochinons erhält man namentlich durch Reduction gechlorter Chinone (s. d.), oder durch Anlagerung von HCl oder HBr an Chinon und substituirte Chinone. Nitroderivate lassen sich aus alkylirten und acetylirten Hydrochinonen gewinnen. — Einige dieser Substanzen s. bei Chinon.

Dioxytoluole $C_6H_3(CH_3)(OH)_2$. Die 6 möglichen sind alle bekannt.

1. Homobrenzcatechin, 1, 3, 4- $C_6H_3(CH_3)(OH)_2$. Aus seinem Monomethyläther, dem Kreosol, durch Schmelzen mit KOH oder mit JH ; hygroskopische Krystalle. Smp. 51° . Sdp. 252° . Reagirt mit $FeCl_3$, NO_3Ag und alk. Kupferlösung wie Brenzcatechin.

Monomethyläther, Kreosol 1, 3, 4- $C_6H_3(CH_3)(OCH_3)(OH)$, lässt sich aus der bei 220° siedenden Fraction des Buchenholztheers abscheiden, indem man aus deren ätherischer Lösung durch alkoholisches Kali Kaliumkreosol $C_8H_8O_2K + 2H_2O$, ausfällt. Kreosol entsteht auch bei Destillation des Guajac-harzes. Es ist eine angenehm aromatisch riechende Flüssigkeit, Sdp. 220° . Durch Oxydation des Kreosols gelangt man zum Vanillin, 1, 3, 4- $C_6H_3(CHO)(OCH_3)(OH)$, s. d.

Dimethyläther, 1, 3, 4- $C_6H_3(CH_3)(OCH_3)_2$, Sdp. ca. 218° , gibt mit MnO_4K Dimethylprotocatechusäure.

2. Isohomobrenzcatechin, 1, 2, 3- $C_6H_3(CH_3)(OH)_2$. Krystalle. Smp. 47° ; Sdp. $238-240^\circ$. (B. 24, 4136).

3. **Orcin**, 1, 3, 5- $C_6H_3(CH_3)(OH)_2$. Homolog mit Resorcin.

Flechtensäuren aus Roccella-, Lecanora-, Everniaarten spalten bei der trockenen Destillation oder dem Kochen mit Basen Kohlendioxyd ab und gehen in Orcin über, z. B. die Orsellinsäure: $C_6H_2(CH_3)(OH)_2(CO_2H) = C_6H_3(CH_3)(OH)_2 + CO_2$. Synthetisch erhält man es durch Schmelzen mit Kalihydrat aus Toluolderivaten, m-Toluoldisulfosäure, Dinitrotoluol, 1, 3, 5- $C_6H_3(CH_3)(NO_2)_2$, u. a. Der aus Citronensäure darstellbare Acetondicarbonsäureester (S. 225) lässt sich durch Condensation mit seiner Natriumverbindung in ähnlicher Weise in Orcin überführen, wie Malonsäureester in Phloroglucin (s. d.).

Orcin löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether und krystallisirt in farblosen sechsseitigen Prismen mit H_2O ; wasserhaltig schmilzt es bei $56-57^\circ$, getrocknet gegen 108° , und destillirt unter gewöhnlichem Druck nahezu unzersetzt bei 287° . Der Geschmack ist süß. Mit Eisen-

chlorid gibt es eine blauviolette Färbung, mit CCl_3H und NaOH das in Alkalien mit grünelber Fluorescenz lösliche „Homofluoresceïn“. Diazokörper combiniren sich mit Orcin zu Azofarbstoffen.

Monomethyläther siedet bei 273° ; Dimethyläther bei 244° , gibt mit MnO_4K Dioxybenzoesäure. Die alkalische Lösung des Orcins färbt sich an der Luft roth, die ammoniakalische Lösung scheidet an der Luft ein rothbraunes, amorphes Pulver ab, das Orceïn, $\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_7$ (B. 23, R. 647.). Dasselbe ist Hauptbestandtheil des vor der Entdeckung der Anilinfarben wichtigen Orseillefarbstoffs, der aus denselben Flechten, wie das Orcin, durch Einwirkung von verdünntem Ammoniak und Luft gewonnen wird; mit Metalloxyden gibt das Orceïn Lackfarben. — Der mit dem Orceïn verwandte Lackmusfarbstoff wird aus Rocella- und Lecanoraarten durch Gährung mit Ammoniak und Pottasche bereitet; das entstandene Kalisalz kommt, mit Kreide oder Gyps vermischt, in Würfelform in den Handel. Als schwache Säure bildet der Lackmusfarbstoff blaue Salze; in Wasser löst er sich schwer mit weinrother Farbe, die durch Säuren ziegelroth wird. Man benutzt ihn nicht nur als Indicator (Papier oder Tinctur), sondern auch zum Färben von Wein und Essig.

4. Kresorcin, 1, 2, 4- $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)(\text{OH})_3$. Künstlich aus o-p-Toluyldiamin (S. 475) u. s. f. Leicht lösliche Nadeln; Smp. 105° ; Sdp. 270° . Reagirt wie Resorcin.

5. Dioxytoluol, 1, 2, 6- $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)(\text{OH})_2$. Leicht lösliche Nadelchen. Smp. 66° .

6. Toluhydrochinon, 1, 2, 5- $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)(\text{OH})_2$. Durch Reduction von Toluchinon mit SO_2 . Leicht lösliche Nadeln, Smp. 124° . Dem Hydrochinon gleichend.

Dioxyxylole, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2(\text{OH})_2$. Bekannt sind solche mit Meta- und Parastellung der Hydroxyle.

1. Metaxylorcic, 1, 3, 4, 6- $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2(\text{OH})_2$. Smp. 125° ; Sdp. 279° . —

2. Paraxylorcic, 1, 4, 2, 6- $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2(\text{OH})_2$. Synthetisch; durch Kochen von Barbaminsäure (aus *Usnea barbata*) mit Kalkmilch (früher β - oder Beta-orcin genannt). Smp. 163° ; Sdp. 277 — 280° . Gibt wie das Orcin mit CCl_3H und Natronlauge eine Fluoresceïnreaction. — 3. Orthoxylohydrochinon, 1, 2, 3, 6- $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2(\text{OH})_2$, aus Orthoxylochinon mit SO_2 ; Smp. 221° . — 4. Metaxylohydrochinon, 1, 3, 2, 5- $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2(\text{OH})_2$, aus Metaxylochinon; Smp. 151° . — 5. Paraxylohydrochinon (Hydrophloron), 1, 4, 2, 5- $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2(\text{OH})_2$, aus Paraxylochinon; Smp. 212° .

Von höheren Dioxybenzolen seien noch genannt das Dioxymesitylen (Mesorcic), 1, 3, 5, 2, 4- $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2(\text{OH})_2$; aus Dinitromesitylen; Smp. 150° ; Sdp. 275° . — Oxythymol (Thymohydrochinon), 1, 4, 3, 6- $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{OH})_2$. Durch Reduction von Thymochinon; aus der Wurzel von *Arnica montana*. Smp. 139.5° ; Sdp. 290° .

Dreiwertige Phenole.

Trioxybenzole. 1. Pyrogallol (Pyrogallussäure), 1, 2, 3- $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_3$.

Zuerst von Scheele 1786 durch Destillation von Gallussäure $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_3(\text{CO}_2\text{H})$ erhalten; die Verschiedenheit beider Substanzen wies jedoch erst Braconnot 1831 nach. Zur Darstellung in grösserem Maasstabe erhitzt man die Gallussäure im Autoclaven mit Wasser auf 210 — 220° und destillirt das ausgeschiedene Pyrogallol im stark luftverdünnten Raume. Mit 2 Thl. Anilin erhitzt, gibt die Gallussäure schon bei 120° CO_2 ab; das Anilin wird durch Benzol entfernt. Pyrogallussäure entsteht auch bei der Kalischmelze der Chlorphenolsulfosäuren und des Hämatoxylin.

Pyrogallol bildet weisse Nadeln oder Blättchen, schmilzt unrein oberhalb 115° und aus Toluol umkrystallisirt bei 132° . Es löst sich in (2 Thl.) Wasser leicht auf, etwas weniger in Alkohol und Aether. Giftig. Die alkalische Lösung absorhirt rasch Sauerstoff, auch den der Luft, indem sie sich unter Bildung von Kohlendioxyd, Essigsäure und huminartigen Substanzen braun und sodann schwarz färbt; eine

solche Lösung findet in der Gasanalyse Verwendung zur Bestimmung des Sauerstoffs. Pyrogallol reducirt Gold-, Silber- und Quecksilbersalze, und wird deshalb in der Photographie benutzt. Eisenoxydhaltiges Ferrosulfat färbt seine Lösung blau und braun, Eisenchlorid färbt roth.

Pyrogallol hat nur schwach salzbildende Eigenschaften. Pyrogalloldimethyläther, $C_6H_3(OCH_3)_2(OH)$, im Buchenholztheer. Smp. 52° ; Sdp. 253° . — Trimethyläther, Smp. 47° ; Sdp. 235° . — Triäthyläther, Smp. 39° ; Sdp. ca. 250° .

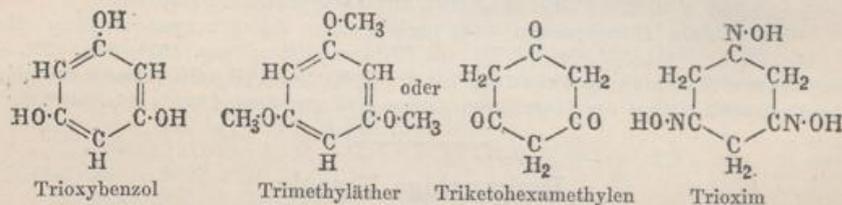
2. **Oxyhydrochinon**, 1, 2, 4- $C_6H_3(OH)_3$. Beim Schmelzen von Hydrochinon mit Natronhydrat. Sehr leicht in Wasser, Alkohol und Aether, schwer in Ligroin oder Chloroform lösliche Blättchen. Smp. 140.5° . Die wässrige Lösung wird rasch dunkel, besonders wenn Alkali zugegen ist. Trimethyläther, Oel; Sdp. 247° .

3. Phloroglucin, 1, 3, 5- $C_6H_3(OH)_3$.

Das in kleiner Menge in manchen Pflanzen enthaltene Phloroglucin wurde zuerst durch Schmelzen des Glycosids Phloretin mit Kalihydrat (Hlasiwetz 1855) isolirt; auf dieselbe Weise erhält man es aus manchen Harzen, wie Catechin, Kino, Gummigutt. Es entsteht auch aus (Phenol oder) Resorcin durch Schmelzen mit einem bedeutenden Ueberschuss von Natronhydrat und wird so am vortheilhaftesten dargestellt. Von besonderem theoretischem Interesse ist seine Bildung aus dem synthetischen Phloroglucintricarbonsäureester, $C_6(OH)_3(CO_2 \cdot C_2H_5)_3$, (S. 428) durch Schmelzen mit Kalihydrat.

Phloroglucin krystallisirt aus Wasser mit $2H_2O$ in grossen, verwitternden Tafeln. Wasserfrei schmilzt es, rasch erhitzt, gegen 219° ; es lässt sich theilweise unzersetzt sublimiren. In Wasser, Alkohol und Aether ist es leicht löslich. Nicht giftig, besitzt es einen süßen Geschmack. Eisenchlorid färbt die wässrige Lösung blauviolett.

Bei der Mehrzahl seiner Umwandlungen verhält sich das Phloroglucin wie ein Trioxybenzol; da es indessen mit Hydroxylamin ein Trioxim liefert, kann man es auch als Triketohexamethylen (S. 411) betrachten. Unter Benutzung z. B. der ältern Benzolformel hat man:



Phloroglucintrimethyläther, $C_6H_3(O \cdot CH_3)_3$. Durch Einleiten von ClH in die methylalkoholische Lösung des Phloroglucins erhält man Dimethylphloroglucin, das mit CH_3J und KOH in den Trimethyläther übergeht. Farblose, bei 52.5° schmelzende Krystalle; Sdp. 255.5° . Phloroglucintriacetat, $C_6H_3(O \cdot C_2H_5O)_3$, Smp. 106° .

Trioxim, $C_6H_3(NOH)_3$. Aus Phloroglucin in verdünnter wässriger Lösung mit 3 Mol. Hydroxylamin im Dunkeln und bei Luftabschluss. Sandiges Krystallpulver, in Wasser und Alkohol sehr schwer löslich. Explodirt bei 155° ziemlich heftig.

Trinitrophloroglucin, $C_6(NO_2)_3(OH)_3$, aus dem Trioxim mit Salpeterschwefelsäure, obwohl nicht leicht, zu erhalten. Schmilzt bei 158° und explodirt bei stärkerem Erhitzen. Färbt Wolle und Seide schöner wie Pikrinsäure.

Trockenes Chlor führt Phloroglucin in Chloroformlösung in Hexachlortriketohexamethylen, $C_6Cl_3O_3$, über, eine strahlig krystallinische Masse, Smp. 48° , Sdp. 151° bei ca. 20 mm. Von Zinnchlorür wird dasselbe in essigsaurer Lösung glatt zu Trichlorphloroglucin, $C_6Cl_3(OH)_3$ reducirt, das auch beim Chloriren der wässrigen Lösung Anfangs entsteht; dicke weisse Nadeln, die 3 Mol. Krystallwasser enthalten und bei

134° schmelzen; wasserfrei schmilzt es bei 108—109°. Mit Acetylchlorid erhält man eine Triacetylverbindung $C_6Cl_3(O \cdot C_2H_3O)_3$, Smp. 167—168°. — Durch Zusammenbringen mit Wasser wird das Hexachlortriketohexamethylen in CO_2 , $CHCl_2 \cdot COOH$ (Dichloressigsäure) und $CHCl_2 \cdot CO \cdot CHCl_2$ (Tetrachloraceton) gespalten.

Neben dem Pyrogalloldimethyläther finden sich im Buchenholztheer noch die flüssigen und destillirbaren Dimethyläther homologer Phenole: Methylpyrogallol, $C_6H_2(CH_3)(OH)_3$, bei 129° schmelzende Nadeln; Propylpyrogallol, $C_6H_2(C_3H_7)(OH)_3$, Smp. 80°.

Vier-, fünf- und sechswerthige Phenole.

Die drei theoretisch möglichen Tetraoxybenzole sind in freiem Zustande oder in Form von Derivaten bekannt. Das benachbarte Tetraoxybenzol, 1, 2, 3, 4- $C_6H_2(OH)_4$, Apionol (die Muttersubstanz der Apiole), ist in Form seines Dimethyl-methylenäthers (Apion), Smp. 79°, aus Apiolsäure (s. d.) erhalten worden. Das unsymmetrische Tetraoxybenzol, 1, 2, 3, 5- $C_6H_2(OH)_4$, aus Triamidophenol (aus Pikrinsäure), sehr feine Nadeln vom Smp. 165°.

Das symmetrische Tetraoxybenzol, 1, 2, 4, 5- $C_6H_2(OH)_4$, durch Reduction von Dioxychinon (s. u.) mit Zinnchlorür darstellbar; silberglänzende Blättchen, schmilzt unscharf gegen 215—220°. — Das entsprechende Dichlortetraoxybenzol $C_6Cl_2(OH)_4$, entsteht aus Chloranilsäure (s. u.) durch Reduction und bildet leicht lösliche, farblose Nadeln, die sich schon an der Luft wieder zu Chloranilsäure oxydiren. — Das unsymmetrische und das benachbarte Tetraoxybenzol sind nur in ätherartigen Derivaten bekannt.

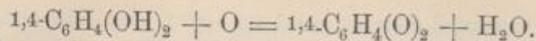
Das vom Benzol sich ableitende und nach der Theorie nur in einer Form mögliche Pentaoxybenzol $C_6H(OH)_5$ wurde noch nicht dargestellt. Als Hexaoxybenzol, $C_6(OH)_6$, wurde neuerdings ein von Lerch (1862) aus frischem Kohlenoxydkalium mit Salzsäure gewonnenes, in meist etwas grau gefärbten Nadeln krystallisirendes Präparat charakterisirt; dasselbe konnte auch durch Reduction von „Trichinoyl“ (s. u.) synthetisch dargestellt werden; es zersetzt sich gegen 200° ohne zu schmelzen. Hiernach enthält das Kohlenoxydkalium als wesentlichsten Bestandtheil Hexaoxybenzolkalium, $C_6(OK)_6$ (entstehend aus $6 CO + 6 K$).

Chinone.

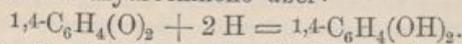
Durch Destillation von Chinasäure mit Braunstein und Schwefelsäure wurde zuerst (von Woskresensky 1838) das gewöhnliche Chinon oder Benzochinon $C_6H_4O_2$ erhalten, woran sich später das Thymochinon und eine Anzahl gechlorter Chinone anschlossen. Die Gruppe der Chinone gestaltete sich zu einer grösseren und wichtigen Körperklasse, als ausser den Homologen des Benzochinons Substanzen von der gelben Farbe und den eigenthümlichen chemischen Eigenschaften des Chinons auch beim Anthracen (Anthrachinon 1870) und Naphtalin (α -Naphtochinon 1873) genauer studirt wurden.

Die gechlorten Chinone, wie die Chinone überhaupt, lassen sich leicht zu aliphatischen Substanzen aufspalten oder abbauen, und bilden deshalb zur Zeit die am besten untersuchten, theoretisch interessantesten Vermittler zwischen aromatischen und aliphatischen Verbindungen.

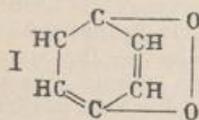
Darstellung. Aus zweiwerthigen Phenolen mit Parastellung der beiden Hydroxylgruppen, voran dem Hydrochinon, sowie nicht minder leicht aus zahlreichen anderen Biderivaten der Parareihe, aber auch aus Monoderivaten, bilden sich die wahren Chinone bei der Oxydation mit Mangansuperoxyd und Schwefelsäure, oder Chromsäure u. dgl.



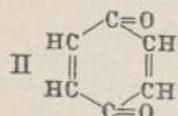
Umgekehrt gehen sie leicht unter Aufnahme von 2 Wasserstoffatomen (durch schwefelige Säure, concentrirte Jodwasserstofflösung etc.) wieder in die farblosen Hydrochinone über:



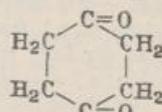
Verhalten. Zur Erklärung des Verhaltens der Chinone hat man zwei von einander verschiedene Constitutionsformeln aufgestellt. Die ältere Interpretation stellt die Chinone den Superoxyden zur Seite und nimmt an, die beiden Sauerstoffatome seien durch eine Valenz mit einander verbunden (Formel I). Die andere jetzt ziemlich allgemein angenommene Formel (II, von Fittig) fasst die Chinone als Paradiketone auf, und stützt sich namentlich auf ihre Fähigkeit, mit Hydroxylamin Monoxime und Dioxime zu bilden; sie ist am besten im Stande, die nahen Beziehungen des Chinons zu dem von v. Baeyer 1892 entdeckten einfachsten Zucker aus der Inositgruppe, dem Chinit $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$, zu deuten; sie hat ferner ein grosses Interesse für die Formulirung der Farbstoffsalze aus der Triphenylmethangruppe etc.



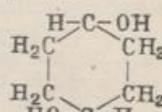
Aeltere
Chinonformel



Chinon
Diketodihydrobenzol



Tetrahydro-
chinon, para-



Chinit,
trans-para-
Diketoexamethylen
Dioxyhexamethylen

An die wahren Chinone oder Paradiketone schliesst sich die Gruppe der Orthochinone an, deren Verhalten sich ungezwungen nur durch die Annahme deuten lässt, dass in ihnen Orthodiketone vorliegen, mit der Gruppe $\cdot\text{CO}\cdot\text{CO}\cdot$. Hierher gehören Tetrachlor-o-benzochinon, β -Naphtochinon, Phenanthrenchinon u. a.

Benzochinon, Chinon $1,4\text{-O}:\text{C}_6\text{H}_4:\text{O}$. Durch Oxydation von Chinasäure, Quercit, Chinit und zahlreichen Parabiderivaten des Benzols (Paraphenylendiamin, Paramidophenol, Sulfanilsäure u. s. w.).

Durch Oxydation des Anilins (Hofmann) stellt man es am besten dar; zweckmässig benutzt man das auf diesem Wege gewonnene Hydrochinon (S. 505), löst dasselbe in wenig Wasser, fügt 2 Th. Schwefelsäure und sodann unter guter Kühlung eine conc. Lösung von Natriumbichromat hinzu; man extrahirt wiederholt mit Aether, bei dessen Abdunsten das Chinon als gelb gefärbte Masse zurückbleibt, die man aus Ligroin umkrystallisirt.

Das Chinon bildet lange, goldgelbe Prismen und besitzt ein grosses Krystallisationsvermögen. Es schmilzt bei 116° , verflüchtigt sich aber schon bei gewöhnlicher Temperatur und hat einen stechenden, ozonähnlichen Geruch. In kaltem Wasser ist es nur wenig löslich und scheidet sich daher mitunter schon bei der Darstellung aus; leicht löst es sich in heissem Wasser, in Alkohol und Aether, sowie in erwärmtem Ligroin. Am Lichte färbt es sich braun; auch in wässriger Lösung ist es nur wenig haltbar. Bei der Verflüchtigung mit Wasserdampf wird es theilweise zersetzt. Reduktionsmittel führen es zuerst in Chinhydrone (s. u.) und sodann in Hydrochinon über. Concentrirte Salpetersäure oxydirt zu Oxalsäure und Pikrinsäure. Salzsäure addirt sich

zu Monochlorhydrochinon $C_6H_3Cl(OH)_2$. Chlor und Brom wirken substituierend. Phosphorpentachlorid gibt $1,4-C_6H_4Cl_2$. Hydroxylamin gibt Chinondioxim.

Substitutionsproducte des Chinons und Hydrochinons.

Monochlorhydrochinon, $C_6H_3Cl(OH)_2$. Man leitet ClH in die Chloroformlösung des Chinons. Smp. 106° ; Sdp. 263° . Monochlorchinon, $C_6H_3Cl(O)_2$. Aus dem vorigen mit CrO_3 . Gelbrothe Krystalle. Smp. 57° .

Dichlorhydrochinone, 1. α - oder 2, 5, 1, 4- $C_6H_2Cl_2(OH)_2$. Aus Monochlorchinon und ClH. Smp. 172° . 2. β - oder 2, 6, 1, 4- $C_6H_2Cl_2(OH)_2$. Aus m-Dichlorchinon mit SO_2 . Smp. 158° . 3. γ - oder 2, 3, 1, 4-, Smp. 145° . Dichlorchinone $C_6H_2Cl_2(O)_2$. 1. α -. Aus α -Dichlorhydrochinon mit CrO_3 -mischung. Smp. 164° . 2. β -. Durch Einleiten von N_2O_3 in eine alkoholische Lösung von Trichlorphenol. Gelbe Prismen. Smp. 120° . 3. γ -, Smp. 96° .

Zur Darstellung des Tri- und Tetrachlorchinons resp. -hydrochinons geht man am bequemsten vom rohen Chloranil, einem Gemisch beider gechlorter Chinone, aus. Man bereitet das Chloranil durch Eintragen von 2 Thln. Phenolsulfosäure (durch Lösen von 1 Th. Phenol in 1 Th. conc. Schwefelsäure bei 100° erhalten) in eine heisse Lösung von 4 Thln. ClO_3K und Zusatz von überschüssiger roher Salzsäure; nach 24-stündigem Stehen beendet man die Reaction mit Wasserdampf.

Trichlorhydrochinon, $C_6HCl_3(OH)_2$. Aus beiden Dichlorchinonen mit ClH. Zur Darstellung leitet man zu rohem Chloranil, in Wasser suspendirt, bis zur Sättigung SO_2 ein, und zieht das Trichlorhydrochinon mit heissem Wasser aus. In kaltem Wasser schwerlösliche Prismen. Smp. 134° . Trichlorchinon, $C_6HCl_3(O)_2$. Aus dem vorigen. Grosse gelbe Blätter. Smp. 166° . In kaltem Wasser unlöslich.

Tetrachlorhydrochinon, $C_6Cl_4(OH)_2$. Durch Einleiten von ClH in die Essigsäurelösung von Trichlorchinon. Bleibt beim Ausziehen des durch schweflige Säure reducirten rohen Chloranils mit heissem Wasser ungelöst zurück. Aus Benzol in farblosen Säulen. Smp. 232° . Tetrachlorchinon, **Chloranil**, $C_6Cl_4(O)_2$. Bildet sich aus zahlreichen aromatischen Substanzen mit ClH und ClO_3K . Aus Tetrachlorhydrochinon. Gelbe Blätter. Sublimirt unzersetzt, ohne zu schmelzen. In kaltem Wasser nicht, in kaltem Alkohol wenig löslich. Findet vielfach Verwendung als Oxydationsmittel, wobei es in Tetrachlorhydrochinon übergeht. Chloranilsäure s. u.

Die Bromsubstitutionsproducte des Chinons und Hydrochinons gleichen den Chlorderivaten vollkommen und entstehen in ganz entsprechender Weise; die gebromten Hydrochinone auch durch directe Bromirung dieses letzteren. — Bromhydrochinon, $C_6H_3Br(OH)_2$, Smp. 111° . — Dibromhydrochinon, $C_6H_2Br_2(OH)_2$, Smp. 186° . — Tribromhydrochinon, $C_6HBr_3(OH)_2$, Smp. 136° . — Tetrabromhydrochinon, $C_6Br_4(OH)_2$, Smp. 244° . — Die gebromten Chinone bilden goldgelbe, glänzende Nadeln oder Schuppen; die drei möglichen isomeren Dibromchinone sind bekannt; Bromanil erhält man aus Phenol mit Brom (10 Th.) und Jod (3 Th.) in Gegenwart von Wasser (50 Th.). Bromchinon, $C_6H_3Br(O)_2$, Smp. 56° . — Dibromchinone, $C_6H_2Br_2(O)_2$. α - schmilzt bei 188° , β - bei 122° , γ - bei 76° . — Tribromchinon, $C_6HBr_3(O)_2$, Smp. 147° . — Tetrabromchinon, Bromanil, $C_6Br_4(O)_2$, schmilzt und sublimirt.

Oxychinone und Polychinone.

p-Dioxychinon, 1, 4, 2, 5- $C_6H_2(O)_2(OH)_2$. Aus Isodinitroresorcin resp. Diamidoresorcin, durch Oxydation in alkalischer Lösung; aus Dianilidochinon (s. u.) mit Schwefelsäure. Schwarzbraune Krystalle. Sublimirbar. Gibt ein Dioxim $C_6H_2(NO)_2(OH)_2$.

Chloranilsäure (Dichlordioxychinon), 3, 6, 1, 4, 2, 5- $C_6Cl_2(O)_2(OH)_2$. Das Kaliumsalz entsteht beim Auflösen von Chloranil in verdünnter Kalilauge nach der Gleichung: $C_6Cl_4(O)_2 + 4 KOH = C_6Cl_2O_4K_2 + 2 KCl + 2 H_2O$; auch aus Trichlorchinon. Die freie Chloranilsäure erhält man durch Zersetzen des in Wasser gelösten Kalisalzes mit Salzsäure, in hellrothen glänzenden Blättchen, $C_6Cl_2(O)_2(OH)_2 + H_2O$. — In ganz ent-

sprechender Weise lässt sich die Bromanilsäure, $3, 6, 1, 4, 2, 5\text{-C}_6\text{Br}_2(\text{O})_2(\text{OH})_2$, in röthlichen glänzenden Schuppen darstellen. Die analog zusammengesetzte Nitranilsäure, $\text{C}_6(\text{NO}_2)_2(\text{O})_2(\text{OH})_2$, wasserhaltige goldgelbe Krystalle, lässt sich u. a. aus Hydrochinondiacetat, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{O}\cdot\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_2$, mit Salpeterschwefelsäure gewinnen; durch Reduction gibt sie p-Diamido-tetraoxybenzol, $\text{C}_6(\text{NH}_2)_2(\text{OH})_2$, eine in freiem Zustande leicht zersetzliche Substanz, deren Chlorhydrat aus Wasser durch Salzsäure ausgefällt wird; der Luft-sauerstoff oder salpetrige Säure oxydiren den letzteren Körper zu Diamidodioxychinon, $\text{C}_6(\text{NH}_2)_2(\text{O})_2(\text{OH})_2$ wasserhaltige rothbraune Nadeln.

Tetraoxychinon, $\text{C}_6(\text{O}_2)(\text{OH})_4$, aus Diamidodioxychinon durch Kochen mit verdünnten Säuren; durch Kochen von Inosit mit 5 Thln. conc. Salpetersäure. In heissem Wasser leicht lösliche schwarze Nadeln.

Rhodizonsäure (Dioxydichinoyl), $\text{C}_6(\text{O})_2(\text{O})_2(\text{OH})_2$. Das Kaliumsalz $\text{C}_6\text{O}_4(\text{OK})_2$ erhält man durch Einwirkung von Alkohol auf Kohlenoxydkalium, in dunkelblauen Nadeln, deren wässrige Lösung rothgelb ist. Durch Erwärmen von Trichinoyl (s. u.) mit schwefliger Säure und Neutralisiren mit Soda bekommt man das Natronsalz, $\text{C}_6\text{O}_6\text{Na}_2$, violette Nadeln. Die freie Rhodizonsäure krystallisirt farblos, ist jedoch sehr zersetzlich.

Trichinoyl, $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{O}_{14} = \text{C}_6(\text{O})_2(\text{O})_2(\text{O})_2 + 8 \text{H}_2\text{O}$. Aus Hexaoxybenzol, Tetraoxychinon oder Rhodizonsäure mit Chlor oder Salpetersäure (Lerch); ebenso aus Diamido-tetraoxybenzolchlorhydrat mit Salpetersäure. Nadeln. Schmilzt und verliert CO_2 bei 95° .

Bei der Einwirkung von Anilin (primäre Amine verhalten sich ähnlich) auf das Chinon $\text{C}_6\text{H}_4(\text{O})_2$ tritt entweder der Anilinrest $(\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)^{\text{I}}$ an Stelle von Wasserstoff unter Bildung von „Anilidochinonen“ oder es ersetzt die Imidgruppe $(\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)^{\text{II}}$ den Sauerstoff, indem auf diese Weise „Chinonanilide“ entstehen. Dianilidochinon, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{O})_2(\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)_2$, entsteht (neben Hydrochinon) beim Kochen von Anilin und Chinon; rothbraune, glänzende Schuppen, unzersetzt sublimirbar. — Dianilidochinonanilid, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{O})(\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)(\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)_2$, aus Chinon und Anilin in Eisessig; rothbraune Nadeln, Smp. 203° . — Dianilidochinondianilid (Azophenin), $\text{C}_6\text{H}_2(\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)_2$, beim Zusammenschmelzen von Dianilidochinon mit Anilin und Anilinchlorhydrat; ebenso aus p-Nitrosodiphenylamin u. s. w., granatrothe Blättchen, Smp. 241° . Weitere Einwirkung von Anilin auf vorstehende Körper liefert die Indulinfarbstoffe (s. d.).

Mit Hydroxylaminchlorhydrat gibt das Chinon zunächst Chinonmonoxim, identisch mit Nitrosophenol (S. 502), und dieses geht dann weiter in Chinondioxim, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{N}\cdot\text{OH})_2$, über; farblose oder gelbe Nadeln, sich beim Erhitzen gegen 240° zersetzend. Eine alkalische Lösung von Ferricyankalium oxydirt das Chinondioxim zu Dinitrosobenzol, kalte rauchende Salpetersäure zu p-Dinitrobenzol; Zinnchlorür reducirt zu p-Phenylendiamin. Gibt mit Essigsäureanhydrid ein Diacetylderivat.

Chinhydrone.

Die Chinone vereinigen sich direct mit je 2 Mol. einwerthiger Phenole und mit 1 Mol. zweiwerthiger Phenole (Hydrochinon, Resorcin).

Phenochinon, $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\cdot 2 \text{C}_6\text{H}_5(\text{OH})$. Durch Auflösen von Phenol und Chinon in heissem Ligroin. Rothe Nadeln mit grünem Reflex. Smp. 71° .

Resorcinchinon, $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$. Schwarzrothe Nadeln. Smp. ca. 90° .

Chinhydrone, $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$. Bildet sich bei theilweiser Oxydation des Hydrochinons (mit FeCl_3 etc.), oder bei theilweiser Reduction des Chinons (mit SO_2 etc.); ferner beim Vermischen der wässrigen Lösungen von Chinon und Hydrochinon. Es ist stetes Zwischenproduct beim Uebergang von einem dieser beiden Körper zum anderen. Im durchfallenden Lichte rothbraun gefärbte, cantharidenglänzende Prismen. Schmilzt und zerfällt leicht, schon beim Kochen mit Wasser. — Durch Einwirkung von gechlorten Chinonen auf Hydrochinon, oder von gechlorten Hydrochinonen auf Chinon entsteht gleichfalls Chinhydrone; gechlorte Chinhydrone bilden sich nur, wenn beide Componenten bereits gechlort sind.

Orthobenzochinon, $C_6H_4O_2 = \overline{CH:CH \cdot CO \cdot CO \cdot CH:CH}$, nur in Form von Substitutionsproducten bekannt: Tetrachlor-o-Benzochinon, $C_6Cl_4O_2$, durch Oxydation von Tetrachlorbrenzcatechin, krystallisiert aus Essigsäure in dunkelrothen Krystallen, Smp. 132° . — Tetrabrom-o-Benzochinon, $C_6Br_4O_2$, dem vorigen durch Entstehung und Eigenschaften ähnlich, Smp. 151° .

Homologe des Chinons.

Dieselben lassen sich durch Condensation aliphatischer $\alpha\beta$ -Diketone (S. 213) gewinnen; Diacetyl gibt zuerst ein Aldol (nicht „Chinogen“), dieses p-Xylochinon (B. 28, 1845).

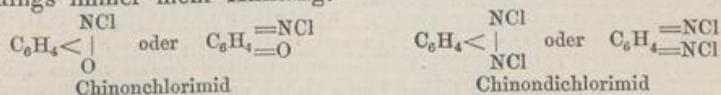
Toluchinon, $C_8H_8(CH_3)(O)_2$, durch Oxydation von o-Toluidin etc. mit Chromsäuremischung. Goldgelbe, flüchtige, chinonartig riechende Blättchen. Smp. 69° . Gibt ein Monoxim, identisch mit Nitroso-o-kresol, und ein Dioxim.

Xylochinone, $C_8H_8(CH_3)_2(O)_2$. Drei Isomere sind theoretisch möglich und bekannt. 1. Orthoxylochinon, aus Amido-Orthoxylo; gelbe Nadeln, Smp. 55° . — 2. Metaxylochinon, aus Amido-Metaxylo, Smp. 73° . — 3. Paraxylochinon, aus p-Xylidin, goldgelbe, chinonartig riechende Nadeln, Smp. 123° . Gibt ein Dioxim.

Thymochinon (Thymoöl), $C_8H_8(CH_3)(C_2H_5)(O)_2$. Durch Oxydation von Thymol oder Carvacrol mit Braunstein und Schwefelsäure; oder aus Amidothymol mit $FeCl_3$. Gelbe Tafeln. Smp. 45.5° ; Sdp. 232° . Sein Monoxim ist identisch mit Nitrosothymol (vgl. S. 504). Ueber Oxythymochinone s. B. 23, 1391; R. 565.

Chinonchlorimide.

Analog der Bildung des Chinons $C_6H_4(O)_2$ aus Hydrochinon $C_6H_4(OH)_2$ ist diejenige von Chinonchlorimid $C_6H_4(O)(NCl)$ durch Oxydation von p-Amidophenol $C_6H_4(OH)(NH_2)$ mit Chlorkalklösung und diejenige von Chinondichlorimid $C_6H_4(NCl)_2$ aus p-Phenylendiamin $C_6H_4(NH_2)_2$. Wie für die Chinone (s. o.), wurde für die Chinonchlorimide sowohl eine den Superoxyden entsprechende Formulierung, wie auch eine solche als Paradiketone vorgeschlagen; die letztere findet neuerdings immer mehr Anklang.

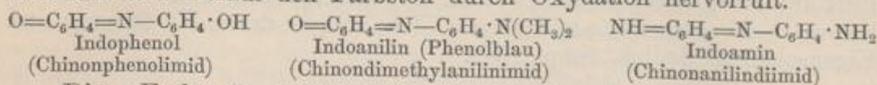


Chinonchlorimid, $C_6H_4(O)(NCl)$. Die salzsaure Lösung von p-Amidophenol wird mit so viel Chlorkalklösung versetzt (bei $+5^\circ$), dass Lösung und Niederschlag rein gelb erscheinen. Der aus Eisessig krystallisierte Niederschlag bildet goldgelbe Krystalle, Smp. 85° . Verpufft bei wenig stärkerem Erhitzen. Mit Wasserdampf flüchtig und chinonartig riechend. Durch längeres Erwärmen mit Wasser entsteht Chinon; mit Reduktionsmitteln wieder p-Amidophenol.

Chinondichlorimid $C_6H_4(NCl)_2$. Man versetzt eine salzsaure Lösung von p-Phenylendiamin mit Chlorkalklösung. Sehr zersetzliche Nadeln. Verpufft bei 124° . Reduction regeneriert p-Phenylendiamin.

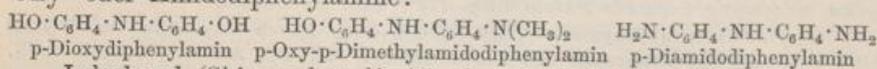
Durch Einwirkung der Chinonchlorimide, wie auch der Nitrosophenole oder Nitrosoaniline, auf Phenole und Amidobenzole entstehen grüne bis blaue Farbstoffe, die man als Indophenole, Indoaniline und Indoamine bezeichnet; ihre Leukobasen, die als Derivate des Diphenylamins aufzufassen sind, werden in alkalischer Lösung schon

durch den Luftsauerstoff wieder in den Farbstoff zurückverwandelt, wovon man in ähnlicher Weise wie beim Indigblau Gebrauch macht, indem man die Stoffe mit solchen Lösungen oder den Pasten der Leukokörper bedruckt und hierauf den Farbstoff durch Oxydation hervorrufft.



Diese Farbstoffe, in ihrer Constitution den Azofarbstoffen (S. 482) ähnlich, entstehen auch durch Oxydation eines Gemenges geeigneter Ausgangsmaterialien; das in freiem Zustande unbeständige Indophenol aus *p*-Amidophenol mit Phenol, das Indoanilin aus *p*-Amidodimethylanilin mit Phenol, das Indamin aus *p*-Phenylendiamin mit Anilin u. s. f. — Die Indoamine kann man in Indoaniline und diese weiter in Indophenole überführen.

Durch Reduction (mit Natronlauge und Glucose) resultiren die entfarbten Leukoverbindungen (s. o.) dieser Farbkörper, und zwar Oxy- oder Amidodiphenylamine:



Indophenol (Chinonphenolimid), $\text{O}:\text{C}_6\text{H}_4:\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OH}$. Eine phenolartige Substanz, deren Alkalisalze sich in Wasser mit blauer Farbe lösen; in freiem Zustande durchaus unbeständig. Auch aus Phenolblau (s. u.) durch heisse Natronlauge, unter Austritt von $\text{NH}(\text{CH}_3)_2$. Beständiger ist das aus einem Dibromchinonchlorimid und alkalischer Phenollösung darstellbare Dibromchinonphenolimid, mit der Chinonimidformel $\text{O}:\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_2:\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OH}$, dunkelrothe metallglänzende Prismen. — Starke Säuren spalten in Chinon und Amidophenol.

Die **Indoaniline** sind intensiv blau gefärbte, als Farbstoffe brauchbare, schwach basische Körper. Sie bilden nur mit Säuren Salze, die leicht in Chinone und *p*-Phenylendiamine zerfallen. Bei ihrer Verwendung benutzt man ihre Leukokörper (s. o.).

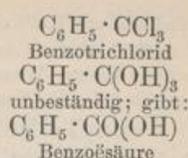
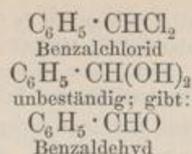
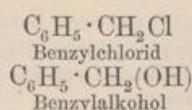
Chinonanilinimid, $\text{O}:\text{C}_6\text{H}_4:\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}_2$, violettblauer Körper. Sein dimethylirter Abkömmling ist das Chinondimethylanilinimid oder sogen. **Phenolblau**, $\text{O}:\text{C}_6\text{H}_4:\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2$, aus Wasser in grünblauen Nadeln krystallisirend. Technische Anwendung hat das analog zusammengesetzte **Naphtolblau**, $\text{O}:\text{C}_{10}\text{H}_6:\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2$ (**Indophenol** des Handels, von Köchlin und Witt, 1881), aus α -Naphtol (s. d.) und *p*-Amidodimethylanilin (oder auch *p*-Nitrosodimethylanilin); dunkelbraunes Pulver, in Wasser unlöslich, in Alkohol mit blauer Farbe löslich und daraus in bronzeglänzenden, blauvioletten Krystallen anschliessend; gibt mit Zinnacetat das „Indophenolweiss“, eine Zinnverbindung, die auf Zusatz von Alkalien sich an der Luft sofort wieder blau färbt.

Die **Indamine** entstehen durch Oxydation passender Gemenge (s. o.) in neutraler Lösung, oder aus *p*-Nitrosodimethylanilin und Anilinen mit unbesetzter Parastellung. Es sind schwache Basen, deren Salze mit überschüssiger Säure leicht in Chinon und Diamine zerfallen.

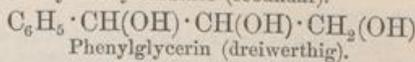
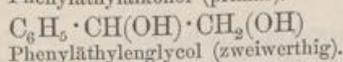
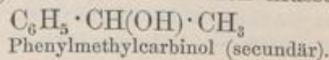
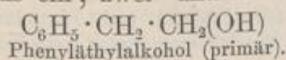
Chinonanilindiimid (Phenylblau) $\text{HN}:\text{C}_6\text{H}_4:\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}_2$, das einfachste „Indamin“ (s. o.). Sein Tetramethylderivat ist das sog. **Dimethylphenylengrün**, $\text{Cl}(\text{CH}_3)_2\text{N}:\text{C}_6\text{H}_4:\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2$, durch Oxydation von *p*-Amidodimethylanilin mit Dimethylanilin entstehend; ein Seide schön gelbgrün färbender Körper. Hierher gehört auch das **Toluylenblau**, $\text{HN}:\text{C}_7\text{H}_5(\text{NH}_2):\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2$, das beim Kochen mit Wasser „Toluylenroth“ (s. d.) liefert.

Alkohole.

Den in den Seitenketten durch Chlor substituirten homologen Benzolen entsprechen die aromatischen Hydroxylderivate (Alkohole) oder deren beständige Anhydridformen (besonders Aldehyde und Säuren).



Benzylalkohol, Benzaldehyd und Benzoë Säure lassen sich auch auffassen als phenylirter Holzgeist, Formaldehyd und Ameisensäure. Möglich sind demgemäss, was speciell die Alkohole anbelangt, primäre, secundäre und tertiäre Alkohole ganz wie in der Fettreihe; ferner solche, die als ein-, zwei- und dreiwertige bezeichnet werden müssen; z. B.:



Diese Alkohole sind isomer mit den am Kern hydroxylierten Benzolderivaten, also den Phenolen; so ist z. B. der Benzylalkohol, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2(\text{OH})$, isomer mit den Kresolen (Oxytoluolen) $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH}) \cdot \text{CH}_3$. Durch ihre Bildungsweisen und ihr Gesamtverhalten schliessen sich die aromatischen Alkohole jedoch durchaus an diejenigen der Fettreihe an, und unterscheiden sich somit wie diese von den Phenolen. Auch gemischte „Phenolalkohole“ sind bekannt, wie $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2(\text{OH})$.

Synthetische Bildungsweisen der Alkohole:

1. Aus den in der Seitenkette halogensubstituirten homologen Benzolen, wie Benzylchlorid $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$, durch Umwandlung in Säureester, oder durch Kochen mit Sodalösung oder mit Wasser und Bleioxyd:

$$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2\text{Cl} + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2(\text{OH}) + \text{HCl}$$

2. Aus den Aldehyden (die primären Alkohole) oder Ketonen (die secundären Alkohole) mit nascirendem Wasserstoff (Natriumamalgam).

3. Aus den Aldehyden mit Alkalilösungen, neben Salzen ihrer Säuren: $2\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHO} + \text{KOH} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2(\text{OH}) + \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO}_2\text{K}$.

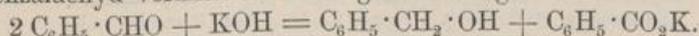
4. Aus manchen Amiden mit Natriumamalgam in saurer Lösung.

5. Durch Reduction ungesättigter Alkohole.

Von den Umwandlungen der aromatischen Alkohole ist in erster Linie ihre Oxydation zu Aldehyden und Carbonsäuren zu nennen.

Ganz wie die Alkohole der Fettreihe erhält man auch mit den aromatischen Alkoholen Alkoholate, Aether, Ester, Amine u. s. f. Durch Substituierung des im Benzolreste vorhandenen Wasserstoffs liefern sie ausserdem aber auch Chlor-, Brom-, Sulfo-, Nitro- und Amidosubstitutionsproducte, die sich wie wahre Benzolderivate verhalten.

Benzylalkohol, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$. Wurde von Cannizzaro 1853 aus Benzaldehyd mittelst Kalilauge rein dargestellt:



Aus Benzaldehyd lässt er sich auch durch Einwirkung von Natriumamalgam gewinnen. Als Benzoë Säure- oder Zimmtsäurebenzylester findet er sich im Peru- und Tolubalsam, sowie im Storax.

Zur Darstellung schüttelt man 10 Th. Benzaldehyd mit einer Lösung von 9 Th. Kalihydrat in 6 Th. Wasser bis zur Emulsion. Nach eintägigem Stehen hat sich ein

Krystallbrei von Kaliumbenzoat gebildet: man löst in Wasser und zieht den Benzylalkohol mit Aether aus. — Aus Benzylchlorid $C_6H_5 \cdot CH_2Cl$ durch eintägiges Kochen mit der 25fachen Menge Wasser. — Aus Perubalsam, indem man mit Kalilauge verseift, den Benzylalkohol mit Wasserdampf überdestillirt und in Aether aufnimmt.

Benzylalkohol ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, von aromatischem Geruch. Sdp. 206.5° . $D_0 = 1.0628$. Bei 170° löst er sich in 25 Th. Wasser; mit Alkohol und Aether ist er mischbar. Verdünnte Salpetersäure oxydirt ihn zu Benzaldehyd, Chromsäure zu Benzoësäure. Mit rauchender JH und P geht er bei 140° in Toluol über.

Methylbenzyläther, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_3$. Aus Benzylchlorid, Holzgeist und KOH. Flüssig. Sdp. 168° . — Aethylbenzyläther, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$, Sdp. 185° . — Phenylbenzyläther, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_5$. Aus Benzylchlorid und Phenolkalium. Smp. 38° . Sdp. 286° . — Dibenzyläther, $(C_6H_5 \cdot CH_2)_2O$. Oel; unter vermindertem Druck flüchtig.

Essigsäurebenzylester, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. Aus Benzylchlorid und Kaliumacetat in weingeistiger Lösung. Aromatisch riechende Flüssigkeit. Sdp. 206° . Oxalsäurebenzylester, $(C_6H_5 \cdot CH_2)_2C_2O_4$. Aus Benzylchlorid und Silberoxalat. Smp. 80.5° .

Im Benzolrest substituirte Benzylalkohole lassen sich aus substituirten Benzaldehyden (durch Schütteln mit Alkalilauge) oder Benzylchloriden gewinnen.

Brombenzylalkohole, $C_6H_4Br \cdot CH_2 \cdot OH$. 1. Ortho- (1, 2-). In kaltem Wasser schwer lösliche Nadeln. 2. Meta- (1, 3-). Oel. 3. Para- (1, 4-). Nadeln. Smp. 77° .

Nitrobenzylalkohole, $C_6H_4(NO_2) \cdot CH_2 \cdot OH$. 1. Ortho- (1, 2-). Nadeln. Smp. 74° . 2. Meta- (1, 3-). Oel. Sdp. 180° (3 mm). 3. Para- (1, 4-). Smp. 93° .

o-Amidobenzylalkohol, 1, 2- $C_6H_4(NH_2) \cdot CH_2 \cdot OH$. In Wasser, Alkohol und Aether lösliche Nadeln. Smp. 82° . — p- oder 1, 4-, Blättchen, Smp. 95° .

Benzylamine. Bei der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Benzylchlorid entstehen die benzylirten Ammoniake: Benzylamin, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH_2$, auch aus Benzonitril, $C_6H_5 \cdot CN$, mit nascirendem Wasserstoff; aus Cyansäurebenzylester $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N \cdot CO$ mit Kalihydrat; aus Benzylacetamid $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ mit alkoholischem Kali u. s. f. In Wasser leicht lösliche, stark alkalische Flüssigkeit; Sdp. 185° . Zieht, im Gegensatz zu den isomeren Toluidinen, aus der Luft CO_2 an.

Ueber o-Nitrobenzylamin, $C_6H_4(NO_2) \cdot CH_2 \cdot NH_2$, und o-Amidobenzylamin, $C_6H_4(NH_2) \cdot CH_2 \cdot NH_2$, vgl. B. 20. 2228; 23, 2807. — Dibenzylamin, $(C_6H_5 \cdot CH_2)_2NH$, schwach basisches, dickflüssiges Oel; unter Minderdruck ohne Zersetzung flüchtig. Tribenzylamin, $(C_6H_5 \cdot CH_2)_3N$, in Wasser unlösliche, in heissem Alkohol leicht lösliche Blätter oder Tafeln. Smp. 91° . — Aus Benzylchlorid und Anilin erhält man Benzylanilin, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$, Prismen; Smp. 33° .

Auch Benzylderivate des Hydroxylamins wurden dargestellt: α -Benzylhydroxylamin, $H_2N \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, im Vacuum destillirbares Oel; β -Benzylhydroxylamin, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot HN \cdot OH$, Smp. 57° . Ebenso kennt man zwei isomere Dibenzylhydroxylamine, und ein ölförmiges Tribenzylhydroxylamin.

Homologe des Benzylalkohols.

Tolylalkohole $C_6H_4(CH_3) \cdot CH_2 \cdot OH$. 1. Ortho- (1, 2-). Aus Orthotoluylaldehyd; aus Orthotoluylamid (B. 24, 174). Smp. 34° ; Sdp. 223° . — 2. Meta- (1, 3-). Aus m-Xylylbromid. Flüssig. Sdp. 217° . — 3. Para- (1, 4-). Aus Paratoluylaldehyd. Smp. 59° ; Sdp. 217° . — Isomer mit diesen Alkoholen sind: der flüssige Phenyläthylalkohol, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$, Sdp. 212° . — Methylphenylcarbinol, $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$, aus Acetophenon $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_3$ und NaHg. Bei 203° siedende Flüssigkeit.

Phenylpropylalkohol, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$, aus Zimmtalkohol; Sdp. 235° . Aethylphenylcarbinol, $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_3$, aus Aethylphenylketon; Sdp. 219° . d-Cuminalkohol, $(CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot OH$; aus Cuminaldehyd; Sdp. 246° .

Dimethylbenzylcarbinol, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(OH)(CH_3)_2$, (tertiärer Alkohol) aus α -Toluylsäurechlorid $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot COCl$ und $Zn(CH_3)_2$; Smp. 22°; Sdp. 225°.

Zweiwerthige Alkohole.

Wie an Stelle eines für sich nicht existenzfähigen Aethylidenglycols $CH_3 \cdot CH(OH)_2$ stets Aldehyd gebildet wird, erhält man auch nie Benzalglycol $C_6H_5 \cdot CH(OH)_2$, sondern Benzaldehyd $C_6H_5 \cdot CHO$ (s. u.); dagegen bekommt man Aetherarten des Benzalglycols aus Benzalchlorid $C_6H_5 \cdot CHCl_2$ mit Natriumalkoholaten, Esterarten mit Salzen; z. B. $C_6H_5 \cdot CH(O \cdot C_2H_5)_2$, Sdp. 217°; $C_6H_5 \cdot CH(O \cdot C_2H_5O)_2$, Smp. 43°.

Die drei Xylylenalkohole, $C_6H_4(CH_2 \cdot OH)_2$, entstehen aus den Xylylenbromiden mit Soda: Ortho- (Phtalylalkohol), Smp. 64°. Meta-, Smp. 46°. Para-, Smp. 112°.

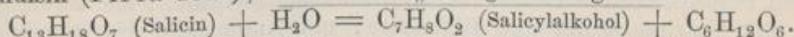
Phenyläthylenglycol, $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2(OH)$. Aus Styroidibromid; leicht lösliche, sublimirbare Nadeln. Smp. 68°. — Methylphenyläthylenglycol, Structurformel: $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH_3$. Zwei räumlich isomere Modificationen, Smp. 53° und 93°, sind bekannt.

Dreiwertige Alkohole.

Phenylglycerin, $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH_2(OH)$. Aus Zimmtalkohol; leicht löslicher Gummi. — Mesicerin, $C_6H_5(CH_2 \cdot OH)_3$, aus Mesitylbromid; Syrup.

Aromatische Oxy- oder Phenolalkohole.

Die Oxy- oder Phenolalkohole, z. B. die 3 Oxybenzylalkohole $C_6H_4(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$, vereinigen die Eigenschaften der Alkohole mit denen der Phenole. Orthooxybenzylalkohol oder **Salicylalkohol**, $1, 2 \cdot C_6H_4(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$. Durch Reduction von Salicylaldehyd oder aus Salicylamid; aus dem Glycosid Salicin durch (verdünnte Säuren oder) Emulsin (Piria 1845); daher auch „Saligenin“ genannt.



Leicht sublimirende Tafeln, Smp. 82°. Löslich in 15 Th. Wasser von 22°, sehr löslich in heissem Wasser, in Alkohol und in Aether. Eisenchlorid färbt die wässrige Lösung blau. Der Salicylalkohol geht durch Oxydation in Salicylaldehyd und Salicylsäure über. Bildet bei Einwirkung von Säuren und wasserentziehenden Agentien das Saliretin, $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot OH$, ein gelbliches, in Alkohol und Alkalien lösliches, in Wasser unlösliches Pulver.

Das **Salicin**, $C_6H_{11}O_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot OH$, findet sich in vielen Weiden- und Pappelrinden oder Blättchen, namentlich in *Salix Helix*, *pentandra* und *praecox*. In heissem Wasser oder Weingeist reichlich lösliche, bitter schmeckende Krystalle. Smp. 201°. — **Populin**, $C_6H_{11}O_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_7H_5O + 2H_2O$, in einigen Pappelarten enthalten und entsteht aus dem vorigen mit Benzoylchlorid. Selbst in heissem Wasser ziemlich schwer lösliche feine Nadeln. Smp. 180°. — **Helicin**, $C_6H_{11}O_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CHO + \frac{3}{4} H_2O$, durch Oxydation des Salicins mit verdünnter Salpetersäure; in heissem Wasser sehr leicht lösliche Nadeln; Smp. 175° (wasserfrei).

Metaoxybenzylalkohol, $1, 3 \cdot C_6H_4(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$. Aus m-Oxybenzoesäure und Natriumamalgam. Smp. 67°. Unter gew. Druck nicht unzersetzt flüchtig.

Paraoxybenzylalkohol, $1, 4 \cdot C_6H_4(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$. Aus Paraoxybenzaldehyd oder dem Amid. In Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich. Aus Benzol Nadeln. Smp. 110°.

Anisalkohol (Paraoxybenzylmethyläther) $1, 4 \cdot C_6H_4(O \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot OH$, aus Anisaldehyd mit alkohol. Kali; aus dem Amid. Schwerlösliche glänzende Nadeln. Smp. 25°. Sdp. 259°.

Vanillinalkohol, $1, 2, 4 \cdot C_6H_3(OH)(O \cdot CH_3)(CH_2 \cdot OH)$, aus seinem Aldehyd Vanillin mit Natriumamalgam. In warmem Wasser und Alkohol leicht lösliche Prismen. Smp. 115°.

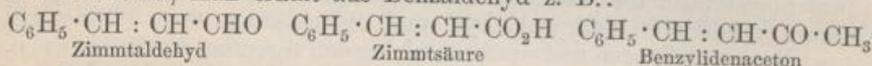
Piperonylalkohol, $1, 2, 4 \cdot C_6H_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot O(CH_2 \cdot OH)$, aus Piperonal. Smp. 51°.

Aldehyde.

Wie die Alkohole zeigen auch die aromatischen Aldehyde, voran derjenige der Benzoesäure, der Benzaldehyd $C_6H_5 \cdot CHO$, eine weitgehende Uebereinstimmung mit den Aldehyden der Fettreihe.

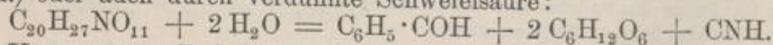
Bildungsweisen. Sie entstehen durch Oxydation der Alkohole, oder bei der Destillation von Calciumsalzen aromatischer Säuren mit Calciumformiat. Aus Monoderivaten der Benzolkohlenwasserstoffe, wie Benzylchlorid $C_6H_5 \cdot CH_2Cl$, kann man sie durch Kochen mit Wasser und Oxydationsmitteln (Bleinitrat) gewinnen; aus disubstituirten Kohlenwasserstoffen, wie Benzalchlorid $C_6H_5 \cdot CHCl_2$, durch Kochen mit Wasser (und Basen, wie Bleioxyd, Kalk oder Natriumcarbonat). An die Methylbenzole lagert sich ferner Chromylchlorid an, und die gebildeten Additionskörper setzen sich mit Wasser zu Aldehyden um (Etard); man erhält z. B. aus Toluol $C_6H_5 \cdot CH_3$ mit $2CrO_2Cl_2$, in Schwefelkohlenstofflösung, einen chokoladebraunen Niederschlag, der über Glaswolle abgesaugt und im Vacuum getrocknet, mit Wasser sofort in Benzaldehyd übergeht; aus den 3 Xylole erhält man die 3 Toluylaldehyde $C_6H_4(CH_3)(CHO)$. Aus Benzolen mit höheren Alkylen entstehen auch Ketone.

Verhalten. Die Aldehyde sind aromatisch riechende, in Wasser wenig lösliche Oele, die ammoniakalische Silberlösung reduciren. Diejenigen, welche die CHO-gruppe direct an den Benzolkern angelagert haben, geben mit Alkalilösungen Alkohole neben Säuren; z. B.: $2C_6H_5 \cdot COH + KOH = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot OH + C_6H_5 \cdot CO_2K$. Die Aldehyde lassen sich auch durch Reduction in Alkohole überführen; sie vereinigen sich mit Natriumbisulfit und Blausäure; mit Ammoniak, Hydroxylamin und Phenylhydrazin erfolgt Condensation. Eine solche vollzieht sich leicht unter Wasseraustritt auch mit Aldehyden, Säuren und Ketonen der Fettreihe; man erhält aus Benzaldehyd z. B.:

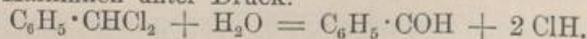


Von besonderem Interesse ist die Fähigkeit der Aldehyde, sich mit Benzolen, Phenolen und Anilinen zu Triphenylmethanderivaten (s. d.) zu condensiren. Die Aldehyde lassen sich als wahre Benzolabkömmlinge direct nitriren, sulfoniren etc; zu Halogenderivaten gelangt man indirect.

Benzaldehyd (Bittermandelöl), $C_6H_5 \cdot COH$. Wurde zuerst 1803 aus bitteren Mandeln als Spaltungsproduct des darin enthaltenen Glycosids Amygdalin dargestellt; der Zerfall erfolgt durch Emulsin (s. d.) oder auch durch verdünnte Schwefelsäure:



Von grosser Bedeutung wurde die genauere Untersuchung des Bittermandelöls durch Liebig und Wöhler (S. 40). — Theoretisches Interesse hat seine Bildung durch Oxydation von Benzylalkohol oder durch Destillation benzoësaurer Salze mit ameisensaurem Kalk; ferner die Umwandlung des Toluols in Benzaldehyd vermittelt Chromylchlorid (s. o.). Zur Fabrication im Grossen führt man das Toluol in Benzalchlorid $C_6H_5 \cdot CHCl_2$ über, und erhitzt letzteres mit verdünnter Schwefelsäure oder Kalkmilch unter Druck.



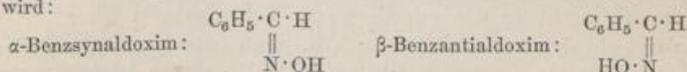
Auch aus Benzylchlorid $C_6H_5 \cdot CH_2Cl$ lässt sich Benzaldehyd durch Kochen mit Wasser und Blei- oder Kupferniträt gewinnen.

Benzaldehyd ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von ausgeprägt aromatischem Geruch. Erstarrt bei -13.5° ; Sdp. 179° . $D_{15} = 1.05$. Mit Alkohol und Aether mischbar, in Wasser kaum löslich. Nicht giftig; gibt im Organismus Benzoësäure oder Hippursäure.

Sein Verhalten entspricht durchaus demjenigen der fetten Aldehyde. Durch Oxydation, schon durch den Luftsauerstoff geht er in Benzoësäure über; ammoniakalische Silberlösung wird leicht reducirt. Seinerseits wird er durch reducirende Agentien in Benzylalkohol übergeführt (vgl. S. 515). Alkalibisulfite lagern sich leicht an, ebenso Blausäure. Ueber Condensation mit fetten Säuren, Aldehyden, Ketonen, mit Benzolen, Phenolen, tertiären Aminen s. u. die Triphenylmethangruppe.

Mit Ammoniak entsteht dagegen nicht ein Additionsproduct (Aldehydammoniak), sondern das neutral reagirende Hydrobenzamid ($C_6H_5 \cdot CH_2N_3$, rhombische Octaeder, Smp. 110°). Mit Hydroxylamin erhält man α -Benzaldoxim, $C_6H_5 \cdot CH:NOH$, wenn rein bald erstarrend; Smp. 35° ; Sdp. 119° unter 15 mm (B. 26, 2858); durch Schwefelsäure oder Einleiten von ClH in die ätherische Lösung wird dasselbe in ein bei ca. 125° nicht unverändert schmelzendes Isomeres umgewandelt, das sog. β -Benzaldoxim, für das man die Constitution $C_6H_5 \cdot \overline{CH} \cdot O \cdot \overline{NH}$ vorgeschlagen hatte, aber auch Stereoisomerie annimmt.

Das Auftreten dieser Isomerie, die man bei einigen unsymmetrischen Oximen und Hydrazonen als Stereoisomerie betrachten zu sollen glaubt, vergleichen Hantzsch und Werner der trans- und cis-Isomerie der unsymmetrischen Aethylenderivate (S.205). Zu dem Ende nehmen sie an, dass die drei Affinitäten eines Stickstoffatoms nicht in einer Ebene zur Geltung kommen, sondern etwa von einer Ecke eines Tetraëders (in der man sich das N-atom denken muss) nach dessen drei anderen Ecken hin. In dieser Weise entstehen Verbindungen der Syn-Reihe und Anti-Reihe. So hat man für die Benzaldoxime, deren Unsymmetrie durch die Verschiedenheit der Radicale C_6H_5 u. H hervor gebracht wird:



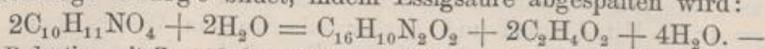
Als die Syn-Verbindung betrachtet man diejenige, in welcher leicht intramolecular reagirende Radicale (die man sich deshalb benachbart zu denken hat) vorhanden sind; der Essigester des α -Benzaldoxims geht mit kohlen-sauren Alkalien daher leicht unter Essigsäureabspaltung in Benzonitril $C_6H_5 \cdot C : N$ über, während der Essigester der β -Verbindung einfach zum Oxim zurückverseift wird.

Im Benzolring substituirte Benzaldehyde werden aus Substitutionsproducten des Benzyl- oder Benzalchlorids gewonnen. *p*-Chlorbenzaldehyd, $C_6H_4Cl \cdot COH$. Smp. 47.5° . Sdp. 212° . — *p*-Brombenzaldehyd, $C_6H_4Br \cdot COH$. Smp. 57° .

Nitrobenzaldehyd, $C_6H_4(NO_2) \cdot COH$. Durch Nitriren von Benzaldehyd mit Salpeter-schwefelsäure erhält man vorzugsweise Metanitrobenzaldehyd, neben wenig (20 Proc.) Orthonitrobenzaldehyd.

o-Nitrobenzaldehyd, 1, 2- $C_6H_4(NO_2) \cdot COH$. Gelbliche Nadeln. Smp. 46° . In Alkohol und Aether leicht, in Wasser schwer löslich. Im luftverdünnten Raume und mit Wasserdampf leicht flüchtig. Auch aus *o*-Nitrozimmtsäure durch Oxydation mit alkalischem MnO_4K in

Gegenwart von Benzol erhältlich. Mit Aceton verbindet sich *o*-Nitrobenzaldehyd, unter Vermittelung von sehr verdünnter Natronlauge, zu einem Keton $C_6H_4(NO_2) \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$, das mit überschüssiger Natronlauge Indigo bildet, indem Essigsäure abgespalten wird:



Reduction mit Zn und CH liefert *o*-Amidobenzaldehyd. Mit Hydroxylamin entsteht *o*-Nitrobenzaldoxim, 1, $2-C_6H_4(NO_2) \cdot CH : NOH$, Smp. 95°. Das Phenylhydrazon, 1, $2-C_6H_4(NO_2) \cdot CH : N \cdot NH \cdot C_6H_5$, bildet rothe Nadeln, Smp. 153°.

m-Nitrobenzaldehyd, 1, $3-C_6H_4(NO_2) \cdot COH$. Hauptproduct der directen Nitrirung von Benzaldehyd; man krystallisirt aus heissem Weingeist um. In Wasser wenig lösliche Nadeln. Smp. 58°. Reduction gibt *m*-Amidobenzaldehyd, Oxydation *m*-Nitrobenzoesäure; Hydroxylamin gibt 2 Isomere, Smp. 63° und 118° (B. 23, 2170). Phenylhydrazon Smp. 121°.

p-Nitrobenzaldehyd, 1, $4-C_6H_4(NO_2) \cdot COH$. Aus *p*-Nitrobenzylchlorid durch Kochen mit Wasser und Bleinitrat; aus *p*-Nitrozimmtsäure durch Oxydation mit MnO_4K ; aus *p*-Nitrotoluol mit Chromylchlorid. Krystallisirt aus Wasser in dünnen Prismen. Smp. 106–107°. Aldoxim Smp. 128°. Phenylhydrazon Smp. 155°.

Amidobenzaldehyde, $C_6H_4(NH_2) \cdot COH$, entstehen durch Reduction aus den Nitrobenzaldehyden.

o-Amidobenzaldehyd, 1, $2-C_6H_4(NH_2) \cdot COH$. Man erwärmt *o*-Nitrobenzaldehyd oder Anthranil mit Eisenvitriol und Ammoniak und destillirt mit Wasserdampf. Silberglänzende Blättchen (aus Wasser), Smp. 40°. Wie der Benzaldehyd, condensirt sich auch der *o*-Amidobenzaldehyd mit fetten Säuren, Aldehyden und Ketonen; die Producte bilden durch weitere Wasserabspaltung Chinolin oder dessen Derivate.

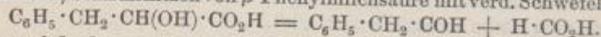
m-Amidobenzaldehyd, 1, $3-C_6H_4(NH_2) \cdot COH$. Noch nicht rein erhalten. Liefert Triphenylmethanderivate. *p*-Amidobenzaldehyd, 1, $4-C_6H_4(NH_2) \cdot COH$. Unbeständige Blättchen. Smp. 69·5–71·5°.

Homologe des Benzaldehyds.

Die 3 Toluylaldehyde $C_6H_4(CH_3) \cdot COH$ erhält man aus den 3 Xylofen $C_6H_4(CH_3)_2$ mit Hilfe von CrO_2Cl_2 ; sie gehen schon durch den Luftsauerstoff leicht in die zugehörigen Toluylsäuren über.

o-Toluylaldehyd, 1, $2-C_6H_4(CH_3) \cdot COH$, nach bitterm Mandeln riechendes Oel. Sdp. 199°. *m*-Toluylaldehyd, 1, $3-C_6H_4(CH_3) \cdot COH$, ebenso intensiv riechendes Oel. Sdp. 198°. *p*-Toluylaldehyd, 1, $4-C_6H_4(CH_3) \cdot COH$, pfefferartig riechendes Oel. Sdp. 201°.

Isomer mit den Toluylaldehyden ist der „*o*-Toluylaldehyd“ oder Phenylacetaldehyd, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot COH$, Sdp. 205°. Durch Destillation von phenyllessigsaurem mit ameisensaurem Kalk; beim Erhitzen von β -Phenylmilchsäure mit verd. Schwefelsäure auf 130°:



Cuminaldehyd; Cuminol, 1, $4-i-C_3H_7 \cdot C_6H_4 \cdot COH$. Der Paraisopropylbenzaldehyd wurde zuerst im Römisch-Kümmelöl neben Cymol aufgefunden; er lässt sich leicht mit Hilfe seiner krystallinischen Natriumbisulfitverbindung isoliren. Nach Kümmel riechendes Oel, von brennendem Geschmack. Sdp. 236°. $D_{13} = 0\cdot973$. Salpetersäure oxydirt zu Cuminsäure, Chromsäure zu Terephtalsäure.

Dialdehyde.

Aldehyde $C_6H_4(COH)_2$ aus gechlorten Xylofen $C_6H_4(CHCl_2)_2$.

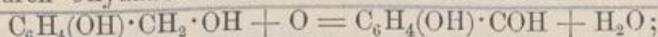
Phthalaldehyd, 1, $2-C_6H_4(COH)_2$. Smp. 52°. Gibt ein Dialdoxim Smp. 245°.

Isophthalaldehyd, 1, $3-C_6H_4(COH)_2$. Nadeln. Smp. 89–90°. Dialdoxim Smp. 180°.

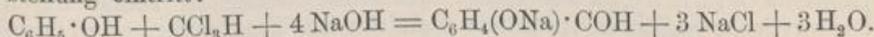
Terephtalaldehyd, 1, $4-C_6H_4(COH)_2$. Soll feine Nadeln bilden, Smp. 114–115°.

Oxyaldehyde.

Die Aldehyde der Oxysäuren, auch Phenolaldehyde genannt, entstehen durch Oxydation der Phenolalkohole mit Chrommischung, z. B.:



dieselben erhält man auch beim Digeriren von Phenolen mit CCl_3H und Natronlauge (Reimer), indem der Aldehydrest in Ortho- oder Parastellung eintritt:



Die Oxyaldehyde vereinigen die Eigenschaften eines Aldehyds und eines Phenols; durch Oxydationsmittel gehen sie nur schwierig, leichter durch Schmelzen mit Alkalien, in Oxysäuren über.

Oxybenzaldehyde, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\cdot\text{COH}$, 3 isomere Modificationen.

Salicylaldehyd, früher salicylige Säure genannt, *o*-Oxybenzaldehyd, 1, 2- $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\cdot\text{COH}$. Bestandtheil des Spiräaöls aus den Blüten von *Spiraea ulmaria*. Künstlich durch Oxydation von Saligenin und Salicin. Synthetisch erhält man ihn, neben *p*-Oxybenzaldehyd, aus Phenol mit Chloroform und Natronlauge; mit Wasserdampf geht nur Salicylaldehyd und unzersetztes Phenol über, aus deren ätherischer Lösung man mit einer Natriumbisulfitlösung den Aldehyd ausschüttelt. Salicylaldehyd ist oberhalb -20° flüssig; Sdp. 196.5° ; $D_{13.5} = 1.1731$. Durch Natriumamalgam wird er wieder zu Saligenin (*o*-Oxybenzylalkohol) reducirt; Oxydation liefert Salicylsäure (*o*-Oxybenzoësäure).

Methyläther 1, 2- $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)\cdot\text{COH}$, aus $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OK})\cdot\text{COH}$ und Methyljodid, Smp. 35° , Sdp. 238° . — Aethyläther, Oel vom Sdp. $247-249^\circ$.

m-Oxybenzaldehyd, 1, 3- $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\cdot\text{COH}$, aus *m*-Nitrobenzaldehyd, oder aus *m*-Oxybenzoësäure durch Reduction. Weisse Nadeln. Smp. 104° , Sdp. 240° .

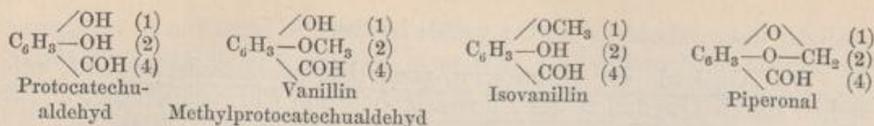
p-Oxybenzaldehyd, 1, 4- $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\cdot\text{COH}$, aus Phenol mit CCl_3H und Natronlauge (s. o.); aus Anisaldehyd mit Salzsäure bei 200° . Feine sublimirbare Nadeln, Smp. 116° .

Methyläther, Anisaldehyd, 1, 4- $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)\cdot\text{COH}$. Bei der Oxydation von Anisöl (Anethol); Reinigung durch die Natriumbisulfitverbindung. Farblose Flüssigkeit. Sdp. 249° . $D_{15} = 1.123$. Hydroxylamin gibt isomere Aldoxime. Homologe, z. B. isomere Oxytoluylaldehyde $\text{C}_6\text{H}_5\cdot(\text{CH}_3)(\text{OH})\cdot\text{COH}$, wurden synthetisch gewonnen.

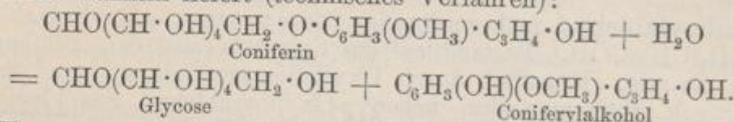
Dioxybenzaldehyde, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2\cdot\text{COH}$. Sechs Isomere sind möglich, wovon 3 aus den Dioxybenzolen mit Hilfe der Chloroformreaction gewonnen wurden; der COH-rest tritt hierbei in die *o*- oder *p*-Stellung zu einer der Hydroxylgruppen.

Protocatechualdehyd, *o*-Dioxybenzaldehyd, 1, 2, 4- $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2\cdot\text{COH}$. Dieser Aldehyd, interessant als Muttersubstanz des Piperonals und Vanillins (s. u.), aus denen er beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf 200° entsteht, wurde von Fittig und Remsen 1871 beobachtet. Künstlich lässt er sich durch Behandeln von Brenzcatechin (1 Th.) mit CCl_3H (10 Th.) und (60 Th.) 16procentiger Natronlauge gewinnen. Der Protocatechualdehyd bildet Tafeln, Smp. 150° , die sich in Wasser, Alkohol und Aether leicht auflösen. Durch Eisenchlorid wird er in wässriger Lösung, wie das Brenzcatechin, grün gefärbt.

Vanillin, Isovanillin und Piperonal sind Aether des Protocatechualdehyds:



Vanillin (Metamethylprotocatechualdehyd), $\text{C}_6\text{H}_5(\text{OH})(\text{OCH}_3) \cdot \text{COH}$. Das Vanillin, der Aldehyd der Vanillinsäure, bildet den wirksamen, wohlriechenden Bestandtheil der Vanilleschoten, der Früchte von *Vanilla planifolia* (Gobley, Vée 1858). Künstlich wurde es zuerst durch hydrolytische Spaltung (vermittelt Emulsins etc.) des Coniferins und Oxydation des Spaltungsproducts mit Chrommischung erhalten (Tiemann und Haarmann 1874); das im Cambialsafte der Coniferen enthaltene Glycosid Coniferin $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_8 + 2\text{H}_2\text{O}$ — verwitternd, Smp. 185° — zerfällt dabei zuerst in Glycose und Coniferylalkohol (s. d.), welcher bei der Oxydation Vanillin liefert (technisches Verfahren):



Ebenso entsteht Vanillin durch Oxydation von **Eugenol** mit alkalischer Permanganatlösung. Synthetisch erhält man es, neben einem Isomeren, beim Behandeln von **Guajacol** (S. 505) mit Chloroform und Natronlauge.

Vanillin bildet sublimirbare Nadeln, Smp. 80—81°; Sdp. 285° (in einem indifferenten Gasstrom). Leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform; in ca. 20 Th. Wasser von 80°, 100 Th. von 14° löslich. Es besitzt die chemischen Eigenschaften eines Phenols sowie eines Aldehyds; verd. Salzsäure bei 200° gibt Protocatechualdehyd und CH_3Cl .

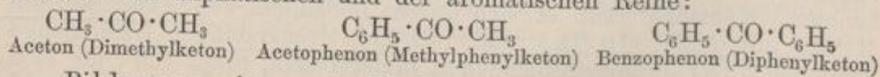
Isovanillin (Paramethylprotocatechualdehyd), $\text{C}_6\text{H}_5(\text{OCH}_3)(\text{OH}) \cdot \text{COH}$. Durch Oxydation von Hesperitinsäure; durch Erhitzen von Opiansäure mit verdünnter Salzsäure.

Dimethylprotocatechualdehyd, $\text{C}_6\text{H}_5(\text{OCH}_3)_2 \cdot \text{COH}$. Aus Vanillin mit CH_3J und KOH . In Alkohol leicht, in Wasser kaum lösliche Nadeln. Smp. 43°. Sdp. 283°.

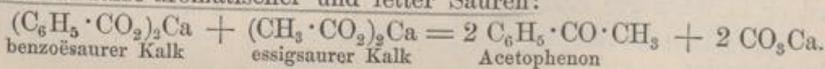
Piperonal (sog. künstliches Heliotropin, Methylenprotocatechualdehyd), $\text{C}_6\text{H}_5(\text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O}) \cdot \text{COH}$. Durch Oxydation von Piperinsäure mit Permanganatlösung. Dünne, wohlriechende Blätter; Smp. 37°; Sdp. 263°. Heisse verdünnte Salzsäure gibt Protocatechualdehyd.

Gemischte Ketone.

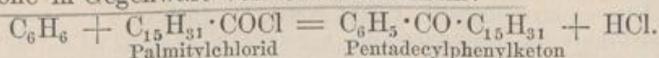
Die gemischten Ketone, voran das Acetophenon $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, enthalten neben einem aromatischen Radical ein Alkyl an die Carbonylgruppe gebunden und stehen in der Mitte zwischen den eigentlichen Ketonen der aliphatischen und der aromatischen Reihe:



Bildungsweisen. 1. Trockene Destillation innig verriebener Calcium- oder Bariumsalze aromatischer und fetter Säuren:



2. Einwirkung eines Fettsäurechlorids auf aromatische Kohlenwasserstoffe in Gegenwart von Chloraluminium:



3. Aus benzoylirten Acetessigestern mit Wasser oder 30 proc. SO_4H_2 :
 $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}(\text{CO}\cdot\text{CH}_3)\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ (Benzoylacetessigester) + $2\text{H}_2\text{O} =$
 $= \text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{OH} + \text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ (Acetophenon) + $\text{CO}_2 + \text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{OH}.$

4. Phenylacetylene addiren H_2O beim Schütteln mit 75proc. SO_4H_2 :
 $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}\cdot\text{CH} + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3.$

Die Anfangsglieder der Reihe sind Flüssigkeiten oder tiefschmelzend; die höheren Homologen dagegen fest und durch intensive Lichterscheinungen beim Zerstossen oder Zerbrechen ausgezeichnet. Unter gewöhnlichem oder stark vermindertem Druck sind sie unzersetzt flüchtig. Durch nascirenden Wasserstoff wurden bisher nur die unteren Glieder der Reihe in secundäre Alkohole umgewandelt; mit Chromsäuremischung erleiden alle die Spaltung in zwei Carbonsäuren, wovon eine aromatisch.

Acetophenon, Methylphenylketon, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$. Wird am besten aus Benzol (10 Th.) und Acetylchlorid (1 Th.) durch Einwirkung von Chloraluminium (2 Th.) gewonnen. Grosse Blätter. Smp. $20\cdot5^\circ$. Sdp. 202° . In Alkohol und Aether leicht, in Wasser nicht löslich. CrO_3 oxydirt zu Benzoësäure; Chamäleon zu Benzoylameisensäure $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{CO}_2\text{H}$. Dient als Schlafmittel („Hypnon“).

ω -Chloracetophenon (Phenacylchlorid), $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$. Durch directe Chlorirung von siedendem Acetophenon; aus Benzol und Chloracetylchlorid mit AlCl_3 . Krystalltafeln. Smp. 59° . Sdp. 245° .

ω -Bromacetophenon (Phenacylbromid) $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\text{Br}$. Durch Zufließen von Brom zu Acetophenon (in CS_2 gelöst, in einem CO_2 strom). Smp. 50° . Reizt stark zu Thränen. Dibromacetophenon, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{CHBr}_2$. Smp. 37° . Gibt mit alk. $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ Indigo. Bromacetophenon condensirt sich leicht mit Ammoniak, Aminen und Amidon (B. 21, 19 u. 1278; 1071, 2196 u. 2595; 924.); mit Hydroxylamin s. u.

Nitroacetophenone, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$. Eintragen von Acetophenon in kalte rauchende Salpetersäure liefert vorzugsweise die Metaverbindung; alle drei Isomere erhält man aus den Nitrobenzoylacetessigestern (aus trockenem Natriumacetessigester und den 3 Nitrobenzoylchloriden). *o*-Nitroacetophenon, Oel, mit alkohol. $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ Indigo gebend. — *m*-Nitroacetophenon, kleine Nadeln. Smp. 93° . — *p*-Nitroacetophenon, auch aus *p*-Nitrophenylpropionsäure $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)\cdot\text{C}\cdot\text{C}\cdot\text{CO}_2\text{H}$ mit 75procent. Schwefelsäure. Smp. 80° .

Amidoacetophenone, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$. Durch Reduction der vorstehenden Nitrokörper mit Zinn und Salzsäure. *o*-Amidoacetophenon, auch aus *o*-Amidophenylpropionsäure und Wasser etc.; unter gew. Druck nicht ganz unzersetzt flüchtiges basisches Oel. — *m*-Amidoacetophenon, gelbliche Krystalle. Smp. $92-93^\circ$. — *p*-Amidoacetophenon, Smp. 106° ; Sdp. 295° . — ω -Amidoacetophenon, aus Isonitrosoacetophenon (s. u.), mit Zinnchlorür in salzsaurer Lösung, oder aus Phenacylbromid mit alkohol. NH_3 ; die Salze krystallisiren; die freie Base condensirt sich leicht zu Diphenylaldin $\text{C}_4\text{N}_2\text{H}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$.

Methylphenylketoxim, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}(\text{N}\cdot\text{OH})\cdot\text{CH}_3$. Aus heissem Wasser seiden-glänzende Nadelchen, Smp. 59° . In Alkohol sehr leicht löslich. Erwärmt man die Lösung in 5 Th. Schwefelsäure auf 100° und trägt in Wasser ein, oder behandelt in Eisessig-lösung mit HCl , so entsteht in Folge einer eigenthümlichen Umlagerung Acetanilid $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$; entsprechend verhalten sich auch andere Ketoxime (B. 20, 1509, 2581; 23, 2746.) — Isonitrosoacetophenon, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}(\text{N}\cdot\text{OH})$. Aus Acetophenon (1 Mol.), Amylnitrit (1 Mol.) und der Lösung von Natrium in 20 Th. Alkohol erhält man das rothbraune Natriumsalz, das man durch Essigsäure zerlegt (B. 20, 656);

das Nitrosoketon bildet bei 126—127° schmelzende Krystalle. — Phenylglyoxim, $C_6H_5 \cdot C(N \cdot OH) \cdot CH(N \cdot OH)$, aus Mono- oder Dibromacetophenon und Hydroxylamin in alkalischer Lösung; krystallinisches Pulver, Smp. 162—163°.

Oxyacetophenone, Ketonphenole. o-Acetylphenol, $1, 2-CH_3 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot OH$, farbloses Oel, Sdp. 213° (717 mm). — p-Acetylphenol, $1, 4-CH_3 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot OH$, aus p-Amidoacetophenon durch Diazotiren etc.; in heissem Wasser, Alkohol und Aether reichlich lösliche Nadeln. — Zwei- und mehrwerthige Phenole condensiren sich mit Eisessig vermittelt $ZnCl_2$ bei 160°. Resacetophenon, $C_6H_3(OH)_2 \cdot CO \cdot CH_3$, aus Resorcin; Smp. 142°. Isomer damit ist das Chinacetophenon, aus Hydrochinon; Smp. 202°.

Homologe des Acetophenons.

Aethylphenylketon (Propiophenon), $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_2H_5$. Flüssig, Sdp. 210°. Propylphenylketon (Butyrophenon), $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_3H_7$. Flüssig, gegen 222° siedend. Isopropylphenylketon, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(CH_3)_2$. Flüssig, Sdp. ca. 215°. Butylphenylketon, $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_4H_9$. Flüssigkeit, Sdp. 238°. Isobutylphenylketon, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. Flüssigkeit, Sdp. 228°. Isoamylphenylketon, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. Flüssig, Sdp. 243°. Diäthylacetophenon, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(C_2H_5)_2$. Flüssig, Sdp. 229—231° bei 710 mm. Phenylhexylketon, $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_{13}$. Grosse Blätter. Smp. 17°. Sdp. 272°; 155° (15 mm).

Pentadecylphenylketon, $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_{15}H_{31}$. Aus Benzol und Palmitylchlorid, mit $AlCl_3$. Aus Alkohol grosse glänzende Blätter. Smp. 59°. Sdp. 250·5—251° (15 mm). Gibt, wie auch ähnliche höhere Homologe des Benzols, beim Zerstoßen oder Zerbrennen ein höchst intensives grünes Funkenlicht (B. 21, 2268); ebenso im Phosphoroscop.

Methylbenzylketon (Phenylacetone), $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$. Flüssigkeit, Sdp. 215°. Sein o-Nitroderivat gibt, mit Zinkstaub und NH_3 reducirt, durch's Amidderivat, α -Methylindol. Methylphenyläthylketon (Benzylacetone), $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$. Durch anhaltendes Kochen von Benzylacetessigester mit alkoholischem Kali. Flüssigkeit, Sdp. 236°. Sein o-Nitroderivat gibt bei der Reduction durch Wasserabspaltung vom Amidkörper, Dihydromethylchinolin.

Acetylchlorid und homologe Säurechloride treten in's Toluol, bei Gegenwart von $AlCl_3$, durchweg in die Parastellung zur Methylgruppe. Methylparatolyketon (Acetyltoluol) $1, 4-CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_3$. In der Kälte fest. Sdp. ca. 222°.

Pentadecylparatolyketon, $1, 4-CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_{15}H_{31}$ (Smp. 60°; Sdp. 262° bei 15 mm) und **Heptadecylparatolyketon**, $1, 4-CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_{17}H_{35}$ (aus Stearylchlorid und Benzol; Smp. 67°; Sdp. 278° bei 15 mm), zeigen gleichfalls beim Zerbrennen oder Zerreiben blaugrüne Funken von grosser Intensität.

Methylxylylketone. 1, 3, $4-CH_3 \cdot CO \cdot C_6H_3(CH_3)_2$, aus Orthoxylyl siedet bei 243°. 1, 2, $4-CH_3 \cdot CO \cdot C_6H_3(CH_3)_2$, aus Metaxylyl, siedet bei 228°. 1, 2, $5-CH_3 \cdot CO \cdot C_6H_3(CH_3)_2$, aus Paraxylyl, siedet bei 224°. **Pentadecylxylylketon**, $1, 2, 4-C_{15}H_{31} \cdot CO \cdot C_6H_3(CH_3)_2$. Aus Palmitylchlorid und m-Xylyl. Smp. 37°. Sdp. 268—269° bei 15 mm.

Ueber Einwirkung von Säurechloriden auf Phenole und Phenoläther vergl. B. 21, 2269; 22, R. 746; 23, 1199.

Ketonalkohole.

Benzoylcarbinol (Acetophenonalkohol). $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot OH$. Durch Oxydation des Phenylglycols, $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2(OH)$; zur

Darstellung erwärmt man Bromacetophenon mit alkoholischem Kaliumacetat und verseift den Essigester (Smp. 49.5°, Sdp. 250°) mit Soda. Benzoylcarbinol krystallisiert aus heissem Wasser oder Weingeist in glänzenden Blättchen, krystallwasserhaltig, Smp. 73—74°; aus Aether sechsseitige Tafeln, Smp. 85.5—86°. Beim stärkeren Erhitzen entsteht Bittermandelöl. Salpetersäure oxydirt zu Benzoylameisensäure.

Als Keton vereinigt sich das Benzoylcarbinol mit Alkalibisulfiten sowie mit CNH zu einem Cyanid der α -Phenylglycerinsäure. Mit Hydroxylamin entsteht $C_6H_5 \cdot C(NO\dot{H}) \cdot CH_2 \cdot OH$, Smp. ca. 70°, mit Phenylhydrazin $C_6H_5 \cdot C(N_2H \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot OH$, Smp. 112°.

Ketonphenole.

Zwei haben Interesse durch ihr Vorkommen. Päonol (p-Methoxy-o-oxyacetophenon), $C_6H_5(CO \cdot CH_3)(OH)(O \cdot CH_3)$. Wird aus einer japanischen und chinesischen Drogue, der Wurzelrinde von Paeonia Moutan, durch Aether extrahirt; farblose, aromatisch riechende Nadeln, Smp. 50°; mit Wasserdampf flüchtig. Acetovanillon, $C_6H_5(CO \cdot CH_3)(O \cdot CH_3)(OH)$. Lange Prismen. Smp. 115°; Sdp. 235° (16 mm). Ueber Synthese des Acetovanillons und dessen Derivate vgl. B. 24, 2863 ff.

Ketonaldehyde.

Man kennt α -, β - und γ -Ketonaldehyde. Benzoylformaldehyd, $C_6H_5 \cdot CO \cdot COH + H_2O$. Aus der Natriumbisulfitverbindung des Isonitrosoacetophenons mit verdünnter Schwefelsäure. Krystallisiert aus Wasser in glänzenden Nadeln, Smp. 73°. Siedet (wasserfrei) bei 142° (125 mm).

Benzoylacetaldehyd, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COH$. Man vermischt unter Eiskühlung Natriumalkoholat (1 Atom im 20fachen Alkohol) mit Acetophenon (1 Mol.) und hierauf mit Ameisenester (1 Mol.):
 $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 + COH \cdot O \cdot C_2H_5 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COH + C_2H_5 \cdot OH$.
 Der aus der Natriumverbindung abgeschiedene β -Ketonaldehyd bildet ein gelbliches, wenig beständiges Oel.

Benzoylpropionaldehyd, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COH$. Aus $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_3H_7 \cdot 2CrO_2Cl_2$ mit Wasser. Wohlriechende Flüssigkeit. Sdp. 245°.

Diketone.

Man hat zwischen α -, β - und γ -Diketonen zu unterscheiden. α -Diketone entstehen aus Isonitrosoketonen mit verd. Säuren oder Amylnitrit. Acetylbenzol, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CO \cdot CH_3$. Gelbes stechend riechendes Oel, im Vacuum leicht flüchtig. In Alkalien löslich. — S. auch Benzil. β -Diketone erhält man am leichtesten durch Condensation von Ketonen und Estern:

$C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_3 + CH_3 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3 + CH_3 \cdot CH_2 \cdot OH$.
 Die β -Diketone geben mit Phenylhydrazin Pyrazole.

Benzoylacetone (Acetylacetophenon), $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$. Prismen. Smp. 61°. Sdp. 262°. Phenylacetylacetone, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$. Bei 266—269° siedendes Oel. Dibenzoylmethan, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$, aus Dibenzoylessigsäure (s. d.). Smp. 81°.

Von γ -Diketonen sei genannt das Acetophenonaceton, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$, durch Spaltung von Acetophenonacetessigester (aus Acetophenonbromid), als gelbliches auch im Vacuum nicht zersetzt flüchtiges Oel. Gibt als γ -Diketon durch Wasserabspaltung Methylphenylfurfuran, mit Ammoniak Methylphenylpyrrol, mit P_2S_5 Methylphenylthiophen.

Auch gemischte Triketone sind bekannt: Dibenzoylaceton, $(C_6H_5 \cdot CO)_2CH \cdot CO \cdot CH_3$, aus dem Natriumsalz des Benzoylaceton (s. o.) und Benzoylchlorid; Smp. 102° . Triacetylbenzol, 1, 3, 5- $C_6H_3(CO \cdot CH_3)_3$, durch Condensation von Oxymethylenketon (S. 182); Smp. 163° .

Oxalyldiacetophenon, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$, ist ein Tetraketon. Centimeterlange glänzende, gelbe Prismen, Smp. $179-180^\circ$. Aus der Lösung in Alkalien wieder abscheidbar.

Cyanide der Benzolreihe.

Die Cyanide der aromatischen Kohlenwasserstoffreste können ihrem Verhalten nach auch als Nitrile der entsprechenden Carbonsäuren aufgefasst werden: $C_6H_5 \cdot CN$ wird demgemäss als Phenylcyanid oder, noch häufiger, als Benzonitril (Nitril der Benzoësäure) bezeichnet.

Einzelne Bildungsweisen dieser Substanzen sind völlig analog denjenigen der Cyanide der Alkoholradicale (Nitrile der Fettreihe S. 297).

1. Destillation sulfosaurer Salze mit CNK oder trockenem $Fe(CN)_6K_4$.

$$C_6H_5 \cdot SO_3K + CNK = C_6H_5 \cdot CN + SO_3K_2$$

Bei substituirten Sulfosalzen, z. B. $C_6H_4Br \cdot SO_3K$, wird Halogen ebenfalls durch Cyan ersetzt und man erhält Dicyanide.

2. Aus Ammoniaksalzen oder Säureamiden mit P_2O_5 oder PCl_5 ; z. B.:

$$C_6H_5 \cdot CO \cdot NH_2 + PCl_5 = C_6H_5 \cdot CN + POCl_3 + 2ClH$$

Den Aldoximen, z. B. $C_6H_5 \cdot CH : NOH$, wird H_2O unter Nitrilbildung durch Acetylchlorid etc. entzogen.

Andere Bildungsweisen eignen den Cyaniden der arom. Reihe:

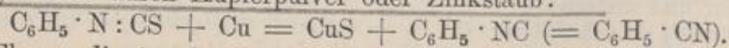
3. Als besonders allgemeine und bequeme Darstellungsmethode empfiehlt sich die Einwirkung von CNK (und Kupfercyanür, oder einfacher Kupfervitriol) auf Diazobenzolchloride (Sandmeyer):

$$C_6H_5 \cdot N : N \cdot Cl + CNK = C_6H_5 \cdot CN + N_2 + ClK$$

4. Destillation aromatischer Carbonsäuren mit Rhodankalium etc.

$$2C_6H_5 \cdot CO_2H + (CNS)_2Pb = 2C_6H_5 \cdot CN + PbS + 2CO_2 + H_2S$$

5. Die Isonitrile (Carbylamine) gehen bei stärkerem Erhitzen in die beständigeren isomeren Nitrile über; aus Phenylisocyanid $C_6H_5 \cdot NC$ (s. u.) erhält man bei 220° Benzonitril $C_6H_5 \cdot CN$. Im Zusammenhang mit dieser Bildungsweise der Nitrile steht auch die Entschwefelung der Phenylsenföle durch Kupferpulver oder Zinkstaub:



Ebenso die (wenig ergiebige) Destillation von Formaniliden z. B. $C_6H_5 \cdot NH \cdot COH$, mit Zinkstaub etc.

Das Verhalten der aromatischen Nitrile entspricht vollkommen demjenigen der aliphatischen. Durch Wasseraufnahme gehen sie succes-

sive in Amide und Ammoniaksalze über; Reduction (Einwirkung von metallischem Natrium auf die alkoholische Lösung) verwandelt in Amine. Von Interesse ist ferner die Umwandlung der Nitrile in salzsaure Imidoäther, in Amidine, Amidoxime. Auch die Anlagerung von SO_3 , BrH u. s. f. führt zu interessanten Producten (s. u.).

Benzonitril, (Phenylecyanid), $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CN}$. Zur Darstellung erhitzt man Benzoësäure (2 Mol.) mit Rhodanblei (1 Mol.) auf schliesslich ca. 190° und destillirt das gebildete Benzonitril ab. Oel von bittermandelölartigem Geruch. Smp. -17° ; Sdp. 190.7° ; $D_4 = 1.023$. Mischt sich mit Alkohol und Aether, löst sich dagegen erst in 100 Thl. siedenden Wassers auf. Alkalien oder Säuren verseifen zu Benzoësäure, nascirender Wasserstoff reducirt zu Benzylamin $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$.

Substituirt Benzonitrile gewinnt man aus den substituirt Anilinen oder den substituirt Benzamiden.

Tolunitrile (Tolylecyanide), $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CN}$. Die 3 isomeren Nitrile der Toluylsäuren werden aus den Toluidinen durch die Senföle oder bequemer die Diazoverbindungen hindurch gewonnen. Orthotolunitril, Oel, Sdp. $203-204^\circ$. Paratolunitril; Smp. 28.5° ; Sdp. 218° .

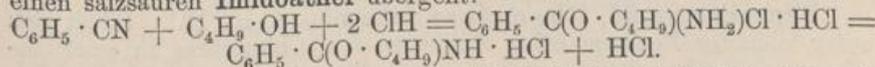
Isomer mit den Tolunitrilen ist das **Benzylecyanid**, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN}$. Dasselbe findet sich in den ätherischen Oelen der Kapuziner- und Gartenkresse und wird auch aus Benzylchlorid und CNK erhalten. Oel. Sdp. 231.5° . Der Wasserstoff des an die beiden negativen Gruppen C_6H_5 und CN gebundenen Methylens CH_2 wird (ähnlich wie im Acetessigeste) leicht durch andere Atome und Atomgruppen ersetzt; man gelangt so zunächst zu Monoalkylbenzylecyaniden $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHR} \cdot \text{CN}$ u. s. f. Durch Nitriren des Benzylecyanids erhält man die drei isomeren Nitrobenzylecyanide, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN}$, auch aus den Nitrobenzoylchloriden gewinnbar. Die Paraverbindung schmilzt bei 114° , die Meta- bei 61° , die Ortho- bei 83° . Durch ihre Reduction mit Zinn und Salzsäure gelangt man zu den Amidobenzylecyaniden, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN}$.

Bekannt sind auch einzelne Xylylsäurenitrile, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CN}$, sowie die mit diesen isomeren 3 Xylylcyanide, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN}$ (aus den Xylylbromiden). Das Durylcyanid, 1, 2, 4, 5, 6- $\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_4\text{CN}$, schmilzt bei 77° . — Pentamethylbenzonitril, $\text{C}_6(\text{CH}_3)_5 \cdot \text{CN}$, lässt sich nicht mehr verseifen.

Dicyanbenzole, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CN})_2$. Dieselben sind als die Nitrile der 3 isomeren Phtalsäuren zu betrachten, aus deren Amidn sie auch durch Wasserentziehung mittelst P_2O_5 dargestellt werden. 1, 4- $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CN})_2$, aus Terephthalamid, Smp. 222° . — 1, 3- $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CN})_2$, aus metabenzoldisulfosaurem Kalium und 2 CNK, Smp. $160-161^\circ$.

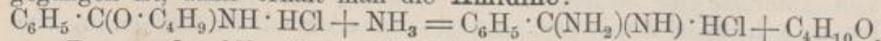
Aus den Xylylenbromiden $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{Br})_2$ werden die in ihrem Gesamtverhalten dem Benzylecyanid (s. o.) ähnlichen Xylylcyanide $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2 \cdot \text{CN})_2$ gewonnen.

Sättigt man die Mischung eines aromatischen Nitrils mit einem Alkohol (zu gleichen Moleculen) durch Chlorwasserstoffgas, dann entsteht, ganz wie in der Fettreihe, eine Verbindung mit 2 ClH , die (am besten im Vacuumexsiccator über Kalihydrat) unter Chlorwasserstoffaustritt in einen salzsauren Imidoäther übergeht:



Benzimidoäthylätherchlorhydrat, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5)\text{NH} \cdot \text{HCl}$. Glänzende Prismen. Zersetzt sich bei $118-120^\circ$ in Benzamid und Chloräthyl. Der freie Imidoäther ist ein unbeständiges Oel; gibt Kyaphenin. — Benzimidobutylätherchlorhydrat, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{O} \cdot \text{C}_4\text{H}_9)\text{NH} \cdot \text{HCl}$. Dem vorigen ähnlich. Zersetzt sich bei 135° .

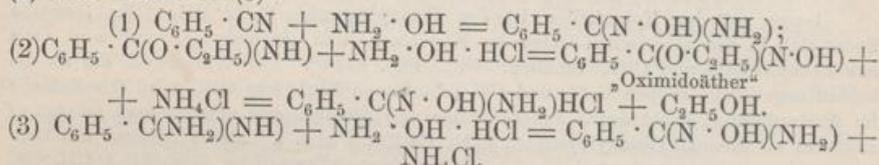
Erwärmt man die Chlorhydrate der Imidoäther mit alkoholischem Ammoniak, bis der anfänglich ausgeschiedene Salmiak wieder in Lösung gegangen ist, dann erhält man die **Amidine**:



Benzenylamidin (Benzamidin), $C_6H_5 \cdot C(NH_2)(NH)$. Krystallmasse, bei $75-80^\circ$ schmelzend und bei stärkerem Erhitzen in Kyaphenin (s. d.) und Ammoniak übergehend. Das salzsaure Salz, $C_7H_5N_2 \cdot HCl$, löst sich leicht in Alkohol, dagegen nicht in Aether; Smp. 169° . — Das Benzamidin addirt Phenylisocyanat [es entsteht hierbei ein sogen. Diuräid: $C_6H_5 \cdot C(NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5)(N \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5)$], Phenylsenföl etc.; der Wasserstoff der NH_2 - und NH -gruppe ist ferner ersetzbar durch Alkyle oder Alkylene, durch Säurereste u. s. w. Die Condensation mit β -Keton-säureestern (Acetessigester) führt zu Pyrimidinen (s. d.).

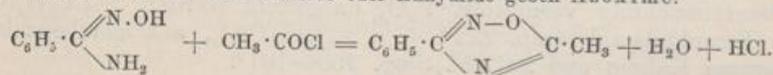
Phenylbenzenylamidin, $C_6H_5 \cdot C(NH)(NH \cdot C_6H_5)$, Smp. 112° . — Symmetr. Diphenylbenzenylamidin, $C_6H_5 \cdot C(N \cdot C_6H_5)(NH \cdot C_6H_5)$, Smp. 144° . Das isomere unsymmetrische schmilzt bei $111.5-112^\circ$.

Die **Amidoxime**, z. B. Benzenylamidoxim $C_6H_5 \cdot C(N \cdot OH)(NH_2)$, erhält man mit Hilfe von Hydroxylamin aus Nitrilen (1), Imidoäthern (2) und Amidinen (3):



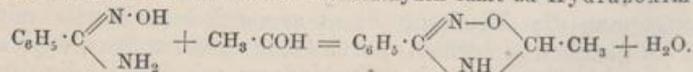
Benzenylamidoxim, $C_6H_5 \cdot C(N \cdot OH)(NH_2)$. Zur Darstellung digerirt man am besten eine klare Lösung von 1 Mol. Benzonitril mit 1 Mol. Hydroxylaminchlorhydrat und der äquivalenten Menge Soda in Alkohol, während einiger Stunden bei $60-80^\circ$, bis zum Verschwinden des Benzonitrilgeruches. Grosse Prismen oder Tafeln, Smp. $79-80^\circ$. Gleichzeitig Amin und Oxim, verbindet sich das Amidoxim sowohl mit Säuren, wie mit Alkalien zu Salzen.

Die Amidoxime sind äusserst reaktionsfähige Körper, welche eine Reihe charakteristischer Derivate liefern. Säurechloride oder Anhydride geben Azoxime:



Benzenylazoximäthylenyl. Smp. 75° .

Die Condensation der Amidoxime mit Aldehyden führt zu Hydrazoximen:



Aethylidenbenzenylhydrazoxim. Smp. 82° .

Diese Verbindungen sind eingehend von Tiemann u. Aa. studirt worden.

Phenylisocyanid, Phenylcarbylamin, $C_6H_5 \cdot NC$. Bildet sich unter lebhafter Reaction beim Zuffliessen von Chloroform zu einer Mischung von Anilin mit concentrirtem alkoholischem Kali. Von dem zugleich destillirten Anilin trennt man es durch Oxalsäure, trocknet über Kalihydrat und rectificirt. Betäubend blausäureartig riechende Flüssigkeit, die nicht unzersetzt bei 167° siedet und bei $200-220^\circ$ in das bestän-

digere Benzotrinitril übergeht. Gegen Alkalien ist es beständig; bei der Verseifung durch Säuren zerfällt es in Anilin und Ameisensäure (Unterschied vom isomeren Benzotrinitril, welches mit Alkalien Benzoësäure und Ammoniak liefert).

Carbodiphenylimid, $C_6H_5 \cdot N : C : N \cdot C_6H_5$. Während Thiocarbanilid von der Formel $C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$ durch alkoholisches HgO in Diphenylharnstoff übergeführt wird (S. 471), wird ihm von trockenem HgO beim Eintragen in seine heisse Benzol-Lösung SH_2 entzogen und es entsteht Carbodiphenylimid (Weith); dasselbe bildet sich auch bei der Destillation von α -Triphenylguanidin (s. u.). Dicke Flüssigkeit, die allmählich glasig erstarrt. Sdp. 330—331°. Verwandelt sich bei längerem Stehen über Schwefelsäure, oder auch in benzolischer Lösung, in ein porzellanartiges Isomeres, Smp. 168—170°.

Phenylcyanamid, Cyananilid, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CN$. Aus $C_6H_5 \cdot NH_2$ und $CNCl$; am einfachsten aus Phenylthioharnstoff $C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$ mit überschüssiger Kalilauge und einer erwärmten Lösung von Bleizucker (2,5 Th.). Beim Stehen mit Alkohol krystallinisch werdender Syrup. Smp. 47°. Geht langsam in das polymere Triphenylmelamin über.

Phenylirte Derivate des Guanidins wurden dargestellt.

Diphenylguanidin, $NH : C(NH \cdot C_6H_5)_2$, aus Cyananilid und Anilinchlorhydrat; Nadeln von Smp. 147°; einsäurige Base. — α -Triphenylguanidin, $C_6H_5 \cdot N : C(NH \cdot C_6H_5)_2$, aus Thiocarbanilid (s. o.) und Anilin mit PbO; Prismen vom Smp. 143°; einsäurige Base. — β -Triphenylguanidin, $HN : C(NH \cdot C_6H_5)[N(C_6H_5)_2]$, schmilzt bei 131°. — Tetraphenylguanidin, $HN : C[N(C_6H_5)_2]_2$, Smp. 130°. — Alle diese Substanzen zeichnen sich durch ihre schönen Eigenschaften und ihre hervorragende Krystallisationsfähigkeit aus.

Aromatische Säuren.

Die aromatischen Säuren, feste krystallinische Körper, in Wasser schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich, deren einfachster Vertreter die Benzoësäure $C_6H_5 \cdot CO_2H$ ist, sind genau wie die Fettsäuren zu allen denjenigen Metamorphosen befähigt, die vom Vorhandensein der Carboxylgruppe abhängen. Wie Wöhler und Liebig in ihren klassischen „Untersuchungen über das Radical der Benzoësäure“ 1832 gezeigt haben, ist das Bittermandelöl $C_6H_5 \cdot COH$ der Aldehyd der Benzoësäure, von der sich ein Chlorid, das Benzoylchlorid $C_6H_5 \cdot COCl$, ein Ester, der Benzoësäureäthylester $C_6H_5 \cdot CO \cdot OC_2H_5$, und ein Amid, das Benzamid $C_6H_5 \cdot CONH_2$, ableiten — ganz wie das z. B. auch für die Essigsäure, nach später gemachten Beobachtungen, der Fall ist.

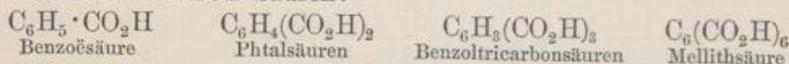
Dabei sind die aromatischen Säuren auch Benzolderivate, und vermögen dementsprechend dieselben Arten von Abkömmlingen zu liefern, welche sich vom Benzol ableiten. Man hat z. B. für die Benzoësäure Halogensubstitutionsproducte, wie die Chlorbenzoësäuren $C_6H_4Cl \cdot CO_2H$, Nitrobenzoësäuren $C_6H_4(NO_2) \cdot CO_2H$, Amidobenzoësäuren ferner auch $C_6H_4(NH_2) \cdot CO_2H$, Sulfobenzoësäuren $C_6H_4(SO_3H) \cdot CO_2H$, Oxybenzoësäuren $C_6H_4(OH) \cdot CO_2H$ u. s. f.

Was die Constitution der aromatischen Säuren anbetrifft, so ergibt sich z. B. die Verwandtschaft der Benzoësäure $C_7H_6O_2$ mit dem Benzol C_6H_6 aus der Umwandlung der ersteren in das letztere durch Destillation mit gelöschtem Kalk. Ein ganz analoges Verhalten zeigen auch die übrigen Säuren. Das Vorhandensein einer Carboxylgruppe in der Benzoësäure lässt sich folgern aus der Verseifbarkeit des Benzotrinitrils, das als $C_6H_5 \cdot CN$ aufgefasst werden muss, zu Benzoësäure $C_6H_5 \cdot CO_2H$.

 Uebersicht über einige aromatische Säuren.

- Benzoësäure**, $C_6H_5 \cdot CO_2H$. Smp. 121.4°. Sdp. 250°.
- 3 Oxybenzoësäuren, $C_6H_4(OH) \cdot CO_2H$. 1, 2- oder **Salicylsäure**, Smp. 155—156°.
- Metaoxybenzoësäure, Smp. 200°. — Paraoxybenzoësäure, Smp. 210°.
- Je 3 Chlor-, Brom-, Nitro- und Amidobenzoësäuren sind bekannt.
- Anthranilsäure**, 1, 2- $C_6H_4(NH_2) \cdot CO_2H$. Smp. 145°.
- Dioxybenzoësäuren $C_6H_3(OH)_2 \cdot CO_2H$. 1, 2, 4- oder **Protocatechusäure**, Smp. 199°.
- Trioxybenzoësäuren, $C_6H_2(OH)_3 \cdot CO_2H$. 1, 2, 3, 5- oder **Gallussäure**, Smp. ca. 220°.
- Toluylsäuren**, $C_6H_4(CH_3) \cdot CO_2H$. o-, Smp. 102.5°; m-, Smp. 110.5°; p-, Smp. 180°.
- 10 Oxytoluylsäuren, $C_6H_3(OH)(CH_3) \cdot CO_2H$, sämtlich bekannt.
- Dioxytoluylsäuren, $C_6H_2(OH)_2(CH_3) \cdot CO_2H$. 1, 3, 5, 2- oder **Orsellinsäure**, Smp. 176°.
- Phenyllessigsäure**, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Smp. 76.5°. Sdp. 265.5°.
- Mandelsäure**, $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$. — Benzoylameisensäure, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CO_2H$. Smp. 66°.
- 6 Dimethylbenzoësäuren, $C_6H_3(CH_3)_2 \cdot CO_2H$, z. B. 1, 3, 5 oder **Mesitylensäure**, Smp. 169°.
- Hydrozimmtsäure**, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Smp. 47.5°. Sdp. 280°.
- Hydratropasäure, $C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. — Tropasäure, $C_6H_5 \cdot CH(CH_2 \cdot OH) \cdot CO_2H$.
- 3 Hydrocumarsäuren, $C_6H_4(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. z. B. 1, 2- oder **Melilotsäure**, Smp. 82°.
- Tyrosin**, oder Oxyphenylalanin, $C_6H_4(OH) \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$, Smp. 235°.
- Zimmtsäure**, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO_2H$. Smp. 133°. Sdp. ca. 300°.
- Atropasäure, $C_6H_5 \cdot C(:CH_2) \cdot CO_2H$. Smp. 107°. Sdp. ca. 267°.
- Phenylpropionsäure, $C_6H_5 \cdot C : C \cdot CO_2H$. Smp. 137°.
- Cumarsäuren, Oxyzimmtsäuren, $C_6H_4(OH) \cdot CH : CH \cdot CO_2H$.
- 3 Benzoldicarbonensäuren, $C_6H_4(CO_2H)_2$. 1, 2- od. **Phtalsäure**, Smp. 213°; Anhydrid Smp. 128°. 1, 3- od. **Isophtalsäure**, Smp. oberhalb 300°. — 1, 4- od. **Terephtalsäure**, sublimirt ungeschmolzen.
- Uvitinsäure, 1, 3, 5- $C_6H_3(CH_3)(CO_2H)_2$. Smp. 287°.
- 3 Benzoltricarbonsäuren, $C_6H_3(CO_2H)_3$. 1, 3, 5- od. **Trimesinsäure**, Smp. ca. 300°.
- 3 Benzoltetracarbonsäuren, $C_6H_2(CO_2H)_4$. 1, 2, 4, 5- od. **Pyromellithsäure**, Smp. ca. 264°.
- Benzolpentacarbonsäure, $C_6H(CO_2H)_5$. — **Mellithsäure**, $C_6(CO_2H)_6$.

Je nach der Zahl der vorhandenen Carboxylgruppen unterscheidet man für die Benzolcarbonsäuren etc. zwischen ein-, zwei-, drei- u. s. f. bis sechsbasischen Säuren:



Eine so hervorragende Rolle, wie die Fettsäuren in den Fetten, spielen die aromatischen Säuren zwar nicht, indessen finden sie sich bald in freiem Zustande, bald in Form von Derivaten in manchen Balsamen und Harzen, sowie im thierischen Organismus (vgl. Hippursäure, Tyrosin); auch bei der Zersetzung von Eiweisskörpern sind sie zu beobachten.

Von ihren künstlichen Bildungsweisen seien folgende hervorgehoben.

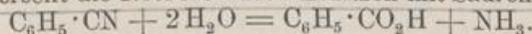
1. Die Oxydation der Benzolkohlenwasserstoffe mit verdünnter Salpetersäure (beim Vorhandensein mehrerer Seitenketten wird zunächst nur eine oxydirt). Chromsäuremischung (oxydirt sämtliche Seitenketten) oder Kaliumpermanganat; ebenso derjenigen Derivate, welche an den Kern gebunden Halogen-, Nitro-, Sulfo-, oder Carboxylgruppen enthalten.

Beispielsweise gehen die Xylole $C_6H_4(CH_3)_2$ zuerst in Toluylsäuren $C_6H_4(CH_3)(CO_2H)$ und sodann in Phtalsäuren $C_6H_4(CO_2H)_2$ über; $C_6H_5Cl \cdot CH_3$ gibt ebenso $C_6H_4Cl \cdot CO_2H$; $C_6H_4(NO_2) \cdot CH_3$ gibt $C_6H_4(NO_2) \cdot CO_2H$ u. s. f. In längeren Seitenketten vermag man mit verdünnter Salpetersäure mitunter das endständige Kohlenstoffatom zu oxydiren; in

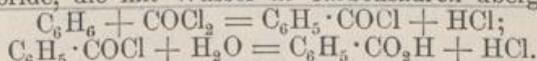
der Regel werden jedoch auch solche Seitenketten bis zur einfachen Carboxylgruppe aboxydirt. Während die Oxydation von Para- oder Metaverbindungen meistens keine Schwierigkeiten verursacht, verbrennt Chromsäure die Orthoverbindungen vollständig, so dass man hier verdünnte Salpetersäure oder Kaliumpermanganat verwenden muss. Homologe Phenole erweisen sich beständig gegen Chromsäure; leicht gelingt dagegen die Oxydation ihrer Aether.

2. Wie die Kohlenwasserstoffe, sind auch die Alkohole und Aldehyde oxydirbar.

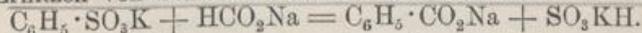
3. Man verseift die Nitrile durch Erhitzen mit Säuren oder Alkalien:



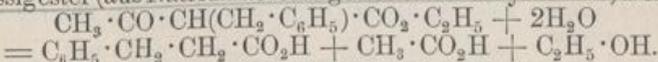
4. Einwirkung von COCl_2 und AlCl_3 auf Benzolkohlenwasserstoffe gibt Säurechloride, die mit Wasser in Carbonsäuren übergehen:



5. Erhitzen von Sulfonsäuresalzen mit Natriumformiat:



6. Spaltung von Ketonsäureestern durch Alkalien. So liefert Benzylacetessigester (aus Natriumacetessigester und Benzylchlorid) Benzyllessigsäure:



7. Synthesen aromatischer Säuren aus Fettkörpern s. S. 442.

Weitere bemerkenswerthe Bildungsweisen substituierter aromatischer Säuren (Oxysäuren, Ketonsäuren u. a.) werden bei diesen erwähnt werden.

Einbasische Säuren.

Benzoësäure (Phenylcarbonsäure), $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO}_2\text{H}$. Wurde gegen Anfang des 17. Jahrhunderts im Benzoëharz entdeckt, und 1785 von Scheele als Spaltungsproduct der im Harn von Pflanzenfressern enthaltenen Hippursäure gewonnen; ihre Zusammensetzung lehrten Woehler und Liebig 1832; die nahe Beziehung zum Benzol entdeckte Mitscherlich 1834. Ihre künstlichen Bildungsweisen s. oben.

Aus Benzoëharz isolirt man die Säure durch Sublimation; oder man extrahirt das Harz mit Kalkmilch, zerstört im Filtrat die Farbstoffe durch Chlorkalk und fällt durch Säurezusatz. Zur Darstellung aus Hippursäure kocht man dieselbe mit roher Salzsäure. Technisch gewinnt man die Benzoësäure durch Erhitzen von Benzotrithlorid $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CCl}_3$ (aus Toluol und Chlor in der Hitze) mit Wasser auf höhere Temperatur, oder als Nebenproduct bei der Bereitung von Benzaldehyd aus Benzylchlorid oder Benzalchlorid.

Die Benzoësäure bildet glänzende, weisse, biegsame Blättchen oder Nadelchen, sublimirt leicht, schmilzt vollkommen rein bei 121.4° und siedet unzersetzt bei 250° . Bei 0° löst sie sich erst in 640 Th. Wasser, bei 75° in 45 Th. Wasser, und ist mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. In 3 Th. Alkohol löst sie sich bei 15° , und wird auch von Aether, Chloroform etc. leicht aufgenommen. Ihre Dämpfe besitzen einen eigenthümlich reizenden Geruch.

Die Salze der starken einbasischen Benzoësäure — die Benzoate, sind meist in Wasser, viele auch in Alkohol löslich. Ammoniumbenzoat, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO}_2\text{NH}_4$. Rhombische zerfliessliche Krystalle, beim Verdunsten $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{NH}_4 + \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ liefernd. — Natriumbenzoat, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO}_2\text{Na}$. Leicht verwitternde Nadeln. — Kaliumben-

zoat, $C_6H_5 \cdot CO_2K + 3H_2O$. Leicht verwitternde Blättchen, mit $C_6H_5 \cdot CO_2H$ ein saures Salz bildend. — Calciumbenzoat, benzoësaure Kalk, $(C_6H_5 \cdot CO_2)_2Ca + 2H_2O$. Glänzende Nadeln, in ca. 30 Th. kalten Wassers löslich. — Baryumbenzoat, $(C_6H_5 \cdot CO_2)_2Ba + 3H_2O$, in kaltem Wasser schwer löslich. — Kupferbenzoat, $(C_6H_5 \cdot CO_2)_2Cu + 2H_2O$, hellblaue Nadeln oder Blättchen. — Bleibenzoat, $(C_6H_5 \cdot CO_2)_2Pb + H_2O$, Blättchen in Wasser und Alkohol löslich. — Silberbenzoat, $C_6H_5 \cdot CO_2Ag$. Weisser Niederschlag, aus viel heissem Wasser in glänzenden Blättchen krystallisirend.

Die Ester der Benzoëssäure werden durch Einleiten von ClH in die alkoholische Lösung dargestellt; auch aus Benzoylchlorid $C_6H_5 \cdot COCl$ und Alkoholen oder Phenolen. Methylbenzoat, Benzoësäuremethylester, $C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Aromatisch riechende Flüssigkeit. Sdp. 199° . $D_4 = 1.1026$. — Aethylbenzoat, Benzoësäureäthylester, $C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Flüssigkeit. Sdp. 213° . $D_4 = 1.0657$. — Propylbenzoat, Sdp. 229.5° . — Isobutylbenzoat, Sdp. 237° . — Isoamylbenzoat, Sdp. 261° . — Benzoësäurebenzylester, $C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, Bestandtheil des Peru- und Tolubalsams. Weisse Nadeln. Smp. 20° . Sdp. $323-324^\circ$. — Phenylbenzoat, $C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_5$, aus Benzoylchlorid und Phenol. Smp. 69° . Sdp. 314° . — Ausser diesen sind noch zahlreiche Ester von Alkoholen oder Phenolen bekannt.

Von Interesse ist, dass, während sich Benzoëssäure und zahlreiche Derivate derselben mit Methylalkohol und ClH leicht esterificiren lassen, dieses bei den *o*-disubstituirten Benzoëssäuren nicht der Fall ist; bei den letzteren muss man die Silbersalze mit Jodmethyl etc. behandeln.

Während in den Salzen und Estern der Benzoëssäure nur das typische Wasserstoffatom der Benzoëssäure ersetzt ist, entstehen weitere Derivate durch Vertretung der Hydroxylgruppe.

Benzoylchlorid, $C_6H_5 \cdot COCl$. Wurde zuerst von Liebig und Wöhler 1832 durch Einleiten von Chlorgas in den Benzaldehyd erhalten. Zur Darstellung mischt man trockene Benzoëssäure (4 Th.) mit PCl_5 (7 Th.) und fractionirt das Product. Sehr angreifend riechende Flüssigkeit. Erstarrt in der Kälte. Sdp. 199° . $D_{15} = 1.25$. Es entspricht in seinem Verhalten ganz dem Acetylchlorid, reagirt jedoch weniger energisch. PCl_5 gibt bei 180° Benzotrichlorid $C_6H_5 \cdot CCl_3$.

Benzoylfluorid, $C_6H_5 \cdot COFl$. Oel, Sdp. 161.5° . — Benzoylbromid, $C_6H_5 \cdot COBr$. Oel, Sdp. ca. 219° . — Benzoyljodid, $C_6H_5 \cdot COJ$, blättrige Krystallmasse.

Benzoylcyanid, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CN$. Aus Benzoylchlorid und $(CN)_2Hg$. Tafeln. Smp. 34° . Sdp. 208° . Gibt beim Stehen mit rauchender Salzsäure Benzoylameisensäure $C_6H_5 \cdot CO \cdot CO_2H$.

Benzoësäureanhydrid, $C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. Aus Natriumbenzoat $C_6H_5 \cdot CO \cdot ONa$ und Benzoylchlorid $C_6H_5 \cdot COCl$; ebenso auch aus Natriumbenzoat (6 Th.) und Phosphoroxychlorid (1 Th.). Rhombische, in Wasser unlösliche Prismen. Smp. 42° . Sdp. ca. 360° .

Benzoylsuperoxyd, $(C_6H_5 \cdot CO)_2O_2$, aus Benzoylchlorid und Natriumsuperoxydhydrat. Farblose Prismen, Smp. 103.5° . (B. 27, 1511.)

Benzamid, $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH_2$. Aus Benzoylchlorid und Ammoniak, oder gepulvertem Ammoniumcarbonat. In heissem Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche Blättchen. Smp. 130° . Sdp. 288° . Gibt Metallsalze, wie $C_6H_5 \cdot CO \cdot NHAg$ (aus Benzamid- und Silberlösung durch Zusatz von Natronlauge), $(C_6H_5 \cdot CO \cdot NH)_2Hg$ (mit HgO und heissem Wasser digerirt); aus der heissen salzsauren Lösung krystallisirt $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH_2 \cdot HCl$.

Dibenzamid, $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. Benzotrinitril vereinigt sich mit SO_3 zu $2C_6H_5 \cdot CN + SO_3$ (B. 25, 461), welches Additionsproduct beim Stehen oder Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure Dibenzamid in feinen, in kaltem Wasser kaum, in Alkohol und Aether reichlich löslichen Nadeln ausscheidet. Smp. 148.5° . Erhitzen spaltet in $C_6H_5 \cdot CO_2H$ u. $C_6H_5 \cdot CN$; Wasser in $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH_2$ und $C_6H_5 \cdot CO_2H$ etc. Dibenzamidnatrium, $(C_6H_5 \cdot CO)_2NNa$; Dibenzamidsilber, $(C_6H_5 \cdot CO)_2NAg$. — Tribenzamid, $(C_6H_5 \cdot CO)_3N$, seidenglänzende Nadeln, Smp. 202° (B. 23, 3041).

Methylendibenzamid, Hipparraffin, $(C_6H_5 \cdot CO \cdot NH)_2CH_2$. Aus Benzotrinitril und Methylal; aus Hippursäure durch Oxydation mit PbO_2 und Salpetersäure. Smp. 233° .

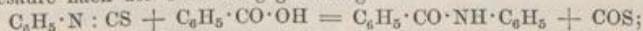
Hippursäure, Benzoylglycocoll, $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Findet sich in reichlicher Menge im Harn pflanzenfressender Thiere (Pferde, Kühe), in Folge der Fähigkeit des thierischen Organismus (Nieren etc), Benzoësäure und andere aromatische Substanzen mit Glycocoll $NH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ zu condensiren.

Zur Darstellung kann man Pferdeharn mit Kalkmilch aufkochen, das Filtrat neutralisiren, stark eindampfen und die schwerlösliche Hippursäure durch überschüssige Salzsäure ausfällen; das Rohproduct wird durch Chlorwasser, oder in alkalischer Lösung mit Natriumhypochlorit entfärbt. Künstlich erhält man die Hippursäure aus Benzoylchlorid und Glycocollsilber (oder Glycocoll und Natronlauge etc.).

Die Hippursäure krystallisirt in langen rhombischen Säulen, Smp. 187.5° . Sie löst sich erst in ca. 600 Th. Wasser von 0° , leichter in heissem Wasser und Alkohol. Bei stärkerem Erhitzen zersetzt sie sich.

Starke einbasische Säure, die Zink unter Wasserstoffentwicklung löst; die Salze sind meist krystallinisch und in Wasser löslich. Der Methylester schmilzt bei 80.5° ; der Aethylester bei 60° ; der Butylester bei 40° etc. Das Hippursäureamid schmilzt bei 183° . — Im Benzolkern substituirte (gechlorte und nitrierte) Hippursäuren sind gleichfalls bekannt.

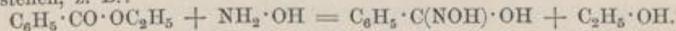
Benzanilid, $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. Aus Benzoylchlorid und Anilin; aus Phenylsenföl und Benzoësäure nach der Umsetzungsleichung:



aus Phenylisocyanat und Benzol, in Gegenwart von Chloraluminium: $C_6H_6 + CO : N \cdot C_6H_5 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$; aus Diphenylketoxim $C_6H_5 \cdot C(NO) \cdot C_6H_5$ durch Umlagerung. Es krystallisirt aus Alkohol in Blättchen; Smp. 163° . Benzanilid gibt mit PCl_5 ein Imidechlorid, $C_6H_5 \cdot CCl : N \cdot C_6H_5$; Smp. 40° ; Sdp. 310° . — Auch Benztoluide $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ sind bekannt.

Benzoylhydrazin, $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$, entsteht aus Benzoylglycolsäureester und Hydrazin; Blätter vom Smp. 112° . Es liefert mit Natriumnitrit und Essigsäure Benzoylazid, $C_6H_5 \cdot CO \cdot N : N_2$, Smp. 29° , das beim Verseifen N_2H abspaltet. —

Das doppeltgebundene Sauerstoffatom der Benzoësäure ist, bei Verbleiben der Hydroxylgruppe, durch eine zweierthige NOH-gruppe ersetzt in den Benzhydroxamsäuren, welche durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Chlorid, Ester oder Amid entstehen, z. B.:



Benzhydroxamsäure, $C_6H_5 \cdot C(NO) \cdot OH$. In heissem Wasser leicht lösliche Blättchen. Der Benzhydroxamsäureäthyläther, $C_6H_5 \cdot C(NO) \cdot OC_2H_5$, wird durch Salzsäure in Benzoësäure und α -Hydroxylaminäther $NH_2 \cdot OC_2H_5$ gespalten; während die mit ihm isomere Aethylbenzhydroxamsäure $C_6H_5 \cdot C(NO) \cdot OC_2H_5$ (aus Hydroxylamin und Imidoäther) in Benzhydroxamsäure und Aethylchlorid zerfällt.

Als Derivate der Benzoësäure, in denen die ganze Gruppe O_2H ersetzt ist, sind auch Toluol $C_6H_5 \cdot CH_3$ und dessen in der Seitenkette substituirte Derivate, wie $C_6H_5 \cdot CCl_3$, $C_6H_5 \cdot CN$, $C_6H_5 \cdot C(NH)(NH_2)$ u. s. f. aufzufassen.

Man kennt ferner eine Thiobenzoësäure $C_6H_5 \cdot CO \cdot SH$, aus Benzoylchlorid und alkoholischem Schwefelkalium; Smp. 24° . — Thiobenzamid, $C_6H_5 \cdot CS \cdot NH_2$, aus Benzotrinitril und H_2S ; Smp. 116° . — Thiobenzanilid, $C_6H_5 \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$, Smp. 98° .

Substitutionsproducte der Benzoësäure.

Halogenbenzoësäuren. Bei der directen Substitution der aromatischen Säuren tritt das Halogen zunächst meist in die Metastellung zur CO_2H -gruppe. Zu substituirten Säuren gelangt man ferner durch Oxydation der halogensubstituirten Alkylbenzole, sowie von den Amido- und Oxysäuren, bei Ersatz des NH_2 - oder OH -gruppe durch Halogene.

Fluorbenzoësäuren, $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}\cdot\text{CO}_2\text{H}$, entstehen in den 3 möglichen Formen durch Einwirkung von Fluorwasserstoffsäure aus den 3 isomeren Diazoamidobenzoësäuren mit FH . Ortho-, Smp. 117–118°. — Meta-, Smp. 123–124°. — Para-, Smp. 182°.

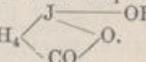
Chlorbenzoësäuren, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}\cdot\text{CO}_2\text{H}$. Ortho-, in 880 Th. Wasser von 0° lösliche Nadeln; Smp. 137°. — Meta-, in 2840 Th. Wasser von 0° lösliche Prismen; Smp. 152°. — Para-, in 5300 Th. Wasser löslich; Smp. 240°.

Brombenzoësäuren, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}\cdot\text{CO}_2\text{H}$, Ortho-, bildet lange Nadeln; Smp. 150°. — Meta-, Smp. 155°. — Para-, Smp. 251°.

Jodbenzoësäuren, $\text{C}_6\text{H}_4\text{J}\cdot\text{CO}_2\text{H}$. Ortho-, auch in heissem Wasser schwerlösliche Nadeln; Smp. 157°. — Meta-, Smp. 187°. — Para-, Smp. 266°.

Alle diese monosubstituirten Benzoësäuren sind mehr oder weniger leicht sublimirbar. Auch die höher substituirten Benzoësäuren sind theilweise recht vollständig untersucht worden. Die Perchlorbenzoësäure, $\text{C}_6\text{Cl}_5\cdot\text{CO}_2\text{H}$, schmilzt bei 199–200°; Perbrombenzoësäure, $\text{C}_6\text{Br}_5\cdot\text{CO}_2\text{H}$, Smp. 234–235°.

Jodoso- und Jodobenzoësäuren. Chloriren der jodirten Benzoësäuren führt zu Jodidchloridbenzoësäuren, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{JCl}_2)\cdot\text{CO}_2\text{H}$. Hieraus erhält man beim Verreiben mit Natronlauge die Jodosobenzoësäuren $\text{C}_6\text{H}_4(\text{JO})\cdot\text{CO}_2\text{H}$, die beim Erhitzen verpuffen; die

o-Säure, Zersetzungspunkt 244°, reagirt meist in der Form C_6H_4 . Diese

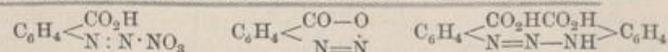
o-Säure wurde zuerst erhalten durch directe Oxydation der o-Jodbenzoësäure — V. Meyer und Wachter 1892. Sie wurde die Veranlassung zur Darstellung des Jodosobenzols, S. 456. Jodobenzoësäure, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{JO}_2)\cdot\text{CO}_2\text{H}$, aus o-Jodbenzoësäure mit MnO_4K , explodirt bei 230°. — Dargestellt wurden neuerdings auch die 3 isomeren Jodoso- und Jodo-Benzaldehyde, durch die Jodidchloride; ebenfalls in der Wärme zersetzliche Körper.

Mononitrobenzoësäuren. Aus Benzoësäure und Salpetersäure oder Salpeterschwefelsäure bekommt man vorzugsweise Metanitrobenzoësäure, neben wenig Ortho- und Parasäure. Die Nitrile erhält man durch Eingiessen der Lösungen von Ortho-, Meta- oder Para-Nitrodiazobenzolchlorid in eine heisse Lösung von Cyankupfercyanalkium; beim Verseifen der Nitrile entstehen die Säuren. Letztere lassen sich auch durch Oxydation der 3 Nitrotoluole gewinnen. — Ortho-nitrobenzoësäure, 1, 2- $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)\cdot\text{CO}_2\text{H}$. Lässt sich von den beiden Isomeren durch fractionirte Krystallisation der Baryumsalze trennen. Süss schmeckende Nadeln, Smp. 147°; in 163 Th. Wasser von 16.5° löslich. Ihr Anhydrid schmilzt bei 135°. — Metanitrobenzoësäure, 1, 3- $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)\cdot\text{CO}_2\text{H}$. Krystallisirt in drei monoclinen Modificationen, Smp. 141°; löst sich in 425 Th. Wasser von 16.5°. — Paranitrobenzoësäure, 1, 4- $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)\cdot\text{CO}_2\text{H}$. In Wasser sehr schwer lösliche Blättchen; Smp. 238°.

Dinitrobenzoësäuren. Durch Nitriren der 3 Mononitrobenzoësäuren wurden 5 Dinitrobenzoësäuren erhalten. Aus Ortho-nitrobenzoësäure entstehen, ausser Styphninsäure, 3 Dinitrobenzoësäuren, die man durch fractionirte Krystallisation der Barytsalze trennt; 1, 5, 6- $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$, weisse Nadeln, Smp. 202°; 1, 4, 6- $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$, farblose Prismen, Smp. 177°; 1, 3, 6- $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$, glänzende Nadeln, Smp. 179°. Aus Meta-nitrobenzoësäure bildet sich eine Dinitrobenzoësäure: 1, 3, 5- $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$ aus Wasser in quadratischen Tafeln, Smp. 204–205°. Aus Paranitrobenzoësäure wurden 2 Dinitrosäuren dargestellt: neben der vorgenannten vom Smp. 179° noch: 1, 2, 4- $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$, Smp. 161°. — Mit Zinn und Salzsäure erhält man aus diesen Säuren Diamidobenzoësäuren.

Amidobenzoësäuren, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)\cdot\text{CO}_2\text{H}$, werden aus den 3 isomeren Nitrobenzoësäuren durch Reduction mittelst Zinnchlorür oder Schwefelammonium gewonnen und, da sie sich als Amidosäuren nicht nur mit

Diazobenzoësauren, durch Diazotiren der Amidobenzoësauren, kennt man in freiem Zustande nur als Anhydride. Ihr Verhalten gegen Reagentien entspricht demjenigen des Diazobenzols, und dasselbe gilt für die schwachen zweibasischen Diazoamidobenzoësauren.



Diazobenzoësaurenitrat Diazobenzoëssäure Diazoamidobenzoëssäure

o-Diazobenzoësaurenitrat bildet in Wasser leicht lösliche Krystalle; erhitzt, explodirt es. m-Diazobenzoëssäure. Das Nitrat besteht aus in Wasser schwer löslichen Prismen; explosiv. m-Diazoamidobenzoëssäure. Nahezu unlösliche orangefarbene Krystallkörner, gegen 180° verpuffend. p-Diazobenzoëssäure. Das Nitrat krystallisiert gleichfalls in sehr explosiven Prismen. p-Diazoamidobenzoëssäure. Orangefarbenes krystallinisches Pulver auch in heissem Alkohol schwer löslich.

Aus dem Perbromid der Metasäure und Ammoniak erhält man das krystallinische Imid $\text{N}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, Smp. 160°; aus der Parasäure ein isomeres Imid, Smp. 185°.

Vermittelt Cyankupfercyankalium gelangt man von den Diazobenzoësauren zu den Cyanbenzoësauren, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CN}) \cdot \text{CO}_2\text{H}$, resp. von diesen sehr leicht durch Wasseraufnahme zu den drei stellungsisomeren Benzolbicarbonsäuren, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO}_2\text{H})_2$. Die o-Cyanbenzoëssäure lagert sich beim Erwärmen sehr leicht in das isomere Phtalimid um.

Sulfobenzoësauren. Entweder durch anhaltendes Erhitzen der Benzoëssäure mit rauchender Schwefelsäure (die Meta-, neben wenig Parasäure), oder durch Oxydation der Toluolsulfosäuren durch alkalische Kaliumpermanganatlösung darstellbar. Starke zweibasische Säuren.

o-Sulfobenzoëssäure, 1, 2- $\text{C}_6\text{H}_4(\text{SO}_3\text{H}) \cdot \text{CO}_2\text{H}$. In Wasser leicht lösliche, aber nicht zerfliessliche Tafeln; schmilzt unter Zersetzung oberhalb 240°. Diese Säure bildet, bei Einwirkung von PCl_5 auf ihr Kaliumsalz, 2 isomere Chloride: 1) vom Smp. 76°, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{COCl} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{SO}_2\text{Cl} \end{array}$; 2) vom Smp. 22°, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{CCl}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{SO}_2 \end{array} \text{O}$. Beide Chloride geben mit Ammoniak, Anilin und den Tolidinen je 2 isomere Derivate; dagegen entsteht aus beiden mit Wasser wieder o-Sulfobenzoëssäure, mit Phenol das symm. Product, der Diphenylester der o-Sulfobenzoëssäure, mit Resorcin geben dagegen beide ein unsymmetrisches Sulfonfluoresceïn.

o-Sulfaminbenzoëssäure, 1, 2- $\text{C}_6\text{H}_4(\text{SO}_2 \cdot \text{NH}_2) \cdot \text{CO}_2\text{H}$. Durch Oxydation von o-Toluolsulfamid mit alkalischer Ferrieyankalium- oder Permanganatlösung; die angesäuerte Lösung wird mit Aether ausgeschüttelt. Feine, in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche Nadeln, die bei 150—180° unter Schmelzung in das Anhydrid 1, 2- $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NH}$ übergehen. Dieses, auch Benzoësauresulfimid oder **Saccharin** genannt, entsteht aus der Säure sehr leicht, unter geeigneten Bedingungen schon bei der Oxydation des o-Toluolsulfamids; dasselbe ist schwer in kaltem Wasser, leicht in heissem, auch in Alkohol und Aether löslich; Smp. 224°. Durch seinen süßen Geschmack ausgezeichnet, ist es als Ersatz für Zucker (besonders bei Diabetikern) vorgeschlagen worden. Das Benzoësauresulfimid, dem Phtalimid ähnlich constituirt, gibt Imidsalze, indem der Wasserstoff der NH-gruppe durch Metalle vertreten wird. In wässriger Lösung geht es langsam in die nicht süß schmeckende Sulfaminbenzoëssäure über.

m-Sulfobenzoëssäure, 1, 3- $\text{C}_6\text{H}_4(\text{SO}_3\text{H}) \cdot \text{CO}_2\text{H}$. Aus 2 Th. Benzoëssäure und 1 Th. rauchender Schwefelsäure. An feuchter Luft zerfliessende Krystallmasse.

p-Sulfobenzoëssäure, 1, 4- $\text{C}_6\text{H}_4(\text{SO}_3\text{H}) \cdot \text{CO}_2\text{H}$. Durch Oxydation des rohen p-toluolsulfosauren Kalks durch Kaliumpermanganat. Nicht zerfliessliche Nadeln, unter Zersetzung gegen 200° schmelzend.

Substituirt Sulfobenzoësauren, ebenso Disulfobenzoësauren sind bekannt.

Homologe der Benzoëssäure.

Toluylsäuren (Methylbenzoësauren), o-, m-, p- $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2\text{H}$. Durch Oxydation, anhaltendes Kochen mit verdünnter Salpetersäure

(sp. G. 1·12), aus den isomeren Xylole $C_6H_4(CH_3)_2$; durch Verseifung der Tolunitrile $C_6H_4(CH_3) \cdot CN$ (aus den Toluidinen (S. 472) mit Alkalien oder 75-procentiger Schwefelsäure.

Orthotoluylsäure, ist auch sehr leicht durch Reduction von Phtalid erhältlich:



Aus heissem Wasser krystallisirt sie in feinen Prismen, Smp. 102·5°. Oxydation mit Kaliumpermanganat führt weiter in Phtalsäure über. Baryumorthotoluat, $(C_8H_7O_2)Ba + 2 H_2O$, Nadeln und Calciumorthotoluat, $(C_8H_7O_2)_2Ca + 2 H_2O$, kleine Nadeln, beide in Wasser leicht löslich.

Metatoluylsäure, aus Metaxylole durch zweitägiges Erhitzen auf 130—150° mit 1 Vol. Salpetersäure und 2 Vol. Wasser. Sie bildet feine Nadeln, Smp. 110·5°, Sdp. 263°, und löst sich in Wasser leichter (bei 100° in 60 Th.) als ihre beiden Isomeren. Chrommischung liefert Isophtalsäure. Calciummetatoluat, $(C_8H_7O_2)_2Ca + 3 H_2O$, löst sich bei 15° in 31·5 Th. Wasser.

Paratoluylsäure, durch längeres Kochen unter Rückfluss von Cymol mit 1 Vol. Salpetersäure (spec. Gew. 1·38) und 4 Vol. Wasser. In kaltem Wasser schwer lösliche Nadeln, Smp. 180°, Sdp. 274—275°. Chrommischung gibt Terephtalsäure. — Die Derivate der Toluylsäuren gleichen völlig denjenigen der Benzoesäure.

Phenylelessigsäure (Alphatoluylsäure), $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Diese mit den Toluylsäuren isomere Säure wird gewonnen, indem man Benzylchlorid $C_6H_5 \cdot CH_2Cl$ (1 Th.) in Alkohol (1 Th.) löst und mit (0·6 Th.) CNK, in (0·55 Th.) Wasser gelöst, 3 Stunden lang kocht. Das so entstandene Benzylcyanid $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CN$ (S. 527) wird verseift. Die Phenylelessigsäure bildet sich ausserdem auch beim Erhitzen von Mandelsäure, $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$, mit Jodwasserstoffsäure, oder durch Reduction von Phenylchloroessigsäure $C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CO_2H$ mit Zinkstaub in ammoniakalischer Lösung. — Die Phenylelessigsäure krystallisirt in dünnen, leicht sublimirenden Blättchen, Smp. 76·5°, Sdp. 265·5°. Bei der Oxydation geht sie in Benzoesäure über.

Phenylacetate $(C_8H_7O_2)_2Ca + 3 H_2O$, in Wasser mässig, in Alkohol leicht lösliche Nadeln. $C_8H_7O_2Ag$, feine in kaltem Wasser sehr schwer lösliche glänzende Blättchen. $C_8H_7O_2 \cdot CH_3$, siedet bei 220°; $C_8H_7O_2 \cdot C_2H_5$, Sdp. 226°. Phenylacetylchlorid, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot COCl$, siedet unter 12 mm bei 95·5°; mit dem Silbersalz liefert es Phenylelessigsäureanhydrid, $(C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO)_2O$, Prismen, Smp. 72·5°. Phenylacetamid, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$, Smp. 155°, löst sich in heissem Wasser und Alkohol.

Am Kern und in der Seitenkette substituirte Phenylelessigsäuren sind bekannt; mit Halogenen entstehen erstere (die Paraderivate) in der Kälte, letztere beim Erwärmen während der Substituierung. 1, 4- $C_6H_4Cl \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, feine Nadeln, Smp. 104°. $C_6H_4 \cdot CHCl \cdot CO_2H$, aus Mandelsäure und Salzsäure, oder aus Blausäurebenzaldehyd $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CN$ mit gesättigter Salzsäure, bei 130°. In Alkohol und Aether leicht lösliche Tafeln, Smp. 78°. —

Nitrophenylelessigsäuren, $C_6H_4(NO_2) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, wurden aus den 3 Nitrobenzylcyaniden (S. 527) gewonnen; Orthosäure, Smp. 141°; Metasäure, Smp. 120°; Parasäure, Smp. 152°.

Amidophenylelessigsäuren, $C_6H_4(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, durch Reduction der Nitrosäuren. Die Orthosäure ist nicht in freiem Zustande bekannt, sondern geht durch Wasserabspaltung sofort in ihr Anhydrid über, das Oxindol, 1, 2- $NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO$ (s. u.). Die Metasäure, gelbliche Täfelchen vom Smp. 149°, und die Parasäure, glänzende, an der Luft sich bräunende Blättchen vom Smp. 199—200°, bilden keine Anhydride.

Dimethylbenzoesäuren (Xylylsäuren), $C_6H_3(CH_3)_2 \cdot CO_2H$. Die 6 theoretisch möglichen sind bekannt.

In Alkohol löslich, in Wasser kaum und hierdurch aus Alkohol ausfällbar. Hemellithylsäure, 1, 2, 3- $C_6H_3(CH_3)_2 \cdot CO_2H$, aus Hemellithol und verdünnter NO_3H ; glänzende Prismen, Smp. 144°. — v-Xylylsäure, 1, 3, 2- $C_6H_3(CH_3)_2 \cdot CO_2H$, aus v-metaxylolelsulfosaurem Kalk und Natriumformiat. Smp. 99°. — Xylylsäure,

1, 3, 4- $C_6H_3(CH_3)_2 \cdot CO_2H$, entsteht neben Paraxylylsäure durch Oxydation von Pseudocumol; Smp. 126°; Sdp. 269°; das Kalksalz $(C_9H_6O_2)_2Ca + 2H_2O$ ist leicht in Wasser löslich. — Paraxylylsäure, 3, 4, 1- $C_6H_3(CH_3)_2 \cdot CO_2H$, concentrisch gruppirte Prismen, Smp. 166°. Kalksalz, $+ 3\frac{1}{2}H_2O$, schwerlöslich. — Isoxylylsäure, 1, 4, 3- $C_6H_3(CH_3)_2 \cdot CO_2H$. Smp. 132°; Sdp. 268°. — **Mesitylsäure**, 1, 3, 5- $C_6H_3(CH_3)_2 \cdot CO_2H$. Aus Mesitylen und verd. NO_2H . Sdp. 169°. Sublimirbar. Fortgesetzte Oxydation führt in Uvitinsäure, 1, 3, 5- $C_6H_3(CH_3)(CO_2H)_2$ und Trimesinsäure 1, 3, 5- $C_6H_3(CO_2H)_3$, über. Der Aethylester siedet bei 241°. — Je nach Stellung der Methylgruppen liefern vorstehende Monocarbonsäuren, mit Kalk destillirt, o-, m-, oder p-Xylol.

Aethylbenzoensäuren, $C_6H_4(C_2H_5) \cdot CO_2H$. Die Orthosäure entsteht durch Reduction von o-Acetophenoncarbonsäure $CH_3 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ mit JH und P; flache glänzende Nadeln, Smp. 68°. Die Metasäure schmilzt bei 47°. Die Parasäure, durch Oxydation von p-Diäthylbenzol, schmilzt bei 112° und sublimirt leicht.

Methylphenylessigsäuren (Tolylessigsäuren, Alphaxylylsäuren), den obigen isomer, $C_6H_4(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Aus den 3 isomeren Xylylchloriden oder Bromiden $C_6H_4(CH_3) \cdot CH_2R$ mit CNK etc. Orthosäure, Smp. 89°. Meta-, Smp. 61°. Para-, Smp. 91°.

Phenylpropionsäuren sind, wie andere monosubstituirte Propionsäuren, in zwei Formen bekannt: der α -Phenylpropionsäure $CH_3 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$ und der β -Phenylpropionsäure $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

Hydrozimmtsäure (β -Phenylpropionsäure oder Benzylelessigsäure), $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Durch einstündiges Kochen von Zimmtsäure $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO_2H$ mit 4 Th. JH (Sdp. 127°) und 0.3 Th. rothem P. Bildet sich auch bei der Spaltung von Benzylacetessigester oder Benzylmalonsäureester. Aus Eiweissstoffen bei der Pankreasfäulniss. In heissem Wasser ziemlich, in Alkohol leicht lösliche Nadeln, Smp. 47.5°; Sdp. 280°. Methylester Sdp. 239°; Aethylester, Sdp. 249°.

In der Seitenkette substituirt Hydrozimmtsäuren erhält man aus der Zimmtsäure durch Anlagerung der Halogenwasserstoffe oder Halogene. β -Phenyl- β -chlorpropionsäure, $C_6H_4 \cdot CHCl \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, Blättchen vom Smp. 126°. Erhitzen regenerirt Zimmtsäure, Sodalösung spaltet schon in der Kälte in Styrol $C_6H_5 \cdot CH : CH_2$, HCl und CO_2 . — Die entsprechende gebromte Säure schmilzt bei 137°; die jodirte bei 119–120°.

$\alpha\beta$ -Dibromhydrozimmtsäure, $C_6H_4 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2H$, Smp. 201°, zerfällt mit Soda in α -Bromstyrol $C_6H_5 \cdot CH : CHBr$, HBr und CO_2 ; mit Hilfe des Strychninsalzes lässt sie sich in zwei optisch active Componenten zerlegen. Dichlorsäure, Smp. 163°.

Amidohydrozimmtsäuren, $C_6H_4(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Die Orthosäure geht bei ihrer Darstellung durch Reduction der o-Nitrosäure (Smp. 113°) sofort in ihr inneres Anhydrid über, das Hydrocarbostyryl, $NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO$, ein Chinolinderivat, Smp. 160°, destillirbar. — Metasäure, Smp. 85°. — Parasäure, Smp. 131°.

In der Seitenkette amidirte Hydrozimmtsäuren sind die β -Phenyl- α -amidopropionsäure, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$, „Phenylalanin“, neben Asparagin in den Keimen von *Lupinus luteus*, auch bei der Eiweissfäulniss entstehend, Smp. ca. 265°; die β -Phenyl- β -amidopropionsäure, $C_6H_5 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, aus Phenyl- β -Brompropionsäure und NH_3 , Smp. 121°.

asymmetr. Rekonstitution
Hydratropasäure (α -Phenylpropionsäure) $C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. Aus Atropasäure $CH_2 : C(C_6H_5) \cdot CO_2H$ mit Natriumamalgam; aus Acetophenon $CH_3 \cdot CO \cdot C_6H_5$ mit CNH. In Wasser wenig lösliches Oel; Sdp. 264–265°. Mit Wasserdampf flüchtig.

MnO_4K oxydirt zu Atrolactinsäure. Anlagerung von HBr, Br_2 etc. an Atropasäure gibt Substitutionsproducte. Salpetersäure nitriert die Hydratropasäure: Paranitro-, Smp. 88°. Orthonitro-, bildet sofort Anhydrid.

Trimethylbenzoensäuren, $C_6H_2(CH_3)_3 \cdot CO_2H$, aus den Tetramethylbenzolen durch gemässigte Oxydation.

Prehnitylsäure, 1, 2, 3, 4-C₆H₂(CH₃)₃ · CO₂H. Aus Prehnit und verd. NO₃H. Glasglänzende Prismen, Smp. 167·5°.

Oxydation von Isodurolo gibt 3 Isodurylsäuren. α-Isodurylsäure, 1, 2, 3, 5-C₆H₂(CH₃)₃ · CO₂H. Smp. 215°. — β-, 1, 3, 5, 6-, Smp. 151°. — γ-, 1, 3, 4, 5-, Smp. 85°.

Durylsäure, 1, 2, 4, 5-C₆H₂(CH₃)₃ · CO₂H. Die schön krystallisirende Säure schmilzt bei 149—150°. Aus Darol mit verd. NO₃H; aus Diazopseudocumolchlorid mit Cyan-kupfercyanalium entsteht Duronitril, C₆H₂(CH₃)₃ · CN, Smp. 57·5°, Sdp. 250°.

Propylbenzoësäuren, C₆H₄(C₃H₇) · CO₂H. Je drei mit n-C₃H₇ oder i-C₃H₇ möglich. o-Normalpropylbenzoësäure, aus Phtalylpropionsäure mit JH und P; Smp. 58°. p-Normalpropylbenzoësäure, auf verschiedenen Wegen synthetisch; Smp. 140°. o-Isopropylbenzoësäure, (Orthocuminsäure). Aus o-isopropylbenzolsulfonsäurem Kali und Natriumformiat. Sublimirbar. Zersetzt sich in der Wärme.

p-Isopropylbenzoë- oder Cuminsäure, 1, 4-C₆H₄(i-C₃H₇) · CO₂H. Entsteht künstlich aus Cuminol oder Römisch-Kümmelöl (S. 520) mit verd. NO₃H oder mit KOH, oder mit alkalischem MnO₄K (17 Th.). Im thierischen Organismus bildet sie sich aus Cymol durch Oxydation. Die Cuminsäure ist auch in heissem Wasser nur wenig löslich; aus Alkohol krystallisirt sie in Tafeln; Smp. 116·5°; Sdp. ca. 290°. — Die Mg-, Ca-, Ba-salze lösen sich bei 20° in 110—125 Th. Wasser. — Das Amid schmilzt bei 153·5°; das flüssige Nitril siedet bei 244°. — Mit Kalk destillirt, gibt die Cuminsäure Cumol (Isopropylbenzol); mit CrO₃ Terephtalsäure.

Tetramethylbenzoësäuren. Durolecarbonylsäure, 1, 2, 4, 5, 6-C₆H(CH₃)₄ · CO₂H. Aus Durolo mit COCl₂ oder Cl · CO · NH₃ und AlCl₃. In kaltem Wasser kaum lösliche Prismen, Smp. 179°. Isodurolecarbonylsäure, 1, 3, 4, 5, 6-, Smp. 164°. Prehnitolecarbonylsäure, 1, 2, 3, 4, 5-, Smp. 165°. (B. 29, 2569.)

Pentamethylbenzoësäure, C₆(CH₃)₅ · CO₂H. Wie die Benzoësäure nur in 1 Modification möglich. Aus Pentamethylbenzol mit COCl₂ und AlCl₃. Aus verdünntem Alkohol in Blättern, Smp. 210·5°. Mit Wasserdampf flüchtig.

Zweiwerthige Oxysäuren oder Phenolsäuren.

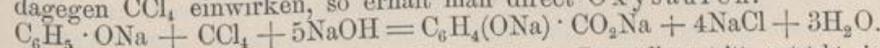
Bei Vertretung von Wasserstoff am Benzolkern der Benzoësäure und ihrer Homologen, durch die Hydroxylgruppe entstehen zweiwerthige Säuren, welche die Eigenthümlichkeit von Carbonsäuren und Phenolen vereinigen. Als Phenolsäuren sind dieselben daher von den (isomeren) aromatischen Alkoholsäuren zu unterscheiden; die letzteren enthalten Hydroxyl an der Stelle von Wasserstoff der Seitenketten und gleichen vollständig den Oxyfettsäuren (S. 172).

C₆H₄(OH) · CO₂H CH₃ · C₆H₃(OH) · CO₂H C₆H₅ · CH(OH) · CO₂H,
Oxybenzoësäuren Oxytoluylsäuren. Phenylglycolsäure.

Bildungsweise der Phenolsäuren.

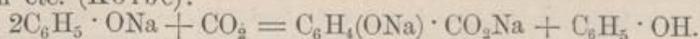
Die Phenolsäuren lassen sich leicht sowohl aus Phenolen (1, 2, 3), wie aus Carbonsäuren (4, 5) gewinnen.

1. Aldehyde der Phenolsäuren (Oxyaldehyde) entstehen beim Erhitzen von Phenolen mit CCl₃H und Alkalien, vgl. S. 521); lässt man dagegen CCl₄ einwirken, so erhält man direct Oxysäuren:



Indem die CO₂H-gruppe theils in Ortho-, theils in Parastellung tritt, entsteht ein Gemisch von 2 Isomeren. — Man kann CCl₃H weiter auf fertig gebildete Oxysäuren einwirken lassen etc.

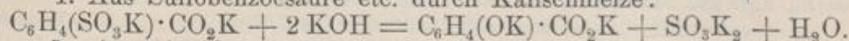
2. Der vorstehenden Methode nahe verwandt und von Bedeutung für die Salicylsäuregewinnung ist die Anlagerung von CO_2 an Phenolnatrium etc. (Kolbe):



Ueber dem Mechanismus der Reaction s. phenylkohlenensaures Natron, S. 498. Neben Orthooxybenzoesäure entstehen aus Phenolnatrium kleine Mengen der Parasäure. Verwendet man Phenolkalium, so erhält man unterhalb 150° die Orthosäure, oberhalb 220° die Parasäure, bei Temperaturen von $150-220^\circ$ dagegen Gemische beider.

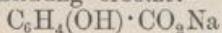
3. Die Seitenketten der homologen Phenole, wie $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH}) \cdot \text{CH}_3$, lassen sich oxydiren: durch Kalischmelze, mit MnO_2 etc.

4. Aus Sulfobenzoesäure etc. durch Kalischmelze:

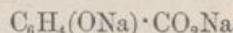


5. Aus Amidosäuren, wie $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2) \cdot \text{CO}_2\text{H}$, durch Diazotirung und Kochen der Diazoverbindung mit Wasser.

Verhalten der Phenolsäuren. Durch Alkalien wird sowohl der Wasserstoff der Carboxylgruppe, wie der des Phenylhydroxyls unter Salzbildung ersetzt:



neutrales salicylsaures Natron.



basisches salicylsaures Natron.

Das „basische“ Salz wird als dasjenige eines Phenols in wässriger Lösung durch Kohlendioxyd zerlegt, indem das „neutrale“ Salz neben Alkalicarbonat entsteht: dementsprechend verhalten sich die Phenolsäuren den Alkalicarbonaten gegenüber wie einbasische Säuren. Ebenso werden Ester, in denen zwei Wasserstoffatome durch Alkyle ersetzt sind, beim Kochen mit Alkalien nur in der Carboxylgruppe verseift: aus dem Ester $\text{C}_6\text{H}_4(\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ bekommt man dergestalt die Aethersäure $\text{C}_6\text{H}_4(\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CO}_2\text{H}$, die sich vollkommen wie eine einbasische Säure verhält und deren Aethoxylgruppe erst durch Jodwasserstoff in hoher Temperatur zerlegt wird.

Mit Wasserdampf verflüchtigen sich nur die Orthooxysäuren; von ihren Isomeren unterscheiden sie sich durch die intensive Blau- oder Violettfärbung mit Eisenchlorid; in Chloroform sind sie leicht löslich.

Während die Ortho- oder Paraoxysäuren beim Erhitzen mit Salzsäure auf 220° in Phenole und CO_2 zerfallen, sind die Metaoxysäuren bei dieser Temperatur noch beständig; dagegen spalten alle Oxysäuren beim Erhitzen mit Kalk Kohlendioxyd ab.

Oxybenzoesäuren, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH}) \cdot \text{CO}_2\text{H}$, sind in der Ortho-, Meta- und Paraform bekannt.

Orthooxybenzoesäure, **Salicylsäure**, 1, 2- $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH}) \cdot \text{CO}_2\text{H}$. Ihren gebräuchlichen Namen hat die Säure von ihrer Entstehung aus dem in Weiden (Salixarten) vorkommenden Salicin — Piria 1839 (S. 517). In der Natur findet sie sich am reichlichsten als Methylester, im ätherischen Oel von Gaultheria-Arten, besonders demjenigen von Gaultheria procumbens (dem Wintergrünöl); im freien Zustande tritt sie in den Blüten von Spiraea ulmaria auf. — Ihre künstlichen Bildungsweisen ergeben sich aus dem Obenstehenden; dargestellt wird sie jetzt fast ausschliesslich aus Phenolnatrium und Kohlendioxyd nach dem von Kolbe entdeckten und später vervollkommneten Verfahren, und zwar in grossen Mengen, zur Verwerthung ihrer antiseptischen Eigenschaften.

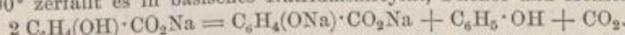
Zur Gewinnung wird zu Phenolnatrium in einen Autoclaven unter Abkühlung etwas mehr als 1 Mol. Kohlendioxyd eingepumpt, wobei phenylkohlenensaures Natron $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{Na}$ (S. 498) entsteht; man erhitzt dasselbe sodann unter Druck mehrere

Stunden auf 120—130°, wodurch es vollständig in salicylsaures Natron $C_6H_4(OH) \cdot CO_2Na$ übergeht. Das Natronsalz kann durch Salzsäure zerlegt und die anfänglich stark gefärbte Säure durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt werden.

Salicylsäure krystallisirt aus heissem Wasser in langen Nadeln, die sich bei 100° in 12·6 Th., bei 15° in 444 Th., bei 0° erst in ca. 1100 Th. Wasser lösen; beim Verdunsten ihrer alkoholischen Lösung gibt sie monocline Prismen; Smp. 155—156°. Bei vorsichtigem Erhitzen sublimirt sie unzersetzt; bei raschem Erhitzen für sich, oder mit Wasser auf 220° oder Salzsäure auf 150° zerfällt sie in Phenol und Kohlendioxyd. Durch Natrium in amyalkoholischer Lösung wird sie zu n-Pimelinsäure reducirt. Für ihren Nachweis in wässrigen Lösungen benutzt man Chloroform, indem man damit ausschüttelt und nach dessen Verdunsten den Rückstand mit Eisenchloridlösung auf Violettfärbung prüft.

In Folge ihrer antiseptischen, die Fäulniß und Gährung verhindernden Eigenschaften findet die Salicylsäure eine um so ausgedehntere Anwendung, als sie die ätzende und giftige Wirkung des Phenols nicht besitzt. In der Chirurgie dient sie als Antisepticum; in der inneren Medicin (besonders das salicylsaure Natron) als Heilmittel; man benutzt sie zum Conserviren von Nahrungs- und Genussmitteln; bei der Wein- und Bierbereitung kann man mit ihrer Hilfe die Nachgährung verhüten u. s. f.

Natriumsalicylat oder salicylsaures Natron, $C_6H_4(OH) \cdot CO_2Na$, krystallinisch und im gleichen Gewichte Wasser löslich, von unangenehm süßem Geschmack. Oberhalb 200° zerfällt es in basisches Natriumsalicylat, Phenol und Kohlendioxyd:



Kaliumsalicylat, $C_6H_4(OH) \cdot CO_2K$, geht beim Erhitzen auf 200°, nach derselben Gleichung, in das basische Kaliumparaoxybenzoat, $C_6H_4(OK) \cdot CO_2K$, über. — Neutrales Baryumsalicylat, $(C_7H_5O_3)_2Ba + H_2O$, in kaltem Wasser wenig lösliche Nadeln. Basisches Baryumsalicylat, $C_7H_4O_3Ba + 2 H_2O$, scheidet sich als schwerlösliches, alkalisch reagirendes Salz beim Kochen des neutralen Salzes oder der Salicylsäure mit Barytwasser aus. — Neutrales Calciumsalicylat, $(C_7H_5O_3)_2Ca + 2 H_2O$, leicht löslich. Basisches Calciumsalicylat, $C_7H_4O_3Ca + H_2O$, scheidet sich beim Kochen der Salicylsäure mit Kalkwasser oder Kalkmilch als sandiges, fast unlösliches Krystallpulver aus und dient zur Trennung von Meta- und Paraoxybenzoesäure.

Methylsalicylat od. Salicylsäuremethylester, $C_6H_4(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Hauptbestandtheil des Wintergrünöls (s. o.). Durch Destillation der Salicylsäure mit Schwefelsäure und Methylalkohol. Angenehm aromatisch riechende Flüssigkeit; Sdp. 221°; $D_0 = 1.197$. Gibt beim Behandeln mit KOH und Methyljodid CH_3J den Mylester der Methylsalicylsäure, das Dimethylsalicylat, $C_6H_4(OCH_3)_2 \cdot CO_2CH_3$, eine bei 245° siedende Flüssigkeit, die durch Verseifung Methylsalicylsäure $C_6H_4(OCH_3) \cdot CO_2H$ liefert; eine einbasische Säure, welche aus Wasser in Tafeln vom Smp. 98·5° krystallisirt und bei 200° in Anisol $C_6H_5 \cdot OCH_3$ und CO_2 zerfällt. — Aethylsalicylat, $C_6H_4(OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$, unter 730 mm bei 223° siedende Flüssigkeit; Diäthylsalicylat, $C_6H_4(OC_2H_5)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$, Oel, Sdp. 260°; Aethylsalicylsäure, $C_6H_4(O \cdot C_2H_5) \cdot CO_2H$, Smp. 19·5°; zerfällt in Phenetol und CO_2 . — Acetylsalicylsäure, $C_6H_4(O \cdot C_2H_3O) \cdot CO_2H$, aus Salicylsäure und Acetylchlorid, bildet feine Nadeln vom Smp. 118·5°. — Salicylsäurephenylester, Salol, $C_6H_4(OH) \cdot CO_2 \cdot C_6H_5$, aus Salicylsäure und Phenol mit $POCl_3$; Krystalle vom Smp. 42·5°; wird wie noch andere Phenolester der Salicylsäure als Antisepticum benutzt.

Durch Wasserentziehung bildet sich mit $POCl_3$ aus Salicylsäure in Toluollösung das sogenannte Salicylid $(CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot O)_2$, Smp. 260°; mit $2CCl_3H$ krystallisirend; gibt beim Erwärmen mit Alkali wieder Salicylsäure.

Salicylsäureamid, 1, $2 \cdot C_6H_4(OH) \cdot CO \cdot NH_2$, aus dem Mylester mit conc. Ammoniaklösung; Smp. 142°. Salicylsäureanilid, 1, $2 \cdot C_6H_4(OH) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. In Alkohol und Aether leicht lösliche Prismen; Smp. 134°.

Salicylursäure, 1, $2 \cdot C_6H_4(OH) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, findet sich, nach Einnehmen der Salicylsäure, im Harn. Feine, in kaltem Wasser wenig lösl. Nadeln. Smp. 160°.

Chlor-, Brom-, Jod- und Nitrosalicylsäuren sind direct aus Salicylsäure darstellbar.

Metaoxybenzoësäure, gew. Oxybenzoësäure, $1, 3\text{-C}_6\text{H}_4(\text{OH})\cdot\text{CO}_2\text{H}$. Aus Metaamidobenzoësäure und salpetriger Säure; aus Metasulfobenzoësäure mit Kalihydrat, ebenso aus Metachlor-, Brom-, Jodbenzoësäure, sowie aus Orthochlorbenzoësäure (neben wenig Salicylsäure) unter Umlagerung. Die Oxybenzoësäure krystallisirt aus heissem Wasser in wazigen Krystallaggregaten, die bei 0° 265 Th. Wasser zur Lösung brauchen; Smp. 200° ; sublimirbar und destillirbar. Gibt mit Eisenchlorid keine Färbung. Natriumamalgam reducirt zum Alkohol. Die Salze krystallisiren schwierig. — Aethoxybenzoat $1, 3\text{-C}_6\text{H}_4(\text{OH})\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5$. Aus Aether Tafeln, Smp. 72° ; Sdp. 282° . — Methoxybenzoësäure, $1, 3\text{-C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)\cdot\text{CO}_2\text{H}$. Lange Nadeln, Smp. $106\text{--}107^\circ$. — Aethoxybenzoësäure, $1, 3\text{-C}_6\text{H}_4(\text{OC}_2\text{H}_5)\cdot\text{CO}_2\text{H}$, Smp. 137° .

Paraoxybenzoësäure, $1, 4\text{-C}_6\text{H}_4(\text{OH})\cdot\text{CO}_2\text{H} + \text{H}_2\text{O}$. Aus Paraamidobenzoësäure mit salpetriger Säure; aus Paraderivaten der Benzoësäure durch Kalischmelze. Dargestellt wird sie durch Erhitzen von Kaliumsalicylat auf 210° oder durch Ueberleiten von CO_2 über Phenolkalium bei $200\text{--}220^\circ$; aus der wässrigen Lösung des in beiden Fällen unter Abspaltung von 1 Mol. Phenol entstandenen basischen Kaliumsalicylats fällt auf Zusatz einer Mineralsäure die Paraoxybenzoësäure mit 1 Mol. H_2O aus. Sie schmilzt nach Verlust des Krystallwassers bei 210° unter theilweisen Zerfall in Phenol und CO_2 . Bei 0° löst sie sich in 580 Th. Wasser, leicht in der Hitze. Gibt mit Eisenchlorid einen amorphen, im Ueberschuss löslichen Niederschlag. Wie bei der Salicylsäure sind auch bei der Paraoxybenzoësäure die neutralen Salze leichter löslich als die basischen. Das mit Barytwasser ausfallende basische Barytsalz $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_3\text{Ba}$ gestattet die Trennung der Para- von der Metasäure. — Methylparaoxybenzoat, $1, 4\text{-C}_6\text{H}_4(\text{OH})\cdot\text{CO}_2\cdot\text{CH}_3$, Smp. 17° ; Sdp. 283° . — Aethylparaoxybenzoat, $1, 4\text{-C}_6\text{H}_4(\text{OH})\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5$, Smp. 116° ; Sdp. 298° .

Paramethoxybenzoësäure, Anissäure, $1, 4\text{-C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)\cdot\text{CO}_2\text{H}$. Bei der Oxydation (mit Salpetersäure oder Chrommischung) von Anisöl (daher die Benennung), Esdragonöl, Fenchelöl u. s. w., aus dem darin enthaltenen Anethol $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CH}_3$. Die meist aus Anisöl mit Chrommischung gewonnene Säure schmilzt bei 185° und siedet bei 280° . Sie bildet gut krystallisirende Salze und Substitutionsproducte.

Paraäthoxybenzoësäure, $1, 4\text{-C}_6\text{H}_4(\text{OC}_2\text{H}_5)\cdot\text{CO}_2\text{H}$, Smp. 195° .

Oxytoluylsäuren, $\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})\cdot\text{CO}_2\text{H}$. Die 10 möglichen Oxytoluylsäuren oder Kresotinsäuren, wurden sämmtlich dargestellt, und zwar durch Hydroxylierung der isomeren Toluylsäuren $\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}_2\text{H}$, oder durch Carboxylierung der isomeren Kresole $\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OH}$ (vermittelt CO_2 und Na, oder mit CCl_4 , oder mit CCl_3H unter nachheriger Oxydation der zuerst entstandenen Aldehyde $\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})\cdot\text{COH}$). Die Säuren mit Orthostellung der OH- und CO_2H -gruppe lösen sich wie die Salicylsäure in Chloroform und werden durch Eisenchlorid violett gefärbt.

Oxyphenyllessigsäuren, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$. Die Orthosäure bildet sich aus Orthooxymandelsäure $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CO}_2\text{H}$ (aus Isatin durch Diazotirung etc.) und JH; in Wasser ziemlich leicht lösliche Nadeln; Smp. 137° ; gibt mit Eisenchlorid Violettfärbung. Die Metasäure ist darstellbar aus der Metaamidophenyllessigsäure $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$, schmilzt bei 129° ; die Violettfärbung mit Eisenchlorid verschwindet bald. Die Parasäure findet sich im Harn und entsteht auch bei der Eiweissfäulniss; Smp. 148° ; ihre Violettfärbung mit Eisenchlorid schlägt sofort in Graugrün um.

Alkoholsäuren.

Die Bildungsweisen und das Verhalten der Alkoholsäuren schliessen sich ganz an die Oxyfettsäuren (S. 172) an. Sie entstehen daher namentlich aus Bromsubstitutionsproducten, oft schon beim Kochen mit Wasser; aus Aldehyden und Ketonen mit Hilfe von Blau-

säure; ferner durch Reduction von Ketonensäuren; durch Oxydation von Carbonsäuren mit alkalischem MnO_4K , falls eine tertiäre CH -Gruppe vorhanden ist. Von den Phenolsäuren unterscheiden sie sich durch grössere Löslichkeit, durch Nichtflüchtigkeit und leichte Abspaltung der Hydroxylgruppe (als H_2O).

Oxymethylbenzoësäuren, $C_6H_4(CH_2 \cdot OH) \cdot CO_2H$. Diese mit den beiden vorstehenden Gruppen von Phenolsäuren isomeren Säuren gehören zu den Alkoholsäuren. Von Interesse ist namentlich die Orthosäure, Smp. 118° (unter Zerfall in Phtalid und Wasser), die entsprechend den γ -Oxysäuren der Fettreihe unter Wasserabspaltung ein Anhydrid — das Phtalid — zu bilden vermag. Das Phtalid $1,2-C_6H_4 \langle \begin{smallmatrix} CH_2 \\ CO \end{smallmatrix} \rangle O$ ein alter Repräsentant der „Lactone“, wurde zuerst 1877 durch Reduction von Phtalylechlorid $C_6H_4(CO) \cdot CCl_2 \cdot O$ erhalten, und lässt sich am bequemsten durch Auflösen von „Phtalimidin“ C_8H_7NO ($C_6H_4 \langle \begin{smallmatrix} CH_2 \\ CO \end{smallmatrix} \rangle NH$, Smp. 150° , Sdp. ca. 340° , aus Phtalimid und Zinn und Salzsäure) in verdünnter Natronlauge gewinnen. Das Phtalid krystallisiert aus kochendem Wasser in Nadeln, Smp. 73° , Sdp. 290° ; aus seiner Lösung in warmen Alkalien fällt durch Mineralsäuren die Orthosäure vom Smp. 118° (s. o.). Natriumamalgam reducirt zu Hydrophthalid, $C_6H_4 \langle \begin{smallmatrix} CH_2 \\ CH(OH) \end{smallmatrix} \rangle O$. Das Phtalid ist Stammkörper einer Reihe von Substanzen, namentlich der Phtalide und Phtaleine.

Phenylglycolsäure, Mandelsäure, $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$. Diese Säure enthält ein asymmetrisches Kohlenstoffatom und kommt daher in einer Rechts- und Linksmodification vor.

Beim Erwärmen von Amygdalin mit rauchender Salzsäure erhält man Links-Mandelsäure, Smp. 133° , bei 20° in 11.5 Th. Wasser löslich. Beim 40stündigen Kochen eines Gemenges von Benzaldehyd und überschüssiger Blausäure mit Salzsäure wird das zuerst gebildete Nitril $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CN$ (s. u.) verseift und es entsteht die aus gleichen Molekülen Links- und Rechtsmandelsäure zusammengesetzte und daher optisch inactive Paramandelsäure. Auch aus der Phenylchloroessigsäure $C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CO_2H$ oder Dibromacetophenon $C_6H_5 \cdot CO \cdot CHBr_2$ durch Alkalien. Dieselbe bildet grosse rhombische Krystalle. Smp. 118° . Sie ist bei 20° bereits in 6.2 Th. Wasser löslich. Spaltbar durch Krystallisation des Cinchoninsalzes. Gährung mit *Penicillium glaucum* zerstört die Links-Mandelsäure und es hinterbleibt die derselben vollkommen ähnliche Rechtsmandelsäure, Smp. 133° .

Umgekehrt kann man die Letztere durch einen Schizomyceten eliminiren, sodass Linkssäure zurückbleibt. Erhitzen auf 160° inactivirt die activen Formen.

Die Mandelsäuren sind einbasische Säuren. Das Barytsalz ist besonders in heissem Wasser ziemlich löslich, das Silbersalz bildet einen schwer löslichen krystallinischen Niederschlag. Der Methyl ester schmilzt bei 48° , der Aethyl ester siedet bei 255° . — Methylmandelsäure $C_6H_5 \cdot CH(OCH_3) \cdot CO_2H$, schmilzt bei 72° .

Verdünnte Salpetersäure oxydirt die verschiedenen Mandelsäuren zu Benzoylameisensäure und sodann zu Benzoësäure; Jodwasserstoff reducirt zu Phenylessigsäure.

Mandelsäurenitril, $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CN$. Zur Darstellung fügt man zu einem Gemisch von Benzaldehyd und CNK (in kleinem Ueberschuss und angefeuchtet) allmäh-

lich rauchende Salzsäure hinzu. In einer Kältemischung erstarrendes gelbes Oel. Durch mehrstündiges Zusammenstehen mit rauchender Salzsäure geht das Nitril ins Amid, $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot NH_2$, Smp. 132° über; Abdampfen mit Salzsäure gibt Mandelsäure.

Nitromandelsäuren $C_6H_4(NO_2) \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$ lassen sich synthetisch ganz ähnlich wie die Mandelsäure darstellen. Das Natriumsalz der Orthoamidomandelsäure, $1, 2-C_6H_4(NH_2) \cdot CH(OH) \cdot CO_2Na + H_2O$, erhält man durch Reduction des Isatins mit Natriumamalgam; beim Ansäuern seiner wässrigen Lösung bekommt man nicht die freie Säure, sondern deren Anhydrid, das Dioxindol, $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CH(OH) \\ \diagdown NH \end{matrix} CO$, Smp. 180°.

Oxyxylylsäuren und **Oxymesitylsäuren**, $(CH_2)_2C_6H_3(OH) \cdot CO_2H$, wurden synthetisch in mehreren stellungsisomeren Formen erhalten. Ortho oxymesitylsäure ($OH : CO_2H = 1 : 2$), aus Amidomesitylsäure oder Sulfomesitylsäure; Smp. 179°; mit Wasserdämpfen flüchtig, in Chloroform löslich, mit Eisenchlorid Violettfärbung. — Para oxymesitylsäure ($OH : CO_2H = 1 : 4$), Nadeln, Smp. 223°.

Oxyphenylpropionsäuren, $C_6H_4(OH) \cdot C_2H_4 \cdot CO_2H$. Drei β - und drei α -Propionsäuren. — Orthohydrocumarsäure, Melilotsäure ($OH : CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H = 1 : 2$), findet sich frei, oder an Cumarin gebunden im Steinklee (*Melilotus officinalis*); aus Cumarsäure oder Cumarin mit Natriumamalgam. Lange Nadeln; Smp. 82–83°; bei 18° in 20 Th. Wasser löslich. Destillation gibt ein δ -Lacton, das Hydrocumarin, $C_6H_4 \cdot C_2H_4 \cdot CO \cdot O$, nach Cumarin riechende Tafeln, Smp. 25°, Sdp. 272°.

Metahydrocumarsäure ($OH : CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H = 1 : 3$), aus Metacumarsäure mit Amalgam; Smp. 111°. Parahydrocumarsäure ($OH : CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H = 1 : 4$), aus Paracumarsäure; aus Tyrosin; Smp. 128°.

Tyrosin, β -Paraoxyphenyl- α -amidopropionsäure, p-Oxyphenylalanin, $1, 4-C_6H_4(OH) \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$. Wurde von Liebig 1846 durch Schmelzen von frischem Käse mit Kalihydrat erhalten (Käse τυρός).

Tyrosin, ein Amidderivat der Parahydrocumarsäure, wurde häufig beobachtet bei pathologischen Zuständen als Product des thierischen Stoffwechsels, sowie bei der Zersetzung von thierischen Substanzen (Eiweiss, Horn, Haaren) durch schmelzendes Kali oder kochende Schwefel-, resp. Salzsäure. Zur Gewinnung kocht man Hornspähne 15–20 Stunden mit 2 Th. Schwefelsäure und 10 Th. Wasser; man neutralisirt mit Kalk, dampft das Filtrat ein, säuert mit SO_4H_2 an, neutralisirt nun mit Bleiweiss, dampft das Filtrat nochmals ein und zersetzt mit H_2S . Synthetisch durch Diazotirung u. s. f. aus salzsaurem p-Amidophenylalanin, $1, 4-C_6H_4(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$, mit 1 Mol. NO_2K .

Das Tyrosin krystallisirt in seidenglänzenden, stern- oder büschelförmig vereinigten Nadeln; Smp. 235° (uncorr.). Es löst sich bei 20° in 2450 Th., und bei 100° in ca. 150 Th. Wasser. In Alkohol kaum, in Aether gar nicht löslich. Auf 270° erhitzt, spaltet es CO_2 ab.

Als Amidosäure vereinigt sich das Tyrosin mit starken Säuren zu krystallisationsfähigen Salzen, z. B. $C_9H_{11}NO_3 \cdot HCl + 2 H_2O$, die jedoch schon durch Wasser zerlegt werden. Beständiger sind die Metallsalze, die unter Ersatz von 1 oder 2 Wasserstoffatomen durch Metalle entstehen. Baryumtyrosin, $C_9H_9NO_3Ba + 2 H_2O$, prismatischer Niederschlag, aus Tyrosin und warm gesättigtem Barytwasser. Kupfertyrosin, $(C_9H_9NO_3)_2Cu$, scheidet sich in dunkelblauen Nadeln ab, beim Auflösen von CuO_2H_2 in einer kochenden wässrigen Tyrosinlösung (charakteristische Reaction). — Der mit einer neutralen Quecksilberoxydnitratlösung ebenso, und zwar möglichst vollständig ausgefällte gelbweisse Niederschlag wird bei Aufkochen mit wenig, stark verdünnter rauchender Salpetersäure dunkelroth (ebenfalls Reaction auf Tyrosin).

Von den 3 möglichen structurisomeren α -Oxyphenylpropionsäuren kennt man die sog. Phloretinsäure oder α -Paraoxyphenylpropionsäure, $1, 4-C_6H_4(OH) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. Aus Phloretin (s. u.) durch Kochen mit Kalilauge neben Phloroglucin; aus p-Amidohy-

dratropasäure. In heissem Wasser leicht lösliche monocline Prismen, Smp. 129°. — Phloretin, $C_6H_9(OH)_2O \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$, in kaltem Wasser kaum, in Alkohol leicht lösliche Blättchen, Smp. 180°; bildet sich, beim Kochen mit Säure, neben Glycose aus dem Phloridzin, $C_{21}H_{24}O_{10} + 2 H_2O$, das in den Wurzelrinden mancher Frucht-bäume auftritt und wasserhaltig bei 108°, wasserfrei bei 171° schmilzt.

Phenylxypropionsäuren, $C_6H_5 \cdot C_2H_3(OH) \cdot CO_2H$. 4 Structur-isomere möglich und bekannt.

1. α -Phenyl- α -oxypropionsäure oder **Atrolactinsäure** $CH_3 \cdot C(C_6H_5)(OH) \cdot CO_2H$. Aus Hydratropasäure (mit MnO_2, K) und α -Bromhydratropasäure (mit Soda) (S. 538); aus **Acetophenon**, CNH und verd. Salzsäure. Krystallisiert mit $\frac{1}{2}H_2O$, das sie bei ca. 80° verliert; schmilzt wasserfrei bei 93°. Kochen mit Salzsäure gibt Atropasäure.

2. α -Phenyl- β -oxypropionsäure oder **Tropasäure**, $CH_2(OH) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$. Aus Atropin und Hyoscyamin mit Barytwasser; aus β -Chlorhydratropasäure mit Soda. Smp. 118°. Mit Hilfe ihres Chininsalzes in Rechtstropasäure, Smp. 128°, und Linkssäure, Smp. ca. 123°, spaltbar (B. 22, 2591.).

3. β -Phenyl- α -oxypropionsäure, β -Phenylmilchsäure $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$. Aus Phenylacetaldehyd (S. 520) und CNH . Smp. 98°. Verd. Schwefelsäure gibt bei 130° den Aldehyd und CH_2O_2 .

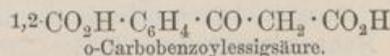
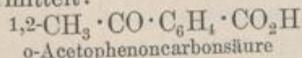
4. β -Phenyl- β -oxypropionsäure, gew. Phenylmilchsäure, $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Aus β -Phenyl- β -brompropionsäure (S. 538) mit siedendem Wasser. In kaltem Wasser leicht lösliche Prismen. Smp. 94°. Gibt leicht (mit verdünnter Schwefelsäure bereits bei 100°) **Zimmtsäure**. — Zimmtsäure vereinigt sich mit unterchloriger Säure zu β -Phenyl- α -chlorhydracrylsäure, $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CHCl \cdot CO_2H + H_2O$, Smp. 79° (wasserfrei 104°), die mit $NaHg$ gleichfalls Phenylmilchsäure gibt.

Isomere Propylxybenzoësäuren, $C_6H_3(OH)(C_3H_7)(CO_2H)$, sind in grösserer Zahl bekannt; ebenso wurden mehrere Alkoholsäuren $C_{10}H_{12}O_3$ künstlich dargestellt.

Einbasische Ketonsäuren $C_nH_{2n-10}O_3$.

Die aromatischen Ketonsäuren zeigen theilweise die nämliche Atom-gruppierung, wie diejenigen der Fettreihe (S. 182) und dasselbe Verhalten: $R \cdot CO \cdot CO_2H$ $R \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ $R \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ ($R = \text{Phenyl etc.}$)
 α -Ketonsäuren β -Ketonsäuren γ -Ketonsäuren.

In anderen Ketonsäuren, die sich an die γ -Säuren anschliessen, wird die Bindung zwischen CO - und CO_2 -gruppe durch den Benzolkern vermittelt:



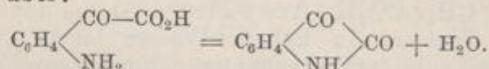
α -Ketonsäuren $R \cdot CO \cdot CO_2H$.

Die α -Ketonsäuren, wie Benzoylameisensäure, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CO_2H$, erhält man aus den Cyaniden der Säureradicale, wie Benzoylcyanid $C_6H_5 \cdot CO \cdot CN$, mit Salzsäure; aus Methylketonen, wie Acetophenon $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_3$, mit MnO_4K oder Ferricyankalium; durch Oxydation aromatischer Glycole oder Alkoholsäuren, wie $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$; aus Benzol und Chloroxalsäureestern, wie $Cl \cdot CO \cdot CO \cdot OC_2H_5$, mit $AlCl_3$.

Benzoylameisensäure, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CO_2H$. Am besten aus Benzoylcyanid und rauchender Salzsäure (S. 532). Die in Wasser sehr leicht lösliche Säure wird ihrer wässrigen Lösung durch Aether entzogen (vermuthlich in der Form $C_6H_5 \cdot C(OH)_2 \cdot CO_2H$) und erstarrt im Exsiccator allmählich zu einer strahlig krystallinischen Masse von Smp. 65—66°. Destillation spaltet wesentlich in $C_6H_5 \cdot CO_2H$ und CO, zum Theil auch in $C_6H_5 \cdot COH$ und CO_2 . Natriumamalgam reducirt zu Mandelsäure $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$. Sie gibt die Reactionen der Ketonsäuren (S. 183.)

Die Salze lassen sich, wie diejenigen der Ameisensäure, sämmtlich aus Wasser krystallisiren. — Die Ester werden am besten durch Sättigen der betreffenden alkoholischen Lösung mit CaH gewonnen. Methylester, Sdp. 246°. Aethyl-, Sdp. 257°. —

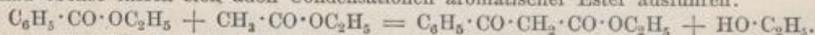
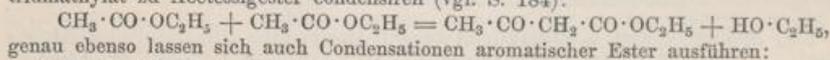
o-Amidobenzoylameisensäure, Isatinsäure, $1,2-C_6H_4(NH_2) \cdot CO \cdot CO_2H$. o-Nitrobenzoylcyanid, $C_6H_4(NO_2) \cdot CO \cdot CN$ gibt mit rauchender Salzsäure das Amid, Smp. 189°, und dieses, mit verdünnter Kalilauge erwärmt, die o-Nitrobenzoylameisensäure, $C_6H_4(NO_2) \cdot CO \cdot CO_2H + H_2O$, Smp. 47° (wasserfrei Smp. 123°); diese Nitrosäure liefert bei der Reduction mit Eisenvitriol und Natronlauge die Isatinsäure. Dampft man deren aus dem Bleisalz gewonnene Lösung im Vacuum ein, so hinterbleibt sie als weisses Pulver; erwärmt man jedoch die Lösung der Säure, dann geht dieselbe unter Wasserabspaltung in ihr Anhydrid, das Isatin (s. d.), über:



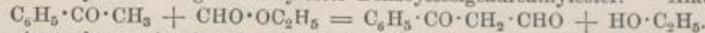
Als Homologe der Benzoylameisensäure sind zu nennen: p-Toluylameisensäure $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CO_2H$, leicht lösliche Krystalle, gegen 99° schmelzend; nicht haltbar. — Phenylbrenztraubensäure, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2H$. Durch Spaltung von Phenylaldehyd; auch in heissem Wasser schwer lösliche atlasglänzende Blättchen, Smp. 155° (unter Abspaltung von CO_2).

β -Ketonsäuren $R \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

Wie 2 Moleküle Essigsäureäthylester sich bei Einwirkung von Natrium oder Natriumäthylat zu Acetessigester condensiren (vgl. S. 184):

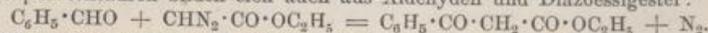


Benzoësäureäthylester Essigsäureäthylester Benzoylessigsäureäthylester. Alkohol.



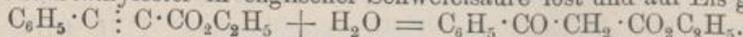
Acetophenon Ameisensäureäthylester Benzoylacetaldehyd Alkohol.

Die β -Ketonsäuren bilden sich auch aus Aldehyden und Diazoessigester:



Benzaldehyd Diazoessigsäureäthylester Benzoylessigsäureäthylester.

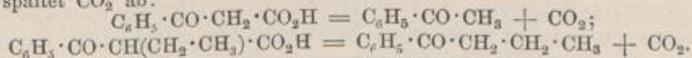
Benzoylessigsäure, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Der Aethylester (Oel, nicht unzersetzt gegen 270° siedend) entsteht auch, wenn man Phenylpropionsäureäthylester in englischer Schwefelsäure löst und auf Eis gießt:



Die einfachste Darstellung beruht auf der Condensation von Benzoeester und Essigester (s. o.). Aus dem flüssigen, unter vermindertem Druck unzersetzt destillirenden Ester gewinnt man durch etwa eintägiges Stehenlassen seiner Lösung in verdünnter Natronlauge, Ansäuern bei 0° mit Schwefelsäure und Ausziehen durch Aether die freie Benzoylessigsäure.

Feine Nadeln, die bei 104° unter Kohlendioxydabspaltung schmelzen. Der Benzoylacetaldehyd, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CHO$, (Darstellung s. o.) bildet ein unbeständiges Oel.

Die Benzoylessigsäure, resp. deren Ester (v. Baeyer 1882) entspricht vollkommen dem Acetessigester und ist ganz wie letzterer zu Synthesen der verschiedensten Art verwendbar; zu diesem Zweck führt man in die CH_2 -gruppe Alkohol- oder Säureradicale ein und spaltet CO_2 ab:



p-Nitrobenzoylessigsäure, 1, 4- $C_6H_4(NO_2) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Durch 15stündiges Erwärmen von p-Nitrophenylpropionsäureester mit 50 Theilen 80proc. Schwefelsäure auf ca. 40° . Smp. 135° (unter CO_2 -abspaltung).

Phenylformylelessigsäureäthylester, $C_6H_5 \cdot CH(CHO) \cdot CO_2C_2H_5$, oder $C_6H_5 \cdot C(:CH \cdot OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$, aus Phenylessigester und Ameisensäureester mit Natriumäthylat in zwei isomeren Modificationen, einer festen, Smp. $69-71^{\circ}$ unter Uebergang in die flüssige Form, Sdp. $144-145^{\circ}$ bei 16 mm. Näheres hierüber s. S. 188. Phenylacetessigsäureäthylester, $C_6H_5 \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2C_2H_5$. Nitroderivate wurden dargestellt.

Benzylacetessigsäureäthylester, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2C_2H_5$. Aus Acetessigester mit Benzylchlorid; flüssig, Sdp. 276° . Spaltung gibt Benzylaceton oder Phenylpropionsäure.

γ -Ketonsäuren $R \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

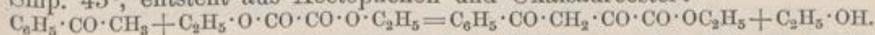
Benzoylpropionsäure, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Aus C_6H_6 und Bernsteinsäureanhydrid, mit $AlCl_3$. Aus Wasser in rhombischen Prismen, mit $1H_2O$. Smp. 116° .

Acetylbenzoësäure, $C_6H_4(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$. Die Orthosäure schmilzt bei 115° ; die Parasäure bei 200° .

Propionylbenzoësäure, $C_6H_4(CO \cdot C_2H_5) \cdot CO_2H$. Die Orthosäure, aus Phtalylelessigsäure; feine Nadeln, Smp. 92° .

Einbasische Diketonsäuren.

Benzoylbrenztraubensäure, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2H + H_2O$. Der Aethylester, in den meisten Lösungsmitteln leicht lösliche Prismen Smp. 43° , entsteht aus Acetophenon und Oxalsäureester:



Die Benzoylbrenztraubensäure krystallisirt aus der heissen weingeistigen Lösung in kurzen Prismen und schmilzt unter Zersetzung bei $156-158^{\circ}$. Mit Alkalien bildet sie zwei Reihen von Salzen.

Benzylacetessigsäure, $CH_3 \cdot CO \cdot CH(CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$. Der Aethylester wird aus Natriumacetessigester und Benzoylchlorid erhalten.

Dibenzoylessigsäure, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$. Aus Benzoylessigester und Benzoylchlorid, in Gegenwart von Natriumalkoholat erhält man den Ester (Smp. 112°); die Säure bildet Nadeln; Smp. 109° .

Acetophenonacetylessigsäure, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$. Aus Bromacetophenon und Acetessigester etc. Kleine Nadeln. Smp. ca. 140° .

Dreiwertilige einbasische Säuren $C_nH_{2n-8}O_4$.

Je nachdem sich die beiden Hydroxylgruppen am Kern, oder in der Seitenkette, oder am Kern und in der Seitenkette befinden, hat man Phenolsäuren, oder Glycolsäuren, oder Phenolalkoholsäuren, über deren Bildungsweisen und Verhalten sich das schon früher Angegebene nur wiederholen lässt.

Dioxybenzoësäuren, $C_6H_3(OH)_2 \cdot CO_2H$. Durch Einführung der Carboxylgruppe gelangt man vom Brenzcatechin zu 2, vom Resorcin zu 3 und vom Hydrochinon zu 1, im ganzen also zu 6 Dioxybenzoësäuren.

1. **Protocatechusäure**, eine Brenzcatechinparacarbonsäure 1, 2, 4- $C_6H_3(OH)_2 \cdot CO_2H$. Durch Kalischmelze erhält man diese Säure aus mehreren Harzen (Catechu, Benzoëharz etc.); dargestellt wird sie am besten durch Eintragen von 1 Th. Kino in 3 Th. eben geschmolzenes Aetznatron. Sie entsteht ebenso aus zahlreichen Triderivaten des Benzols; aus Brenzcatechin direct gelingt ihre Synthese (mit der 1, 2, 3-Säure gemischt) beim Erhitzen desselben mit Ammoniumcarbonat und Wasser auf 140° . Die Protocatechusäure krystallisirt in monoclinen Nadeln mit H_2O , verliert das Wasser bei 100° und schmilzt wasserfrei bei 199° ; weiter erhitzt zerfällt sie in Brenzcatechin und CO_2 ; sie löst sich leicht in Wasser von $75-80^\circ$ (3.5—3.7 Th.), in Alkohol und auch in Aether. Durch Eisenchlorid wird ihre wässrige Lösung intensiv blaugrün; durch Eisenvitriol diejenige ihrer Salze violett. Ausser neutralen Salzen bildet sie auch basische, z. B. das Barytsalz $[C_6H_3(O_3Ba) \cdot CO_2]_2Ba$.

Protocatechusäuremethylester, $C_6H_3(OH)_2 \cdot CO_2CH_3$. Nadeln. Smp. 134.5° .

Protocatechu-m-methyläthersäure, oder einfach **Vanillinsäure**, 1, 2, 4- $C_6H_3(OH)(OCH_3) \cdot CO_2H$. Durch Oxydation ihres Aldehyds Vanillin oder aus Coniferin (s. d.). Glänzende Nadeln, Smp. 211° . Sublimirbar. Bei 100° in 39 Th. Wasser löslich.

Protocatechu-p-methyläthersäure, oder **Isovanillinsäure**, 1, 2, 4- $C_6H_3(OCH_3)(OH) \cdot CO_2H$. Bildet sich aus Protocatechudimethyläthersäure beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure, neben der in heissem Wasser leichter löslichen Vanillinsäure. Glänzende Prismen. Smp. 250° .

Protocatechudimethyläthersäure, oder einfach **Veratrumsäure**, 1, 2, 4- $C_6H_3(OCH_3)_2 \cdot CO_2H$. Im Sabadillsamen (Merck 1839); aus Veratrin und Pseudoaconitin mit alkoholischem Kali; aus Dimethylprotocatechualdehyd oder Eugenolmethyläther (Darstellung) etc. mit MnO_4K . Nadeln. Smp. 175° . Sublimirt.

Protocatechumethylenäthersäure, sogenannte **Piperonylsäure**, 1, 2, 4- $C_6H_3(O_2:CH_2) \cdot CO_2H$. Aus Piperinsäure oder Piperonal (S. 522) mit MnO_4K ; aus Protocatechusäure mit Kalihydrat und Methylenjodid CH_2J_2 . In heissem Wasser schwer lösliche Nadeln. Smp. 228° .

Protocatechusäurephloroglucinäther, bei der Kalischmelze in ihre beiden Componenten zerfallend, sind Maclurin, $C_{13}H_{10}O_6 + H_2O$, hellgelbes Krystallpulver, wasserfrei, Smp. 200° , im Gelbholz (morus tinctoria); Luteolin, $C_{20}H_{14}O_8(?)$, gelbe Nadeln (Farbstoff), in Wasser nahezu unlöslich. Auch das Catechin gehört hierher.

2. **Pyrocatechinmetacarbonsäure**, 1, 2, 3- $C_6H_3(OH)_2 \cdot CO_2H$. Aus Brenzcatechin neben Protocatechusäure (s. o.); aus benachbarter Monojodsalicylsäure durch Kalischmelze. Feine Nadeln mit $2 H_2O$; wasserfrei. Smp. 204° . Gibt leicht CO_2 ab.

3. α -Resorcylsäure, symm. Dioxybenzoësäure, 1, 3, 5- $C_6H_3(OH)_2 \cdot CO_2H$. Durch Kalischmelze aus symm. Benzoëdisulfosäure; löst sich in 4 Th. SO_4H_2 bei 140° unter rother Färbung und Bildung von Anthrachryson $C_{14}H_8O_6$.

4. β -Resorcylsäure, 1, 3, 4- $C_6H_3(OH)_2 \cdot CO_2H$. Durch 1—2stündiges Erwärmen von Resorcin mit 5 Th. Kaliubicarbonat und 10 Th. Wasser auf dem Wasserbade. Aus Aether in wasserhaltigen Nadeln. Smp. ca. 205° , unter CO_2 -austritt. $FeCl_3$ färbt dunkelroth.

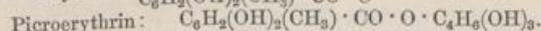
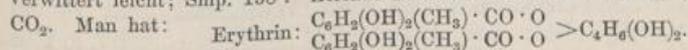
5. γ -Resorcyssäure, 1, 3, 2-C₆H₃(OH)₂·CO₂H. Neben der vorigen entstehend. Leichter in Wasser löslich als diese. Schmilzt allmählich oberhalb 150° (CO₂-austritt).

6. Hydrochinoncarbonsäure, 1, 2, 3-C₆H₃(OH)₂·CO₂H. Wird von ihrer Darstellung aus Gentisin durch Schmelzen mit Kalihydrat auch Gentisinsäure genannt; aus Hydrochinon mit 4 Th. Kaliumbicarbonat und 4 Th. Wasser bei 130°. Smp. 200°. Bei stärkerem Erhitzen tritt CO₂ aus. Eisenchlorid färbt tiefblau.

Dioxytoluylsäuren, C₆H₂(OH)₂(CH₃)·CO₂H. Unter den bisher bekannten Isomeren ist von grösserem Interesse die **Orsellinsäure**, 1, 3, 5, 2-C₆H₂(OH)₂(CH₃)·CO₂H. Sie findet sich in den Orseilleflechten wesentlich in zwei Verbindungsarten: in Roccella tinctoria als Orsellinsäure (Lecanorsäure, s. u.), und in Roccella fuciformis als Erythrin (s. u.): man gewinnt sie durch Erwärmen dieser Substanzen mit Kalk- oder Barytwasser. Die Orsellinsäure löst sich leicht in heissem Wasser und Aether, sehr leicht in Alkohol; bei 100° verliert sie Krystallwasser (1 H₂O) und schmilzt wasserfrei bei 176° unter Zerfall in Orcin (S. 506) und CO₂. Mit Eisenchlorid färbt sich die Orsellinsäure violett. Der Aethylester, C₈H₇O₄·C₂H₅, aus Erythrin mit heissem Alkohol. Smp. 132°. Gleichfalls ein Ester der Orsellinsäure ist das

Erythrin (zweifach orsellinsaurer Erythrit), C₂₀H₂₂O₁₀ + 1½H₂O. Aus den Flechten (s. o.) durch viertelstündiges Maceriren mit 1, 6procentiger Kalkmilch und sofortige Fällung durch Salzsäure. In heissem Wasser schwer lösliche Krystallaggregate; wasserfrei. Smp. 137°.

Picroerythrin (einfach orsellinsaurer Erythrit), C₁₂H₁₀O₇ + 3 H₂O aus Erythrin zunächst mit heissem Wasser, Alkohol oder Alkalien entstehend. Seidenglänzende Prismen; verwittert leicht; Smp. 158°. Zerfällt beim Kochen mit Kalk in Erythrit, Orcin und CO₂. Man hat:



Lecanorsäure (Diorsellinsäure), C₁₂H₁₄O₇. In Roccella tinctoria etc. (s. o.) Nadeln; Smp. 153°. Einbasisches Anhydrid der Orsellinsäure, in welche sie beim Kochen mit Wasser übergeht.

Dioxyphenylessigsäuren. Zu nennen sind: Homoprotocatechusäure, 1, 2, 4-C₆H₃(OH)₂·CH₂·CO₂H. Smp. 127°, durch Erhitzen mit Salzsäure auf 180° aus Homovanillinsäure, 1, 2, 4-C₆H₃(OH)(OCH₃)·CO₂H; in heissem Wasser und Alkohol leicht lösliche Prismen, Smp. 143°, die aus Aceteugenol (s. d.) durch Oxydation mit MnO₄K erhalten werden. — Isomer damit ist die Symm. Dioxyphenylessigsäure, 1, 3, 5-C₆H₃(OH)₂·CH₂·CO₂H + H₂O, durch Austritt von 2CO₂ aus Dioxyphenylessigdicarbonsäureester C₆H(OH)₂(CH₂·CO₂R)(CO₂R)₂ — aus Acetondicarbonsäureester (S. 225) durch Condensation —; Smp. 54°; in ihrem Verhalten dem Orcin sehr ähnlich.

Dioxyphenylpropionsäuren sind die zwei Isomeren Hydrokaffeensäure, 1, 2, 4-C₆H₃(OH)₂·CH₂·CH₂·CO₂H, aus Kaffeesäure mit Na-amalgam. — Hydroumbellsäure, 1, 3, 4-C₆H₃(OH)₂·CH₂·CH₂·CO₂H, ebenso durch Reduction der Umbellsäure; wie die vorstehende sich oberhalb 110° zersetzend.

Isomer hiermit ist eine Glycolsäure, die β -Phenylglycerinsäure (Stycerinsäure), C₆H₅·CH(OH)·CH(OH)·CO₂H, aus Dibromhydrozimmtsäure, C₆H₅·CHBr·CO₂H, oder aus β -Phenyl- α -chlorhydracrylsäure, C₆H₅·CH(OH)·CHCl·CO₂H (S. 545), mit Alkalien glänzende Blättchen, nicht unzersetzt gegen 144° schmelzend und bei 160° in den α -Toluylaldehyd C₆H₅·CH₂·CHO, CO₂ und H₂O zerfallend. — α -Phenylglycerinsäure, (Atrolycerinsäure), CH₂(OH)·C(C₆H₅)(OH)·CO₂H, aus α -Dibromhydratropasäure (S. 538); in kaltem Wasser ziemlich lösliche Krystallwarzen, Smp. 146°.

Homologe Säuren C₁₀H₁₂O₄ und C₁₁H₁₄O₄ wurden ebenfalls synthetisch erhalten.

Vierwerthige einbasische Säuren.

Trioxybenzoëssäuren, $C_6H_2(OH)_3 \cdot CO_2H$. Sechs theoretisch möglich, drei bekannt.

1. **Pyrogallolcarbonsäure**, 1, 2, 3, $4-C_6H_2(OH)_3 \cdot CO_2H$, durch Kochen von Pyrogallol mit einer wässrigen Natrium- oder Kaliumbicarbonatlösung. In Aether leicht, in kaltem Wasser sehr schwer lösliche Nadeln, mit 1 H_2O . Im Kohlendioxidstrome sublimirbar; Schwefelsäure (5 Th.) verändert sie kaum bei 140° (Unterschied von Gallussäure). Triäthyläthersäure, Smp. 105° .

2. **Phloroglucincarbonsäure**, 1, 3, 5, $6-C_6H_2(OH)_3 \cdot CO_2H$, aus Phloroglucin und Kaliumbicarbonat, spaltet schon mit Wasser gekocht CO_2 ab.

3. **Gallussäure**, 1, 2, 3, $5-C_6H_2(OH)_3 \cdot CO_2H + H_2O$. Findet sich in freiem Zustande im Sumach, in Divi-Divi (Früchte von *Caesalpinia coriaria*), dem chinesischen Thee und zahlreichen anderen Pflanzen; gewonnen wird sie aus dem Tannin (Digallussäure s. u.) durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, oder indem man den wässrigen Auszug der Galläpfel abdecantirt und schimmeln lässt. Synthetisch aus Veratrumssäure (S. 548) oder Bromprotocatechusäure durch Kalischmelze; aus Dijodsalicylsäure u. s. f. Die Gallussäure krystallisirt in seidenglänzenden Nadeln, die oberhalb 220° unter Zersetzung in Pyrogallol und CO_2 schmelzen; sie löst sich in 130 Th. Wasser von 12.5° , sowie in 3 Th. siedenden Wassers; in Weingeist ist sie sehr leicht, in Aether dagegen schwer (in 40 Th.) löslich. Indem sie sich leicht oxydirt, reducirt sie Gold- und Silbersalze (Anwendung zu photographischen Zwecken); bei Anwesenheit von Alkalien absorbiert sie den Luftsauerstoff; beim Erhitzen mit Schwefelsäure (5 Th.) im Wasserbad geht sie in Rufigallussäure (s. d.) über; von Leimlösung wird sie nicht gefällt (Unterschied von den Gerbstoffen s. u.).

Ihre „basischen“ Salze enthalten 4 Aeq. Metall, z. B. $C_7H_3Ba_2O_5 + 5H_2O$, beim Fällen des frisch bereiteten „neutralen“ Salzes, $(C_7H_3O_5)_2Ba + 3H_2O$, mit Barytwasser sich abscheidend. Ein Wismuthsubgallat, $C_7H_3O_5Bi + 2H_2O$ findet Anwendung bei Hautkrankheiten. Ihre Triäthyläthersäure, $C_6H_2(OC_2H_5)_3 \cdot CO_2H$, schmilzt bei 112° ; die Triacetylverbindung krystallisirt aus Alkohol in Nadeln, Smp. 170° (unter Zersetzung).

Unter der Bezeichnung „Gerbsäuren“ stellte man eine Anzahl chemisch grossentheils wenig verwandter schwacher Säuren zusammen, die sämmtlich einen adstringirenden Geschmack haben, mit Eisensalzen dunkelblaue oder schwarzgrüne Verbindungen (Tinten) geben, Leimlösung fällen und sich mit thierischer Haut (zu Leder) verbinden, worauf ihre technische Verwerthung beruht. Von allen diesen Substanzen genauer untersucht ist nur die **Digallussäure** od. **Tannin** (Gallusgerbsäure), $C_{14}H_{10}O_9 + 2H_2O$ oder $C_6H_2(OH)_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_2(OH)_2 \cdot CO_2H$.

Findet sich in den Galläpfeln, krankhaften kugeligen Auswüchsen, wie sie durch den Stich von Insekten auf Eichenarten hervorgerufen werden; ferner in mehreren Pflanzen, neben der Gallussäure. Aus dieser lässt sie sich auch darstellen, u. a. durch Erhitzen mit $POCl_3$.

Zur Gewinnung extrahirt man pulverisirte türkische Galläpfel mit einer Mischung von 30 Vol. Aether, 4 Vol. Wasser und 1 Vol. Alkohol, schiebt die syrupöse wässrige Lösung nochmals mit Aether, hebt ab und verdunstet die wässrige Lösung.

Das Tannin bildet ein amorphes Pulver, löst sich leicht in Wasser, schwerer in Alkohol und kaum in Aether auf. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure oder Kalilauge wird es in Gallussäure übergeführt:

$C_{14}H_{10}O_9 + H_2O = 2C_7H_6O_5$. Es ist eine schwache Säure, deren Lösung sich mit $FeCl_3$ dunkelblau färbt, sauer reagiert und Carbonate zerlegt; jedoch sind Salze von bestimmter Zusammensetzung nur schwierig darstellbar. Für seine quantitative Ermittlung lässt sich die Fällung mit Leimlösung benutzen. Es findet Anwendung in der Medicin, in der Färberei, zur Darstellung von Tinte, Gallussäure und Pyrogallol; zum Gerben (Lederbereitung) eignet es sich jedoch nicht.

Neben dem Tannin gibt es noch andere „pathologische“ Gerbstoffe, welche oft Glycoside sind, indem sie mit verdünnten Säuren erwärmt in Gallussäure und Traubenzucker zerfallen; dieselben werden wie die Gallussäure durch Leim gefällt und finden die nämlichen praktischen Anwendungen; zum Gerben sind sie jedoch gleichfalls ungeeignet. Dagegen dienen zur Umwandlung der frischen thierischen Haut in das nicht mehr faulende und biegsame Leder, die im Uebrigen den „pathologischen“ ganz ähnlichen „physiologischen“ Gerbstoffe der Rinde von Eichen, Buchen, Weiden etc. Da die Gerbung nicht auf einer chemischen Vereinigung, sondern auf einer bloss mechanischen Einwirkung des auf der Haut niedergeschlagenen Gerbstoffs beruht, kann man auch mit Alaun, schwefelsaurem Eisenoxyd und anderen Stoffen gerben.

Der Eichengerbstoff wird aus der Rinde junger, borkenfreier Stämme gewonnen und als schwer in Wasser lösliches Pulver $C_{19}H_{16}O_{10}$ beschrieben. Catechu ist der Extract des Holzes von Acacia Catechu, und enthält neben der Catechugerbsäure auch Catechin, von wechselnder Zusammensetzung ($C_{21}H_{20}O_9 + 5H_2O$, glänzende Nadeln; $C_{18}H_{16}O_8$). — Kaffeegerbsäure, $C_{15}H_{16}O_8$, an Magnesia und Kalk gebunden im Kaffee; gummiartige Masse, die beim Kochen mit Kalilauge in einen Zucker und Kaffeensäure zerfällt. — Kino ist der in Malabar gewonnene, sich an der Luft rasch verdickende Saft der Rinde von Pterocarpus Marsupium; australisches Kino stammt aus Eucalyptusarten. — Moringagerbsäure (oder „Maclurin“ vgl. S. 548) und Morin finden sich im Gelbholz des Färbermaulbeerbaumes; das Morin liefert bei der Kalischmelze Resorcin, Phoroglucin und Oxalsäure.

Zweibasische Säuren.

Die zweibasischen Säuren mit beiden Carboxylgruppen am Kern sind nach denselben Methoden (S. 529) wie die einbasischen, unter Wiederholung des Verfahrens und aus geeigneten Materialien, darstellbar; auch für die Säuren mit Carboxylgruppen in den Seitenketten gilt das früher (S. 130) gesagte.

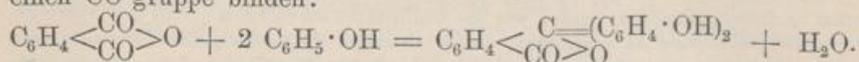
Benzoldicarbonensäuren, Phtalsäuren, $C_6H_4(CO_2H)_2$.

1. **Phtalsäure, o-Phtalsäure, 1, 2- $C_6H_4(CO_2H)_2$.** Durch Oxydation von Naphtalintetrachlorid (s. u., Darstellung im Grossen), oder Naphtalin mit Salpetersäure, neben Oxalsäure (Laurent 1836). Ihre Formel und den Uebergang (mit Kalk) in Benzol lehrte Marignac kennen. — Aus Orthoxylol und Orthotoluylsäure mit MnO_4K ; aus Alizarin und Purpurin mit MnO_2 und Schwefelsäure, oder mit Salpetersäure. Aus o-Nitrobenzoesäure durch o-Cyanbenzoesäure hindurch. Wird durch CrO_3 verbrannt.

Die Phtalsäure löst sich leicht in heissem Wasser und krystallisirt daraus in Blättern oder rhombischen Säulen; bei 15° in 10 Th. Alkohol und in 146 Th. Aether löslich. Beim Erhitzen zersetzt sie sich schon oberhalb 140° in (das bei 128° schmelzende) Phtalsäureanhydrid und Wasser; rasch erhitzte Krystalle schmelzen erst bei 213° .

Die neutralen Phtalate der Alkalien lösen sich leicht in Wasser, ebenso das Kalksalz; Baryumphtalat, $C_8H_4O_4Ba$, scheidet sich auf Zusatz von Chlorbaryum zum neutralen Ammoniumsalz in schwer löslichen seidenglänzenden Schuppen oder Nadeln ab. Dimethylester, Sdp. 280°. Diaethylester, Sdp. 294°.

Phtalsäureanhydrid (Phtalyloxyd, 1, 2- C_6H_4 $\left\langle \begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix} \right\rangle O$). Aus Phtalsäure beim Destilliren, oder Erwärmen mit Acetylchlorid. Lange Prismen. Smp. 128°. Sdp. 284·5°. Condensirt sich leicht mit Phenolen zu Phtaläinen, indem sich unter Wasseraustritt die Phenolreste an den Kohlenstoff der einen CO-gruppe binden:



Phtalylchlorid, $C_6H_4(COCl)_2$ oder $C_6H_4\left\langle \begin{smallmatrix} CCl_2 \\ CO \end{smallmatrix} \right\rangle O$. Aus Phtalsäureanhydrid durch 1–2stündiges Erhitzen mit PCl_5 auf 180–200°. Bei 0° erstarrendes Oel. Sdp. 275°. Durch Kochen mit Wasser geht es wieder in Phtalsäure über. Die zahlreichen Condensationen des Phtalylchlorids erklären sich am leichtesten mit Hilfe der zweiten Formel. Zink und Salzsäure reduciren es zu Phtalid $C_6H_4\left\langle \begin{smallmatrix} CH_2 \\ CO \end{smallmatrix} \right\rangle O$ (S. 543); mit Benzol und $AlCl_3$ entsteht Phtalophenon $C_6H_4\left\langle \begin{smallmatrix} C(C_6H_5)_2 \\ CO \end{smallmatrix} \right\rangle O$; mit Hydroxylamin vereinigt es sich zu Phtalylhydroxamsäure, $C_6H_4\left\langle \begin{smallmatrix} C(NOH) \\ CO \end{smallmatrix} \right\rangle O$, Smp. 238°, die auch direct aus Phtalsäureanhydrid erhalten wird; mit Phenylhydrazin entsteht, ebenso wie aus Phtalsäureanhydrid Phtalylphenylhydrazon, $C_6H_4\left\langle \begin{smallmatrix} C(N_2H \cdot C_6H_5) \\ CO \end{smallmatrix} \right\rangle O$, Smp. 178°; mit gasförmigem Ammoniak geht es in Phtalimid (s. d.) über.

Phtalaldehydsäure, Smp. 97°, entsteht aus Bromphtalid beim Erhitzen mit Wasser, oder aus o-Cyanbenzalchlorid und Salzsäure, und verhält sich bald wie $C_6H_4\left\langle \begin{smallmatrix} CO_2H \\ CHO \end{smallmatrix} \right\rangle$, bald wie $C_6H_4\left\langle \begin{smallmatrix} CO \\ CH \cdot OH \end{smallmatrix} \right\rangle O$. Gibt mit Hydrazin das Phtalazon $C_6H_4\left\langle \begin{smallmatrix} CO-NH \\ CH=N \end{smallmatrix} \right\rangle$, Smp. 183°.

Phtalaminsäure, 1, 2- $NH_2 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. Wasserhelle Prismen, Smp 148–149°. Geht schon bei 155° unter Wasseraustritt in Phtalimid über.

Phtalimid, 1, 2- $C_6H_4\left\langle \begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix} \right\rangle NH$ oder 1, 2- $C_6H_4\left\langle \begin{smallmatrix} C(NH) \\ CO \end{smallmatrix} \right\rangle O$. Wird am einfachsten durch Zuleiten von trockenem Ammoniakgas zu geschmolzenem Phtalsäureanhydrid dargestellt. Krystallisirt aus Aether in sechsseitigen Säulen vom Smp. 238°; sublimirt in Blättchen. Gibt in alkoholischer Lösung mit weingeistigem Kali Phtalimidkalium, $C_6H_4 \cdot C_2O_2NK$. Die Salze mit Schwermetallen sind in Wasser wenig lösliche Niederschläge. Phtalimidkalium setzt sich mit Halogenverbindungen zu Estern des Phtalimids um: Methylphtalimid, $C_6H_4 \cdot C_2O_2N \cdot CH_3$, seidenglänzende Nadeln, Smp. 132°; Aethylphtalimid, $C_6H_4 \cdot C_2O_2N \cdot C_2H_5$, lange Nadeln, Smp. 79°, Sdp. 278°; Allylphtalimid, $C_6H_4 \cdot C_2O_2N \cdot C_3H_5$, Smp, 70°, Sdp. 295°; Phenylphtalimid (Phtalanil), $C_6H_4 \cdot C_2O_2N \cdot C_6H_5$, durch Erhitzen von Phtalsäure oder Phtalimid mit Anilin, Smp. 205°.

Tetrachlorphtalsäure, $C_6Cl_4(CO_2H)_2$, aus hochgechlorten Naphtalinen. Smp. 250°. Tetrabromphtalsäure, Smp. 266°. Tetrajodphtalsäure, Smp. 325°.

Auch Nitro- und Sulfophtalsäuren wurden dargestellt und untersucht.

2. Isophtalsäure, m-Phtalsäure, 1, 3- $C_6H_4(CO_2H)_2$. Durch Oxydation des (gewöhnlichen) Isoxylois oder der Metatoluylsäure mit Chromsäuremischung; aus Metaderivaten bei dem Erhitzen mit Natriumformiat oder CNK. Zur Darstellung führt man am bequemsten das Metaxylois in

1,3-C₆H₄(CH₂Br)₂ über, stellt hieraus den Diäthyläther C₆H₄(CH₂·OC₂H₅)₂ dar und oxydirt mit Chromsäuremischung. Aus heissem Wasser (erst in 460 Th. von 100^o löslich) in haarfeinen Nadeln, Smp. oberhalb 300^o. Sublimirt ohne Anhydridbildung.

Von der Phtalsäure und Terephtalsäure unterscheidet sie sich durch das in Wasser leicht lösliche Baryumsalz, C₆H₄BaO₄ + 3H₂O, das zur Trennung von den Isomeren benutzt wird. Dimethylester, Smp. 65^o, destillirbar. Diäthylester, erstarrt bei 0^o, Sdp. 285^o. Isophtalylchlorid, 1,3-C₆H₄(COCl)₂, Smp. 41^o, Sdp. 276^o. Isophtalamid, 1,3-C₆H₄(CONH₂)₂, aus dem Chlorid mit Ammoniak, fast unlöslich, Smp. 265^o.

Tetrachlorisophtalsäure, Smp. 267^o; Tetrabrom-, Smp. 288^o; Tetraiod-, Smp. 308^o.

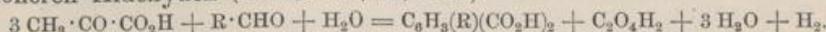
3. **Terephtalsäure**, p-Phtalsäure, 1,4-C₆H₄(CO₂H)₂. Durch Oxydation von p-Xylol, Cymol, Terpentinöl (erste Darstellung), Kümmelöl und zahlreichen anderen zur Parareihe gehörenden Biderivaten des Benzols mit kohlenstoffhaltigen Seitenketten. Zur Darstellung benutzt man entweder rohes Xylol, kocht dieses einige Tage mit Chromsäuremischung und trennt von der Isophtalsäure mit Hilfe der Baryumsalze; oder man führt p-Toluidin in das Nitril C₆H₄(CH₃)·CN über, verseift dieses und oxydirt die Paratoluylsäure mit 10procentiger Kaliumpermanganatlösung. Die Terephtalsäure ist in Wasser und den gewöhnlichen Lösungsmitteln nahezu unlöslich; sie sublimirt, ohne vorher zu schmelzen.

Das Baryumsalz C₆H₄BaO₄ + 4H₂O löst sich nur sehr schwer in Wasser. Der Dimethylester schmilzt bei 140^o, der Diäthylester bei 44^o. Terephtalchlorid, 1,4-C₆H₄(COCl)₂, farblose Nadeln, Smp. 78^o, Sdp. 259^o. Terephtalamid, 1,4-C₆H₄(CONH₂)₂, unlöslich. Perhalogenisirte Terephtalsäuren sind bekannt.

Methylbenzoldicarbonensäuren, C₆H₃(CH₃)(CO₂H)₂.

Uvitinsäure, 1,3,5-C₆H₃(CH₃)(CO₂H)₂. Bei der Oxydation von Mesitylen mit verdünnter Salpetersäure; durch Condensation von Brenztraubensäure (S. 442), aus 4 Mol. derselben, indem 1 Mol. Aethylaldehyd entsteht und sich mit 3 Mol. der Säure condensirt. Aus siedendem Wasser, worin sie sich sehr schwer löst, in feinen Nadeln, Smp. 287^o. In Alkohol leicht löslich. Chromsäuremischung oxydirt zu Trimesinsäure.

Homologe Alkylisophtalsäuren entstehen aus Brenztraubensäure und höheren Aldehyden (B. 23, 2377; 24, 1746.):



a-Methylisophtalsäure 1,2,4-C₆H₃(CH₃)(CO₂H)₂, durch Oxydation von Isoxylylsäure. Smp. ca. 330^o.

Methyltereptalsäure 1,2,5-C₆H₃(CH₃)(CO₂H)₂, durch Oxydation von Pseudocumol, Xylylsäure oder Paraxylylsäure. Smp. 283^o. Sublimirt. Gibt Trimesinsäure.

Phenyllessigcarbonsäuren, C₆H₄(CH₂·CO₂H)(CO₂H). Homophtalsäure, Iso-uvitinsäure, 1,2-C₆H₄(CH₂·CO₂H)(CO₂H). Bei der vorsichtigen Kalischmelze des im Gummigutt befindlichen alkohollöslichen Harzes; durch Verseifen des Additionsproducts von Phtalid und CNK [= C₆H₄(CH₂·CN)(CO₂K)]. Aus heissem Wasser Prismen, Smp. 175^o. — Erhitzen mit Acetylchlorid liefert das Anhydrid, C₆H₄O₃, Smp. 141^o. Das

Ammoniumsalz gibt beim Erhitzen Homophtalimid, C₆H₄ $\begin{matrix} \text{CH}_2-\text{CO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CO}-\text{NH} \end{matrix}$ Smp. 233^o;

lässt sich in Isochinolin (s. d.) überführen; die CH₂-gruppe gibt Alkylderivate.

Homoterephtalsäure, 1,4-C₆H₄(CH₂·CO₂H)(CO₂H). Aus p-Cyanbenzylchlorid. Smp. 288^o. (B. 22, 3216.)

Dicarbonsäuren, $C_6H_8(CO_2H)_2$. Bekannt sind: Isomere Dimethylphtalsäuren $C_6H_2(CH_3)_2(CO_2H)_2$, durch Oxydation der Tetramethylbenzole. — Phenylendiessigsäuren, $C_6H_4(CH_2 \cdot CO_2H)_2$, aus Xylylencyaniden: o-, auch aus Dihydranaphthalin, Smp. 150°; m-, Smp. 170°; p-, Smp. 241°. — o-Hydrozimmtcarbonsäure, 1, 2- $C_6H_4(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H)(CO_2H)$, aus o-Zimmtcarbonsäure mit Na-amalgam, Nadeln, Smp. 166°. — α -Methyl-o-Homophtalsäure, 1, 2- $C_6H_4(CH(CH_3) \cdot CO_2H)(CO_2H)$, Smp. 146 bis 147° (B. 20, 2501.). — Phenylbernsteinsäure, $CO_2H \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, aus α -Chlorstyrol mit CNK, aus α -Phenyl- β -carboxylbernsteinsäure (s. d.) durch CO_2 -abspaltung; Smp. 167°, Anhydrid Smp. 54°. — β -Phenylisobernsteinsäure (Benzylmalonsäure), $CO_2H \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$, aus Malonsäureester und Benzylchlorid etc.; die leicht lösliche Säure schmilzt bei 117° und gibt bei 180° Hydrozimmtsäure (S. 538). Dargestellt wurden homologe Dicarbonsäuren $C_{11}H_{12}O_4$, $C_{12}H_{14}O_4$, $C_{13}H_{16}O_4$ etc.

Oxydicarbonsäuren.

Die sechs theoretisch möglichen stellungsisomeren Oxyphthalsäuren $C_6H_3(OH)(CO_2H)_2$ wurden dargestellt: aus den Amido- oder Sulfo-phthalsäuren, durch Carboxylierung der Oxybenzoesäuren, durch Oxydation der Oxytoluyläthersäuren $C_6H_3(OR)(CH_3)(CO_2H)$.

v-Oxyphthalsäure, 1, 2, 3- $C_6H_3(OH)(CO_2H)_2$. Schmilzt unter Bildung des Anhydrids vom Smp. 145°.

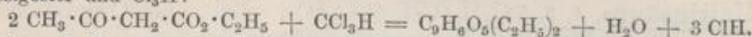
a-Oxyphthalsäure, 1, 3, 4-. Smp. 181° unter Bildung des Anhydrids vom Smp. 166°.

v-Oxyisophthalsäure, 2, 1, 3-. Krystallisiert mit H_2O ; wasserfrei Smp. 244°. —

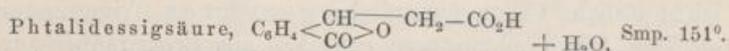
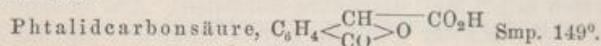
a-Oxyisophthalsäure, 1, 2, 4-. Smp. 306°. — s-Oxyisophthalsäure, 1, 3, 5-. Smp. 285°. — Oxyterephthalsäure, 1, 2, 5-. In Alkohol leicht, in Wasser schwer lösliches Pulver. Sublimiert ohne zu schmelzen.

Synthetisch dargestellt worden sind mehrere Oxyvitinsäuren $C_6H_2(CH_3)(OH)(CO_2H)_2$.

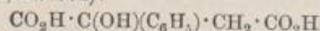
m-Oxyvitinsäure, 1, 3, 4, 6- $C_6H_2(CH_3)(OH)(CO_2H)_2$. Aethylester aus Natriumacetessigester und Cl_3H :



Durch Lactonbildung zeichnen sich die γ -Oxybenzoldicarbonsäuren aus:

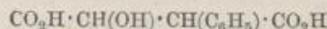


Zwei structurisomere Phenyläpfelsäuren wurden beschrieben (B. 23, R. 572):



α -Phenyl- α -oxybernsteinsäure

Smp. 187–188°.



β -Phenyl- α -oxybernsteinsäure

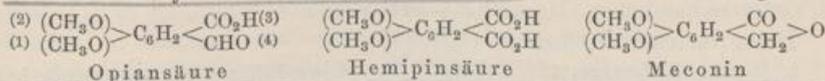
Smp. 150–160°.

Die homologe Phenylitamalsäure ist nur in Lactonform bekannt: die Phenylparaconsäure $C_{11}H_{10}O_4$ schmilzt aus Wasser krystallisiert bei 99°; sie entsteht ganz entsprechend der Aethylparaconsäure (S. 224) durch Erhitzen von bernsteinsäurem Natron mit Benzaldehyd und Essigsäureanhydrid. (Vgl. B. 21, R. 733; 23, R. 96.)

Dioxydicarbonsäuren.

Es sind 11 stellungsisomere Dioxyphthalsäuren $C_6H_2(OH)_2(CO_2H)_2$ möglich, je 4 von der Phtalsäure und Isophthalsäure, und 3 von der Terephthalsäure derivierend.

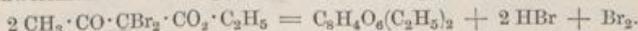
Derivate der Dioxyphthalsäure 1, 2, 3, 4-C₆H₂(OH)₂(CO₂H)₂, die unter CO₂-austritt leicht in Protocatechusäure (S. 548) übergeht, wurden aus dem Opiumalkaloid Narcotin durch Oxydation mit Braunstein und stark verdünnter Schwefelsäure gewonnen.



Die Opiansäure, der Dimethyläther einer Aldehyd-dioxybenzoesäure, entsteht beim beschleunigten portionenweisen Eintragen von 30 gr Braunstein in eine kochende Lösung von 20 gr Narcotin in 300 gr Wasser und 17 gr Schwefelsäure; das heisse Filtrat scheidet Opiansäure in feinen Nadeln vom Smp. 150° aus. Mit Hydroxylamin, Phenylhydrazin etc. bildet dieselbe Condensationsproducte. Wie die Phthalaldehydsäure reagiert sie bald nach der Carbonsäure-, bald nach einer γ -Oxylaetonformel (B. 29, 174). Durch Abspaltung der beiden CH₃-gruppen (vermittelt JH) erhält man die in Wasser ziemlich leicht lösliche Noropiansäure, C₆H₂(OH)₂(COH)(CO₂H), Smp. 171°. Durch Oxydation geht die Opiansäure (theilweise schon bei ihrer Darstellung) in Hemipiansäure über, wasserfrei bei 182° schmelzend und ein Anhydrid (Smp. 167°) bildend. Reduction der Opiansäure führt zu einem Lacton, dem Meconin, in heissem Wasser ziemlich lösliche glänzende Nadeln, Smp. 102·5°; findet sich auch im Opium; aus Narcotin mit H₂O.

Isomer mit Hemipiansäure ist Metahemipiansäure, 1, 2, 4, 5-C₆H₂(OCH₃)₂(CO₂H)₂, Smp. 194°, durch Oxydation von Papaverin; ihr Anhydrid schmilzt bei 175°. — Eine entsprechende Methylenäthersäure ist die Hydrastsäure, (CH₂:O)₂C₆H₂(CO₂H)₂ aus Hydrastin, farblose Nadeln, schmilzt unter Bildung des Anhydrids, Smp. 175°. Die freie Normetahemipiansäure, C₆H₂(OH)₂(CO₂H)₂, schmilzt bei 248°.

p-Dioxyterephthalsäure, Hydrochinondicarbonsäure, 1, 4, 2, 5-C₆H₂(OH)₂(CO₂H)₂. Bei mehrstündigem Durchleiten von Luft durch die Lösung von Succinylbernsteinsäureester (1 Mol.) in Kalilauge (2 Mol.) und Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure. Oder durch Verseifung ihres Esters mit Natronlauge. Die Säure krystallisirt aus Weingeist mit 2 H₂O in tiefgelben Blättchen; ihre alkoholische oder ätherische Lösung fluorescirt blau. Beim Destilliren entstehen Hydrochinon und andere Producte. Der zugehörige Diäthylester C₆H₄O₆(C₂H₅)₂ entsteht aus dem um 2 H-Atome reicheren Succinylbernsteinsäureester C₈H₆O₆(C₂H₅)₂ (Bildung vgl. S. 428), durch Eintragen von Brom (1 Mol.) in dessen Schwefelkohlenstofflösung; aus Dibromacetessigester erhält man ihn mit Natrium:



Der p-Dioxyterephthalsäurediäthylester, Smp. 133—133·5°, krystallisirt bei gewöhnlicher Temperatur in gelbgrünen Prismen, bei höherer in farblosen Blättchen; durch abwechselndes Erwärmen oder Erkalten kann man die eine Modification in die andere überführen. Die meisten Reactionen des Esters kennzeichnen ihn als ein Hydroxyderivat; es sind jedoch auch Gründe für die Auffassung seiner gelben Modification als eines Chinon-dihydro-p-dicarbonsäureesters geltend gemacht worden. In alkohol. Lösung geht er mit Zink und Salzsäure wieder in Succinylbernsteinsäureester (s. d.) über.

Gallocarbonsäure, 1, 2, 3, 4, 5-C₆H(OH)₃(CO₂H)₂, eine Trioxyphthalsäure, beim Erhitzen von Pyrogallol mit Ammoniumcarbonat auf 130°. Aus Wasser mit 3 H₂O in feinen Nadeln, die wasserfrei höher als 270° schmelzen und CO₂ verlieren.

Zweibasische Ketonsäuren entstehen aus Malonsäureester: mit Benzoylchlorid der Benzoylmalonsäureester C₆H₅·CO·CH(CO₂R)₂; mit Bromacetophenon der Benzoylisobernsteinsäureester C₆H₅·CO·CH₂·CH(CO₂R)₂, dessen freie Säure bei 180° schmilzt. Ortho-Carboxyphenylglyoxylsäure C₆H₄(CO₂H)(CO·CO₂H), aus α -Naphtol und Chamaeleon, leicht löslich, schmilzt und zerfällt bei 140° in Phthalsäureanhydrid und CO₂. Ortho-Carboxybenzoylessigsäure, C₆H₄(CO₂H)·CO·CH₂·CO₂H, aus Phthalylelessigsäure (s. d.) beim Lösen in Alkalien; Smp. 90°, indem o-Acetylbenzoesäure entsteht.

Dreibasische Säuren.

Die mehrbasischen Benzolcarbonsäuren wurden grösstentheils durch die Untersuchungen v. Baeyer's bekannt.

Benzoltricarbonsäuren, $C_6H_3(CO_2H)_3$.

1. **Hemimellithsäure**, 1, 2, 3- $C_6H_3(CO_2H)_3$. Beim Erhitzen von Hydromellophan-säure (s. u.) mit SO_4H_2 . Tafeln mit $2H_2O$, in Wasser schwer löslich. Anhydrisirt sich bei 190° . Das Anhydrid schmilzt bei 196° . Näheres s. B. 29, R. 283.

2. **Trimellithsäure**, 1, 2, 4- $C_6H_3(CO_2H)_3$. Aus Hydropyromellithsäure mit SO_4H_2 ; aus Xylidinsäure mit MnO_4K . In Wasser ziemlich leicht lösliche Warzen. Schmilzt bei 216° unter Bildung eines Anhydrids $C_6H_3(C_2O_3)(CO_2H)$ vom Smp. $157-158^\circ$.

3. **Trimesinsäure**, 1, 3, 5- $C_6H_3(CO_2H)_3$. Durch Oxydation von Mesitylensäure und Uvitinsäure mit Chromsäuremischung; beim Erhitzen von Hydro- oder Isohydromellithsäure mit SO_4H_2 oder von Mellithsäure mit Glycerin. Synthetisch durch Polymerisation der Propiolsäure (S. 160); der Ester entsteht beim Eintragen von Natrium in eine Mischung von Ameisen- und Essigsäureester (B. 20, 537); aus Benzoltrisulfosäure mit CNK etc. In kaltem Wasser ziemlich lösliche dicke Prismen; sublimirt unzersetzt und schmilzt gegen 300° . Trimethylester, Smp. 143° . Triäthylester, Smp. 133° .

Von Oxytricarbonsäuren kennt man namentlich eine Oxytrimesinsäure, $C_6H_2(OH)(CO_2H)_3$, eine Oxytrimellithsäure und den Triäthylester einer Phloroglucintricarbonsäure, $C_6(OH)_3(CO_2C_2H_5)_3$, gelbliche Nadeln, Smp. 104° ; durch Condensation aus Natriummalonsäureester bei $120-140^\circ$ entstehend.

Vierbasische Säuren.

Die drei theoretisch möglichen Benzoltetracarbonsäuren sind bekannt.

1. **Prehnitsäure**, 1, 2, 3, 4- $C_6H_2(CO_2H)_4$. Durch Oxydation von Prehnil mit MnO_4K ; neben Mellophan-säure und Trimesinsäure beim Erhitzen von Hydro- oder Isohydromellithsäure mit SO_4H_2 . Die in Wasser leicht lösliche Säure krystallisirt mit $2H_2O$; wasserfrei geht sie bei stärkerem Erhitzen in ein Anhydrid $C_{10}H_4O_7$, Smp. 239° , über.

2. **Mellophan-säure**, 1, 2, 3, 5- $C_6H_2(CO_2H)_4$. Durch Oxydation von Isodurylsäure mit MnO_4K ; Bildung aus Hydromellithsäure s. o. In Wasser sehr leicht löslich; geht beim Erhitzen in ein bei 238° schmelzendes Anhydrid über.

3. **Pyromellithsäure**, 1, 2, 4, 5- $C_6H_2(CO_2H)_4$. Ihr Anhydrid, $C_6H_2(CO \cdot O \cdot CO)_2$ entsteht durch Destillation von Mellithsäure $C_6(CO_2H)_6$. Das bei 286° schmelzende Anhydrid geht beim Auflösen in Wasser in Pyromellithsäure über; auch aus Durolo oder Durylsäure mit MnO_4K . Sie krystallisirt aus Wasser, worin sie ziemlich löslich ist, in Tafeln mit $2H_2O$; wasserfrei schmilzt sie bei 264° unter Anhydridbildung.

Tetramethylester, Smp. 138° ; Tetraäthylester, Smp. 53° . — Dinitropyromellithsäure, $C_6(NO_2)_2(CO_2H)_4$, durch Oxydation von Dinitrodurylsäure mit MnO_4K , gibt einen Tetraäthylester, Smp. 130° , welcher in essigsaurer Lösung mit Zinkstaub Diamidopyromellithsäureäthylester, $C_6(NH_2)_2(CO_2 \cdot C_2H_5)_4$ liefert, feuerrothe Prismen vom Smp. 134° . Oxydirt man letzteren mit Salpetersäure, dann entsteht Chinontetracarbonsäureester $C_6(O_2)(CO_2 \cdot C_2H_5)_4$, tiefgelbe, leicht sublimirbare Nadeln, Smp. $148-150^\circ$; wird durch Zinkstaub in Eisessiglösung zu Hydrochinontetracarbonsäureester $C_6(OH)_2(CO_2C_2H_5)_4$ reducirt, hellgelbe Nadeln, Smp. $126-128^\circ$.

Fünf- und sechsbasische Säuren.

Benzolpentacarbonsäure, $C_6H(CO_2H)_5$, entsteht aus Pentamethylbenzol durch mehrmonatliche Berührung mit Kaliumpermanganatlösung; sie bildet ein amorphes Pulver mit $6H_2O$; ihr Kalksalz krystallisirt in kugeligen Nadelaggregaten.

Benzolhexacarbonsäure, Mellithsäure (Honigsteinsäure), $C_6(CO_2H)_6$. Der in Braunkohlenlagern vorkommende Honigstein, hellgelbe tetragonale Krystalle ist das Aluminiumsalz der Mellithsäure: $C_{12}O_{12}Al_2 + 18H_2O$; man entfernt die Thonerde mittelst Ammoniumcarbonat. Die Mellithsäure bildet sich bei der Oxydation von Graphit oder Holzkohle, sowie von synthetischem Hexamethylbenzol mit alkalischer Permanganatlösung. Sie entsteht auch, wenn man bei der Elektrolyse verdünnter Säuren oder Alkalien Elektroden von Retortenkohle verwendet. Die Mellithsäure bildet feine seidenglänzende Nadeln, in Wasser und Alkohol leicht löslich. Sie ist gegen Chlor, Brom und concentrirte Mineralsäuren sehr beständig. Beim starken Erhitzen entsteht Pyromellithsäure (s. o.). Erhitzen mit Natronkalk gibt Benzol.

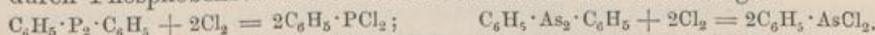
Die Mellithsäure ist eine sechsbasische Säure. Ihr Baryumsalz, $C_{12}O_{12}Ba_3 + 3H_2O$, ist in Wasser nur wenig löslich. Ihr Hexamethylester, $C_{12}O_{12}(CH_3)_6$, schmilzt bei 187° ; der Hexaäthylester schmilzt bei $72.5-73^\circ$. Durch Destillation ihres Ammoniumsalzes entsteht Mellimid, $C_6(C_2O_2:NH)_3$, amorphes Pulver; Euchronsäure, $C_6(C_2O_2:NH)_2(CO_2H)_2$, schwer lösliche Prismen. Natriumamalgam reducirt zu Hydro-mellithsäure (S. 427).

Aromatische Phosphor- und Arsenverbindungen.

Den aromatischen Nitro-, Azo- und Amidverbindungen entsprechende phosphor- und arsenhaltige Substanzen sind bekannt:

$C_6H_5 \cdot NO_2$	$C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C_6H_5$	$C_6H_5 \cdot NH_2$
Nitrobenzol	Azobenzol	Anilin
$C_6H_5 \cdot PO_2$	$C_6H_5 \cdot P_2 \cdot C_6H_5$	$C_6H_5 \cdot PH_2$
Phosphinobenzol	Phosphobenzol	Phenylphosphin
$C_6H_5 \cdot AsO_2$	$C_6H_5 \cdot As_2 \cdot C_6H_5$	—
Arsinobenzol	Arsenobenzol	

Während das Nitrobenzol, der Salpetersäure $HO \cdot NO_2$ entsprechend, keine höheren isolirbaren Hydrate zu bilden vermag, gehen Phosphino- und Arsinobenzol mit Wasser leicht in zweibasische Phenylphosphinsäure $C_6H_5 \cdot PO(OH)_2$ und -arsinsäure $C_6H_5 \cdot AsO(OH)_2$ über, gerade so wie die Metaphosphorsäure $HO \cdot PO_2$ in Orthophosphorsäure $HO \cdot PO(OH)_2$ umgewandelt wird. Wie das Azo- aus dem Nitrobenzol, lässt sich das Arsenobenzol u. a. durch Reduction des Arsinobenzols gewinnen. Analog der Reduction des Azobenzols zu Anilin verläuft die Aufnahme des Chlors durch Phosphobenzol oder Arsenobenzol nach den Gleichungen:



Vom Anilin weicht das Phenylphosphin durch seine grosse Verwandtschaft zum Sauerstoff ab, in Folge deren es schon durch die Luft zu phenylphosphiniger Säure, $C_6H_5 \cdot P(OH)_2$, oxydirt wird. Die Kenntniss dieser theoretisch interessanten Verbindungen verdankt man namentlich den ausgedehnten Untersuchungen von Michaelis.

Phosphorverbindungen.

Phenylphosphin, $C_6H_5 \cdot PH_2$. Aus $C_6H_5 \cdot PCl_2$ mit Jodwasserstoff. Sehr leicht oxydirbares penetrant riechendes Oel. Sdp. 161° . — p-Tolylphosphin, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot PH_2$. Durch Destillation aus tolylphosphiniger Säure. Riecht stechend; Smp. 4° ; Sdp. 178° .

Phosphorylchlorid, $C_6H_5 \cdot PCl_2$. Am leichtesten beim Durchleiten von C_6H_6 und PCl_3 durch eine glühende Porzellanröhre. Sdp. 224.6° . $D_4 = 1.3428$. Gibt mit Wasser sofort phenylphosphinige Säure. — Phosphoryltetrachlorid, $C_6H_5 \cdot PCl_4$. Aus dem vorigen mit trockenem Chlor. Prismen. Smp. 73° . — Tolylphosphorchlorüre, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot PCl_2$. o-, Flüssigkeit vom Sdp. 244° . — p-, krystallinisch. Smp. 25° . Sdp. 245° . — Xylylphosphorchlorüre (CH_3)₂ $C_6H_3 \cdot PCl_2$, sind bekannt; ebenso ein Chlorür $C_{10}H_7 \cdot PCl_2$. Phosphoryloxychlorid, $C_6H_5 \cdot PCl_2O$; aus $C_6H_5 \cdot PCl_2$ und Sauerstoff. Dickes Oel. Sdp. 260° . — Ueber weitere Derivate von $C_6H_5 \cdot PCl_2$ s. B. 29, R. 971.

Phenylphosphinige Säure, $C_6H_5 \cdot P(OH)_2$. Aus $C_6H_5 \cdot PCl_2$ und Wasser. Blättchen vom Smp. 70° , in kaltem Wasser nur mässig, in heissem sehr löslich. — p-Tolylphosphinige Säure, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot P(OH)_2$, in Wasser wenig lösliche Tafeln, Smp. 105° .

Phenylphosphinsäure (Phosphorylsäure), $C_6H_5 \cdot PO(OH)_2$. Aus $C_6H_5 \cdot PCl_4$ und Wasser. In Wasser, Alkohol und Aether lösliche Blättchen vom Smp. 158° . Starke zweibasische Säure. — p-Tolylphosphinsäure, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot PO(OH)_2$. Nadeln, Smp. 189° .

Phosphinobenzol, $C_6H_5 \cdot PO_2$. Durch Erwärmen von $C_6H_5 \cdot PCl_2O$ mit (s. oben) $C_6H_5 \cdot PO(OH)_2$, als weisses krystallinisches Pulver vom Smp. 100° . — p-Phosphinotoluol, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot PO_2$. Smp. 101° . Durch Wasseraufnahme gehen die Phosphinverbindungen in Phosphinsäure über.

Phosphobenzol, $C_6H_5 \cdot P_2 \cdot C_6H_5$. Durch langsames Zufliessen von $C_6H_5 \cdot PCl_2$ zu $C_6H_5 \cdot PH_2$ in einer Wasserstoffatmosphäre. Gelbliches Pulver, Smp. 150° .

Diphenylphosphin, $(C_6H_5)_2PH$. Oel vom Sdp. 280° , aus dem Chlorid $(C_6H_5)_2PCl$ (durch mehrtägiges Erhitzen von 2 $C_6H_5 \cdot PCl_2$ auf 300°) mit Natronlauge, neben Diphenylphosphinsäure, $(C_6H_5)_2PO(OH)$, Smp. 190° .

Triphenylphosphin, $(C_6H_5)_3P$. Aus $C_6H_5 \cdot PCl_2$ und 2 C_6H_5Br mit Natrium. Grosse glasglänzende monocline Krystalle, Smp. 79° . Oberhalb 360° in Wasserstoff destillierbar. Addirt HJ zu $(C_6H_5)_3PHJ$, Smp. 215° ; ebenso Alkyljodide zu Phosphoniumsalzen. Mit Br_2 und nach dem Kochen des Additionsproductes mit Natronlauge entsteht $(C_6H_5)_3P(OH)_2$; letzteres gibt bei 100° das Oxyd $(C_6H_5)_3PO$, Smp. 153.5° . — Mit diesem Oxyd isomer ist Phenoxyldiphenylphosphin, $(C_6H_5)_2P \cdot O \cdot C_6H_5$, aus $(C_6H_5)_2PCl$ und Phenol unter 62 mm gegen 270° siedendes Oel, das O, Br_2 etc. direct anlagert.

Von vorstehenden Substanzen addiren diejenigen mit 3werthigem P noch S, Se etc.

Arsenverbindungen.

Mit Ausnahme der primären Arsine sind alle den Phosphorverbindungen entsprechenden Arsenverbindungen bekannt. Phenylarsenchlorür, $C_6H_5 \cdot AsCl_2$. Aus $(C_6H_5)_3As$ und $AsCl_3$ bei 350° . Oel vom Sdp. 255° . Phenylarsenoxyd, $C_6H_5 \cdot AsO$. Aus dem vorigen mit Soda. In Wasser unlösliche Krystallkrusten, Smp. 120° . Arsenobenzol, $C_6H_5 \cdot As_2 \cdot C_6H_5$. Durch Reduction von $C_6H_5 \cdot AsO$ in alkoholischer Lösung mit phosphoriger Säure. Gelbe Nadeln vom Smp. 196° . Addirt Cl_2 . — Phenylarsentetrachlorid, $C_6H_5 \cdot AsCl_4$. Aus dem Chlorür mit Chlor in gelben Nadeln, Smp. 45° . Gibt mit Wasser zunächst das krystallinische Oxychlorid, $C_6H_5 \cdot AsOCl_2$, und sodann Phenylarsinsäure, $C_6H_5 \cdot AsO(OH)_2$. Letztere bildet in kaltem Wasser reichlich lösliche Säulen; sie geht bei 140° in ihr Anhydrid über, das Arsinobenzol, $C_6H_5 \cdot AsO_2$, ein amorphes Pulver, das mit Wasser sofort die Arsinsäure zurückbildet. — Diphenylarsenchlorür, $(C_6H_5)_2AsCl$. Aus siedendem $C_6H_5 \cdot AsCl_2$ und $Hg(C_6H_5)_2$; gelbes Oel vom Sdp. 333° (bei Luftabschluss). Das Diphenylarsenetrichlorid, $(C_6H_5)_2AsCl_3$, Smp. 174° , gibt mit siedendem Wasser Diphenylarsinsäure, $(C_6H_5)_2AsO(OH)$, Nadeln vom Smp. 174° . — Triphenylarsin, $(C_6H_5)_3As$. Aus Chlorbenzol und $AsCl_3$ in ätherischer Lösung mit Natrium; rhombische Tafeln, Smp. 59° ; destillierbar. Das Triphenylarsinchlorid, $(C_6H_5)_3AsCl_2$, gibt mit verdünntem Ammoniak ein Hydroxyd, $(C_6H_5)_3As(OH)_2$, Nadeln Smp. 108° . — Analoge Verbindungen mit Benzyl, Toly und Naphyl sind bekannt.

Antimon- und Wismuthverbindungen.

Von diesen seien hervorgehoben das Triphenylstibin, $(C_6H_5)_3Sb$, aus Chlorbenzol, und $SbCl_3$ in benzolischer Lösung mit Natrium; trikline Tafeln vom Smp. 48° . p-Tri-
tolylstibin, $(CH_3 \cdot C_6H_4)_3Sb$, glänzende Krystalle, Smp. 80° .

Wismuthtriphenyl, $(C_6H_5)_3Bi$. Aus Brombenzol und Wismuthnatrium bei 160° ; monokline Säulen vom Smp. 78° . — Wismuthtriparatolyl, $(CH_3 \cdot C_6H_4)_3Bi$, lange Prismen vom Smp. 120° . Beide Substanzen addiren Cl_2 , Br_2 .

Phenylverbindungen der Siliciumgruppe.

Phenylsiliciumchlorid, $C_6H_5 \cdot SiCl_3$ (Ladenburg). Aus 1 Th. $(C_6H_5)_2Hg$ und 2 Th. $SiCl_4$ bei 300° . An der Luft rauchende Flüssigkeit vom Sdp. 197° . Gibt mit verdünntem Ammoniak Silicobenzoesäure, $C_6H_5 \cdot SiO \cdot OH$, aus Aether als durchsichtige Masse vom Smp. 92° ; Salze derselben wurden nicht erhalten. —

Triäthylphenylsilicium, $C_6H_5 \cdot Si(C_2H_5)_3$, aus $C_6H_5 \cdot SiCl_3$ und Zinkäthyl. In Wasser unlösliches, aromatisch riechendes Oel. Sdp. 230° .

Diphenylsiliciumchlorid, $(C_6H_5)_2SiCl_2$. Aus $(C_6H_5)_4Si$ und 2 Mol. PCl_5 bei ca. 200° . Oel vom Sdp. 235° bei 90 mm. — Triphenylsiliciumchlorid, $(C_6H_5)_3SiCl$. Aus 8 Th. $(C_6H_5)_4Si$ und 5 Th. PCl_5 bei 180° . Krystalle vom Smp. 80° , im Vacuum destillierbar. Tetraphenylsilicium, $(C_6H_5)_4Si$ (Polis). Aus Chlorbenzol und $SiCl_4$ mit Natrium. Tetragonale Krystalle vom Smp. 233° . Oberhalb 530° unzersetzt destillierbar. — Tetra-
benzylsilicium, $(C_6H_5 \cdot CH_2)_4Si$, Smp. 127.5° , und Tetraparatolylsilicium, $(CH_3 \cdot C_6H_4)_4Si$, Smp. 228° , sind gleichfalls bei sehr hoher Temperatur destillierbar.

Zinntriäthylphenyl, $C_6H_5 \cdot Sn(C_2H_5)_3$. Aus $Sn(C_2H_5)_3J$ und Brombenzol in ätherischer Lösung mit Natrium. In Wasser unlösliche Flüssigkeit. $D_0 = 1.264$. Sdp. 254° . — Zinndiphenylchlorid, $(C_6H_5)_2SnCl_2$, aus $(C_6H_5)_2Hg$ und Zinnchlorid, trikline Prismen vom Smp. 42° . — Zinntetraphenyl $(C_6H_5)_4Sn$, aus Brombenzol und Zinn-
natrium. Farblose Prismen vom Smp. 226° . Destillirt oberhalb 420° .

Bleitetraphenyl, $(C_6H_5)_4Pb$, aus Brombenzol und Bleinatrium. Tetragonale Prismen vom Smp. 225° ; scheidet schon gegen 300° Blei ab. — Bleitetraparatolyl, $(CH_3 \cdot C_6H_4)_4Pb$, aus Benzol in Nadeln vom Smp. 240° krystallisierend.

Phenylverbindungen des Bors.

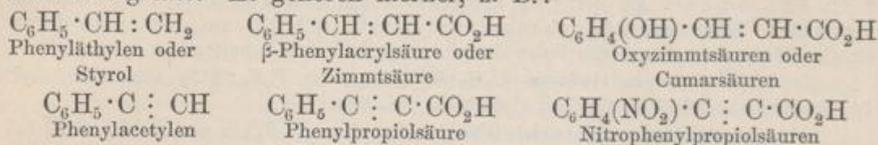
Phenylborchlorid, $C_6H_5 \cdot BCl_2$. Aus $(C_6H_5)_2Hg$ und BCl_3 bei 200° . Gegen 0° schmelzende Krystallmasse vom Sdp. 175° . Gibt mit Wasser HCl und Phenylborsäure, $C_6H_5 \cdot B(OH)_2$, mit Wasserdampf schwer flüchtige Nadeln vom Smp. 204° . Geht bei der Destillation in ihr Anhydrid über, das Phenylboroxyd, $C_6H_5 \cdot BO$, krystallinisch; Smp. 190° ; Sdp. oberhalb 360° . — Man kennt ähnliche Tolyverbindungen.

Phenylverbindungen des Quecksilbers.

Quecksilberdiphenyl, $(C_6H_5)_2Hg$. Zur Darstellung erhitzt man Brombenzol (mit Xylol vermischt), nach Zusatz von etwa 0.1 Th. Essigester, mit überschüssigem flüssigen (2.5 procentigen) Natriumamalgam während einiger Stunden zum Sieden. Beim Erkalten des Filtrats scheiden sich Prismen vom Smp. 120° aus. — Quecksilberditolylyle, $(CH_3 \cdot C_6H_4)_2Hg$. o-, trikline Tafeln, Smp. 107° . — m-, Nadelchen, Smp. 160° . — p-, Nadeln, Smp. 238° .

Aromatische Verbindungen mit ungesättigter offener Seitenkette.

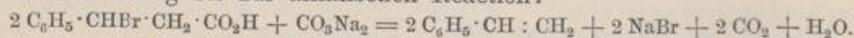
Die grosse Anzahl derartiger Verbindungen wurde früher einfach unter der beim heutigen Stande unserer Kenntnisse nicht mehr correcten und mehrdeutigen Bezeichnung „ungesättigte aromatische Verbindungen“ zusammengefasst. Es gehören hierher, z. B.:



Ueber die synthetischen Methoden auf diesem Gebiet ist kaum etwas Neues zu bemerken. Auch ihrer Zusammensetzung entsprechend haben diese Substanzen wesentlich den Charakter der ungesättigten Verbindungen der Fettreihe; ausserdem vermögen sie natürlich auch im Benzolrest die mannigfaltigen Umsetzungen der aromatischen Substanzen zu erleiden. Die Orthoverbindungen dieser Gruppe haben ein besonderes Interesse durch Ringschliessungen, die in Folge von Condensationen der in Orthostellung befindlichen Seitenketten stattfinden (s. w. Indol, Indigo, Cumarin).

Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-8} .

Phenyläthylen oder **Styrol**, $C_8H_8 = C_6H_5 \cdot CH : CH_2$. Wurde zuerst aus dem flüssigen Storax, nach Fixirung der beigemengten Zimmtsäure durch Neutralisation mit Soda, vermittelst Destillation mit Wasserdampf gewonnen; Ausbeute indessen gering (1–2 Proc.). In kleinen Mengen entsteht es durch Polymerisirung von Acetylen C_2H_2 ; man erhält es ferner aus Benzol und Aethylen in rothglühenden Röhren. Aus α -Bromäthylbenzol $C_6H_5 \cdot C_2H_4Br$ lässt es sich mit alkoholischem Kali gewinnen und aus Phenylacetylen in methylalkoholischer Lösung durch Reduction mit Natrium. Zur Darstellung versetzt man β -Bromhydrozimmtsäure mit Sodalösung bis zur alkalischen Reaction:



Styrol ist eine farblose stark lichtbrechende und angenehm aromatisch riechende Flüssigkeit, Sdp. 145–146°. $D_0 = 0.9251$. Es polymerisirt sich schon beim Aufbewahren, rascher beim Erwärmen im geschlossenen Rohr auf 200°, zu **Metastyrol**, einer festen glasigen Masse, die durch Destillation wieder Styrol liefert. Ein flüssiges **Distyrol**, Sdp. 310–312°, erhält man (neben Distyrensäure $C_{17}H_{16}O_2$) beim mehrstündigen Kochen von Zimmtsäure mit (4 Th.) 50-proc. Schwefelsäure. Unter dem Einfluss von Schwefelsäure verbindet sich Styrol direct mit Benzolkohlenwasserstoffen (B. 23, 3169 u. 3269) und Phenolen (B. 23, 3145).

Das Styrol vereinigt sich mit 2 Halogenatomen zu α β -Derivaten des Aethylbenzols, in welches es bei der Reduction durch JH übergeht. Die Substitutionsproducte entstehen in verschiedener Weise: 1. α -Derivate aus Phenyl- α -chlor- (oder -brom-)hydracrylsäure (S. 545) durch Erhitzen mit H_2O : α -Chlorstyrol, $C_6H_5 \cdot CH:CHCl$, nach Hyacinthen riechendes Oel, Sdp. 199°. — α -Bromstyrol, $C_6H_5 \cdot CH:CHBr$, Smp. 7°, Sdp. 220° (nicht ganz ohne Zersetzung). 2. β -Derivate, aus Styrolchlorid oder Bromid mit alkoholischem Kali, oder beim Ueberhitzen derselben mit Wasser. β -Chlorstyrol, $C_6H_5 \cdot CCl:CH_2$, stechend aromatisch riechende Flüssigkeit, Sdp. 196°. — β -Bromstyrol, $C_6H_5 \cdot CBr:CH_2$, Oel von angreifendem Geruch, selbst im Vacuum nicht destillirbar.

Nitrophenyläthylene $C_6H_4(NO_2) \cdot CH:CH_2$, erhält man aus den Nitrozimmtsäuren. Ortho-, Smp. + 13.5°. — Meta-, Smp. — 5°. — Para-, Smp. + 29°.

α -Nitrostyrol, Phenylnitroäthylene, $C_6H_5 \cdot CH:CH(NO_2)$. Durch Kochen von Styrol mit Salpetersäure, oder aus Benzaldehyd und Nitromethan mit $ZnCl_2$ bei 160°. Zur Darstellung des „Phenylnitroäthylens“ leitet man N_2O_5 in eine Lösung von Styrol in Aether (30 Th.), und destillirt nach dem Verdunsten des letzteren mit Wasserdampf. Gelbe Nadeln, Smp. 58°; nur im Vacuum flüchtig. Verdünnte Schwefelsäure zerlegt in Benzaldehyd, CO und Hydroxylamin.

Nitrophenylnitroäthylene, $C_6H_4(NO_2) \cdot CH:CH(NO_2)$. Drei Isomere sind bekannt. Ortho-, Smp. 107°, durch Auflösen von Phenylnitroäthylene in rauchender Salpetersäure in der Wärme, neben wenig Para-, Smp. 199°, das seinerseits vorwiegend bei guter Kühlung entsteht. — Meta-, aus m-Nitrozimmtsäure, Smp. 122°.

Chlornitrostyrole $C_6H_4ClNO_2$ sind bekannt, z. B. Orthonitrophenyl- α -chloräthylene, $C_6H_4(NO_2) \cdot CH:CHCl$, aus o-nitrozimmtsäurem Natrium und unterchloriger Säure; Smp. 59°; gibt reducirt o-Amidochlorstyrol.

Phenylpropylen, $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH_3$, bei 167° siedende Flüssigkeit. — Phenylbutylen, $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot CH_3$, siedet bei 186—187°. — Die höheren Homologen dieser leicht polymerisirbaren Kohlenwasserstoffe sind nur wenig untersucht.

Kohlenwasserstoffe $C_n H_{2n-10}$.

Phenylacetylen od. Acetenylbenzol, $C_6H_5 \cdot C:CH$. Aus β -Bromstyrol mit alkoholischem Kali bei 120°; aus Acetophenonchlorid; am besten aus Phenylpropionsäure (siehe unten) $C_6H_5 \cdot C:C \cdot CO_2H$ durch langsame Destillation mit 5 Th. Anilin. Flüssigkeit von angenehm aromatischem Geruch, Sdp. 141—142°. Geht mit wasserhaltiger Schwefelsäure in Acetophenon über. Gibt Metallverbindungen, wie die Acetylene der Fettreihe. Phenylacetylen-silber-Silbernitrat, $C_6H_5 \cdot C:CAg \cdot AgNO_3$, fällt beim Vermischen einer alkoholischen Phenylacetylenlösung mit alkoholischem Silbernitrat amorph aus, sich sehr bald in weisse Nadelchen umändernd; verdünntes weingeistiges Ammoniak verwandelt in C_8H_5Ag .

Nitrophenylacetylene $C_6H_4(NO_2) \cdot C:CH$ entstehen beim Kochen der Nitrophenylpropionsäuren (s. d.) mit Wasser. Ortho-, Smp. 82°. — Para-, Smp. 152°. Die Metallsalze sind explosiv.

Phenylmethacetylen, $C_6H_5 \cdot C:C \cdot CH_3$. Aus Phenylbrompropylen (aus α -Methylzimmtsäure). Unangenehm riechende Flüssigkeit vom Sdp. 185°. Indifferent gegen $AgNO_3$.

Phenole mit ungesättigter offener Seitenkette.

Vinylphenole, $C_6H_4(OH) \cdot CH:CH_2$. Ihre Methyläther lassen sich aus den Additionsproducten der Methoxyzimmtsäuren darstellen. o-Vinylanisol, Sdp. ca. 200°. — p-, Sdp. ca. 205°.

Allylphenole, $C_6H_4(OH) \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$. Das ätherische Oel der Betelblätter enthält neben Terpenen Paraallylphenol (Chavicol),

Oel vom Sdp. 237°; $D_{15} = 1.041$; sein Methyläther, Sdp. ca. 226°, geht beim Erhitzen mit alkoholischem Kali, unter Umlagerung der Allyl- in die Propenylgruppe in Anethol über.

Anethol (Propenylphenylmethyläther), verbreiteter Phenoläther, 1, 4- $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$. Findet sich neben etwas Terpen im Anisöl, Fenchelöl und anderen ätherischen Oelen. Synthetisch aus p-Methoxyphenylcrotonsäure. In Wasser sehr schwer lösliche glänzende Blätter; Smp. 21°; Sdp. 232°. Lässt sich auf verschiedene Weise polymerisieren. Schwer verseifbar zu Anol, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}$, Smp. 93°, im Vacuum flüchtig. Oxydation mit Chrommischung spaltet das Anethol in Anissäure (S. 542) und Essigsäure.

Das Esdragonoel enthält Isoanethol, 1, 4- $\text{CH}_3 : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$, vgl. B. 29, 344.

Eugenol, 1, 2, 4- $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})(\text{OCH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH}_2$. Findet sich im Nelkenöl (aus den unreifen Früchten von *Caryophyllus aromaticus* mit Wasserdampf), neben Terpentinöl; zur Beseitigung des letzteren schüttelt man das Nelkenöl mit alkoholischem Kali, und presst das ausgeschiedene und abfiltrirte Kalisalz des Eugenols aus; oder man extrahirt 3 Th. Nelkenöl mit 1 Th. 10 procentiger Kalilauge, und säuert den wässrigen Auszug an. — Oel von intensivem Nelkengeruch; Sdp. 247°, nur im luftverdünnten Raume unzersetzt flüchtig. Seine alkoholische Lösung färbt sich mit Eisenchlorid blau. Vgl. B. 28, 1870 u. 2082.

Chromsäure und Salpetersäure zerstören vollständig; MnO_4K oxydirt zu Vanillin (S. 522) und Vanillinsäure; Kalischmelze gibt Protocatechusäure. Aus Eugenolnatrium und Methyljodid erhält man Methyleugenol, $\text{C}_6\text{H}_5(\text{OCH}_3)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, Sdp. ca. 245°, mit Chromsäure in Eisessiglösung Dimethylprotocatechusäure liefernd.

Aether desselben Allyldioxybenzols, von welchem das Eugenol derivirt, sind das mit Eugenol isomere, neuerdings studirte Chavibetol, 1, 2, 4- $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)(\text{OH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, neben Chavicol (s. o.) im Betelöl. — Ferner Safrol od. Shikimol, $\text{C}_6\text{H}_5(\text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O}) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, im Oel von *Sassafras officinalis* und von *Ilicium religiosum*, Krystalle, Smp. 8°. Sdp. 232°, gibt mit MnO_4K Piperonal (S. 522) und Piperonylsäure.

Interessant ist die Umlagerung (vgl. S. 84) der Allylgruppe $\cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH}_2$ beim Erhitzen von Eugenol, Chavibetol oder Safrol mit alkoholischem Kali, in die Propenylgruppe $\cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_3$; es entstehen derart Isoeugenol, 1, 2, 4- $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})(\text{OCH}_3) \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_3$; auch aus Homoferulasäure, Oel vom Sdp. ca. 260°; Isosafrol, bei 246—248° siedendes Oel.

Asaron, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2$. Neben Terpenen und Methyleugenol (s. o.) in *Asarum europaeum*. Monocline Krystalle; Smp. 67°; Sdp. 295°. Gibt mit MnO_4K eine Trimethoxybenzoësäure, die leicht CO_2 verliert.

Apiol, $\text{C}_6\text{H}(\text{OCH}_3)_2(\text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH}_2$. Im Petersiliensamen; lange Nadeln, Smp. 30°, Sdp. 294°. Gibt mit MnO_4K Apialdehyd und sodann die Apialsäure, $\text{C}_6\text{H}(\text{OCH}_3)_2(\text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O}) \cdot \text{CO}_2\text{H}$, Smp. 175°, die mit verd. Schwefelsäure bei 140° CO_2 abspaltet, indem Apion, der Dimethylmethylenäther des ben. Tetroxybenzols entsteht. Als Allylderivat bildet das Apiol durch Erhitzen mit alkoholischem Kali ein Propenylderivat, das isomere Isapiol, $\text{C}_6\text{H}(\text{OCH}_3)_2(\text{OCH}_2 \cdot \text{O}) \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_3$, Blätter, vom Smp. 56°, Sdp. 304°; durch MnO_4K noch leichter oxydirbar, als Apiol.

Ketone mit ungesättigter offener Seitenkette.

Methylcinnamylketon, Benzalacetone, $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot CH_3$. Leicht darstellbar durch Condensation von Benzaldehyd (1 Th.) und Aceton (2 Th.), indem man die Lösung in zehnpromcentiger Natronlauge (mit 0.1 Th. NaOH) zwei bis drei Tage stehen lässt, mit Aether ausschüttelt, und im Vacuum rectificirt. Glänzende Tafeln; Smp. 41—42°; Sdp. 262° (760 mm) und 151—153° bei 25 mm; zeigt die Reactionen eines Ketons. Sein Hydrazone lagert sich zu einem Pyrazolin (s. d.) um.

o-Nitrobenzalacetone, $C_6H_4(NO_2) \cdot CH:CH \cdot CO \cdot CH_3$. Neben dem Paraproduct und von diesem durch Alkohol trennbar, durch Nitriren von Benzalacetone. Smp. 59°. Gibt bei successiver Einwirkung von alkoholischem Kali, Salzsäure und Natronlauge Indigo (s. d.). Reduction mit Zinn und Salzsäure gibt α -Methylchinolin (s. d.).

Benzalacetophenon, $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot C_6H_5$, aus Benzaldehyd und Acetophenon; Smp. 58°; Sdp. 348°. **Benzalmethylparatolyketone**, $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$, dicke Nadeln, Smp. 77°; Sdp. 355°. (B. 29, 2245).

Chloralacetophenon, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CCl_3$, durch längeres Kochen von Chloral und Acetophenon in Eisessig. Smp. ca. 77°. (B. 25, 795; 26, 555.). Weiteres s. B. 29, 233 und 375.

Alkohole und Aldehyde mit ungesättigter offener Seitenkette.

Zimmtalkohol (Styron, Styrylcarbinol), $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot OH$.

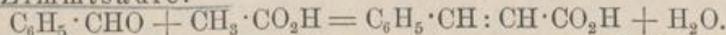
Der Zimmtalkohol ist im flüssigen Storax enthalten, in Form von Zimmtsäureester (Styracin s. u.), woraus er durch Verseifen mittelst Kalilauge und Ueberdestilliren mit Wasserdampf isolirt wird. Dünne Nadeln von hyacinthartigem Geruch; Smp. 33°; Sdp. 250°.

Zimmtaldehyd, $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CHO$. Durch Oxydation des Zimmtalkohols vermittelst Platinmohr; im Zimmtöl oder Cassiaöl neben Kohlenwasserstoffen und daraus leicht zu gewinnen, indem man mit Kalium- oder Natriumbisulfit ausschüttelt und die abgesaugte und mit Weingeist ausgewaschene Sulfitverbindung durch verdünnte Schwefelsäure zerlegt; künstlich durch Condensation gleicher Molecüle Benzaldehyd (2 Th.) und Aethylaldehyd (3 Th.) vermittelst zehntelprocentiger Natronlauge. — Der Zimmtaldehyd, eine farblose eigenartig riechende Flüssigkeit, destillirt unter Luftabschluss bei 247°, unter 20 mm bei 128—130°. Gibt die für Aldehyde charakteristischen Reactionen.

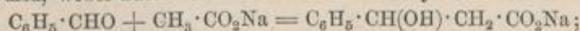
Cumaraldehyde, $C_6H_4(OH) \cdot CH:CH \cdot CHO$. 1. Ortho-. Man condensirt Helicin (S. 517) mit Acetaldehyd, und lässt den gebildeten Glyco-o-Cumaraldehyd mehrere Tage mit Wasser und Emulsin stehen; dann extrahirt man mit Aether und reinigt durch die Bisulfitverbindung. In Wasser schwer lösliche Nadeln, Smp. 133°. — 2. Meta-. Lange Nadeln, schmilzt bei 100°. — 3. Para-. Krystallinisch, Smp. 182°.

Säuren mit ungesättigter offener Seitenkette.

Neben den hier anwendbaren Methoden zur Darstellung aromatischer und ungesättigter Säuren ist von besonderem praktischem Interesse die bei Anwendung wasserentziehender Mittel erfolgende Condensation aromatischer Aldehyde mit den Fettsäuren, z. B. die Bildung von Zimmtsäure:



Man erhitzt z. B. den Benzaldehyd am zweckmässigsten mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid, wobei zuerst eine Addition des Aldehyds mit dem Salz erfolgt:



dem Additionsproduct wird sodann durch das Anhydrid H_2O entzogen. — Natriumalkoholat condensirt Aldehyde und Fettsäureester zu Estern fettaromatischer Säuren.

Homologe Fettsäuren geben hierbei die 2 H des α -Kohlenstoffatoms ab:
 $C_6H_5 \cdot CHO + CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO_2H = C_6H_5 \cdot CH : C(CH_3) \cdot CO_2H + H_2O.$

Einwerthige einbasische Säuren.

Phenylacrylsäuren, $C_6H_5 \cdot C_2H_2 \cdot CO_2H$. Zwei structurisomere Formen sind von der Theorie vorgesehen und bekannt:

$CH_2 : C(C_6H_5) \cdot CO_2H$ $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO_2H$
 α -Phenylacrylsäure od. Atropasäure. β -Phenylacrylsäure od. Zimmtsäure.

Für die Atropasäure kennt man polymere Formen, ebenso für die Zimmtsäure, die ausserdem noch räumliche Isomerieen aufweist.

Atropasäure, (α -Phenylacrylsäure), $CH_2 : C(C_6H_5) \cdot CO_2H$. Aus Atropin durch $\frac{1}{2}$ tägiges Kochen mit 2 Th. Baryhydrat und 20 Th. Wasser oder aus Atrolactinsäure (S. 545) durch Erhitzen mit (50 Th.) conc. Salzsäure. In kaltem Wasser schwerlösliche Nadeln; aus Alkohol in Tafeln; Smp. 107°; Sdp. ca. 267° (nur unter vermindertem Druck unverändert flüchtig). Verbindet sich mit 2 H zu Hydratropasäure (S. 538); ebenso mit HCl und HBr.

Von den polymeren Isotropasäuren $C_{13}H_{16}O_4$ (zweibasisch) ist die α -Säure, aus Eisessig krystallisirbar, Smp. 237·5°, das Hauptproduct beim 1—2tägigen Erhitzen der trockenen Säure auf 140—160°; während die β -Säure, Smp. 206°, sich bei anhaltendem Kochen der Atropasäure mit Wasser vorwiegend bildet. Beide Polymere haben den Charakter ungesättigter Säuren verloren.

Zimmtsäure (β -Phenylacrylsäure), $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO_2H$. (Trommsdorff 1780). Im Tolu- und Perubalsam, sowie im Storax (den man zur Gewinnung der Säure mit Natronlauge, zuletzt in der Wärme, behandelt) und in Benzoëharzen, theils frei, theils in Form von Estern (des Benzylalkohols, Zimmtalkohols). Technische Darstellung aus Benzaldehyd und Natriumacetat (s. o.); aus Benzalmalonsäure; aus Phenylpropionsäure. Die Zimmtsäure, der Benzoësäure ähnlich, krystallisirt aus heissem Wasser (1 Th. Säure in 3500 Th. Wasser von 17° löslich) in glänzenden Blättchen, aus Alkohol (bei 20° in 4·3 Th. Alkohol löslich) in monoclinen Prismen. Smp. 133°; Sdp. 300° (man destillirt zweckmässig im luftverdünnten Raume); auch mit Wasserdampf flüchtig. Natriumamalgam reducirt zu Hydrozimmtsäure (S. 538). Halogene und Halogenwasserstoffe werden addirt (S. 538). Mit Kalk erhitzt, liefert sie Styrol; Chromsäure etc. oxydiren zu Benzaldehyd und Benzoësäure.

Einbasische Säure. Alkalisalze leicht löslich. Calciumsalz $(C_9H_7O_2)_2Ca + 3H_2O$, erst in 600 Th. kalten Wassers löslich (Unterschied vom viel löslicheren benzoësäuren Kalk). Baryumsalz, $(C_9H_7O_2)_2Ba + 2H_2O$. Methylester, $C_9H_7O_2 \cdot CH_3$, Smp. 33·5°. Sdp. 263°. — Aethylester, $C_9H_7O_2 \cdot C_2H_5$, Smp. 12°; Sdp. 271°. Directe Synthese aus Benzaldehyd und Essigester. — Benzylester, $C_9H_7O_2 \cdot C_6H_5$, in Perubalsam (neben freier Säure). Smp. 30°; unter stark vermindertem Druck destillirbar. — Styrylester oder Styracin, $C_9H_7O_2 \cdot C_8H_4 \cdot C_6H_5$. Im Storax; man zieht die freie Zimmtsäure mit verdünnter Natronlauge aus und krystallisirt aus Alkohol um; Prismen, Smp. 44°.

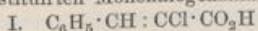
Zimmtsäurechlorid (Cinnamylchlorid), C_9H_7OCl , Smp. 35—36°; Sdp. 170—171° unter 58 mm. — Cinnamylcyanid, $C_9H_7O \cdot CN$, aus dem Chlorid mit $CNAg$ bei

100°; Smp. 115°. — Zimmtsäureamid, $C_9H_7O \cdot NH_2$, aus Wasser in Blättern, Smp. 141.5°. — Zimmtsäurenitril, $C_9H_5 \cdot CH:CH \cdot CN$, aus Zimmtsäure und Bleirhodanid (S. 527), Smp. 11°; Sdp. 255°.

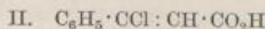
Die Theorie lässt voraussehen, dass die Zimmtsäure, als unsymmetrisches Aethylen-derivat, in mindestens zwei stereoisomeren Modificationen auftreten kann. Ausser der gewöhnlichen Zimmtsäure sind neuerdings noch „labile“ Modificationen derselben, z. B. Isozimmtsäure, Smp. 46°, beschrieben worden, die durch conc. Schwefelsäure und andere Agentien wieder in die erstere übergehen.

Substitutionsproducte der Zimmtsäure.

Die am Benzolkern substituirten Monochlor-, Brom- und Jodzimmtsäuren sind alle bekannt (je 3 Isomere). — Von Interesse sind die Isomerieverhältnisse der in der Seitenkette substituirten Monohalogenzimmtsäuren.



β -Phenyl- α -chloracrylsäure



β -Phenyl- β -chloracrylsäure

Für die beiden Formeln I und II ist je eine cis- und trans-Form möglich. Aus Zimmtsäuredichlorid, $C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CHCl \cdot CO_2H$ (S. 538), erhält man mit alkoholischem Kali eine α -Säure, Smp. 138—139°, auch aus Benzaldehyd und chloressigsäurem Natron darstellbar; neben derselben entsteht in geringerer Menge eine β -Säure, Smp. 114°; es scheint, dass diese Säuren die der Formel I entsprechenden Stereoisomeren sind. Zwei weitere Säuren, Smp. 132° und 142°, welche die Strukturformel II besitzen, bilden sich durch Anlagerung von HCl an Phenylpropionsäure. Ganz ähnliche Verhältnisse sind für die Phenylmonobromacrylsäuren beobachtet worden.

Nitrozimmtsäuren, $C_6H_4(NO_2) \cdot CH:CH \cdot CO_2H$. Von Interesse ist besonders die

1. **Orthonitrozimmtsäure**. Giesst man die Lösung von Zimmtsäure (1 Th.) in Salpetersäure spec. Gew. 1.5 (5 Th.) in Schnee oder Eiswasser, dann scheidet sich ein Gemenge aus etwa 60 Proc. Orthosäure mit 40 Proc. Parasäure aus; man kocht mit Alkohol aus, bis der Rückstand nur noch die letztere (Smp. 286°) enthält; der alkoholische Auszug wird sodann durch Einleiten von Chlorwasserstoff ätherificirt, wobei sich der in Alkohol sehr schwer lösliche und daher beim Abkühlen ausfallende Ester der Parasäure, sowie der leicht lösliche Ester der Orthosäure bilden. Man verseift durch Kochen mit Sodälösung oder mit einem Gemisch aus gleichen Theilen Schwefelsäure, Eisessig und Wasser. — Die Orthonitrozimmtsäure ist in Wasser unlöslich, in kaltem Alkohol schwer löslich; Smp. 240°. MnO_2 oxydirt zu Orthonitrobenzaldehyd. Sie addirt Brom, obwohl nicht leicht, unter Bildung eines Dibromids vom Smp. 180°, das beim Erwärmen mit Alkalien in Orthonitrophenylpropionsäure und hierauf in Isatin übergeht. Der Aethylester, $C_6H_4(NO_2) \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$, ist leicht löslich in kaltem Alkohol und krystallisirt in langen Nadeln vom Smp. 44°. Mit Brom verbindet er sich weit leichter als die freie Säure zu einem Dibromid, welches zur Gewinnung der Orthonitrophenylpropionsäure dient.

2. **Metanitrozimmtsäure**, aus m-Nitrobenzaldehyd, Smp. 196—197°; Aethylester, Smp. 78—79°. — 3. **Paranitrozimmtsäure**, Darstellung s. o., Smp. 285—286° Aethylester, Smp. 138.5°, in kaltem Alkohol fast unlöslich.

Bei Einwirkung von Salpeterschwefelsäure geht die Paranitrozimmtsäure in die p-Nitrophenyl- α -Nitroacrylsäure, $C_6H_4(NO_2) \cdot CH:C(NO_2) \cdot CO_2H$, über, die schon bei 0° CO_2 abspaltet. — Ebenso lässt sich die Metanitrozimmtsäure weiter nitriren.

Amidozimmtsäuren, $C_6H_4(NH_2) \cdot CH:CH \cdot CO_2H$. Werden erhalten, indem man die erwärmte ammoniakalische Lösung der Nitrozimmtsäuren in eine ebensolche von Eisenvitriol, die gleichfalls ammoniakalisch gemacht wurde, giesst, noch kurze Zeit erhitzt, filtrirt und nach dem Erkalten ansäuert. 1. **Ortho-**. In heissem Wasser, Alkohol und Aether mit blaugrüner Fluorescenz ziemlich lösliche, feine gelbe Nadeln; Smp. 158—159° unter Zersetzung. Erhitzt man mit Salzsäure, am besten unter Druck auf 130°, dann geht die Säure unter Wasserabspaltung in ihr Anhydrid, das „Carbostyryl“ über, welches identisch mit α -Oxychinolin ist. Orthoamidozimmtsäureäthylester, gelb-

liche Nadeln vom Smp. 77°, mit gelbgrün fluorescirenden Lösungen. — 2. Meta-
Lange hellgelbe Nadeln, Smp. 181°. 3. Para- Hellgelbe Nadeln, Smp. 176°.

Homologe der Zimmtsäure. 1. Säuren $C_{10}H_{10}O_2$.

p-Propenylbenzoësäure, $CH_2:C(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$, aus Oxyisopropylbenzoësäure.
Atlasglänzende Blättchen Smp. 161°. Salzsäure polymerisirt zu einer Säure. Smp. 260°.

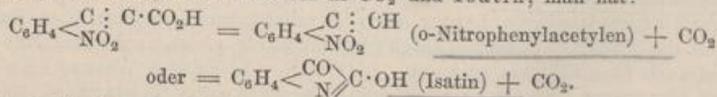
Methylzimmtsäuren, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$, aus den 3 Toluylaldehyden.
Ortho-, Smp. 169°. — Meta-, Smp. 111°. — Para-, Smp. 197°. — Methylatropa-
säure, $C_6H_5 \cdot C(CO_2H):CH \cdot CH_3$, aus phenyllessigsaurem Natrium und Paraldehyd mit
Essigsäureanhydrid. Smp. 135°. — Phenylmethacrylsäure, (α -Benzalpropionsäure)
 $C_6H_5 \cdot CH:C(CO_2H) \cdot CH_3$, aus Benzaldehyd und propionsaurem Natrium mit Propionsäure-
anhydrid (oder Essigsäureanhydrid); man erhitzt Benzylidenchlorid $C_6H_5 \cdot CHCl_2$ mit
4 Mol. Natriumpropionat 10 St. auf 150°. Nadeln oder Prismen, Smp. 78°; Sdp. 288°.
— Phenylisocrotonsäure (β -Benzalpropionsäure), $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, durch
4stündiges Erhitzen auf 130° aus gleichen Moleculen Benzaldehyd, bernsteinsaurem
Natrium und Essigsäureanhydrid; die wässrige Lösung wird mit Aether ausgeschüttelt,
und die Phenylisocrotonsäure durch ihre Löslichkeit in CS_2 von der Phenylparaconsäure
(S. 554) getrennt. Sie schmilzt bei 88° und siedet bei 302°; in der Siedehitze liefert sie
unter Wasserabspaltung α -Naphtol. Unter vermindertem Druck destillirt sie unzersetzt.

2. Säuren $C_{11}H_{12}O_2$. Phenylangelikasäure (α -Benzalbuttersäure),
 $C_6H_5 \cdot CH:C(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_3$, aus Benzaldehyd und normaler Buttersäure. Feine Nadeln,
Smp. 104°. — Cinnamethylpropionsäure s. B. 24, 83.

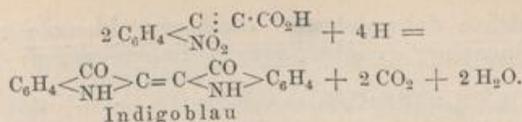
3. Säuren $C_{12}H_{14}O_2$. Cumenylacrylsäure (Cuminallessigsäure),
 $(CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$, aus Cuminaldehyd (S. 520) und Essigsäure. Nadeln,
Smp. 157—158°. Spaltet beim Destilliren CO_2 ab.

Phenylpropionsäure, $C_6H_5 \cdot C:C \cdot CO_2H$ (Glaser). Aus Phenyl-
acetylnatrium $C_6H_5 \cdot C:CNa$ und CO_2 . Die Darstellung geschieht
durch 6—8stündiges Kochen des Dibromids des Zimmtsäureäthylesters,
 $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ mit alkohol. Kali (3 Mol. KOH). Die
Phenylpropionsäure krystallisirt aus heissem Wasser in langen glänzenden
Nadeln, Smp. 137°. In Alkohol und Aether löst sie sich sehr leicht.
Addirt 4 Br. Erhitzen mit Wasser auf 120° gibt, unter Abspaltung von
 CO_2 , Phenylacetylen. Zinkstaub und Eisessig reduciren zu Zimmtsäure;
Natriumamalgam zu Hydrozimmtsäure. Aus der Lösung des Aethyl-
esters (Sdp. 260—270°) in Schwefelsäure wird durch Eis Benzoyl-
essigsäureester, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$, ausgefällt.

Von Interesse für die Synthese des Indigoblaus (v. Baeyer 1880) sind die
Nitrophenylpropionsäuren, $C_6H_4(NO_2) \cdot C:C \cdot CO_2H$. Orthonitrophenyl-
propionsäure, wird am leichtesten aus dem Orthonitrophenyldibrompropionsäureester
(S. 565) durch Vermischen mit alkohol. Kali (3 Mol. KOH) dargestellt und als 25pro-
centige Paste in den Handel gebracht. Die mit Hilfe ihres Aethylesters (aus Aether
grosse Tafeln, Smp. 60—61°) gereinigte freie Säure krystallisirt aus heissem Wasser oder
Alkohol in Nadeln; sie zersetzt sich bei 155°—156°. Wandelt sich in Berührung mit
concentrirter Schwefelsäure in die isomere **Isatogensäure** um, die sehr leicht in Isatin
u. CO_2 zerfällt. Beim Kochen mit Wasser spaltet sie sich in CO_2 und o-Nitrophenyl-
acetylen; beim Kochen mit Alkalien in CO_2 und Isatin; man hat:



Durch Erwärmen mit Natronlauge und Traubenzucker, Kaliumxanthogenat und
anderen alkalischen Reductionsmitteln entsteht Indigoblauf — indem das mit dem
Alkali entstehende Isatin sofort weiter reducirt wird:



Wegen seines hohen Herstellungspreises kann der künstliche Indigo (s. d.) bis jetzt nicht mit dem natürlichen concurriren; dagegen hat gerade die Möglichkeit, die Faser mit *o*-Nitrophenylpropionsäure bedrucken und sodann dieselbe mit Xanthogenaten in Indigo überführen zu können, während längerer Zeit technische Bedeutung erlangt.

Paranitrophenylpropionsäure krystallisirt aus heissem Alkohol in Nadeln, die unter Zersetzung bei 198° schmelzen. Kochen mit Wasser zerlegt sie glatt in *p*-Nitrophenylacetylen und CO₂. Ihr Aethylester schmilzt bei 126°.

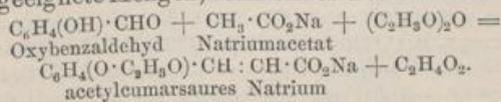
Orthoamidophenylpropionsäure, 1, 2-C₆H₄(NH₂)·C : C·CO₂H, durch Eintragen einer ammoniakalischen Lösung der Nitrosäure in eine mit Ammoniak übersättigte Lösung von Eisenvitriol; die nach zweistündigem Stehen filtrirte Lösung wird angesäuert. Gelbliches, mikrokrySTALLINISCHES Pulver. Smp. 128—130°, unter Bildung von *o*-Amidophenylacetylen, gelbliches Oel, das sich beim Stehen mit wässriger Schwefelsäure in *o*-Amidoacetophenon, gelbliches Oel (Sdp. ca. 250°), umwandelt, welches sich auch direct beim Kochen der Amidosäure mit Wasser bildet.

Zimmtaldehyd (Zimmtöl) C₆H₅·CH : CH·CHO (S. 563) condensirt sich mit Essigsäure und deren Homologen zu Säuren mit zwei Doppelbindungen, z. B. Cinnamensäure, C₆H₅·CH : CH·CH : CH·CO₂H, aus Alkohol Tafeln vom Smp. 165—166°.

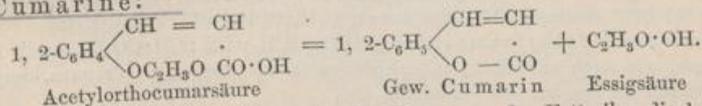
Phenolsäuren mit ungesättigter offener Seitenkette.

1. Ungesättigte Phenolsäuren erhält man aus den entsprechenden Amidosäuren durch Diazotirung und Kochen mit Wasser: aus *o*-Amidozimmtsäure 1, 2-C₆H₄(NH₂)·CH : CH·CO₂H entsteht so *o*-Cumarsäure 1, 2-C₆H₄(OH)·CH : CH·CO₂H.

2. Phenolaldehyde condensiren sich beim Erhitzen mit fettsauren Salzen in Gegenwart von Anhydriden, ähnlich wie Benzaldehyd (S. 563); verwendet man geeignete Mengen, dann bilden sich zuvörderst Säurederivate:

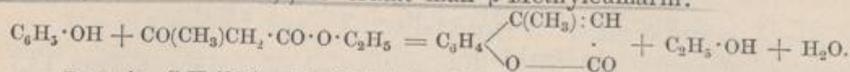


Falls man einen Aldehyd der Orthoreihe condensirt, geht das Säurederivat (mitunter erst bei erhöhter Temperatur oder beim Destilliren) in ein inneres Anhydrid über: derartige δ -Lactone nennt man auch Cumarine:

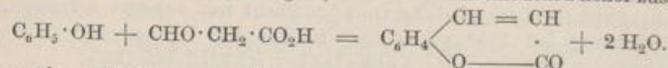


Die Cumarine gehören, wie auch die Lactone der Fettreihe, die bereits als Gebilde mit ringförmig geschlossener Kette aufzufassen sind, schon zu den Benzolderivaten mit geschlossener Seitenkette. Sie bilden sich nicht ohne weiteres aus den Phenolsäuren beim Erhitzen, indem letztere hierbei in anderer Weise zerfallen; zu ihrer Darstellung ist entweder die Destillation der Acetylverbindungen, oder Einwirkung von Bromwasserstoff auf die Orthocumarsäuren erforderlich. Der grösseren Schwierigkeit der Ringschliessung entspricht auch die grössere Beständigkeit der Cumarine gegenüber den gesättigteren Lactonen (auch z. B. dem Hydrocumarin, das schon beim Kochen mit Wasser die Säure zurückbildet): aus ihrer Lösung in Alkalien werden sie durch Kohlendioxyd wieder ausgefällt und gehen erst durch Kochen mit conc. Alkalien in Cumarsäuren über.

3. Concentrirte Schwefelsäure condensirt Phenole mit Acetessigester (v. Pechmann); so erhält man β -Methylcumarin:



Resorcin $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ gibt β -Methylumbelliferon (s. S. 570), Pyrogallol $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_3$ Methylaphnetin etc. Ebenso kann man vermittelt Schwefelsäure oder Chlorzink Phenole mit Aepfelsäure condensiren, indem letztere wahrscheinlich zuerst in den Halbaldehyd der Malonsäure $\text{CHO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$, übergeht, welcher sodann mit dem Phenol zusammentritt:



Oxyzimmtsäuren, Cumarsäuren, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CO}_2\text{H}$.

Die Orthocumarsäure ist in Pflanzen (neben Melilotsäure im Steinklee — *Melilotus officinalis*, den Fahamblättern) beobachtet worden. Ueber ihre Synthesen aus Salicylaldehyd und aus Orthoamidozimmtsäure s. o. Zur Darstellung kocht man Cumarin energisch mit concentrirter Kalilauge oder mit Natriumäthylat. Die Säure krystallisirt aus heissem Wasser in langen Nadeln, Smp. 207° ; in Alkohol und Aether ist sie leicht löslich. Natriumamalgam reducirt zu Melilotsäure (Hydrocumarsäure, S. 544); schmelzendes KOH spaltet in Salicyl- und Essigsäure.

Einbasische Säure. Die gelben Lösungen der Alkalisalze zeigen grüne Fluorescenz. Acetylcumarsäure, $1, 2\text{-C}_6\text{H}_4(\text{OC}_2\text{H}_5\text{O})\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CO}_2\text{H}$, durch gelindes Erwärmen einer Mischung von Salicylaldehyd, Natriumacetat und Essigsäureanhydrid; in kaltem Wasser wenig lösliche Nadeln, Smp. 146° ; Erhitzen spaltet in Essigsäure und Cumarin (s. o.).

Cumarinsäure oder α -Cumarsäure ist nicht in freiem Zustande, sondern nur in ihren Salzen und Aethern bekannt, welche mit den entsprechenden Derivaten der gewöhnlichen Orthocumarsäure isomer sind; versucht man die freie Säure abzuscheiden, so erhält man stets ihr Anhydrid, das Cumarin (s. u.). Kocht man Cumarin nur mit verdünnten Alkalien, dann erhält man nicht orthocumarsaure Salze (die vielmehr sich erst beim starken Kochen mit concentrirten Alkalien bilden), sondern zerfliessliche basische Salze der Cumarinsäure, z. B. $\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_2\cdot 2\text{NaOH}$ (bei 120°); man hat ferner $\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_2\cdot\text{Ba}(\text{OH})_2$ (bei 200°); $\text{C}_9\text{H}_2\text{O}_3\cdot\text{Ag}_2\text{O}$. Aus diesen Salzen erhält man mit Alkyljodiden ein Reihe von α -Alkylderivaten, isomer mit den sog. β -Derivaten, welche sowohl durch stärkeres Erhitzen aus den α -Derivaten, wie auch direct aus den Alkyläthern des Salicylaldehyds (z. B. aus $1, 2\text{-C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)\cdot\text{CHO}$) mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid gewonnen werden.

α -Methylcumarsäure, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CO}_2\text{H}$, aus Natriumcumarin und 1 Mol. Jodmethyl; monocline Krystalle, Smp. 89° . Mit 2 Mol. Jodmethyl erhält man den flüssigen, bei 275° siedenden Methylester, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CO}_2\text{H}$.

Gew. oder β -Methylcumarsäure, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CO}_2\text{H}$, durch Erhitzen der α -Säure, wie auch aus Methylsalicylaldehyd (s. o.); monocline Prismen, Smp. 182° ; ihr Methylester ist ein bei 293° siedendes Oel.

α -Aethylcumarsäure, Smp. $103\text{--}104^\circ$, gibt beim Destilliren β -Säure, Smp. 135° .

Beide isomere Reihen geben mit Natriumamalgam identische Derivate der Melilotsäure. Man kann, entsprechend der Fumar- und Maleinsäure, diese Isomerien durch verschiedene räumliche Lagerung erklären, indem man Orthocumarsäure als fumaroide oder trans-Form, und die Cumarinsäure als die maleinoide oder cis-Form betrachtet.

Dieser Auffassung steht eine andere gegenüber (B. 22, 1714), welche nur der Orthocumarsäure die obige Strukturformel gibt, dagegen die hypothetische Cumarinsäure als ein Dioxylaceton, $\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{C}(\text{OH})_2\cdot\text{O}$, betrachtet; diese — weil durch die Annahme einer Ringschliessung begründete — gleichfalls räumliche Anschauung stützt sich u. a. auf das völlig abweichende Verhalten von Nitrocumarin- und Cumarsäureestern.

Cumarin, $1, 2-C_6H_4 \begin{matrix} \text{CH}=\text{CH} \\ \text{O} - \text{CO} \end{matrix}$, ist das innere Anhydrid oder δ -Lacton

der Cumarinsäure. Seine künstliche Darstellung s. o. Es findet sich reichlich in manchen Pflanzen, denen es seinen Geruch ertheilt: im Waldmeister (*Asperula odorata*), im Steinklee (*Melilotus officinalis*), in den Tonkabohnen (Samen von *Dipterix odorata*), in den Fahamblättern u. s. w. Glänzende rhombische Prismen von angenehmem Geruch. Smp. 67° ; Sdp. 290.5° . In Betreff seines Verhaltens vgl. das Vorstehende.

Wie Cumarin, sind auch seine Homologen (aus Propionsäure etc.) darstellbar.

α -Methylcumarin, $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3) \\ \text{O} - \text{CO} \end{matrix}$, Smp. 90° ; Sdp. 292.5° ; β -Methyl-

cumarin, $C_6H_4 \begin{matrix} \text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH} \\ \text{O} - \text{CO} \end{matrix}$, (s. S. 568). Smp. 126° . α -Aethylcumarin, $C_6H_5O_2 \cdot C_2H_5$,

aus Salicylaldehyd und Buttersäure, Smp. $70-71^\circ$, Sdp. 299° (nur im luftverdünnten Raume unzersetzt); selbst in heissem Wasser nur wenig löslich.

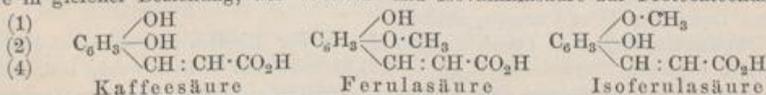
Aus den zugehörigen Cumarsäuren gelangt man, nach Alkylierung des Phenolrestes durch Abspaltung von CO_2 zu Phenoläthern mit offener ungesättigter Seitenkette, z. B. zum Anethol (*o*-Propenylanisol), $C_6H_4(\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CH}_3)\cdot\text{OCH}_3$ (S. 562).

Metacumarsäure (*m*-Oxyzimmtsäure), $1,3-C_6H_4(\text{OH})\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CO}_2\text{H}$. Aus *m*-Amidozimmtsäure oder aus *m*-Oxybenzaldehyd. In kaltem Wasser schwerlösliche Prismen, Smp. 191° . — **Paracumarsäure**, $1,4-C_6H_4(\text{OH})\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CO}_2\text{H}$. Aus *p*-Amidozimmtsäure oder *p*-Oxybenzaldehyd. Beim 2-stündigen Kochen von Aloë (6 Th.) mit Schwefelsäure (1 Th.) und Wasser (12 Th.); (besser mit verdünnter Kalilauge). Aus Naringenin durch Kochen mit conc. Kalilauge. Aus heissem Wasser Nadeln. Smp. 206° .

Dioxyzimmtsäuren, $C_6H_3(\text{OH})_2\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CO}_2\text{H}$.

Kaffeensäure (Dioxyzimmtsäure), $1,2,4-C_6H_3(\text{OH})_2\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CO}_2\text{H}$. Diese, der Protocatechusäure (S. 548) nahe verwandte und beim Schmelzen mit Kali in dieselbe übergehende Säure erhält man durch Kochen von Kaffeegebrühsäure $C_{15}H_{18}O_8$ mit Kalilauge, neben einem Zucker; künstlich ist sie durch Condensation von Protocatechualdehyd mit Natriumacetat etc. erhalten worden. — In heissem Wasser und Alkohol leicht lösliche, gelbe monocline Prismen oder Blättchen, Smp. 213° . Die wässrige Lösung wird durch FeCl_3 gelbgrün; Sodalösung ändert diese Färbung in eine blaue und violette. NaHg reducirt zu Hydrokaffeensäure.

Ferula- und Isoferulasäure sind Methyläthersäuren, und stehen zur Kaffeensäure in gleicher Beziehung, wie Vanillin- und Isovanillinsäure zur Protocatechusäure:



Ferulasäure, im Harze von *Asa fötida*; auch synthetisch aus Vanillin mit Natriumacetat. In kaltem Wasser kaum lösliche rhombische Nadeln. Smp. 169° .

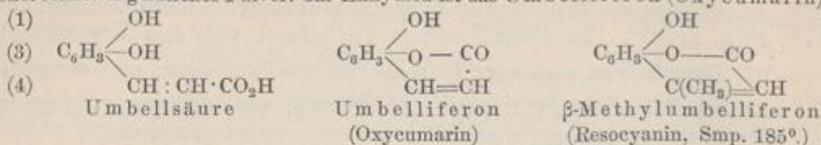
Isoferulasäure, od. Hesperitinsäure, aus Hesperidin durch Kochen mit Kalilauge; auch bei der Methylierung von Kaffeensäure (mit KOH , Methyljodid und Methylalkohol); in kaltem Wasser wenig lösliche Nadeln. Smp. 228° .

Dimethylkaffeensäure schmilzt bei 181° . — Methylenkaffeensäure (aus Piperonal), fast unlöslich, Smp. 232° .

Piperinsäure, $1, 2, 4-C_6H_3(\text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{O})\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CO}_2\text{H}$, gleichfalls der Protocatechusäure analog. Man erhält das in kaltem Wasser schwerlösliche Kalisalz durch eintägiges Kochen von Piperin (1 Th.) mit alkohol. Kali (1 Th. KOH). Piperin-

säure bildet lange Nadeln, Smp. 217°. Die Salze sind schwer löslich. MnO_4K oxydirt die Seitengruppe als Traubensäure ab. Kalischmelze gibt Protocatechusäure. Als zweifach ungesättigte Säure addirt Piperinsäure 4Br. Natriumamalgam reducirt zu α - und β -Hydropiperinsäure, Smp. 78° resp. 131° (B. 24, 82).

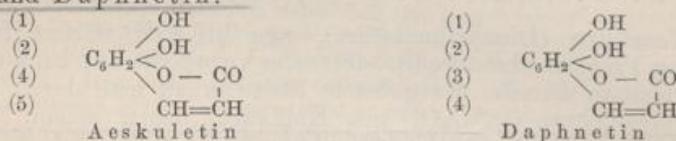
Umbellsäure (asymm. Metadioxy-zimmtsäure), $1,3,4-C_6H_3(OH)_2 \cdot CH : CH \cdot CO_2H$. Die Stellung der Substituenten in der Umbellsäure entspricht ganz der β -Resorcylsäure (S. 548). Aus Umbelliferon mit 5-procentiger Kalilauge bei 70°. In heissem Wasser und Alkohol lösliches gelbliches Pulver. Ihr Anhydrid ist das Umbelliferon (Oxycumarin):



Umbelliferon, Oxycumarin, $C_9H_6O_3$. Bei der trockenen Destillation von Umbelliferonharzen; synthetisch durch Condensation von Resorcin und Aepfelsäure, mittels conc. Schwefelsäure (vgl. S. 568); oder aus β -Resorcyaldehyd, $1, 3, 4-C_6H_3(OH)_2 \cdot CHO$, mit Natriumacetat etc. Erst in 100 Th. siedenden Wassers, und auch in Aether schwer lösliche feine Nadeln; Smp. 223—224°; sublimirbar. Wie das Cumarin (s. o.) in kalter verdünnter Kalilauge unverändert löslich, und erst beim Erwärmen damit in Umbellsäure übergehend. Ohne Zersetzung und mit stark blauer Fluorescenz in conc. Schwefelsäure löslich. — Gibt, wie das Cumarin, zwei isomere (α - und β -) Reihen von Alkylverbindungen.

Trioxyzimmtsäuren, $C_6H_2(OH)_3 \cdot CH : CH \cdot CO_2H$.

Isomere Trioxyzimmtsäuren, mit Orthostellung einer OH-gruppe zum Acrylsäurerest, kommen in Form von inneren Anhydriden oder δ -Lactonen, also von **Dioxycumarinen**, vor. Hierher gehören **Aeskuletin** und **Daphnetin**:



Aeskuletin, $C_9H_6O_4 + H_2O$. Findet sich in sehr kleiner Menge in der Rinde der Rosskastanie (*Aesculus Hippocastanum*), reichlicher in Form des Glycosids Aeskulin, $C_{15}H_{16}O_9 + 1\frac{1}{2}H_2O$, bitter-schmeckenden kleinen Prismen, wasserfrei Smp. 160°. Aeskulin zerfällt durch Hydrolyse (Kochen mit conc. Salzsäure) in Aeskuletin und Glycose. Das Aeskuletin bildet feine Nadeln, die erst oberhalb 270° unter Zersetzung schmelzen. Behandlung mit Kalihydrat und Jodäthyl führt das Aeskuletin in zwei isomere Triäthyläskuletinsäuren, $C_9H_2(OC_2H_5)_3 \cdot CH : CH \cdot CO_2H$, über, deren eine leicht in die andere übergeht (den Isomerieen beim Cumarin analog).

Daphnetin, $C_9H_6O_4$. Durch Kochen des in der Rinde von *Daphne alpina* vorkommenden Glycosids Daphnin, $C_{15}H_{16}O_9 + 2H_2O$ (in kaltem Wasser wenig lösl. rectanguläre Prismen) mit verdünnten Mineralsäuren. Gelbliche Nadeln, die unter Zersetzung bei 253—256° schmelzen.

Fraxetin, $C_{10}H_8O_5$. Ist der Monomethyläther eines Trioxycumarins, also Derivat einer Tetraoxyzimmtsäure; Smp. 227°.

Zweibasische Säuren.

Aus dieser bisher nur wenig studirten Gruppe sollen einige Repräsentanten hervorgehoben werden.

Benzalmalonsäure, $C_6H_5 \cdot CH : C(CO_2H)_2$. Man erwärmt gleiche Theile Benzaldehyd, Malonsäure und Eisessig 10 Stunden im Wasserbad. Aus heissem Wasser glän-

zende kurze Prismen; geht bei 196° unter Schmelzung und CO₂-austritt in Zimmtsäure über. Einstündiges Kochen mit Wasser spaltet die freie Säure theilweise ebenso, theilweise dagegen in Benzaldehyd und Malonsäure. Natriumamalgam reducirt zu Benzylmalonsäure. Aethylester, Smp. 32°; Sdp. 200° (14 mm).

Phenylmaleinsäure, C₆H₅·C₂H(CO₂H)₂ (aus Phenyläpfelsäure (S. 554), Prismen, die schon unterhalb 100° in das Anhydrid, Smp. 119·5° übergehen.

Phenylitaconsäure, C₆H₅·CH:C(CO₂H)·CH₂·CO₂H. Synthetisch; gibt beim Schmelzen unter Minderdruck das Anhydrid, Smp. 165° unter theilweiser Umwandlung in das bei 60° schmelzende Anhydrid der Phenylcitraconsäure, Smp. 105°.

Zimmtcarbonsäuren, C₆H₄(CO₂H)·CH:CH·CO₂H. Ortho-, aus Phtalidessigsäure (S. 554) beim Abdampfen mit Kalilauge; aus β-Naphtol (s. u.) mit MnO₄K (B. 22, R. 654). Smp. 174°, unter Rückbildung von Phtalidessigsäure. Para-, nicht schmelzbares krystallinisch sublimirendes Pulver.

Phenylendiacylsäure, C₆H₄(CH:CH·CO₂H)₂, o-, und p-, synthetisch dargestellt.

Phtalylessigsäure, 1, 2-C₆H₄ $\begin{matrix} \diagup & \text{C}=\text{CH}-\text{CO}_2\text{H} \\ & \diagdown \\ & \text{CO} \end{matrix}$, durch Condensation von

Phtalsäureanhydrid mit Natriumacetat; in Wasser nicht, in Alkohol schwer löslich; Smp. ca. 260°. Gibt beim Lösen in Alkalien benzoylessigsäure Salze. Destillation gibt Methylenphtalid, 1, 2-C₆H₄·CO·O·C:CH₂, Smp. 60°. — Phtalsäureanhydrid condensirt sich auch mit Propionsäure, Bernsteinsäure etc.

Ketonsäuren mit offener ungesättigter Seitenkette.

α-Ketonsäuren. Cinnamylameisensäure, C₆H₅·CH:CH·CO·CO₂H. Aus Benzaldehyd und Brenztraubensäure CH₃·CO·CO₂H, vermittelt Salzsäuregas bei 0°. Syrupöse Masse, die durch Alkalien schon in der Kälte in ihre Componenten zerfällt.

β-Ketonsäuren. Benzalacetessigsäure, C₆H₅·CH:C $\begin{matrix} \text{CO}\cdot\text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CO}_2\text{H} \end{matrix}$. Aus Benzaldehyd und Acetessigester CH₃·CO·CH₂·CO₂·C₂H₅, mit Salzsäuregas bei 0°. Aus Alkohol Tafeln, Smp. 60°; Sdp. 180—182° (17 mm). Alkohol. Kali regenerirt die Componenten.

γ-Ketonsäuren. Benzoylacrylsäure, C₆H₅·CO·CH:CH·CO₂H. Aus Benzol und Maleinsäureanhydrid, mit AlCl₃. Schmilzt krystallwasserhaltig bei 64°. — Benzoylcrotonsäure, C₆H₅·CO·C₃H₄·CO₂H, aus Benzol und Citraconsäureanhydrid; Smp. 113°.

Aehnliche Ketonsäuren erhält man durch Condensation von Benzaldehyd und Laevulinsäure.

Aromatische Verbindungen mit geschlossenen Seitenketten.

Das Bestreben der Kohlenstoffatome, sich zu ringförmigen Atomcomplexen zu verketten, tritt in einer Reihe von Kohlenwasserstoffen mit zwei und mehr Benzolresten zu Tage, von denen sich in derselben Weise wie vom Benzol zahlreiche Derivate ableiten. Diese Kohlenwasserstoffe scheiden sich ungezwungen in Gruppen:

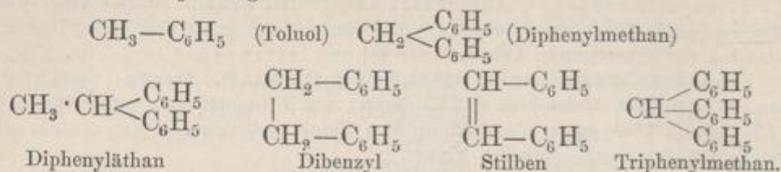
1. von solchen mit Benzolresten, die durch Vermittelung eines oder mehrerer Kohlenstoffatome zusammengehalten werden: Diphenylmethan, Triphenylmethan, Diphenyläthan etc.

2. solchen mit direct verbundenen Benzolresten: Diphenyl, Diphenylbenzol etc.

3. solchen mit Benzolresten, die mehrere Kohlenstoffatome gemeinschaftlich haben: Naphtalin, Anthracen, Phenanthren etc.

I. Kohlenwasserstoffe mit Benzolkernen, die durch Vermittelung besonderer Kohlenstoffatome verkettet sind.

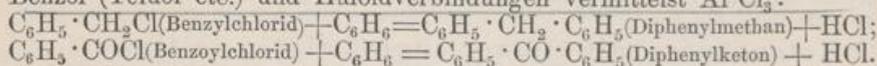
Dieselben leiten sich auch vom Toluol $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, Aethylbenzol $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, Styrol $\text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, Acetenylbenzol $\text{CH} : \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ u. s. f. durch Phenylirung der Seitenkette ab:



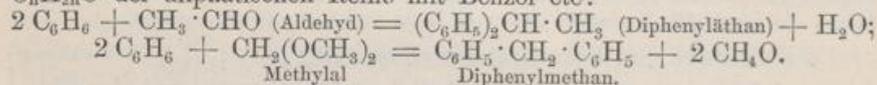
Diphenylmethangruppe.

Vorteilhafteste Darstellungsweisen für diese Gruppe sind:

1. Diphenylmethan und Abkömmlinge desselben erhält man aus Benzol (Toluol etc.) und Haloidverbindungen vermittelst AlCl_3 :

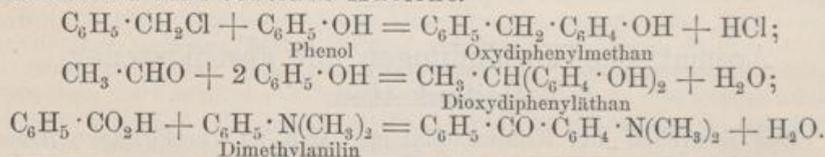


2. Vermittelst concentrirter Schwefelsäure condensiren sich Aldehyde $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$ der aliphatischen Reihe mit Benzol etc:

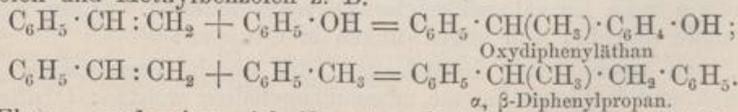


Benzolkohlenwasserstoffe vereinigen sich in ähnlicher Weise mit Aldehydsäuren, Ketonen und Ketonsäuren. Benzaldehyd liefert dagegen vorzugsweise Condensationsproducte des Triphenylmethans. — Als wasserentziehendes Mittel wird mit Erfolg — bei Anwendung von Benzoësäure etc. — P_2O_5 benutzt.

Die Reactionen 1. und 2. kann man, statt mit Kohlenwasserstoffen, auch mit Phenolen ausführen; ebenso vereinigen sich mit Aldehyden und Ketonen auch tertiäre Aniline.



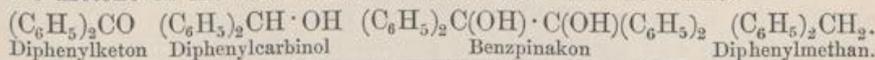
3. Styrol (s. u.) condensirt sich, vermittelst Schwefelsäure, mit Phenolen und Methylbenzolen z. B.



Ebenso condensiren sich Zimmt- und Allozimmtsäure mit Phenolen zu Diphenylmethanderivaten.

Oxydirt man Diphenylmethan mit Chromsäuremischung, dann erhält man Diphenylketon $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Etwa vorhandene Seitenketten werden in zweiter Linie oxydirt, sodass beispielsweise das Benzyltoluol, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$, Benzoylbenzoësäure, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, gibt.

Umgekehrt gelangt man von den Ketonen durch Reduction zu Carbinolen und Kohlenwasserstoffen; Natriumamalgam reducirt z. B. Diphenylketon zu Diphenylcarbinol; lässt man Zink und Schwefelsäure einwirken, so erhält man die Pinakone; durch Erhitzen mit JH gehen die Ketone in Kohlenwasserstoffe über. Man hat die Reihe:



Diphenylmethan (Benzylbenzol), $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5$. Wurde entdeckt von Zincke (1872), beim Erwärmen von Benzylchlorid mit Benzol und Zinkstaub; weniger Nebenproducte bilden sich, wenn man Benzylchlorid (1 Th.) und Benzol (5 Th.) mit 0.3–0.4 Th. AlCl_3 condensirt. Am bequemsten erhält man den Kohlenwasserstoff bei der Darstellung des Triphenylmethans (s. d.) aus Chloroform CCl_3H und Benzol, als Nebenproduct, das durch Rectification (am besten im luftverdünnten Raume) sehr leicht isolirt werden kann. — Das Diphenylmethan bildet eine in Alkohol, Aether und Chloroform leicht lösliche, angenehm nach Orangen riechende Krystallmasse; Smp. 26–27°; Sdp. 261–262°. Wie das Benzol beim Durchleiten durch glühende Röhren sich zu Diphenyl $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ condensirt, gibt das Diphenylmethan o-Diphenylmethan $\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4$. Wie das Diphenylmethan aus Diphenylketon (Benzophenon) entsteht, geht es umgekehrt durch Oxydation wieder in das Keton über.

Substitutionsproducte des Diphenylmethans.

Diphenylchloromethan, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHCl}$, aus Diphenylcarbinol (s. u.) und HCl ; Smp. 14°. — Diphenyldichloromethan, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CCl}_2$, aus Diphenylketon (s. u.) und PCl_2 ; flüssig; Sdp. 193° unter 30 mm; Wasser regenerirt Diphenylketon; auch andere Agentien wirken leicht ein. — Diphenylbrommethan, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHBr}$, aus Diphenylmethan und Br_2 bei 150°; Smp. 45°. — Diphenyldibrommethan, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CBr}_2$, wie das vorige mit 2 Br_2 ; krystallinisch und sehr reactionsfähig.

Mononitrodiphenylmethane, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)$. — Ortho- und Metaflüssig, Para-Smp. 31° — entstehen durch Condensation von o-Nitrobenzylchlorid und Benzol mit AlCl_3 , resp. von m- und p-Nitrobenzylalkohol und Benzol mit conc. Schwefelsäure; durch Nitriren erhält man zwei Dinitrodiphenylmethane, $(\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NO}_2)_2\text{CH}_2$, p-p, Smp. 183°; o-p, Smp. 118°; dargestellt wurden ausserdem m-m, Smp. 172°, und m-p, Smp. 102°; ferner Tetranitrodiphenylmethan, $[\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2]_2\text{CH}_2$, hellgelbe Prismen, Smp. 172°, ein dunkelblaues Kalisalz liefernd. — Reduction der Nitrokörper gibt Amidoderivate: p-p-Diamidodiphenylmethan, $(1,4\text{-C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}_2)_2\text{CH}_2$, Smp. 85°; das entsprechende Tetramethyldiamido-diphenylmethan, $[1,4\text{-C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2\text{CH}_2$, aus Dimethylanilin und Methylal etc., Smp. 90°, destillirbar; Schwefel substituirt bei 230° die (CH_2) -gruppe zu (CS) . o-p-Diamidodiphenylmethan, Smp. 88°; m-m, Smp. 48°; m-p, Smp. 90°.

Oxydiphenylmethan (Benzylphenol), $1,4\text{-C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OH}$, aus Benzylchlorid u. Phenol, Smp. 84°, Sdp. 320°. — Dioxydiphenylmethan, $(1,4\text{-C}_6\text{H}_4\cdot\text{OH})_2\text{CH}_2$, durch Kalischmelze aus Diphenylmethandisulfosäure; Smp. 158°; sublimirbar. — Diphenylcarbinol, Benzhydrol, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}\cdot\text{OH}$, aus Benzophenon durch Kochen mit alkohol. Kali und Zinkstaub; auch aus Diphenylbrommethan mit Kaliumacetat etc. In Wasser kaum, in Alkohol, Aether etc. leicht lösliche, seidenglänzende Nadeln; Smp. 68°; Sdp. 298°. Sein Aethyläther, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}\cdot\text{O}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$, ist flüssig; Sdp. 288°.

Amidirte Benzhydrole, z. B. $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2$, entstehen aus Benzaldehyden und Dimethylanilin durch Salzsäure, während mit denselben durch Chlorzink, conc. Schwefelsäure etc. in Folge weitergehender Condensation unter Wasseraus-

tritt Triphenylmethanabkömmlinge (s. u.) gebildet werden. Tetramethyldiamidobenzhydrol, $(\text{CH}_3)_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2$, aus Tetramethyldiamidobenzophenon durch Natriumamalgam; farblose Krystalle, Smp. 96° ; in Lösung blau. Auch seine Salze, z. B. $(\text{CH}_3)_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ sind tiefblau gefärbt.

Diphenylketon, Benzophenon, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$. Aus Benzoylchlorid oder Kohlenoxychlorid COCl_2 und Benzol vermittelt AlCl_3 darstellbar. Lässt sich ebenfalls leicht gewinnen, indem man benzoësauren Kalk trocken destillirt, und das bei der Rectification von $290\text{--}310^\circ$ Uebergehende gesondert auffängt. Es krystallisirt in zwei Modificationen, indem es gewöhnlich rhombische Prismen vom Smp. $48\cdot5^\circ$ bildet, bisweilen aber auch in Krystallen vom Smp. $26\cdot5^\circ$ erscheint; letztere gehen schon bei längerem Aufbewahren, rascher bei der Berührung mit einem Krystall vom Smp. $48\cdot5^\circ$, in die gewöhnliche Modification über. Das Benzophenon siedet unter 15 mm bei 170° ; unter 760 mm bei 306° . — Natriumamalgam, oder Kochen mit alkohol. Kali und Zinkstaub, reduciren zu Benzhydrol (s. o.); Zink und Schwefelsäure, in alkohol. Lösung, bilden Benzpinakon (s. u.); Jodwasserstoff führt in Diphenylmethan (s. o.) über, weniger glatt Erhitzen mit Zinkstaub.

Substitutionsproducte des Benzophenons.

Monochlorbenzophenon, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, aus Chlorbenzol und Benzoësäure mit P_2O_5 ; Smp. 76° . p-Brombenzophenon, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, Smp. $81\cdot5^\circ$; destillirbar. m-, Smp. 125° , gibt wie das vorige 2 isomere Oxime. o-, Smp. 42° .

Nitrobenzophenone, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, durch Oxydation der betr. Diphenylmethane; Ortho-, Smp. 105° ; Meta-, Smp. 95° ; Para-, Smp. 138° . Sechs Dinitrobenzophenone, $(\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NO}_2)_2\text{CO}$; mehrere beim Auflösen von Benzophenon in rauchender Salpetersäure: p-p, Smp. 190° ; m-m, Smp. 149° . Das o-o schmilzt bei 188° ; ein Isomeres, o-p, Smp. 196° , durch Oxydation des betr. Diphenylmethanderivats; o-m, Smp. 126° ; m-p, Smp. 172° .

Amidobenzophenone, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, aus den Nitrokörpern mit Zinn und Salzsäure; Ortho-, Smp. $105\text{--}106^\circ$, diene neuerdings als Ausgangsmaterial für zahlreiche Ringschliessungen. Meta-, Smp. 87° ; Para-, Smp. 124° . — Diamidobenzophenone, $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)]_2\text{CO}$, aus den Dinitroproducten; ferner durch Spaltung der Rosaniline (s. d.): Aus Pararosanilin entsteht p-p-Diamidobenzophenon, Smp. 239° . Aus Hexamethylviolett durch Erhitzen mit Salzsäure: Tetramethyldiamidobenzophenon, $[\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2\text{CO}$, Smp. 173° , wird im Grossen aus Dimethylanilin und COCl_2 mit AlCl_3 gewonnen, und für Darstellung von Hexamethylviolett benutzt.

o-Oxybenzophenon, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OH}$, Smp. 41° . — m-Oxybenzophenon, Smp. 116° . — p-Oxybenzophenon. Aus p-Amidobenzophenon; aus Benzoylchlorid und Phenol (mit AlCl_3), wobei der durch alkoholisches Kali verseifbare Benzoësäureester entsteht; aus Weingeist Blättchen; Smp. 134° . Sechs, in beiden Benzolkernen substituirte Dioxybenzophenone. Diparaoxydiphenylketon, $(1,4\text{-C}_6\text{H}_4\cdot\text{OH})_2\text{CO}$. Man oxydirt einen Aether des entsprechenden Diphenylmethans mit Chromsäuremischung; durch Spaltung mit Wasser (bei $250\text{--}270^\circ$) aus Aurin, Rosanilin, Phenolphthaleïn. In heissem Wasser leicht lösliche Tafeln oder Prismen, Smp. 210° . — Dimeta-, Smp. 163° . — Diortho-, $(1,2\text{-C}_6\text{H}_4\cdot\text{OH})_2\text{CO}$. Aus o-Benzophenonoxyd (Xanthon), $\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{O}$ (Smp. 174° , destillirbar), durch vorsichtiges Schmelzen mit Kali; aus Ligroïn Prismen, Smp. $59\text{--}60^\circ$. — Orthopara-, durch Condensation von Salicylsäure und Phenol (gleiche Gewichtsmengen) mit $(0\cdot8\text{ Th.})\text{ SnCl}_4$ bei $115\text{--}125^\circ$. Aus heissem Wasser Blätter; Smp. $143\text{--}144^\circ$. — Orthometa-, Smp. 122° . — Metapara-, Smp. 198° . — Die noch höher hydroxylierten Benzophenone, namentlich Tri- und Tetraoxybenzophenone mit benachbarten Hydroxylen, in ihrer Constitution dem Alizarin nicht unähnlich, wur-

den neuerdings studirt (B. 24, 967; 25, R. 631); dieselben haben Farbstoffcharakter. Das Trioxybenzophenon aus Benzoesäure und Pyrogallol, Smp. 140°, kommt als Alizarinringelb A in den Handel und färbt mit Thonerde u. Kalk gebeizte Baumwolle goldgelb.

Im Benzophenonchlorid, $(C_6H_5)_2CCl_2$, aus Benzophenon und PCl_5 , das bereits oben als „Diphenyldichlormethan“ beschrieben wurde, sind die beiden Methanwasserstoffe des Benzophenons substituiert. Dasselbe ist der Fall beim:

Thiobenzophenon, $C_6H_5 \cdot CS \cdot C_6H_5$. Aus $(C_6H_5)_2CCl_2$ und alkohol. Schwefelkalium. Tiefblaue, bei Handwärme zu blauem Oel schmelzende Nadeln. Sdp. 174° unter 14 mm. (B. 29, 2944.) Sein Tetramethyldiamido-derivat, $[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_2CS$, aus Dimethylanilin und $CSCl_2$, rubinrothe Krystalle mit Cantharidenglanz, Smp. 202°, wird im Grossen dargestellt und findet Verwendung zur Gewinnung von Auramin.

Auramin, $Cl(CH_3)_2N=C_6H_4 \rangle C-NH_2$, aus dem Tetramethyldiamidobenzophenon durch Erhitzen mit Chlorzinkammoniak und Ueberführung der Base in's Chlorhydrat; färbt tamirte Baumwolle schön gelb. Vgl. B. 28, R. 65 und 86.

Diphenylacetoxim, $(C_6H_5)_2C:NOH$, Nadeln, Smp. 140°, konnte nur in einer Modification gewonnen werden, während unsymmetrisch substituierte Benzophenone z. B. Brombenzophenone (s. o.), Phenyltolylketon (s. u.) isomere Oxime (S. 519) bilden; durch Umlagerung mit conc. Schwefelsäure, Eisessig und HCl etc., gibt es Benzanilid.

Phenyltolylmethane (Benzyltoluole), $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. 3 Isomere bekannt, von denen jedoch nur die Paraverbindung (u. a. durch Reduction von Phenylparatolylketon) verhältnissmässig zugänglich ist, als Flüssigkeit vom Sdp. 280°.

Phenyltolylketone, $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Nach den üblichen Methoden erhält man meistens ein Gemenge von Ortho- (flüssig, Sdp. 315°) und Para-Verbindung, woraus sich die letztere durch Fractioniren und Umkrystallisiren aus Aetheralkohol leicht rein abscheiden lässt; dimorph, Smp. 55° oder 60°, Sdp. 326.5°. — Phenylmeta-tolylketon, flüssig, Sdp. 316°, entsteht aus m-Toluylsäurechlorid und Benzol mit $AlCl_3$.

Die Orthoverbindungen, wie 1,2- $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, u. 1,2- $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_5$, gehen durch innere Condensation leicht in Anthracen, Anthrachinon (s. d.) etc. über.

Benzoylbenzoësäuren, $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. Alle 3 Isomeren sind bekannt; sie lassen sich sowohl durch Oxydation der Phenyltolylmethane, wie auch der Phenylketone darstellen; synthetisch aus den Chloriden der Dicarbonsäuren und Benzol, mit $AlCl_3$. Reduction gibt die Benzhydryl- und Benzylbenzoësäuren.

Ortho-, mit 1 Mol. H_2O ; wasserfrei, Smp. 127°. Gibt mit P_2O_5 bei 180—200° Anthrachinon; mit rauchender Schwefelsäure Anthrachinonsulfosäure. Gibt durch Reduction mit Natriumamalgam Orthobenzhydrylbenzoësäure, $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$, die jedoch als γ -Oxysäure, sobald man sie aus ihren Salzen abscheiden will, sogleich in ihr Lacton, das Phenylphtalid, $C_6H_5 \cdot CH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O$ (Smp. 115°), übergeht. o-Benzylbenzoësäure, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$, Smp. 114°. — **Meta-**, in kaltem Wasser sehr schwer lösliche lange Nadeln, Smp. 161—162°. — m-Benzhydrylbenzoësäure, Smp. 121°. m-Benzylbenzoësäure, Smp. 108°. — **Para-**, in kaltem Wasser sehr schwer lösliche Blättchen, Smp. 194°. Geht durch Reduction mit Natriumamalgam in alkoholischer Lösung in p-Benzhydrylbenzoësäure, Smp. 165°, über. Mit JH erhält man aus ihr Benzylbenzoësäure, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$, aus heissem Wasser äusserst feine Nadeln, aus Weingeist glänzende Blättchen, Smp. 155°.

Man kennt ferner Homologe der vorstehenden Verbindungen, wie Ditolylmethane, $(CH_3 \cdot C_6H_4)_2CH_2$; Ditolylketone, $(CH_3 \cdot C_6H_4)_2CO$; Toluylbenzoësäuren, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ (p-Tolyl-p-, Smp. 228°; p-Tolyl-o-, Smp. 146°), welche denselben in jeder Beziehung ähnlich sind.

Dibenzylbenzol, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. Von den 3 möglichen Isomeren entstehen Ortho- (Smp. 78°, leichter löslich) und Para- (Smp. 86°) neben Diphenylmethan, sowohl aus Benzylchlorid und Benzol mit Zink, wie auch aus Methylal und Benzol mit concentrirter Schwefelsäure.

Dibenzoylbenzole, Phtalophenone, $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_5$. Ortho-, Tafeln vom Smp. 146°; durch Oxydation von o-Dibenzylbenzol. — Meta-, Blättchen, Smp. 100°; aus Isophthalchlorid und Benzol mit $AlCl_3$. — Para-, aus Alkohol flache Nadeln, Smp. 160°; aus p-Dibenzylbenzol oder aus Terephthalchlorid und Benzol mit $AlCl_3$.

Dibenzyl (symm. Diphenyläthan), $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. Zur Darstellung erwärmt man in Toluol gelöstes Benzylchlorid mit Natrium; oder man condensirt Aethylenchlorid mit Benzol durch $AlCl_3$; bei Reduction von Toluylen, Tolan etc. Grosse monocline Krystalle; Smp. 52·5°; Sdp. 284°. Zerfällt bei 500° in Toluylen und Toluol: $2 C_{14}H_{14} = C_{14}H_{12} + 2 C_7H_8$.

Asymm. Diphenyläthan, $(C_6H_5)_2CH \cdot CH_3$. Wird am leichtesten durch Condensation von Paraldehyd und Benzol vermittelt Schwefelsäure, oder von Aethylidenchlorid und Benzol mit Aluminiumchlorid gewonnen. Angenehm riechende, specifisch schwere Flüssigkeit, die in der Kälte erstarrt und unter gewöhnlichem Druck bei 270°, unter 13 mm bei 145° siedet. Bei der Oxydation geht es in Diphenylketon $(C_6H_5)_2CO$ über.

Ein p-Oxydiphenyläthan, $C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot OH$, entsteht aus Styrol und Phenol, mit SO_4H_2 ; Smp. 58°. Entsprechende Derivate erhält man mit anderen Phenolen.

Substituirte Aldehyde condensiren sich leicht mit Benzol zu substituirten Diphenyläthanen: Diphenyltrichloräthan, $(C_6H_5)_2CH \cdot CCl_2$, aus Chloral und Benzol mit Schwefelsäure, Blättchen, Smp. 64°. — Diphenyltribromäthan, $(C_6H_5)_2CH \cdot CBr_2$, Smp. 80°. Homologe des Diphenyläthans erhält man aus Styrol und Methylbenzolen, vermittelt SO_4H (s. u. a. B. 24, 2788).

Diphenyllessigsäure, $(C_6H_5)_2CH \cdot CO_2H$. Durch Reduction von Benzilsäure $(C_6H_5)_2C(OH) \cdot CO_2H$ (s. u.) vermittelt Jodwasserstoff (Sdp. 127°) bei 150°; aus ihrem Nitril. In heissem Wasser leicht lösliche Nadeln, Smp. 146°. Das Kalksalz gibt über Natronkalk destillirt, Diphenylmethan. Chromsäure oxydirt zu Benzophenon. Diphenyl-essigsäurenitril, $(C_6H_5)_2CH \cdot CN$. Aus der Säure; synthetisch aus Diphenylbrommethan $(C_6H_5)_2CHBr$, mit Cyanquecksilber bei 165°. Smp. 72°; Sdp. ca. 184° bei 12 mm. Der Wasserstoff der CH-gruppe im Nitril, wie auch in den Estern nitrirter Diphenyl-essigsäuren ist durch Metalle ersetzbar (B. 22, 1227; 2476.).

Diphenylglycolsäure, Benzilsäure, $(C_6H_5)_2C(OH) \cdot CO_2H$. Beim Erwärmen von Benzil $C_6H_5 \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_5$, mit alkoholischer Kalilauge, in Folge einer intramolecularen Umlagerung; bequemer durch Schmelzen von Benzil mit Kalihydrat. In heissem Wasser, Alkohol und Aether leichtlösliche Prismen, Smp. 150°. Chromsäure oxydirt zu Benzophenon; Erhitzen mit Natronkalk gibt Benzhydrol; Reduction Diphenyllessigsäure.

Toluylen, Stilben, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$. Durch Destillation von rohem Benzylsulfid $(C_6H_5 \cdot CH_2)_2S$; durch langsames Eintropfen von Toluol in rothglühende, mit Bleioxyd beschickte Röhren; aus Benzylidenchlorid $C_6H_5 \cdot CHCl_2$ mit Natrium, oder mit Alkohol und Zinkstaub; aus Dibenzyl (s. o.) u. s. f. Stilben bildet sich auch bei der Destillation von Fumarsäure- oder Zimmtsäurephenylester. Durch eine Umlagerung, welche der Bildung von Benzilsäure (s. o.) aus Benzil geradezu entgegengesetzt ist, entsteht Stilben auch bei der Reduction von Diphenyltrichloräthan $(C_6H_5)_2CH \cdot CCl_2$ durch Zinkstaub in alkalischer Lösung. Stilben (von *στύβεν* glänzen) bildet grosse glänzende, monocline Tafeln; Smp. 124°; Sdp. 306. In kaltem Alkohol schwer, in Aether und Benzol leicht löslich. Neuere Synthesen in der Stilbengruppe: Elbs, B. 26, R. 270.

Mit den Halogenen gibt das Stilben Additions- und Substitutionsproducte; die ersteren, mit 2 asymmetrischen Kohlenstoffatomen, kann man auch als substituirte Dibenzyle auffassen. α -Stilbenchlorid, $C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CHCl \cdot C_6H_5$, aus Stilben und Chlor, oder (neben β -Stilbenchlorid) aus Hydrobenzoïn (s. u.) mit PCl_5 . Aus Alkohol feine Nadeln, Smp. 192—193°. Erwärmen auf ca. 200° verwandelt in ein Gemenge, Smp. ca. 160°, von α - und β -Stilbenchlorid, woraus man das erstere durch Umkrystallisiren aus Alkohol leicht wieder isoliren kann. — β -Stilbenchlorid; nachdem man das Isomere α -grösstentheils durch Krystallisation aus Alkohol abgeschieden, reinigt man β -Stilbenchlorid mittelst Ligoïn. Dicke Tafeln oder Blätter, Smp. 93—94°; Geht bei 200° in das obige Gemenge von α - und β -, Smp. ca. 160°, über. — Stilbenbromid, $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot C_6H_5$, aus 1 Mol. Br_2 und Stilben in ätherischer Lösung. Seidenglänzende Nadeln; Smp. 237°. — Chlorstilben, $C_6H_5 \cdot CH : CCIC_6H_5$, destillirbares Oel, und Bromstilben, $C_6H_5 \cdot CH : CBr \cdot C_6H_5$, Smp. 25°, am besten aus den vorigen mit alkoholischem Kali.

Unsymm. Diphenyläthylen, $(C_6H_5)_2C : CH_2$. Dieses Isomere des Stilbens entsteht, wenn man Monochloraldehyd mit Benzol durch conc. SO_4H_2 condensirt und das gebildete Diphenylmonochloräthan, $(C_6H_5)_2 \cdot CH \cdot CH_2Cl$, ein zähflüssiges Oel, mit alkohol. Kalilauge kocht; auch aus $CH_2 : CBr_2$ und Benzol, mit $AlCl_3$. Smp. 40°. Sdp. 277°. Erhitzt man Diphenylmonochloräthan für sich, dann erhält man unter Austritt von HCl nicht das unsymmetrische, sondern das sym. Diphenyläthylen (Stilben).

Tolan, (Diphenylacetylen), $C_6H_5 \cdot C : C \cdot C_6H_5$. Aus Bromstilben (Smp. 25°) mit alkoholischem Kali. Krystallisirt aus Aether in grossen Krystallen, Smp. 60°; auch in Alkohol leicht löslich. Destillirbar.

Addirt Cl_2 unter Bildung zweier stereoisomerer Dichlorstilbene, $C_6H_5 \cdot CCl : CCl \cdot C_6H_5$, α -, vom Smp. 143°, und β -, vom Smp. 63°; Br_2 gibt isomere Dibromstilbene, $C_6H_5 \cdot CBr : CBr \cdot C_6H_5$, α -, Smp. 208°, und β -, Smp. 64°. — Tolantetrachlorid, $C_6H_5 \cdot CCl_2 \cdot CCl_2 \cdot C_6H_5$, aus Benzil, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_5$, und $2PCl_5$; aus Benzotrichlorid und Kupferpulver (gleiche Theile) bei 100°. Glänzende Krystalle, Smp. 163°.

Diphenyldiacetylen, $C_6H_5 \cdot C : C : C : C \cdot C_6H_5$. Aus der Kupferverbindung des Phenylacetylen $C_6H_5 \cdot C : CH$ durch den Luftsauerstoff oder alkalische Ferricyankaliumlösung. Lange Nadeln vom Smp. 97°. Gibt als disubstituirtes Acetylen keine Metallverbindungen mehr. Von diesem Kohlenwasserstoff leitet sich das Indigblau (s. d.) ab.

Tolnylenglycole: Hydrobenzoïn und Isohydrobenzoïn, $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$. Diese beiden Verbindungen verhalten sich gegen Reagentien (PCl_5 , PBr_5 , CrO_3 , NO_3H) vollkommen ähnlich und können, den heutigen Vorstellungen gemäss, als Stereoisomere aufgefasst werden. Sie entstehen nebeneinander aus Benzaldehyd in alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam; die Diacetate beider bilden sich aus Stilbenbromid mit Silberacetat etc. — **Hydrobenzoïn** erhält man, neben sehr wenig vom Isomeren, bei der Reduction von Benzoïn durch Natriumamalgam, indem man die Lösung durch Schwefelsäurezusatz annähernd neutral hält; es bildet in heissem Alkohol leicht lösliche monocline Tafeln; Smp. 134°; unter vermindertem Druck destillirbar. Mit 20procentiger Schwefelsäure gibt es nach halbstündigem Kochen (neben Diphenylacetaldehyd, $(C_6H_5)_2CH \cdot CHO$) ein Anhydrid, $C_6H_5 \cdot \overline{CH} \cdot O \cdot \overline{CH} \cdot C_6H_5$, grosse monocline Krystalle vom Smp. 132°. — Diacetat, $C_6H_5 \cdot CH(O \cdot C_2H_3O) \cdot CH(O \cdot C_2H_3O) \cdot C_6H_5$, Smp. 134°. — **Isohydrobenzoïn** entsteht fast allein, wenn man Stilbenbromid, in Eisessig gelöst, mit einem Ueberschuss von Kaliumacetat während 12

Stunden kocht. Aus heissem Wasser, worin es sich etwas leichter löst als sein Isomeres, krystallisirt es wasserhaltig, Smp. 95—96°; wasserfrei, Smp. 119·5°. In Alkohol und Aether leicht löslich. Beim Erhitzen mit Benzoësäureanhydrid entsteht, neben den Benzoaten des Isohydrobenzoëns, auch ein wenig Dibenzat des Hydrobenzoëns. Das Anhydrid, leichter sich bildend wie beim Hydrobenzoëin, monocline Krystalle, Smp. 102·5°. — Diacetat, dimorph. Smp. 118° oder 106°.

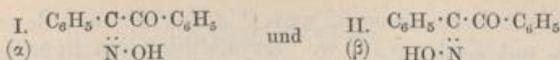
Da die Hydrobenzoëine asymmetrischen Kohlenstoff enthalten, erklärt sich ihre früher räthselhafte Isomerie in einfachster Weise, wie die der Weinsäuren, durch verschiedene räumliche Lagerung der Atome.

Benzoëin, $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot C_6H_5$. Wenn man Benzaldehyd mit (0·1 Th.) CNK in 50-procentiger weingeistiger Lösung kurze Zeit unter Rückfluss erwärmt, so geht er grossentheils in das polymere Benzoëin über, das sich beim Erkalten ausscheidet. Dasselbe entsteht auch bei der Oxydation von Hydro- oder Isohydrobenzoëin mit Salpetersäure, oder bei der Reduction von Benzil (s. u.) mit Zink und Salzsäure. Es bildet glänzende Prismen, die sich nicht in Wasser, und in Alkohol nur wenig lösen; Smp. 137°. Unter stark vermindertem Druck destillirbar. Kochen mit alkohol. Kali verwandelt es in gleiche Molecüle Hydrobenzoëin und Benzil. Es reducirt alkalische Kupferlösung, indem es in Benzil übergeht.

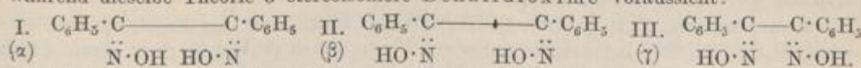
Phenylbenzylketon, **Desoxybenzoëin**, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. Durch Destillation von benzoësaurem mit phenylessigsäurem Kalk; durch Reduction von Benzoëin mit alkoholischer Salzsäure und Zink; durch 6stündiges Erhitzen auf 180—190° von 1 Vol. Bromstilben mit 4 Vol. Wasser. Aus Alkohol grosse Tafeln; Smp. 60°; Sdp. 320° (760 mm); 177·5° (12 mm). Unterscheidet sich vom Benzoëin durch seine Leichtlöslichkeit in Alkohol. Bildet mit Natriumäthylat $C_6H_5 \cdot CO \cdot CHNa \cdot C_6H_5$, und dieses mit Alkyljodiden Alkylderivate. Brom gibt Desylbromid, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CHBr \cdot C_6H_5$, Smp. 55°. Mit Natriumamalgam geht es in Stilbenhydrat, $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, Smp. 62°, über.

Benzil (Dibenzoyl), $C_6H_5 \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_5$. Sehr leicht darstellbares und zur Bildung zahlreicher heterocyclischer Ringe befähigtes α -Diketon; am einfachsten aus Benzoëin durch Erwärmen mit (2 Th.) starker Salpetersäure. Krystallisirt aus Aether in gelben sechsseitigen Säulen vom Smp. 95°; Sdp. ca. 348° (nur unter vermindertem Druck ganz ohne Zersetzung flüchtig). Benzil geht mit PCl_5 in Chlorobenzil, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CCl_2 \cdot C_6H_5$, Smp. 61°, sodann in Tolantetrachlorid über. Isobenzil (aus Benzoylchlorid und NaHg) hat die doppelte Moleculargrösse wie Benzil und ist das Dibenzat eines Diphenyläthylenglycols (B. 24, 1270). Mit Hydroxylamin entstehen aus Benzil 2 isomere „Monoxime“, Smp. 138° und 114°, und 3 isomere „Dioxime“, α -, Smp. 237°; β -, Smp. 207°; γ -, Smp. 164—166°. Die letzteren gehen durch Wasserabspaltung in ein und dasselbe Anhydrid, $(C_6H_5)_2C_2N_2O$, Smp. 94°, über. Das speciellere Studium dieser Isomeren hat zu zahlreichen Beobachtungen und Discussionen veranlasst (vgl. B. 22 ff).

Stereoisomere Benzilmonoxime können nach der Theorie von Hantzsch und Werner (vgl. S. 519) in 2 Formen existiren:



während dieselbe Theorie 3 stereoisomere Benzildioxime voraussetzt:



Die Configuration der Oxime kann man erschliessen aus der Natur der Producte, die bei der Umlagerung mittelst PCl_5 entstehen; woraus sich z. B. für die Monoxime die Nachbarschaft (cis-Stellung) von $\cdot\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ und OH für das α -Oxim, von $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot$ und OH für das β -Oxim ergibt. — B. 26, R. 310. Vgl. B. 23, 24; 24, 3267.

Dem Benzoin analog sind: Anisoïn, $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3$, aus Anisaldehyd; und Cuminoïn $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, Smp. 101°, aus Cuminaldehyd. Oxydation derselben gibt Derivate des Benzils; Anisil, goldgelbe Nadeln, Smp. 133°; Cuminil, schwefelgelbe Prismen, Smp. 84°. Durch Kalischmelze erhält man dann weiter Säuren, welche der Benzilsäure völlig entsprechen.

Carbonsäuren des Dibenzyls und seiner Derivate.

Dibenzylcarbonsäure ($\alpha\beta$ -Diphenylpropionsäure), $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO}_2\text{H}$. Aus Benzylcyanid $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN}$, durch Benzylirung etc. Tritt in 3 verschiedenen, durch Schmelzung in einander überführbaren Modificationen auf; Smp. 95°, 89°, 82°. (B. 25, 2017).

Dibenzyldicarbonsäure ($\alpha\beta$ -Diphenylbernsteinsäure), mit asymm. Kohlenstoff $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO}_2\text{H}$. Existirt, wie die Dialkylbernsteinsäuren (S. 200), in zwei isomeren Modificationen. 1. α -Säure, mit 1 H_2O krystallisirend. Aus Phenylbromessigsäureester mit alkohol. CNK entsteht ihr Ester; ebenso ihr Dinitril aus Phenylbromessigsäurenitril; aus Stilbendicarbonsäure mit HgNa (neben der β -Säure). Schmilzt wasserhaltig bei 185°; wasserfrei bei 220°. Ihr Anhydrid, mittelst Acetylchlorid, schmilzt bei 116°. 2. β -Säure, u. a. aus der α -Säure durch mehrstündiges Erhitzen mit Salzsäure auf 200°. Smp. 229°; gibt beim Schmelzen α -Anhydrid. β -Anhydrid Smp. 112°.

Stilbencarbonsäure ($\alpha\beta$ -Diphenylacrylsäure), $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO}_2\text{H}$. Durch Erhitzen (8 St., 160°) von Benzaldehyd (16 Th.) mit phenylelessigsaurem Natrium (26 Th.) und Essigsäureanhydrid (60 Th.). In Wasser wenig lösl. Nadeln; Smp. 170°.

Stilbendicarbonsäure (Diphenylmaleinsäure) $\text{O} \cdot \text{OC} \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) : \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO}$. Das Anhydrid (Smp. 155°; sublimirbar) entsteht, neben sehr viel Benzoësäure, durch Einwirkung von Brom auf Phenylelessigsäure bei 240°; die freie Säure ist unbekannt, da sie bei Abscheidung aus ihren Salzen ins Anhydrid übergeht. Dicyanstilben, $\text{CN} \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) : \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CN}$, das Nitril der Säure; aus Phenylbromessigsäurenitril, in heissem Alkohol, in Benzol und Chloroform leicht löslich. Smp. 158°.

o-Benzilcarbonsäure, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}$. Entsteht in zwei isomeren Formen, durch Oxydation von o-Desoxybenzoïnensäure (s. u.): gelbe Modification, Smp. 141°; weisse Modification, Smp. ca. 130°. Beide gehen in denselben Aethylester und dasselbe Oxim (Smp. 166°) über.

oo-Benzildicarbonsäure (Diphtalylsäure), $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}$. Reduction von Phtalsäureanhydrid durch Zinkstaub und Eisessig liefert Diphtalyl, $\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C} : \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{O}$, Smp. 335°; dieses geht bei der Oxydation (mit Brom in alkalischer Lösung) in Diphtalylsäure über. Die Säure bildet feine weisse Nadeln, Smp. 272°; selbst nur in dieser Form bekannt, gibt sie zwei Reihen von Alkylestern — je eine gelbe und weisse Modification (B. 23, 1347; 2080). Anhydrid, Smp. 165°.

o-Desoxybenzoïn-carbonsäure, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}$. Phtalsäureanhydrid und Phenylelessigsäure condensiren sich zu Benzylidenphtalid, $\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, Smp. 99°, das beim Kochen mit Alkalien Salze der Desoxybenzoïn-carbonsäure liefert; die freie Säure krystallisirt mit H_2O in langen Prismen, Smp. 74—75°.

Tetraphenyläthan, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH} \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$. Aus Stilbenbromid (S. 577) und Benzol mit AlCl_3 ; durch 8stündiges Erhitzen von Benzpi-

nakon (s. u.) mit Jodwasserstoff und P auf 170°; aus Benzhydrochlorid $(C_6H_5)_2CHCl$, mit Zink; u. s. w. Krystallisirt aus Benzol oder Chloroform in grossen Säulen, Smp. 209°.

Benzpinakon, $(C_6H_5)_2C(OH) \cdot C(OH)(C_6H_5)_2$. Entsteht in der Regel, neben Benzhydrol $(C_6H_5)_2CH(OH)$, bei der Reduction von Benzophenon $(C_6H_5)_2CO$; am besten durch Einwirkung von Zink und Schwefelsäure, oder Essigsäure; Prismen; Smp. 185°, unter Zerfall in Benzhydrol und Benzophenon. Wasserabspaltung gibt unter Umlagerung einer Phenylgruppe zwei isomere Benzpinakoline, $(C_6H_5)_3C \cdot CO \cdot C_6H_5$: α -, Smp. 205°. β -, Smp. 181°.

Tetraphenyläthylen, $(C_6H_5)_2C : C(C_6H_5)_2$. Aus Benzophenonchlorid und Silber; aus Diphenylmethan durch Schwefel. Nadeln. Smp. 221°. Tetraphenyläthylen-cyanid, $(C_6H_5)_2C(CN) \cdot C(CN)(C_6H_5)_2$, aus Diphenyllessigsäurenitril mit Na und J. Die entsprechende Tetraphenylbernsteinsäure schmilzt bei 261°.

Dibenzylmethan, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. Aus Dibenzylketon mit JH und P, Oel. Sdp. ca. 300°. Dibenzylketon, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. Aus phenyllessigsaurem Kalk. Smp. 34°. Sdp. 330°. Dibenzoylmethan, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$. Aus Dibenzoylessigsäure (s. u.) durch CO_2 -austritt, Tafeln. Smp. 81°. Diphenyltriketon, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_5$. Goldgelbe Krystalle. Smp. 70°. Sdp. 289° (175 mm).

Dibenzylmalonsäure, $(C_6H_5 \cdot CH_2)_2C(CO_2H)_2$. Aus Malonester und Benzylchlorid. Smp. 172°. **Dibenzyllessigsäure**, $(C_6H_5 \cdot CH_2)_2CH(CO_2H)$. Aus der vorigen. Smp. 88°.

Dibenzylglycolsäure, $(C_6H_5 \cdot CH_2)_2C(OH)(CO_2H)$. Aus Dibenzylketon mit CNK u. ClH; beim Kochen von Vulpinsäure mit verdünnter Kalilauge. Vierseitige rhombische Säulen, Smp. 156—157°. Kochen mit Kalilauge (sp. G. 1.3) zerlegt in 2 Mol. $C_6H_5 \cdot CH_3$ und Oxalsäure.

Verwandt mit der Dibenzylglycolsäure ist die Pulvinsäure, $C_{18}H_{12}O_5$, orangefarbenes Pulver (aus Aether), oder braune Krystalle (aus Benzol), vom Smp. 214—215°; gibt, mit verdünnten Alkalien gekocht, Dibenzylglycolsäure und $2CO_2$. Der Methylester der Pulvinsäure ist die Vulpinsäure, $C_{19}H_{14}O_5$, in der Cetrariaflechte, im Wolfsmoose etc. vorkommend, und durch Kalkmilch etc. ausziehbar; monocline gelbe Blätter oder Prismen. Smp. 148°. Durch Reduction mit Zinkstaub in ammoniakalischer Lösung erhält man aus der Pulvinsäure die Hydrocornicularsäure, eine $\alpha\delta$ -Diphenyllaevulinsäure, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$, Smp. 134°; dieselbe zerfällt beim Erhitzen mit Kalilauge in Toluol und Phenylbernsteinsäure.

Dibenzoylessigsäure, $(C_6H_5 \cdot CO)_2 \cdot CH \cdot CO_2H$. Aus Acetessigester mit $2C_6H_5 \cdot COCl$ etc. Feine Nadeln. Smp. 109°.

Dibenzoyläthan (Diphenacyl), $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$, ein γ -Diketon, Smp. 145°. — Benzoin des Phenylglyoxals, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_5$, gelbe mikroskopische Nadelchen, Smp. ca. 170°, gibt mit Salpetersäure schon in der Kälte ein **Diphenyltetraketone**, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CO \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_5$, rothe Substanz die mit H_2O ein schön krystallisirendes Hydrat, Smp. 88°, bildet.

Bidesyl, Diphenyldibenzoyläthan, sogenanntes Hydrooxylepiden, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$, aus Desoxybenzoinnatrium und Desylbromid (S. 578), krystallisirt aus heissem Benzol in Nadeln Smp. 255°: neben ihm entsteht das isomere **Isobidesyl**, Smp. 161°. — Dibenzoylbernsteinsäure, $CO_2H \cdot CH(CO \cdot C_6H_5) \cdot CH(CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$. Man erhält den Ester auch synthetisch aus Natriumbenzoylessigester, $CO_2(C_2H_5) \cdot CHNa \cdot CO \cdot C_6H_5$, und Jod.

Diphenylgruppe.

Diphenyl, $C_6H_5 \cdot C_6H_5$. Aus Brombenzol C_6H_5Br in ätherischer oder benzolischer Lösung durch Natrium. Aus Diazobenzolsulfat durch Zersetzen mit Kupferpulver etc. Zur Darstellung leitet man Benzoldämpfe durch eine hellrothglühende, mit Bimsteinstücken gefüllte eiserne Röhre ($2C_6H_6 = C_6H_5 \cdot C_6H_5 + H_2$), destillirt das unveränderte Benzol ab und rectificirt. Aus heissem Alkohol krystallisirt beim Erkalten das Diphenyl in grossen glänzenden Blättchen. Smp. 71° ; Sdp. 254° .

p-Phenyltolyl, $C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Aus Brombenzol und p-Bromtoluol mit Na. Grosskrystallinisch. Smp. 3° . Sdp. 265° . — **m-**, Sdp. 270° . — **Ditolyl**, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$, ist in mehreren stellungsisomeren Formen bekannt. **oo-**, aus o-Bromtoluol; flüssig; Sdp. 272° . — **mm-**, flüssig, Sdp. 280° . — **pp-**, aus p-Bromtoluol; glänzende monocline Prismen, Smp. 121° .

Wie im Benzol, können auch im Diphenyl die Wasserstoffatome durch Chlor, Brom und Jod ersetzt werden: ein äusserst beständiges Perchlordiphenyl, $C_{12}Cl_{10}$, oberhalb 270° schmelzend und destillirbar, wurde dargestellt.

Durch Nitriren von Diphenyl, gelöst in Eisessig (4 Th.), mit einer Mischung von (3 Th.) rauchender Salpetersäure und (3 Th.) Eisessig bei 60° und längeres Stehenlassen erhält man o- und p-Nitrodiphenyl, $C_6H_5 \cdot C_6H_4(NO_2)$: Ortho-, aus Alkohol Tafeln, Smp. 37° ; Sdp. 340° . — Para-, in kaltem Alkohol ziemlich schwer lösliche Nadeln, Smp. 113° ; Sdp. 340° . — Durch Mischen von Diphenyl mit Salpetersäure spec. Gew. 1.45 (2 Th.) und Schwefelsäure (0.3 Th.) und kurzes Kochen nach Beendigung der ersten heftigen Einwirkung erhält man nebeneinander die Isomeren: pp-Dinitrodiphenyl, $(NO_2)_2C_6H_4 \cdot C_6H_4(NO_2)$, Smp. 233° . — op-Dinitrodiphenyl, Smp. 93.5° . Auch oo- und mm- sind bekannt.

o-Amidodiphenyl, $C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$, Smp. 45° . p-Amidodiphenyl, Smp. 49° .

pp-Diamidodiphenyl, **Benzidin**, $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$. Durch Reduction von pp-Dinitrodiphenyl; aus p-Bromanilin mit Natrium. Man stellt es in grösseren Mengen dar, indem man Azobenzol $C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_5$ in stark saurer Lösung reducirt, wobei das zunächst entstandene nicht salzbildende Hydrazobenzol $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$ durch die benutzte starke Säure eine eigenthümliche Umwandlung in das basische Benzidin $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ (neben Diphenylin) erleidet. Benzidin krystallisirt aus heissem Wasser in grossen glänzenden Blättchen, Smp. 122° ; unter gewöhnlichem Druck siedet es unter partieller Zersetzung bei ca. 400° . Seine Verwendung zur Farbstoffbereitung s. unten.

Zweisäurige Base. Chlorhydrat, $C_{12}H_{12}N_2 \cdot 2HCl$, in Wasser leicht lösliche rhombische Tafeln. — Sulfat, $C_{12}H_{12}N_2 \cdot H_2SO_4$, in Wasser fast unlösliche glänzende Schuppen.

Sulfosäuren des Benzidins werden aus demselben mit Schwefelsäure, oder aus Nitrobenzolsulfosäuren durch Reduction gewonnen. Rauchende Schwefelsäure liefert sehr hoch schmelzendes Sulfon $C_6H_{12}(NH_2)_2SO_3$. Auch Nitro- und Amidoderivate des Benzidins werden dargestellt; die letzteren sind in Oxyderivate überführbar. Derartige Körper haben ebenfalls Interesse für die Baumwollazofarbstoffe (s. u.).

Isomer mit Benzidin sind mm-Diamidodiphenyl, sowie das o p-(Diphenylin) Smp. 45° . Ferner o o-, Smp. 81° , mit Schwefelsäure Carbazol liefernd.

Diamidoditolyle, **Tolidine**, $(NH_2)(CH_3)C_6H_3 \cdot C_6H_3(CH_3)(NH_2)$. Ihre Darstellung entspricht ganz derjenigen des Benzidins; man reducirt die Nitrotoluole $(NO_2)C_6H_4(CH_3)$ zunächst mit $(NH_4)_2S$ zu Hydrazotoluolen $(CH_3)C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_4(CH_3)$, die durch Einwirkung von Säuren in

die isomeren Tolidine umgelagert werden. Die Benzolreste binden sich beim *o*- und *m*-Tolidin (aus *o*- und *m*-Nitrotoluol) in Parastellung zu den Amidgruppen; das *p*-Hydrazotoluol, in welchem die Parastelle bereits besetzt ist, erleidet die Semidinumlagerung (S. 486).

o-Tolidin ($\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{NH}_2 = 1:2:4$), perlmutterglänzende Blättchen, Smp. 129°. *m*-Tolidin (1:3:4), langsam krystallinisch erstarrend, Smp. 108—109°. *p*-Tolidin (1:4:2), aus Azotoluol und SnCl_2 ; dünne Blättchen, Smp. 103°.

Disazofarbstoffe oder Baumwollazofarbstoffe.

Diazoderivate von Paradiaminen erhält man aus deren Salzen durch Einwirkung von 2 Mol. Natriumnitrit und Salzsäure. So entsteht z. B. aus Benzidin Diphenyltetrazochlorid, $\text{ClN}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2\text{Cl}$, das sich, wie zahlreiche andere Bisdiazokörper mit (2 Mol.) Phenolen, Aminen, deren Sulfosäuren, sowie mit Oxycarbonsäuren zu Disazofarbstoffen vereinigt. Diese alkalilöslichen Farbstoffe sind zwar gegen Säuren äusserst empfindlich, färben dagegen (wie schon Benzidinchlorhydrat sich mit der Baumwolle verbindet) ohne Weiteres die ungebeizte Baumwolle mit der Farbe ihrer Alkalisalze, indem sie aus ihren verdünnten alkalischen Lösungen auf der Baumwollfaser waschecht niedergeschlagen werden. Durch nachherige Behandlung der gefärbten Faser mit Metallsalzen kann man Lacke von noch wesentlich erhöhter Licht- und Waschechtheit erhalten.

Zur Darstellung der Baumwollazofarbstoffe dienen besonders Benzidin (sowie einige seiner Sulfoderivate), *o*-Tolidin, Dianisidin, Diamidostilbendisulfosäure, Thiotolidin etc. Mit Hilfe dieser Basen, und der obengenannten zu paarenden Substanzen, hat man fast alle Nuancen von roth und gelb bis blau und violett, ausser grün, dargestellt; selbst tiefdunkelbraune oder blaue bis schwarze, sehr echte Farbstoffe lassen sich so, u. a. durch Anhäufung von Azogruppen und Vergrößerung des Molecüls, theilweise direct auf der Faser gewinnen. Einzelne blaue Farbstoffe, mit Hilfe verschiedener Naphtol-, Dioxo- und Amidooxynaphtalinsulfosäuren hergestellt, sind selbst an Stelle von Indigblau anwendbar.

Von den überaus zahlreichen Farbstoffen seien hier nur einige genannt:

Congoroth, $\text{C}_{12}\text{H}_8[\text{N}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_5(\text{NH}_2) \cdot \text{SO}_3\text{Na}]_2$, aus Diphenyltetrazochlorid und Naphtionsäure (s. d.). Färbt Baumwolle und Wolle direct roth.

Chrysamin (gelb), $\text{C}_{12}\text{H}_8[\text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH}) \cdot \text{CO}_2\text{Na}]_2$, aus Diphenyltetrazochlorid und Salicylsäure. Färbt Baumwolle im Seifenbade gelb.

Benzopurpurin 4 B, $\text{C}_{12}\text{H}_8(\text{CH}_3)_2[\text{N}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_5(\text{NH}_2) \cdot \text{SO}_3\text{Na}]_2$, aus *o*-Tolidintetrazochlorid und Naphtionsäure. Färbt Baumwolle im Seifenbade roth.

Benzazurin (blau), $\text{C}_{12}\text{H}_8(\text{OCH}_3)_2[\text{N}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_5(\text{OH}) \cdot \text{SO}_3\text{Na}]_2$, aus Dianisidin und α -Naphtolsulfosäure. Färbt Baumwolle im Seifenbade blau.

Man kann auch zunächst mit den Bisdiazoverbindungen nur ein Molecül eines Phenols, Amins etc. combiniren, unter Bildung eines schwer löslichen Products, das noch eine Diazogruppe enthält, welche man dann in alkalischer Lösung sofort mit einem zweiten Molecül eines anderen Amins etc. combinirt, zu einem gemischtem Disazofarbstoff, wie z. B. mit Sulfanilsäure und Phenol aus Benzidin das Congogelb entsteht.

Oxydiphenyle.

Beim Erwärmen von Diphenyl mit (3 Th.) Vitriolöl auf dem Wasserbade, bis zum Verschwinden der oberen Schicht, entstehen eine Mono- und Disulfosäure; das Kupfersalz der ersteren, $(\text{C}_{12}\text{H}_9 \cdot \text{SO}_3)_2\text{Cu} + 6\text{H}_2\text{O}$, sehr schwer lösliche Blättchen, dient zu ihrer Abscheidung. Durch Auflösen in überschüssiger erwärmter Schwefelsäure gibt Diphenyl die pp-Disulfosäure, $\text{SO}_3\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_3\text{H}$, lange zerfliessliche Prismen, Smp. 72·5°. Beim Schmelzen mit Kalihydrat liefern die Sulfosäuren Oxydiphenyle, die sich auch aus den Amidodiphenylen (Benzidin, Tolidine) durch Diazotirung etc. bilden.

Oxydiphenyl, $C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot OH$, glänzende Blättchen; Smp. 165° , Sdp. 305° . Besitzt Phenolcharakter; wird der Lösung in Soda durch Aether entzogen.

Dioxydiphenyle, Diphenole, $HO \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *oo-*, bildet sich beim Eintragen von Fluoren (C_6H_4)₂CH₂ in geschmolzenes Kalihydrat bei 400° ; Smp. 98° mm-, aus *mm*-Diamidodiphenyl, schmilzt bei 123° . *pp-*, aus der *pp*-Disulfosäure und aus Benzidin; aus Alkohol glänzende Blätter, Smp. 272° ; destillierbar. *op-*, vom Smp. 160° , aus Diphenylin.

Derivate der Diphenole sind auch durch Umlagerung substituierter Hydrazoverbindungen darstellbar, z. B. aus Nitranisol das Dianisidin oder Dimethoxybenzidin, $NH_2 \cdot (CH_3 \cdot O) \cdot C_6H_3 \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot NH_2$.

Hexaoxydiphenyl, $(HO)_3C_6H_3 \cdot C_6H_2(OH)_3$, aus Hydrocoerulignon und conc. Salzsäure bei 200° . Glänzende Blättchen. In verdünnter Kalilauge mit blauvioletter Farbe löslich. Ein Derivat des Hexaoxydiphenyls ist das (bei der Oxydation von Pyrogalloldimethyläther in essigsaurer Lösung mit Kaliumbichromat, und daher auch bei der Reinigung des rohen Holzessigs aus Buchen- und Birkenholz, als violettes Pulver entstehende) sogenannte Coerulignon (ein Tetramethoxydiphenochinon), $(CH_3 \cdot O)_2C_6H_2 \cdot O \cdot O \cdot C_6H_2(O \cdot CH_3)_2$. Durch Auflösen des Rohproducts in Phenol bei 30° und Ausfällen mit Alkohol, erhält man das Coerulignon in dunkelstahlblauen Nadeln, unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. In Vitriol mit intensiv kornblumenblauer Farbe löslich. — Mit Reductionsmitteln (H_2S , Zn und ClH), oder durch Kochen mit conc. Kalilauge gibt Coerulignon den Tetramethyläther des Hexaoxydiphenyls, das Hydrocoerulignon $(CH_3 \cdot O)_2C_6H_2 \cdot OHHO \cdot C_6H_2(O \cdot CH_3)_2$, farblose Prismen, Smp. 190° .

Diphenylcarbonsäuren.

Phenylbenzoësäuren, $C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. 3 Isomere sind theoretisch möglich und bekannt. *Ortho-*, durch Eintragen von Diphenylenketon (s. u.) in eben schmelzendes Kalihydrat; in heissem Alkohol leicht lösliche Nadelchen; Smp. 111° . Oxyderivate sind bekannt. — *Meta-*, durch Oxydation von Isodiphenylbenzol (s. u.); Smp. 161° . — *Para-*, aus dem Diphenylcyanid $C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CN$ (Smp. 85° , aus diphenylsulfosaurem Kali und CNK) oder durch Oxydation von *p*-Diphenylbenzol (s. u.), sowie von *p*-Phenyltolyl; aus Alkohol krystallisiert die *p*-Säure in langen Nadeln, Smp. 219° ; sublimierbar.

Diphenyldicarbonsäuren, $CO_2H \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *Ortho-*, Diphensäure ($CO_2H \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H = 1:2$). Durch Oxydation von Phenanthren oder Phenanthrenchinon mit Chromsäuremischung. In heissem Wasser leicht lösliche Blättchen, Smp. 229° . MnO_4K oxydirt zu *o*-Phtalsäure. Diphensäureanhydrid, $C_{12}H_8(CO)_2O$, aus Diphensäure und Vitriolöl bei 120° . Nadeln, Smp. 220° .

Orthometa-, Isodiphensäure aus α -Diphenylenketoncarbonsäure (s. u.) durch Kalischmelze. In siedendem Wasser schwer lösliche kleine Nadeln. Smp. 216° .

Para-, aus *p*-Ditolyl $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ in Eisessig mit CrO_3 ; oder aus diphenyldisulfosaurem Kali und CNK; weisses Pulver; zersetzt sich beim Erhitzen.

Diphenyl- und Triphenylbenzol.

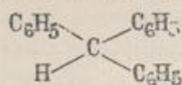
p-Diphenylbenzol, 1, 4- $C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_5$. Aus *p*-Dibrombenzol und Brombenzol mit Natrium. In siedendem Alkohol und Eisessig wenig, in Aether leichter, in heissem Benzol leicht lösliche Blättchen. Smp. 205° ; Sdp. ca. 400° , unter 45 mm 250° . Es bildet sich auch beim Durchleiten von Benzol durch glühende Röhren; durch weitere Condensation von zunächst entstandenem Diphenyl mit Benzol, wobei noch auftritt:

m-Isodiphenylbenzol, auch aus m-Dichlorbenzol und Chlorbenzol mit Natrium; leichter lösliche, sternförmig gruppierte Nadeln; Smp. 85°; Sdp. 363°.

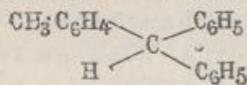
Triphenylbenzol, 1, 3, 5-C₆H₃(C₆H₅)₃. Wie das Mesitylen aus Aceton, entsteht bei mehrtägigem Stehen von mit CH gesättigtem Acetophenon C₆H₅·CO·CH₃ das Triphenylbenzol. Aus Aether rhombische Tafeln. Smp. 169—170°. Destillirbar. Ueber Isomere s. B. 26, 69.

Triphenylmethangruppe.

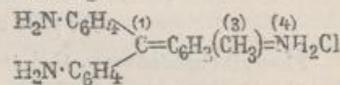
Für die Industrie der künstlichen Farbstoffe sind das Triphenylmethan, CH(C₆H₅)₃, und das homologe Diphenylmetatolylmethan, (C₆H₅)₂CH(C₆H₄·CH₃), von besonderem Interesse, wengleich nicht als Ausgangsmaterialien der Darstellung, so doch als theoretische Muttersubstanzen wichtiger Farbkörper: denn die Rosaniline, Rosolsäuren, Phtaleine und Rhodamine sind Amido- oder Hydroxylderivate jener Kohlenwasserstoffe, oder der von denselben sich ableitenden Carbinole und Carbonsäuren. Sobald diese Derivate aber irgendwie als gefärbte oder färbende Substanzen auftreten, was bei der Rosolsäure schon im freien Zustande, bei Rosanilin und Phtaleinen erst in Salzform, also beim Fuchsin und Phtaleinkalium, der Fall ist, dann nimmt man in ihren Formeln nicht mehr normale Phenolhydroxyle, Amidoreste etc. an, sondern ertheilt denselben chinoide Bindungen.



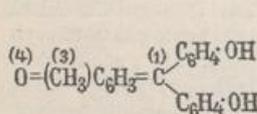
Triphenylmethan



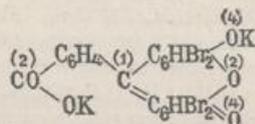
Diphenylmetatolylmethan



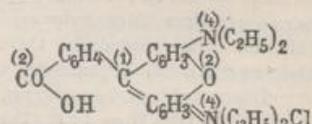
Fuchsin



Rosolsäure



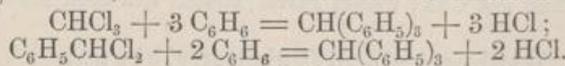
Tetrabromfluoresceïnkalium (Eosin)



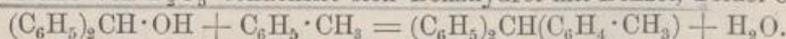
salzs. Rhodamin

Kohlenwasserstoffe.

Die Darstellungsmethoden derselben gleichen vollkommen denjenigen des Diphenylmethans, indem man namentlich die Chloraluminiumreaction verwendet:



Mit Hilfe von P₂O₅ condensirt sich Benzhydrol mit Benzol, Toluol etc.:



Aus ihren Amidoderivaten, die im Grossen durch directe Synthese (s. u.) gewonnen werden und als „Anilinfarbstoffe“ seit 1858 Bedeutung erlangt haben, lassen sich die Kohlenwasserstoffe durch Diazotirung und Kochen mit Alkohol gewinnen. (E. und O. Fischer 1876.)

Die Condensation von Benzaldehyd mit Benzolen gelingt zwar nur sehr schwierig, um so leichter erfolgt dagegen diejenige von Nitrobenzaldehyden etc. (s. u.)

Triphenylmethan, $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$. Wurde zuerst durch Erhitzen von Benzalchlorid $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHCl}_2$ mit Quecksilberdiphenyl $\text{Hg}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ auf 150° dargestellt (Kekulé und Franchimont, 1872). Aus Paraleukanilin $\text{C}_{13}\text{H}_{13}(\text{NH}_2)_3$ durch Diazotirung (Ersatz der NH_2 -gruppen durch H — Nachweis des Zusammenhangs zwischen Pararosanilin und Triphenylmethan, E. und O. Fischer, 1876).

Zur Gewinnung trägt man in eine Mischung von Chloroform (1 Th.) und Benzol (5 Th.) allmählich (1 Th.) Chloraluminium ein und erwärmt 25—30 Stunden bei einer zuletzt auf etwa 60° gesteigerten Temperatur; man giesst sodann in Wasser, trennt die aufschwimmende Oelschicht, destillirt das unzersetzte Benzol und rectificirt (zweckmässig im luftverdünnten Raume); das annähernd reine Triphenylmethan krystallisirt man aus Benzol (worans es in Prismen mit 1 Mol. C_6H_6 anschießt) und schliesslich aus Alkohol um. Durch die spaltende Wirkung des AlCl_3 entsteht nebenher in reichlicher Menge stets Diphenylmethan, das man in Folge seines tieferen Siedepunkts mit Leichtigkeit isoliren kann.

Triphenylmethan krystallisirt aus Alkohol, welcher es in der Kälte schwer löst, in dünnen Blättchen; Smp. 92.5° ; Sdp. 359° . Es löst sich leicht in heissem Alkohol, in Aether, Chloroform und Benzol; die aus letzterem sich abscheidenden glänzenden Prismen, Smp. 76° , enthalten 1 Mol. Krystallbenzol C_6H_6 , das sie unter Verwitterungsercheinungen sehr bald verlieren. Krystallisirt auch mit Krystallthiophen.

Triphenylchloromethan, $\text{CCl}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$. Aus dem Carbinol (s. u.) und PCl_5 . Smp. ca. 115° . Triphenylbrommethan, $\text{CBr}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$. Aus Triphenylmethan und Br_2 bei 150° . Smp. 152° . —

Triphenylcarbinol, $\text{HO} \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$. Aus dem Chlorid oder Bromid mit Wasser; am leichtesten direct aus Triphenylmethan in (5 Th.) Eisessig gelöst, mit CrO_3 . Rhomboëdrische Krystalle, Smp. 162.5° ; destillirbar. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol.

Triphenylacetonitril, $\text{CN} \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$. Aus Triphenylchloromethan und $(\text{CN})_2\text{Hg}$ bei 150° ; aus Eisessig lange monocline Prismen; Smp. 127.5° .

Triphenyllessigsäure, $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$. Aus dem Cyanid; aus $\text{CCl}_3 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, C_6H_6 mit AlCl_3 . Monocline sechsseitige Blättchen; erweicht bei 230° und schmilzt unter Abspaltung von CO_2 gegen 261° . Sehr schwache Säure.

Diphenylmetatolylmethan, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\overset{(1)}{\text{CH}} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \overset{(3)}{\text{CH}_3}$. Zur Darstellung aus Leukanilin, $(\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{NH}_2)$, wird dessen Lösung in Vitriolöl mit salpetriger Säure diazotirt und die Diazoverbindung durch Einfließenlassen in siedenden Alkohol zersetzt. Kugelige Aggregate von Prismen; Smp. $59-59.5^\circ$; Sdp. 354° .

Diphenylmetatolylcarbinol, $\text{HO} \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3)$. Aus dem Kohlenwasserstoff mit CrO_3 . Krystallisirt aus Ligroin in sechsseitigen Tafeln, Smp. 150° . Destillirbar.

Diphenylparatolylmethan, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\overset{(1)}{\text{CH}} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \overset{(4)}{\text{CH}_3}$. Mit P_2O_5 aus Benzhydrol und Toluol; ebenso aus Phenylparatolylcarbinol, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ und Benzol; Prismen; Smp. 71° . Ist Stammsubstanz blauvioletter Amidoderivate.

Amidotriphenylmethane und -carbinole: Malachitgrün und Rosanilinfarbstoffe.

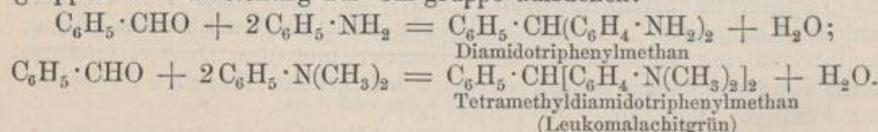
Während die monoamidirten Triphenylmethane von der Formel $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2)$ keine wirklichen Farbstoffe liefern, erhält man

solche aus Diamidotriphenylmethan $(C_6H_5)_3CH(C_6H_4 \cdot NH_2)_2$ und aus Triamidotriphenylmethan $CH(C_6H_4 \cdot NH_2)_3$ durch Oxydation zu Carbinolen, z. B. dem Pararosanilin $C(OH)(C_6H_4 \cdot NH_2)_3$, dessen chinoide Salze (entsprechend dem Fuchsin, s. o. die Formel) Farbstoffcharakter haben. Zu weiteren sehr werthvollen Farbstoffen gelangt man, wenn man in den NH_2 -gruppen des Di- und Triamidotriphenylmethans (resp. -diphenyltolylmethans) den Wasserstoff ganz oder theilweise durch Alkyle (CH_3 , C_2H_5) oder Phenyl (C_6H_5) etc. ersetzt (s. u. Malachitgrün, Methylviolett, Anilinblau u. s. w.).

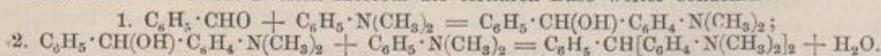
Die Technik war auf diesem Gebiete durch rein empirisches Vorgehen schon zu vorzüglich ausgearbeiteten Methoden gelangt, ehe man noch den theoretischen Zusammenhang dieser wichtigen Farbstoffe erkannte. Nachdem zuerst Perkin 1856 aus Anilin das rothviolett färbende Mauvein gewonnen hatte, beschrieb A. W. Hofmann 1858 die Bildung (neben Triphenylguanidin) des schon kurz vorher beobachteten Fuchsins aus Anilin und CCl_4 ; dessen Fabrication, zuerst mit Zinnchlorid (Verguin und Renard), später vermittelt des Arsensäure- und des Nitrobenzolverfahrens (s. u.), wurde alsdann im Verlaufe weniger Jahre ausgearbeitet. Die Wahrnehmung, dass die phenylirten Fuchsine als blaue Farbstoffe verwendbar sind, erfolgte durch Girard und de Laire (1860). Die Entdeckung des Methylvioletts verdankt man Lauth (1861). Obwohl die empirische Formel des Rosanilins und mehrerer seiner Derivate durch die ausgezeichneten Arbeiten A. W. Hofmanns bekannt geworden war, brachten doch erst im Jahre 1876 entscheidende Versuche, die von E. und O. Fischer ausgeführt wurden, die Constitutionsfrage zu einem Abschluss. Durch Diazotirung des Paraleukanilins, der Leukobase des sog. Pararosanilins (aus Anilin und Paratoluidin rein darstellbar), und Zersetzen des Diazokörpers mit Alkohol erhielten sie Triphenylmethan: umgekehrt stellten sie durch Auflösen von Triphenylmethan in rauchender Salpetersäure, Ausfällen des Trinitroproducts mit Wasser und Reduction das Triamidoderivat, das sehr leicht in Fuchsin überführbare Paraleukanilin dar. Bald darauf (1878) entdeckten gleichzeitig Doebner und O. Fischer die Bereitung des Malachitgrüns in einer für die Industrie namentlich nach dem Verfahren des Letzteren verwertbaren Form.

Die Darstellungsweisen der di- und triamidirten Triphenylmethane sowie deren alkyilirter Abkömmlinge, haben ein mehr oder weniger grosses praktisches Interesse.

1. Aromatische Aldehyde (od. Benzalchlorid etc.) condensiren sich in Gegenwart von $ZnCl_2$ etc. mit 2 Mol. der Aniline, indem die Amidogruppen die Parastellung zur CH -gruppe aufsuchen:



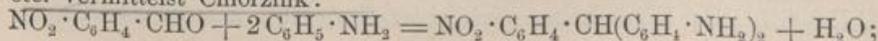
Die Condensation aromatischer Aldehyde mit tertiären Basen verläuft in 2 Phasen: durch Aneinanderlagerung gleicher Moleküle entsteht zunächst ein Benzhydrolderivat, welches sich mit einem zweiten Molekül der tertiären Base weiter condensirt:



Von praktischer Bedeutung sind ähnliche in der dritten Phenylgruppe metasubstituirte Farbstoffe aus Metanitrobenzaldehyd.

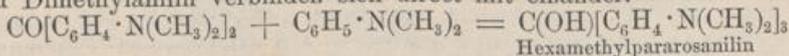
Formaldehyd vereinigt sich mit Anilinen zu Diamidodiphenylmethanderivaten.

2. Paranitrobenzaldehyd (od. p-Amido-) condensirt sich mit Anilin etc. vermittelt Chlorzink:

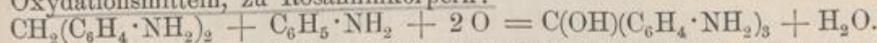


Die Reduction dieser Nitrobase gibt Paraleukanilin $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}_2)_3$, das durch Hydroxylierung Rosanilin liefert.

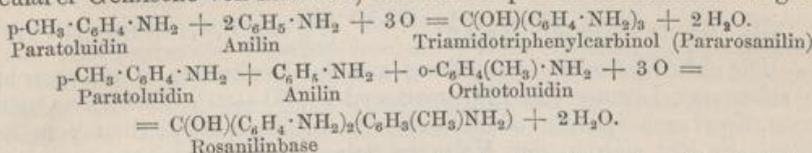
Tetramethyldiamidobenzophenon (aus COCl_2 und Dimethylanilin), und Dimethylanilin verbinden sich direct mit einander.



Diamidodiphenylmethan aus Formaldehyd (s. o.) condensirt sich mit einem dritten Molecul einer aromatischen Base, in Gegenwart von Oxydationsmitteln, zu Rosanilinkörpern:



Im Grossen bereitet man Rosanilinsalze, trotz der auf den vorstehenden eleganten Synthesen beruhenden und für einzelne Farbstoffe erfolgreichen Concurrentmethoden, immer noch durch die Oxydation molecularer Gemische von Anilinen, also auf empirisch ermitteltem Wege:



Aller Wahrscheinlichkeit nach verläuft die Reaction hierbei in demselben Sinne, wie bei den vorgenannten Aldehydecondensationen, indem aus dem Paratoluidin zunächst Paraamidobenzaldehyd, $\text{p-CHO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}_2$, gebildet wird. Derselbe condensirt sich sodann mit den beiden Anilinmoleculen (resp. mit 1 Mol. Anilin und 1 Mol. Orthotoluidin) zu Paraleukanilin (resp. Leukanilin), das schliesslich zu Pararosanilin (resp. Rosanilin) oxydirt wird.

Erhitzt man Anilin mit CCl_4 (s. o.) auf 230° , wodurch Pararosanilin entsteht, so liefert der Chlorkohlenstoff das verbindende (Methan-) Kohlenstoffatom.

Monamidoderivate.

o-Amidotriphenylmethan, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}_2)$. Aus Benzhydrol und Anilinchlorhydrat, mit ZnCl_2 bei 150° ; Smp. 84° . Dimethylderivat, Smp. 132° .

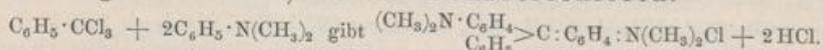
p-Amidotriphenylmethan, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}_2)$. Die entsprechende Nitroverbindung vom Smp. 93° , aus p-Nitrobenzaldehyd und Benzol vermittelt Schwefelsäure darstellbar, wird mit SnCl_2 reducirt; p-Amidotriphenylmethan erhält man auch aus Benzhydrol und Anilin. Es bildet glänzende Nadeln, Smp. $83\text{--}84^\circ$. Sein Acetylderivat vom Smp. 168° , geht in Eisessiglösung durch Chromsäure in ein acetyliertes Carbinol, vom Smp. 176° über. Hieraus erhält man durch Verseifung p-Monoamidotriphenylcarbinol, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}(\text{OH})(\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}_2)$, aus Toluol in farblosen warzenförmigen Krystallen, Smp. 116° , krystallisirend. Die Salze des Carbinols besitzen zwar rothe Färbung, unterscheiden sich jedoch von dem p-Diamido- sowie dem p-Triamidoderivat durch das Fehlen des Färbevermögens (B. 23, 1621).

Diamidoderivate (Malachitgrünreihe).

Diamidotriphenylmethan, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}_2)_2$. Aus Benzaldehyd und Anilinchlorhydrat (s. o.); Smp. 139° . Krystallisirt aus Benzol mit C_6H_6 . Seine Salze werden durch Oxydation mit Chloranil in diejenigen des zugehörigen Carbinols, eines wenig ächten violetten Farbstoffs, übergeführt.

Tetramethyldiamidotriphenylmethan, $C_6H_5 \cdot \overset{(1)}{CH} [C_6H_4 \cdot N \overset{(4)}{(CH_3)_2}]_2$. Diese Leukobase des Malachitgrüns wird im Grossen aus Benzaldehyd und Dimethylanilin, vermittelt Chlorzink, dargestellt (s. o.). Blättchen, vom Smp. 93–94°, oder Nadeln vom Smp. 102°. Solche farblosen Leukobasen (von λευκος weiss) werden von sämtlichen Triphenylmethanfarbstoffen, ferner von Safranin, Indigo u. s. f. durch Wasserstoffaufnahme gebildet und gehen umgekehrt durch Oxydation, oft schon durch den Luftsauerstoff wieder in ihren Farbstoff über. Auch das farblose Leukomalachitgrün färbt sich schon an der Luft grün; hierbei entsteht, wie auch durch Oxydationsmittel (Chloranil, MnO_2 , PbO_2):

Tetramethyldiamidotriphenylcarbinol, sogen. Malachitgrünbase, $C_6H_5 \cdot C(OH) [C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_2$. Chinoide Salze dieser Base erhält man, obwohl weniger vortheilhaft, auch aus Benzotrichlorid:

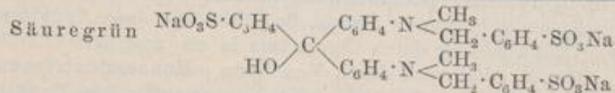


Die fabrikmässige Darstellung aus der Leukobase (s. o.), geschieht in salzsaurer Lösung mit Bleisuperoxyd bei 60–80°. Das freie Carbinol krystallisirt aus Ligroin oder Benzol in farblosen Krystallen vom Smp. 132°. Es löst sich in der Kälte in Salzsäure, Schwefelsäure oder Oxalsäure ohne Färbung, in Form der farblosen Hydrosalze, die erst gegen 60° unter Wasserabspaltung und Eintritt von Chinonbindungen in die grünen Salze (s. o. d. Gleichung) mit Farbstoffcharakter übergehen. Die durch einen Säureüberschuss entstehenden zweiseitigen Salze sind schwach gelb gefärbt. Unter den Bezeichnungen Malachitgrün, Victoria-grün, Bittermandelölgrün werden insbesondere das Chlorzinkdoppelsalz, $3(C_{23}H_{25}N_2Cl) + 2ZnCl_2 + 2H_2O$, messinggelbe prismatische Krystalle, sowie das Oxalat, $2C_{23}H_{24}N_2 + 3C_2O_4H_2$, metallisch grünglänzende Blättchen, in den Handel gebracht; Seide, Wolle, Jute und Leder werden ohne weiteres grün gefärbt, Baumwolle nach vorherigem Beizen mit Tannin und Brechweinstein.

Brillantgrün wird der entsprechende, etwas gelbstichigere Farbstoff aus Benzaldehyd und Diäthylanilin, also die Salze des Tetraethyldiamidotriphenylcarbinols, genannt.

Helvetiagrün ist das Natronsalz des in der C_6H_5 -gruppe sulfonirten Malachitgrüns.

Säuregrün oder Lichtgrün S wird durch Condensation von Benzaldehyd mit 2 Mol. Benzylmethylanilin und Sulfonirung des entstandenen Farbstoffs gewonnen.



Triamidoderivate (Rosanilinfarbstoffe).

Das Fuchsin des Handels (welches Wolle, Seide und Leder direct roth färbt, Baumwolle nach dem Beizen) enthält neben Pararosanilinchlorhydrat (oder Acetat, Nitrat, Sulfat) noch, und zwar in überwiegender Menge, dessen höheres Homologon, das Rosanilinsalz. Es kommen daher, für das Fuchsin und die Rosanilinfarbstoffe zunächst die folgenden Substanzen in Betracht, die sich nur durch eine, in Metastellung zum Methan-kohlenstoffatom befindliche Methylgruppe unterscheiden:

schlag. Aus Benzol Blätter vom Smp. 148°. Kochen seiner Diazoverbindung mit Alkohol gibt Triphenylmethan; Oxydation verwandelt in Pararosanilin. — Isomer sind Pseudo- und Ortholeukanilin (S. 589).

Triamidotriphenylcarbinol, Pararosanilin, $C(OH)(C_6H_4 \cdot NH_2)_3$. Aus Paraleukanilin. Im Grossen wird die Base oder ihre Salze durch Oxydation eines Gemenges von Paratoluidin (1 Mol.) mit Anilin (2 Mol.) dargestellt (s. u.). Fällt mit Alkalien aus seinen Salzen in Flocken, die rasch in farblose Krystallblättchen übergehen. Seine Diazoverbindung setzt sich durch Kochen mit Wasser in Aurin (s. u.) um.

Triamidodiphenyltolylmethan, Leukanilin, $C_{20}H_{21}N_3$ oder $(NH_2 \cdot C_6H_4)_2 C^{(1)} \cdot C_6H_3(CH_3)^{(3)} \cdot NH_2^{(4)}$. Durch Reduction von Trinitrodiphenyltolylmethan; ebenso aus Rosanilin. Scheidet sich aus seinen Salzen durch Alkalien in Flocken ab; aus heissem Wasser bildet es kleine Krystalle; Smp. ca. 100°. Durch Diazotiren in concentrirter Schwefelsäure und Kochen mit Alkohol erhält man Diphenyltolylmethan; Oxydation durch Arsensäure u. s. w. gibt Rosanilin.

Triamidodiphenyltolylcarbinol, Rosanilin, $C_{20}H_{21}N_3O$ oder $(NH_2 \cdot C_6H_4)_2 C^{(1)}(OH) \cdot C_6H_3(CH_3)^{(3)} \cdot NH_2^{(4)}$. Aus Leukanilin. Die Base oder ihre Salze werden in grossem Maasstabe durch Oxydation eines Gemisches gleicher Moleküle von Paratoluidin, Anilin und Orthotoluidin dargestellt. Aus Alkohol oder heissem Wasser krystallisirt Rosanilin in farblosen Blättchen. Seine Diazoverbindung gibt mit Wasser Rosolsäure (s. u.).

Die Parastellung der Amidgruppen in den Triamidotriphenylmethanen ergibt sich aus mehreren Thatsachen. Dass eine Amidogruppe des Paraleukanilins sich in Parastellung zu CH befindet, folgt aus der Bildung bei Reduction von p-Nitrodiamidotriphenylmethan (aus p-Nitrobenzaldehyd und Anilin); ebenso aus seiner Synthese aus p-Amidobenzaldehyd und Anilin. Die Parastellung der beiden anderen Amidgruppen ist gleichfalls nachweisbar: dem p-Nitrobittermandelölgrün, $(NO_2 \cdot C_6H_4)C(OH)[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_2$ — aus p-Nitrobenzoylchlorid und 2 Mol. Dimethylanilin, durch Reduction und Methylierung in das gleiche Methylderivat überführbar, wie p-Leukanilin — analog substituirt ist das Bittermandelölgrün, $C_6H_5 \cdot C(OH)[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]$; das aus diesem durch Reduction entstehende Tetramethyldiamidotriphenylmethan erhält man nun auch aus Diamidotriphenylmethan, $C_6H_5 \cdot CH(C_6H_4 \cdot NH_2)_2$. Aus letzterem entsteht aber durch Diazotirung und Wasser Dioxytriphenylmethan, $C_6H_5 \cdot CH(C_6H_4 \cdot OH)_2$. Das diesem nun entsprechende Carbinol, $C_6H_5 \cdot C(OH)(C_6H_4 \cdot OH)_2$, zerfällt endlich beim Schmelzen mit Kali in Benzol und p-Dioxybenzophenon $CO(C_6H_4 \cdot OH)_2$, dessen Constitution bekannt ist. — Die Metastellung der Methylgruppe im Leukanilin und Rosanilin zu (CH) ergibt sich unmittelbar aus deren Bildung aus Orthotoluidin.

Die eigentlichen Farbstoffe, sind die Salze des Pararosanilins und Rosanilins, nämlich das **Parafuchsin**, $C_{19}H_{13}N_3Cl + 4 H_2O$, sowie das **Fuchsin**, $C_{20}H_{20}N_3Cl + 4 H_2O$, ferner die salpetersauren und essigsäuren Salze. Die Salzbildung erfolgt unter Wasserabspaltung und Eintritt chinoïder Bindungen s. S. 589.

Zur Fabrication des Fuchsins nach dem Arsensäureverfahren (1860) erhitzt man die Mischung von Paratoluidin mit Anilin und Orthotoluidin (Rothöl) mit (ungefähr $1\frac{1}{2}$ Th.) syrupdicker Arsensäure, in gusseisernen Cylindern mit Rührwerk während 10—12 Stunden allmählich auf 180°. Hierbei destillirt etwa $\frac{1}{3}$ des Anilins und Orthotoluidins ab, weshalb man von vorneherein einen Ueberschuss dieser Basen verwendet.

Die noch heiss und dickflüssig aus den Kesseln abgeflossene Schmelze erstarrt zu einer spröden, grün metallglänzenden Masse. Diese kocht man mit viel Wasser aus, fällt das Fuchsin durch Kochsalzzusatz und reinigt es durch fractionirte Krystallisation aus salzsaurer Lösung. Zuerst scheidet sich hierbei das reine Fuchsin (Diamantfuchsin) in treppenförmigen, cantharidenglänzenden Krystallen ab.

Die Uebelstände des Arbeitens mit grossen Arsensäuremengen haben mehr und mehr das Nitrobenzolverfahren (1861) in den Vordergrund gerückt, sodass das ältere Verfahren nur noch vereinzelt Anwendung findet. Man vollzieht nach Coupier die Oxydation des Rothöls durch Erhitzen mit Nitrobenzol oder Nitrotoluol auf 180°–190°, unter Zusatz von Salzsäure und wenig Eisenchlorür, Chlorzink u. dgl.; die Extraction des Rosanilinchlorhydrats und seine Reinigung geschieht wie oben. — Die Schmelzen liefern eine Ausbeute von 35–38 Proc. Rosanilin; die Mutterlaugen enthalten Chrysanilin, Mauvein etc. Zusatz von Methylschwefelsäure (oder Methylalkohol im Autoclaven) liefert weiteren Methankohlenstoff und erhöht die Ausbeuten.

Rosanilinderivate.

Das Färbvermögen der Rosanilinsalze erfährt die verschiedenartigsten Abänderungen, sobald der Wasserstoff der NH_2 -gruppen durch Alkyle oder Phenyle ersetzt wird. Durch den Eintritt von Methyl- oder Aethylgruppen erhält das Roth der Rosanilinsalze eine zunehmende blaue Nüancirung; man bekommt so eine Anzahl violetter Farbstoffe. Alkylierte Pararosaniline wurden zuerst 1861 erhalten durch Oxydation von Dimethylanilin etc. mit CuCl_2 , CuSO_4 oder KClO_3 bei 60°; auch durch Chloranil; die Bindung der Phenylgruppen wird hierbei durch aboxydirte, wahrscheinlich zuerst in Formaldehyd übergeführte Methylgruppen bewirkt. Man bekommt so das Methylviolett B, wesentlich aus dem Chlorhydrat des Pentamethylpararosanilins bestehend, metallisch glänzende Masse, die Seide, Wolle und gebeizte Baumwolle violett färbt. Schliesslich erhält man (am glattesten durch Vereinigung von Tetramethyldiamidobenzophenon mit Dimethylanilin, vgl. S. 587) das Krystallviolett, oder Hexamethylpararosanilinchlorhydrat, $\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{N}_3(\text{CH}_3)_6\text{Cl}$; ebenso das homologe Aethylviolett. An diese Substanzen kann sich fortgesetzt einwirkendes Chlor- oder Jodmethyl nur noch zu Verbindungen vom Ammoniumtypus addiren; man bekommt so grüne Farbstoffe, die vor Entdeckung der Malachitgrünreihe viel benutzt wurden: das Jodgrün, $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_3(\text{CH}_3)_6\text{J}\cdot\text{CH}_3\text{J}$, ferner das Methylgrün, $\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{N}_3(\text{CH}_3)_6\text{Cl}\cdot\text{CH}_3\text{Cl} + \text{ZnCl}_2$.

In reinem Zustande kennt man höher methylirte Paraleukaniline.

Tetramethylparaleukanilin, $(\text{H}_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4)\text{CH}[\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$, entsteht durch Reduction von p-Nitromalachitgrün (aus $\text{p}\text{-NO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CHO}$ mit $2\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2$); bildet diamantglänzende Krystalle, Smp. 152°.

Pentamethylparaleukanilin, $\text{C}_{19}\text{H}_{13}\cdot\text{N}_3\text{H}(\text{CH}_3)_5$, mit Hilfe seiner Acetylverbindung aus dem Reductionsproduct des Methylvioletts B isolirt; nadlige Aggregate, Smp. 116°.

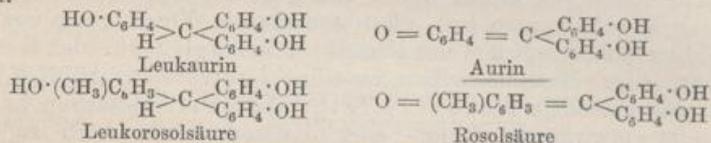
Hexamethylparaleukanilin, Leukoviolett, $\text{C}_{19}\text{H}_{13}\cdot\text{N}_3(\text{CH}_3)_6$. Durch Reduction von Krystall- oder Hexamethylviolett; durch Condensation von Orthoameisensäureester $\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ und 3 Mol. Dimethylanilin, vermittelt ZnCl_2 . Silberglänzende Blättchen vom Smp. 173°.

Erhitzt man die freie Pararosanilinbase (durch Oxydation von 1 Mol. Paratoluidin mit 2 Mol. Anilin, und frei von Rosanilin, das ein rothstichigeres Blau liefern würde) mit Anilin, dann treten aus 3 Mol. des letzteren unter NH_3 -abspaltung 3 Phenylgruppen an die Stelle von Amido-wasserstoff und man bekommt das sogenannte spritlösliche Anilinblau, ein Triphenylpararosanilinchlorhydrat, $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{N}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Cl}$. Identisch hiermit ist das aus Diphenylamin und Oxalsäure (oder C_2Cl_6) bei 120° entstehende „Diphenylaminblau“. Dieser Seide und Wolle färbende Körper, ein graugrünes Krystallpulver, ist in Alkohol, nicht jedoch in Wasser löslich; wasserlöslich wird er erst durch Einführung von Sulfogruppen, und als sog. Alkaliblau oder Wasserblau (Natronsalze der Mono- und Disulfosäure) verwendet. Auch die Trisulfosäure des Fuchsins, das Säurefuchsin, fixirt sich mit grosser Leichtigkeit auf Wolle und Seide.

Das Victoriablau B, ein schöner Baumwollfarbstoff, bildet sich aus dem tetramethylirten Diamidobenzophenon mit Phenyl- α -naphtylamin.

Oxytriphenylmethane und -carbinole: Rosolsäurefarbstoffe.

Ersetzt man die Amidogruppen des Pararosanilins, Rosanilins u. s. f. durch Hydroxylgruppen, indem man die Diazverbindungen mit Wasser erwärmt, dann gelangt man (nach Caro und Wanklyn) zum Aurin und zur Rosolsäure, sauren Phenolfarbstoffen von mässiger Bedeutung die ganz wie die Rosaniline durch Reduction in Leukoverbindungen übergehen. Die freien Carbinole sind nicht existenzfähig, sondern spalten sofort Wasser ab. Dieselben Körper entstehen, wie die Rosaniline, auch durch Condensationen, wenn man an Stelle von Anilinen Phenole verwendet.



Auch Verbindungen mit nur 2 hydroxylirten Phenolen, die Benzoeine, sind bekannt.

Dioxytriphenylmethan (Leukobenzein), $\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH})_2$, u. a. durch Condensation von Benzaldehyd und Phenol vermittelt Schwefelsäure; lange Nadeln, Smp. 161° .

Dioxytriphenylcarbinol (Phenolbenzein, Benzaurin), $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH})_2$. Aus Benzotrithlorid und Phenol (2 Mol.); harte metallglänzende, rothe Krusten. Die violettrothen Lösungen der Alkalisalze werden schon durch den Kohlendioxydgehalt der Luft zerlegt. In derselben Weise condensirt sich Benzotrithlorid mit anderen Phenolen und Naphtolen (B. 23, R. 340); mit m-Amidophenol entstehen die schönen „Rosamine“.

Trioxytriphenylmethan, Leukaurin, $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}_3$. Aus Aurin mit Zinkstaub in alkalischer oder saurer Lösung; farblose Prismen, die an der Luft roth werden.

Trioxytriphenylcarbinol, Aurin, $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{O}_3$. Aus Pararosanilin (s. o.); aus Dioxybenzophenonchlorid, $\text{CCl}_2(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH})_2$, und Phenol; aus Ameisensäure und 3 Mol. Phenol, vermittelt Chlorzink. Im Grossen stellt man das Aurin (gelbes Corallin) durch Erhitzen von Oxalsäure (die unter Zerfall das Methankohlenstoffatom liefert) mit Phenol und

conc. Schwefelsäure auf 120–130° dar. Das so erhaltene Aurin bildet eine metallglänzende dunkelrothe Masse, die von Alkalien mit fuchsinothrer Farbe gelöst wird. Geht bei höherer Temperatur durch NH₃ in Rosanilin, durch C₆H₅ · NH₂ in Anilinblau über.

Trioxydiphenyltolylmethan, Leukorosolsäure, C₂₀H₁₈O₃. Durch Reduction von Rosolsäure in farblosen, säulenförmigen Krystallen.

Trioxydiphenyltolylcarbinol, Rosolsäure, C₂₀H₁₆O₃. Aus Rosanilin (s. o.); durch Oxydation eines Gemenges von Kresol und Phenol mit Arsensäure. Rubinrothe Krystalle od. metallglänzende grüne Blättchen.

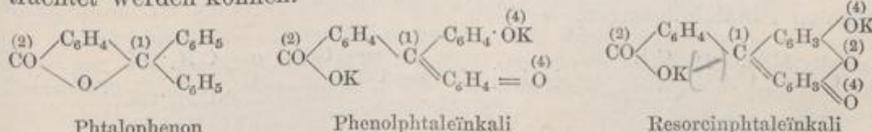
Als Pittakal bezeichnete Reichenbach 1835 die blau gefärbten Salze des Eupittons, eines Hexamethoxylaurins, C₁₉H₈(OCH₃)₆O₃, in den hochsiedenden Fractionen des Buchenholztheers enthalten; auch synthetisch.

Wie bei den Oxyanthrachinonen (Alizarin, Purpurin etc.), erhöht auch bei den Aurinen die Anwesenheit zweier benachbarter salzbildender Gruppen in demselben Kern die Fähigkeit, Beizen zu färben, ganz wesentlich; brauchbare beizenfärbende rothe Farbstoffe hat man daher in der Aurintricarbonsäure,

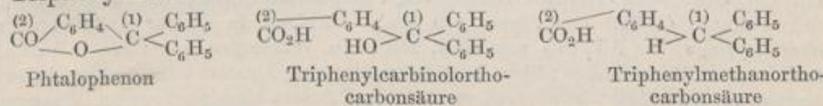
O : (CO₂H)C₆H₃ : C $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})(\text{CO}_2\text{H}) \\ \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})(\text{CO}_2\text{H}) \end{matrix}$ aus Formaldehyd und Salicylsäure; sowie in deren Mono-, Di-, Tri- u. s. w. -oxyderivaten (B. 25, 939 und 2671.).

Triphenylmethancarbonsäure: Phtaleine.

Als Phtaleine bezeichnet man eine von v. Baeyer 1871 entdeckte und eingehend untersuchte Gruppe von Substanzen, die durch Condensation von Phtalsäureanhydrid mit Phenolen, unter Wasseraustritt (s. u.) entstehen, und auch als Derivate des Phtalophenons, aus Phtalsäureanhydrid oder Phtalylchlorid und Benzol mit AlCl₃, betrachtet werden können.



Das Phtalophenon ist theoretisch aufzufassen als das Anhydrid der Triphenylcarbinolorthocarbonsäure, einer γ-Oxysäure, die im freien Zustande unbeständig ist und sofort unter Wasserabspaltung in ihr lactonartiges Anhydrid übergeht; durch Reduction erhält man aus dem Phtalophenon die Triphenylmethanorthocarbonsäure:

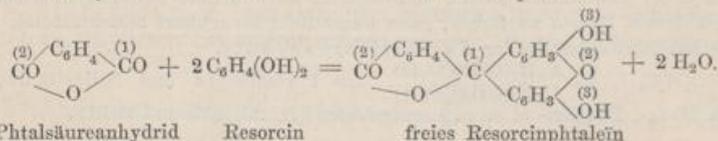
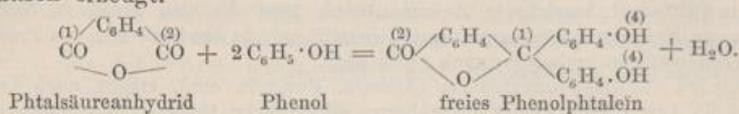


Triphenylmethanorthocarbonsäure, (C₆H₅)₂CH(C₆H₄ · CO₂H).

Man kocht Phtalophenon mit concentrirter alkoholischer Natronlauge bis zur klaren Auflösung des entstandenen Salzes in Wasser, und setzt nach dem Wegkochen des Alkohols Zinkstaub zu. In Alkohol und Benzol leicht lösliche Nadeln. Smp. 162°. Triphenylcarbinolorthocarbonsäureanhydrid: **Phtalophenon** od. **Diphenylphtalid** (C₆H₅)₂C · C₆H₄ · CO · O. Durch Erwärmen von Phtalylchlorid CCl₂ · C₆H₄ · CO · O oder Phtalsäureanhydrid und Benzol mit Chloraluminium. Aus Alkohol Blättchen, Smp. 115°. Nur im stark luftverdünnten Raume flüchtig. —

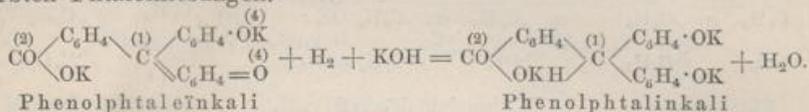
Die Hydroxyl- und Amidderivate des Phtalophenons, insbesondere Eosin, Gallein und Rhodamin sind als Phtaleinfarbstoffe für Seide (und Wolle) sehr geschätzt.

Man stellt die Hydroxy-phtalophenone oder Phtaleine fast nur durch Erhitzen von Phtalsäureanhydrid mit Phenolen (2 Mol.) dar, sehr oft ohne jedes Condensationsmittel; ihre verdünnten wässrigen alkalischen Lösungen sind intensiv gefärbt und zeigen bisweilen (Fluoresceine s. u.) starke Fluorescenz. Nur mit solchen Phenolen, die wie Resorcin und Pyrogallol zwei Hydroxyle in Metastellung haben, werden brauchbare Farbbasen erzeugt.



In der ersten Phase dieser Condensationen entstehen o-Benzoyl-, resp. Oxybenzoylbenzoesäuren, z. B. $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, die man auch durch Wasserentziehung mittelst conc. Schwefelsäure in Anthrachinon, resp. Oxyanthrachinone umwandeln kann.

Die Phtaleine oder Oxyphthalophenone gehen, dem Phtalophenon entsprechend, durch Reduction in Phtaline oder Oxytriphenylmethancarbonsäuren über; die farblosen alkalischen Lösungen dieser letzteren verwandeln sich schon durch Oxydation an der Luft wieder in die gefärbten Phtaleinlösungen.



Entzieht man der Triphenylmethancarbonsäure und den Phtalinen durch concentrirte Schwefelsäure Wasser, dann gehen sie in Derivate des Anthracens, die man mit Rücksicht auf ihre Entstehung Phtalidine (s. d.) nennt, über.

Phenolphtalein (Dioxyphthalophenon), $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_4$. Aus Dinitrophtalophenon durch die Diamido- und Bisdiazoverbindung. Dargestellt wird es durch 12stündiges Erwärmen auf 120° einer heiss bereiteten Lösung von Phtalsäureanhydrid (5 Th.) mit concentrirter Schwefelsäure (4 Th.) und Phenol (10 Th.). Farbloses in Wasser unlösliches Pulver oder Krystalle (aus Alkohol) vom Smp. 250° . In verdünnten wässrigen Alkalien mit fuchsinrother Farbe löslich; überschüssige, concentrirte Alkalien lösen farblos, indem der Lactonring gesprengt wird; jedoch erscheint auf Zusatz einer genügenden Wassermenge die Rothfärbung wieder. Da die Rothfärbung der alkalischen Lösungen durch Kohlendioxyd nicht beeinträchtigt wird, dient das Phenolphtalein als Indicator in der Maassanalyse. Eine alkalische Lösung von Phenolphtalein gibt mit Hydroxylamin Phenolphtaleinoxim, $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{NO}_4$, Smp. 212° , was sich bei Annahme der chinoïden Alkalisalzformel leicht erklärt. (B. 26, 172). Durch Kochen mit Zinkstaub in alkalischer Lösung gibt das Phtalein **Phenolphthalin**, $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_4$; beim langsamen Erkalten seiner heissen wässrigen Lösung scheidet sich das Phtalin in kleinen Nadeln, Smp. 225° , aus.

Fluoran, $\text{CO} \begin{array}{c} \text{2} \text{C}_6\text{H}_4 \text{ 1} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \quad \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_4 \text{ 2} \end{array} \text{O}$. Bildet sich als Nebenproduct bei der Phenolphtaleinschmelze, mit Orthostellung der ringschliessenden Atome; ist somit nicht das

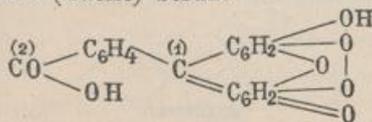
Anhydrid des Phenolphthaleins, das Parastellung verlangen würde, sondern die Mutter-substanz der Fluoresceine, Smp. 175°. R. Meyer, B. 25, 1385, 2118. Fluoran geht durch Reduction über in Hydrofluoransäure, $\text{CO}_2\text{H}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{O}$, Smp. 228°, aus der man bei der Destillation über Kalk Benzol und Xanthon (s. d.) erhält.

Resorcinphtalein, Fluorescein, $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$. Durch Erhitzen von 1 Mol. Phtalsäureanhydrid mit 2 Mol. Resorcin auf 200°, bis zum Erstarren. Fällt aus seiner alkalischen Lösung durch Säuren als amorpher gelber, in Aether löslicher Niederschlag, der beim Trocknen oder Aufbewahren krystallinisch gelbroth wird. Aus Alkohol bildet es wasserfreie, dunkelrothe Krystalle. In Alkalien löst es sich gleichfalls mit dunkelrother Färbung; bei ausreichender Verdünnung wird diese Lösung gelb und zeigt eine ausgezeichnete gelbgrüne Fluorescenz. — Reduction gibt Resorcinphtalin, $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_5$.

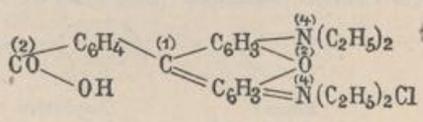
Tetrabromfluorescein, Eosin, $\text{C}_{20}\text{H}_8\text{Br}_4\text{O}_5$ (Constitution, S. 584). Bei Bromirung des Fluoresceins (in Alkohol fein suspendirt) werden je 2 Wasserstoffatome der beiden Resorcine (insgesammt also 4) substituirt, wozu man nur 4 Bromatome verbraucht, wenn man auch Kaliumchlorat zufügt. Aus seiner alkalischen Lösung fällt durch Säuren das Eosin als amorpher, gelbrother Niederschlag; aus Alkohol bildet es rothe Krystalle. In Wasser ist es unlöslich; frisch gefällt ist es in Alkohol ziemlich löslich. Es erscheint als zweibasische Säure, indem ein Phenolhydroxyl- und ein Carboxylwasserstoff durch Metalle ersetzt werden. Die in Wasser leicht löslichen Natrium- und Kaliumsalze, z. B. $\text{C}_{20}\text{H}_6\text{Br}_4\text{O}_5\text{K}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$, trikline rothe Krystalle mit blauer und gelbgrüner Oberflächenfarbe bilden das käufliche Eosin. Dasselbe färbt Seide und Wolle in schwach saurem Bade schön rosenroth und verleiht namentlich der gefärbten Seide eine schöne gelbrothe Fluorescenz.

Durch weitere oder andersartige Substituierung des Fluoresceins, auch mit Chlor und Jod, entstehen gleichfalls für Seide geschätzte Farbstoffe, wie **Phloxin**, **Erythrosin** (Jodösin), **Rose bengale** etc.; zur Darstellung einzelner dieser Producte dienen gechlorte Phtalsäuren; fluoresceinähnliche Körper entstehen auch mit Bernsteinsäure. In der Wollfärberei gibt man meistens den später entdeckten Azofarbstoffen den Vorzug.

Gallein, Pyrogallolphtalein, $\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{O}_7$. Durch mehrstündiges Erhitzen von Phtalsäureanhydrid (1 Th.) mit Pyrogallol (2 Th.) oder billiger mit Gallussäure auf 190—200°, wobei zwei Hydroxylgruppen durch den Luftsauerstoff zu -O-O- oxydirt werden. Braunrothes Pulver oder metallisch grünlänzende Krystalle, in Alkohol leicht mit dunkelrother Farbe, in Aether schwer löslich. Reduction führt in Hydrogallein $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_7$ und sodann in Gallin, $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_7$ analog dem Phenolphthalin, über. Durch Erhitzen mit 20 Th. Vitriolöl wird das Gallin in Coerulein, $\text{C}_{20}\text{H}_8\text{O}_6$, ein Anthracenderivat, umgewandelt; dasselbe ist ein bläulichschwarzes, nach dem Reiben metallglänzendes Pulver, dessen Anwendung in der Baumwollfärberei auf der Bildung dunkelgrüner Salze (Lacke) beruht.



Gallein



salzs. Rhodamin

Rhodamine, oder: die Phtaleine des Metaamidophenols $C_6H_4(OH)(NH_2)$ und seiner alkylierten Derivate (sowie des monophenylirten *m*-Amidophenols) sind prächtvoll fluorescirende violettrothe Farbstoffe, fast allen ähnlichen an Schönheit weit überlegen. Von den analog constituirten Fluoresceinen unterscheiden sie sich insbesondere durch die entgegengesetzte Natur der beiden salzbildenden Gruppen, wodurch sie basische Eigenschaften erhalten.

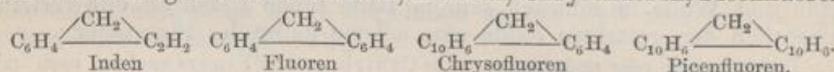
Die Condensation ihrer Ausgangsmaterialien erfolgt nur in Gegenwart von Schwefelsäure, mit welcher man einige Stunden auf $180-190^\circ$ erhitzt. Auch aus Fluoresceinchlorid, $O(C_6H_3 \cdot Cl)_2 \cdot C \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O$, und dialkylierten Aminen können die Rhodamine dargestellt werden.

Das gewöhnliche Rhodamin $C_{28}H_{31}N_3O_3Cl$ (s. o.) ist ein basisches Chlorhydrat des Diäthylmetaamidophenolphtaleins. Es bildet grüne Krystalle oder ein röthlich violettes Pulver, leicht in Wasser und Alkohol mit bläulichvioletter Farbe löslich; in verdünnter Lösung stark fluorescirend. Rhodamin färbt Seide und Wolle sehr echt, bläulichroth mit starker Fluorescenz; tannirte Baumwolle violettroth, geölte Baumwolle auch mit Fluorescenz.

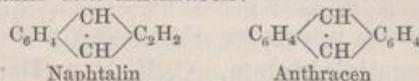
Kohlenwasserstoffe mit condensirten Ringen.

Die wichtigsten hierhergehörigen Substanzen enthalten fünf- und sechsgliedrige Ringsysteme, entsprechend der ausgesprochenen Tendenz des Kohlenstoffatoms zur Bildung gerade solcher Ringe.

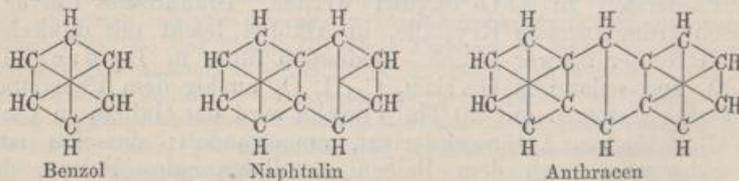
Einen Fünfering, condensirt mit einer stetig wachsenden Zahl von Sechseringen enthalten Inden, Fluoren, Chrysofluoren, Picenfluoren:



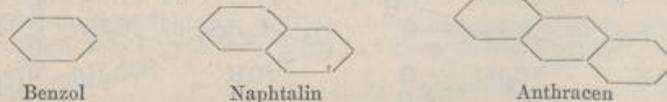
Nur aus condensirten Sechseringen bestehen die wichtigen Kohlenwasserstoffe Naphtalin und Anthracen:



Ein vollständiger Einblick in die regelmässige hexagonale Structur dieser 2 Körper geben deren Constitutionsformeln.

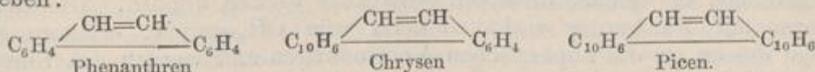


Den einfachsten Ueberblick über die Gruppe erhält man vermittelt des Sechseckschemas (regulärer Sechsecke, meist flach geschrieben):

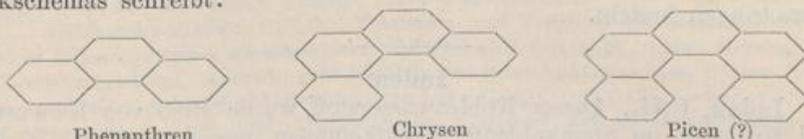


Einem anderen Condensationsgesetz wie Anthracen folgt das gleichfalls an Benzol und Naphtalin sich anschliessende Phenanthren; ferner

wahrscheinlich Chrysen und auch Picen. Es lassen sich deren Beziehungen theilweise schon durch zusammengezogene Formeln wiedergeben:

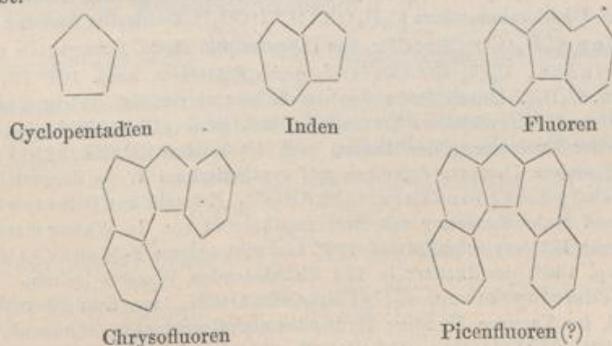


Einen Einblick in die Constitution dieser Kohlenwasserstoffe erhält man jedoch noch vollständiger, wenn man sie vermittelst des Sechseckschemas schreibt:



Die Constitution des Phenanthrens darf als erwiesen, diejenige des Chrysens wenigstens als sehr wahrscheinlich gelten (B. 27, 953); setzte sich für das Picen die Anlagerung in gleichem Sinne fort, dann hätte man für letzteres die obige Structur, für welche es aber auch, wenn Picen doch anders constituirt sein sollte, zweifellos eine existenzfähige Substanz gibt. Betrachtet man die obigen 3 Formeln im Anschluss an Benzol und Naphtalin, dann hat man eine einheitliche Condensationsreihe von sechs Körpern, in welcher nur noch das Endglied fehlt: derjenige Kohlenwasserstoff nämlich, welcher aus der Fünfringformel durch symmetrische Schliessung unter Hinzufügung eines sechsten Ringes entstehen und ein völlig geschlossenes Ringsystem bilden würde. Die Condensationsreihe wäre hiermit jedoch nur in gewissem Sinne beendet, in anderer Weise liesse sie sich, wie leicht zu zeigen ist, noch fortsetzen, gerade so, wie sie ja von einem bereits geschlossenen hexagonalen System, dem Benzol, ihren Anfang nimmt. Eine Frage, die ihre Berechtigung hat, die man aber wohl für geraume Zeit noch unbeantwortet wird lassen müssen, ist die: welche Form des elementaren Kohlenstoffs (vgl. S. 5 unten) sich schliesslich nach Elimination allen Wasserstoffs, am Ende solcher Condensationsreihen befindet?

Geht man vom Fünfring des Cyclopentadiens (S. 399) aus, so kommt man, mit Rücksicht auf die genetischen Beziehungen des Chrysofluorens zum Chrysen, zu einer ganz ähnlichen Condensationsreihe, in der nur ein Sechsering der obigen Reihe durch einen Fünfring ersetzt ist.

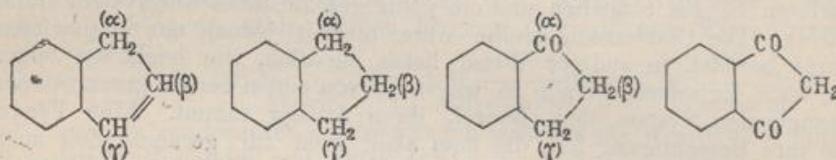


Aus der vorstehenden Uebersicht über die wichtigeren Kohlenwasserstoffe mit condensirten Ringen ergibt sich auch die ungefähre Reihenfolge, in welcher dieselben besprochen werden können. Die Substanzen mit Fünfering enthalten noch eine CH_2 -gruppe, erinnern in Folge dessen an die aliphatischen Verbindungen und werden daher vorausgeschickt.

An die Reihe der condensirten Sechseringe schliesst sich das Pyren $\text{C}_{16}\text{H}_{10}$ an, das wahrscheinlich aus vier ganz symmetrisch condensirten Benzolringen besteht.

Inden.

Inden, C_9H_8 . Dieser Kohlenwasserstoff wurde 1890 von Krämer und Spilker im Steinkohlentheer aufgefunden, aus dessen bei 176 bis 182° (uncorr.) siedender, von Cumaron und Naphtalin möglichst befreiter Fraction der leichten Oele sich das Inden mit einer Ausbente von 20 Proc. reingewinnen lässt. Man benutzt hierzu sein durch Wasserdampf leicht zersetzliches Pikrat, goldgelbe Nadeln, Smp. 98°. Das Inden siedet unter gewöhnlichem Druck bei 179·5—180·5°; $D_{15} = 1\cdot040$. Durch concentrirte Schwefelsäure wird das Inden verharzt. Eine 30procentige Salpetersäure oxydirt das Inden zu o-Phtalsäure, woraus sich die Constitution des Indens und seiner Derivate ergibt; dieselbe folgt auch aus mehreren Synthesen (s. u.) der letzteren, die vollständig mit denjenigen der Pentamethylenverbindungen (S. 394) übereinstimmen.



Inden

Hydrinden

 α -Hydrindon $\alpha\gamma$ -Diketohydrinden

- Indendibromid, $\text{C}_9\text{H}_6\text{Br}_2$. Wasserhelle prismatische Krystalle vom Smp. 43—45°.
- γ -Methylinden, $\text{C}_9\text{H}_7\cdot\text{CH}_3$. Aus seiner β -Carbonsäure (s. u.) mit Natronkalk; auch aus Benzylaceton. Naphtalinartig riechendes Oel. Sdp. 205°. Schwefelsäure verharzt.
- γ -Methylinden- β -carbonsäure, $\text{C}_9\text{H}_6(\text{CH}_3)(\text{CO}_2\text{H})$. Durch kurzes gelindes Erwärmen von Benzylacetessigester $\text{C}_9\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{CO}\cdot\text{CH}_3)\cdot\text{CO}_2\text{R}$ mit 6 Th. conc. Schwefelsäure und Eingiessen in Wasser. Krystallisirt aus Alkohol in Nadeln, Smp. 200°.
- Dichlorinden, $\text{C}_9\text{H}_4\cdot\text{CO}\cdot\text{CCl}:\text{CCl}$. Aus β -Naphtochinon mit Chlor, unter Austritt von CO; aus Dichlorzimmtsäure $\text{C}_9\text{H}_5\cdot\text{CCl}:\text{CCl}\cdot\text{CO}_2\text{H}$. Goldgelbe Nadeln; Smp. 90°.
- Dibrominden, $\text{C}_9\text{H}_4\cdot\text{CO}\cdot\text{CBr}:\text{CBr}$, aus Dibromzimmtsäure. Orangegelb. Smp. 123°.
- Perchlorinden, $\text{C}_9\text{Cl}_4\cdot\text{CO}\cdot\text{CCl}:\text{CCl}$, gelbe Blättchen, Smp. 148° (B. 26, 521).
- Hydrinden**, C_9H_{10} . Durch Reduction des Indens vermittelt Natrium in alkoholischer Lösung. Gegen Schwefelsäure beständiges Oel, Sdp. 176—177·5°. $D_{15} = 0\cdot957$. Schon vor der Entdeckung des Indens und Hydrindens (B. 23, 3276.) wurden γ -Methylinden und andere Derivate derselben auf synthetischem Wege dargestellt.
- Hydrinden- $\beta\beta$ -dicarbonsäure, $\text{C}_9\text{H}_8(\text{CO}_2\text{H})_2$. Entsteht aus Orthoxylylenbromid, $\text{C}_9\text{H}_7(\text{CH}_2\text{Br})_2$, und Malonsäureester mit Natriumalkoholat etc. In Wasser ziemlich leicht lösliche rhombische Blätter; schmilzt bei 199° und gibt sodann β -Monocarbonsäure, $\text{C}_9\text{H}_9\cdot\text{CO}_2\text{H}$, Smp. 130°; destillirbar; in 120 Th. siedenden Wassers löslich.
- Hydrindenmethylketon, $\text{C}_9\text{H}_8(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$, aus dem Säurechlorid und Zinkmethyl; Oel, im Vacuum flüchtig; Hydrindenmethylcarbinol, $\text{C}_9\text{H}_8(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_3$, Smp. 45°. (B. 26, 2253).

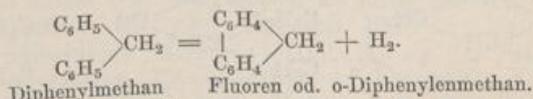
α -Hydrindon, C_9H_8O . Wird erhalten beim Erwärmen von *o*-Cyanbenzylessigester $C_6H_4(CN) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ mit concentrirter Salzsäure; ferner durch trockene Destillation der Hydrozimmt-*o*-carbonsäure $C_6H_4(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H)(CO_2H)$. Farblose rhomboëdrische Tafeln; Smp. 40° ; Sdp. $243-245^\circ$. Riecht phtalidartig und verflüchtigt sich mit Wasserdampf. **β -Methyl- α -hydrindon**, $C_9H_7O(CH_3)$. Aus α -Methylhydrozimmtsäure (Smp. 37°) durch Lösen in 12 Th. concentrirter Schwefelsäure bei 150° und sofortige Kühlung. Oel. Sdp. ca. $244-246^\circ$. **β - und γ -Phenyl-*d*-hydrindon** s. B. 25, 2095 und 2128.

β -Hydrindon, C_9H_8O , durch Destillation von *o*-phenylendiessigsaurem Kalk; Smp. 61° , im Vacuum flüchtig. Verharzt an der Luft.

α -Diketohydrinden, $C_9H_6O_2$. Phtalsäure- und Essigester mit Natrium condensirt, geben Diketohydrindencarbonsäureester, $C_6H_4(CO_2)CH \cdot CO_2 \cdot C_6H_5$, unter Zersetzung bei $75-78^\circ$ schmelzend. Derselbe geht leicht in das Diketohydrinden über, farblose Nadeln, Smp. ca. 130° . **β -Methyldiketohydrinden**, $C_9H_4(CO_2)CH \cdot CH_3$, schmilzt bei 85° ; das β -Phenylderivat bei 145° . Phtalsäureester condensirt sich auch mit Ketonen, zu: Acetyldiketohydrinden, $C_9H_4(CO_2)CH \cdot CO \cdot CH_3$, Smp. 110° ; Benzoyldiketohydrinden, Smp. 108° (B. 27, 104).

Fluoren (Diphenylenmethan) und Fluoranthen.

Wie sich zwei Benzolmolecüle unter Wasserstoffaustritt zu Diphenyl condensiren, entstehen auch aus dem Diphenylmethan und dessen Abkömmlingen beim Erhitzen Diphenylenmethanderivate, in welchen die beiden Phenyle in der Orthostellung zur CH_2 -gruppe sich mit einander verbinden:



***o*-Diphenylenmethan, Fluoren**, $C_{13}H_{10}$. In der bei $290-320^\circ$ siedenden Fraction des Steinkohlentheers; beim Durchleiten von Diphenylmethan durch glühende Röhren. Durch Reduction von Diphenylketon (s. u.), bei der Destillation über Zinkstaub oder dem Erhitzen mit Jodwasserstoff und Phosphor auf 160° . Fluoren krystallisirt aus Alkohol in glänzenden, violett fluorescirenden Blättchen; Smp. 113° ; Sdp. 295° . Mit Pikrinsäure gibt es, beim Mischen damit in ätherischer Lösung, wie auch andere Kohlenwasserstoffe eine unbeständige, aber charakteristische und für seine Trennung von Beimengungen verwerthbare Doppelverbindung, $C_{13}H_{10} + C_6H_2(NO_2)_3OH$, Smp. 80° , schon beim Kochen mit Wasser oder Alkohol zerfallend.

Diphenylenketon, $\begin{array}{c} C_6H_4 \\ | \\ CO \\ | \\ C_6H_4 \end{array}$. Beim Glühen von Diphenylsäure mit Kalk; aus Diphenylmethan durch Oxydation mit Chrommischung etc. In Alkohol und Aether sehr leicht lösliche, gelbe, rhombische Tafeln oder Prismen; Smp. 84° ; Sdp. 337° . Sein Ketoxim, $C_{13}H_8(NO_2)$, schmilzt bei 192° . Kalischmelze gibt *o*-Phenylbenzoesäure.

Fluorenalkohol, $\begin{array}{c} C_6H_4 \\ | \\ CH \cdot OH \\ | \\ C_6H_4 \end{array}$. Aus dem Keton mit $HgNa$. Smp. 153° .

Diphenylenglycolsäure, $\begin{array}{c} C_6H_4 \\ | \\ C(OH) \cdot CO_2H \\ | \\ C_6H_4 \end{array}$, aus Phenanthrenchinon beim Kochen mit Natronlauge, unter Aufnahme von H_2O und unter Umlagerung. Aus heissem Wasser glänzende Blättchen, Smp. 162° .

Diphenylenessigsäure, $\overline{C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot CH \cdot CO_2H}$. Aus der vorigen mit JH und P bei 120°. Smp. 221°.

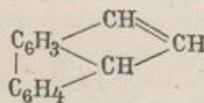
Diphenylenketoncarbonsäuren, $\overline{C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_5 \cdot CO_2H}$. α -Säure, aus Fluoranthen, Smp. 191°. — β -Säure, aus der Dicarbonsäure; gelbe Nadeln, sublimirbar. — γ -Säure, aus Diphenensäure mit conc. Schwefelsäure bei 110°; gelbe Nadeln, Smp. 227°.

Fluorensäure, $\overline{C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5 \cdot CO_2H}$, durch Reduction der α -Ketoncarbonsäure mit HgNa. Smp. 245°.

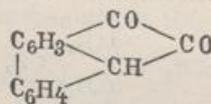
Diphenylenketondicarbonsäure, $\overline{C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_2(CO_2H)_2}$. Aus Retenchinon mit MnO_4K . Gelbes, krystallinisches Pulver, das gegen 300° ohne Schmelzung in die β -Carbonsäure (s. o.) übergeht.

Fluoranthen (Idryl), $C_{15}H_{10}$. Wurde zuerst von Goldschmiedt 1877 aus Rückständen der Quecksilberdestillation in Idria, isolirt; fast gleichzeitig wurde er neben Pyren und Chrysen in den hochsiedenden Antheilen des Steinkohlentheers aufgefunden. Rohphenanthren wird zur Darstellung des Fluoranthens im luftverdünnten Raume fractionirt und das unter 60 mm bei 240—250° Uebergehende mit Hilfe der Pikrinsäureverbindung, die in Alkohol leichter löslich ist als diejenige des Pyrens, gereinigt. Fluoranthen bildet grosse monokline Tafeln, Smp. 109°, Sdp. 250° unter 60 mm. Das Pikrat schmilzt bei 184°.

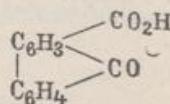
Durch Chromsäuremischung wird Fluoranthen in Fluoranthenchinon, $C_{15}H_8O_2$, umgewandelt, kleine rothe Nadeln, Smp. 188°; als Nebenproduct erhält man schon bei gemässiger Einwirkung Diphenylenketoncarbonsäure, $\overline{C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_5 \cdot CO_2H}$ Smp. 191° (s. oben). Am besten erklärt sich das Verhalten des Fluoranthens durch die Formeln:



Fluoranthen

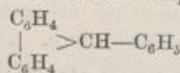


Fluoranthenchinon

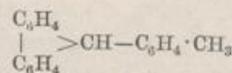


Carbonsäure Smp. 191°.

Diphenylenphenylmethan, $C_{19}H_{14}$. Beim Erhitzen von Fluorenalkohol und Benzol mit P_2O_5 auf 150°: $C_{12}H_8 \cdot CH \cdot OH + C_6H_6 = C_{12}H_8 \cdot CH \cdot C_6H_5 + H_2O$. Durch Destillation von Bromtriphenylmethan $(C_6H_5)_3CBr$ darstellbar. Ueber seine Bildung aus Fluorescein vgl. B. 25, 2118 und 3586. Nadelförmige Krystalle vom Smp. 146°. **Diphenylentolylmethan**, $C_{20}H_{16}$. Aus Fluorenalkohol und Toluol mit P_2O_5 bei 150°. Seidenglanzende Nadeln. Smp. 128°.



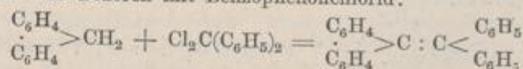
Diphenylenphenylmethan



Diphenylentolylmethan.

Dibiphenyläthylen, $\overline{C_6H_4 > C : C < C_6H_4}$; ein gefärbter Kohlenwasserstoff

(B. 25, 3146), aus 2 Mol. Fluoren bei Wasserstoffentzug vermittelt Bleioxyd, Halogenen oder Schwefel. Bildet intensiv gelblich rothe Nadeln vom Smp. 188°. Das Bromadditionsproduct $C_{26}H_{16}Br_2$ ist farblos, geht aber mit Natrium wieder in den gefärbten Kohlenwasserstoff über. Auch Wasserstoffanlagerung entfärbt unter Bildung von $C_{26}H_{18}$. Ebenso ist farblos das Biphenylendiphenyläthylen, Smp. 229.5° (B. 29, 73), durch Condensation von Fluoren mit Benzophenonchlorid:



Chrysofluoren und Picenfluoren.

Ueber die Stellung dieser beiden theoretisch interessanten Kohlenwasserstoffe im System vergleiche man das auf S. 596 Gesagte.

Chrysofluoren, $C_{17}H_{12}$ oder $C_{10}H_6 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4$. Entsteht durch Reduction von Chrysoketon durch JH und P; beim Durchgehen der Dämpfe von β -Naphtylbenzyl durch glühende Röhren. Es bildet silberglänzende Tafeln vom Smp. 188° .

Chrysoketon, $C_{10}H_6 \cdot CO \cdot C_6H_4$, entsteht beim Destilliren von Chrysochinon $C_{10}H_6 \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_4$ (aus Chrysen, s. d.) über Bleioxyd, und bildet gelbe oder rothe Nadeln vom Smp. 132.5° .

Isochrysofluoren, $C_{17}H_{12}$, erhält man aus α -Naphtylbenzyl beim Durchleiten durch glühende Röhren.

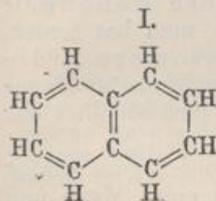
Picenfluoren (Picylenmethan), $C_{10}H_6 \cdot CH_2 \cdot C_{10}H_6$. Durch Reduction von Picenketon; krystallisirt aus Benzol in Blättchen vom Smp. 306° . Ueber die wahrscheinliche Constitution vgl. S. 597.

Picenketon, $C_{10}H_6 \cdot CO \cdot C_{10}H_6$, durch Abbau aus Picenchinon, resp. Picen (s. d.) erhalten, Smp. 185.5° , gibt bei der Reduction das Picenfluoren.

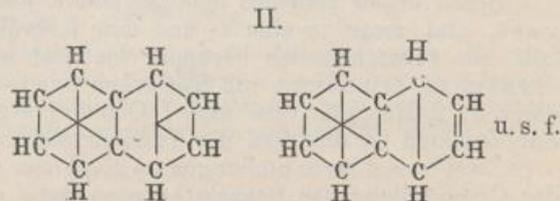
Naphtalingruppe.

In demselben Sinne wie das Benzol ist auch das 1820 von Gardin im Steinkohlentheer entdeckte und seit 1826 von Faraday und Anderen genau untersuchte Naphtalin $C_{10}H_8$ als der Stammkohlenwasserstoff einer grösseren Körpergruppe zu betrachten, die mit den anderen durch vielfache Synthesen in Beziehung steht.

Unter Voraussetzung der älteren Benzolformel lässt sich das Naphtalin durch ein ganz analoges Schema (I) darstellen (Erlenmeyer 1866); während der Diagonalformel des Benzols auch ein ähnliches Formelbild für das Naphtalin entspricht (II); naturgemäss ist indessen eine ganz definitive Lösung der Constitutionsfrage für das Naphtalin ein noch verwickelteres Problem, wie für das Benzol.



Ältere Naphtalinformel

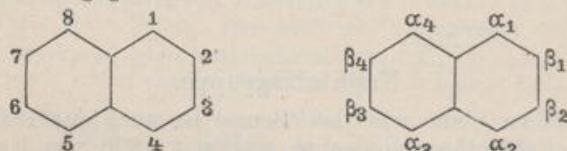


Neuere Naphtalinformel (B. 15, 1409).

Sämmtlichen allgemeiner adoptirten Naphtalinformeln liegen zwei im Sinne vorstehender Schemata condensirte Sechseringe, mit zwei gemeinschaftlichen Kohlenstoffatomen und symmetrischer Vertheilung der Wasserstoffatome zu Grunde. Die in Orthostellung, d. h. symmetrisch erfolgende Condensation zweier Sechseringe lässt sich durch die Entstehung von *o*-Phtalsäure unter sich ergänzenden Bedingungen beweisen, indem hierbei bald der eine, bald der andere Sechsering

intact bleiben (s. u. Nitronaphtalin). — Oxydirt man ferner Bichlornaphtochinon, so erhält man Phtalsäure; die Formel des ersteren ist somit $(C_4H_4)C_2(C_4Cl_2O_2)$ und die des Naphtalins $(C_4H_4)C_2(C_4H_4)$; behandelt man dagegen das Chinon, zur Eliminirung des Sauerstoffs mit PCl_5 und oxydirt sodann, so ist (unter Intactbleiben des zweiten Rings) das Resultat: Tetrachlorphtalsäure. — Unterschiede des Naphtalins vom Benzol, wie solche von der neueren Formel verlangt werden, zeigen sich besonders in der grossen Leichtigkeit, mit welcher das Naphtalin an den einen seiner beiden Sechseringe bis zu 4 Wasserstoff- oder Chloratomen addirt; der Ring, an welchem diese Addition stattgefunden hat, nimmt ganz die Eigenschaften einer aliphatischen Seitenkette (eines Fettradicale) an, während der andere Sechsering in seinem Verhalten und seinen Derivaten sich nunmehr vom Benzol in Nichts unterscheidet.

Für die Erklärung und Prognose der zahlreichen isomeren Substitutionsproducte des Naphtalins kann man, wie beim Benzol, von einer Discussion über die Art der Bindung der 10 Kohlenstoffatome untereinander zunächst absehen und sich eines wesentlich vereinfachten Schemas bedienen, in welchem die Stellung der Substituenten durch Zahlen oder Buchstaben wiedergegeben wird.



Die Zahl der theoretisch möglichen und auch bekannten isomeren Mono-, Di-, Tri- u. s. w. Substitutionsproducte ergibt sich nun aus der Erwägung, dass im Naphtalinschema nur zwei dem übrigen Molecül gegenüber verschiedenartige Stellungen sich befinden: untereinander gleichwerthig sind nämlich einmal die Orte 1, 4, 5 und 8, und sodann diejenigen 2, 3, 6 und 7; ebenso sind nach der Bezeichnung mit Buchstaben sämtliche Stellen α gleichwerthig, während von α verschieden, aber wieder untereinander gleichwerthig die Stellen β sind.

Somit erhält man aus dem Naphtalin je 2 isomere Monoderivate, und zwar je eine α - und eine β -Modification; man hat ferner, falls alle substituierenden Gruppen identisch sind, 10 isomere Biderivate, 14 Triderivate, 22 Tetraderivate, 14 Pentaderivate, 10 Hexaderivate, 2 Heptaderivate und 1 Octoderivat; bei Verschiedenheit der Substituenten ist die Zahl der Isomeriefälle grösser.

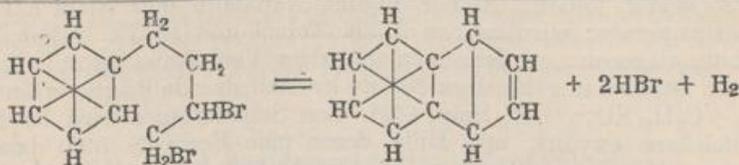
Zwei benachbarte Stellungen im Naphtalin verhalten sich ganz analog der Orthostellung des Benzols; ebenso kann man von einer Meta- und Parastellung reden; dagegen ist die Peristellung (1, 8,) oder (4, 5) dem Naphtalin eigen; deren Substituenten haben zu einander ähnliche nahe Beziehungen, wie die der Orthostellung.

Synthesen des Naphtalins und der Naphtalinderivate.

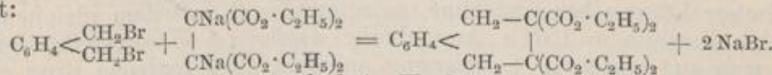
1. Das Naphtalin bildet sich sehr oft, wenn man die Dämpfe organischer Substanzen, besonders Aethylen, Acetylen, sowie Gemische von Benzol oder Styrol mit Aethylen oder Acetylen, ferner Benzolhomologe,

auf Gluthtemperatur erhitzt. In Folge derartiger pyrogenetischer Bildungsweisen ist es in beträchtlichen Mengen im Steinkohlentheer enthalten.

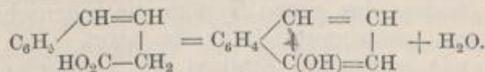
2. Naphtalin entsteht beim Ueberleiten von Phenylbutylenbromid über rothglühenden Kalk, unter Abspaltung von BrH und H₂:



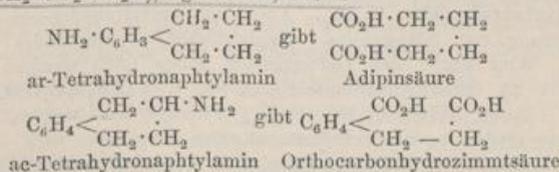
3. o-Xylylenbromid condensirt sich mit der Natriumverbindung des Aethantetracarbonsäureesters (S. 248) zu Hydronaphtalintetracarbonsäureester, der durch Abspaltung von Carboxylen und Wasserstoff Naphtalin bildet:



4. Phenylisocrotonsäure geht beim Kochen rasch und glatt in α -Naphtol über:



Neben der Aufspaltung eines der beiden Sechseringe zu Phtalsäure kennt man noch andere derartige Abbaureactionen. Mit Permanganat erhält man aus Naphtalin neben der vorgenannten Säure noch die Säure 1,2-C₆H₄(CO₂H)(CO·CO₂H) aus β -Naphtol 1,2-C₆H₄(CO₂H)(CH:CH·CO₂H). Die Kalischmelze mancher Sulfoderivate des Naphtalins führt zu o-Toluylsäure, 1,2-C₆H₄(CH₃)(CO₂H) — B. 28, R. 364. Sehr leicht zerfallen hydrirte Naphtaline: aus Tetrahydronaphtylenglycol wurde Phenylendiessigsäure, C₆H₄(CH₂·CO₂H)₂, gewonnen (B. 26, 1835); von den amidirten Tetrahydronaphtalinen geben diejenigen mit der Amidogruppe im aromatischen Ring Adipinsäure CO₂H(CH₂)₄CO₂H, diejenigen mit der Amidogruppe im aliphatischen Ring dagegen 1,2-C₆H₄(CO₂H)(CH₂·CH₂·CO₂H), vgl. B. 22, 770 f.



Das bereits obengenannte Bichlornaphtochinon resp. das β -Naphtochinon selbst gehen durch Oxychloration (mit unterchloriger Säure) in zahlreiche genau studirte Orthobidervate des Benzols über (wobei häufig intermediär Indenabkömmlinge (S. 598) entstehen (B. 27, 2753 u. a. a. O.).

Naphtalin.

Naphtalin, C₁₀H₈. Bei der fabrikmässig ausgeführten Gewinnung des Naphtalins aus Steinkohlentheer entzieht man der von 180—220° siedenden Fraction die Phenole durch Natronlauge sowie die Chinolinbasen vermittelst heisser 5procentiger Schwefelsäure, und reinigt den in der Kälte erstarrten Krystallkuchen durch Auspressen und Destillation. Nach wiederholtem Erhitzen des Naphtalins mit kleinen Mengen Schwefelsäure auf 180° und Ueberdestilliren mit Wasserdampf kann man das Naphtalin vollkommen rein erhalten.

Das Naphtalin krystallisirt in glänzenden monoclinen Tafeln oder Blättchen. Es verflüchtigt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur, schmilzt bei 79.2° und destillirt unter 760 mm bei 218° . Es besitzt einen eigenthümlichen theerähnlichen Geruch. In kaltem Wasser ist es nur äusserst wenig löslich; Aether nimmt Naphtalin sehr leicht auf; bei Zimmertemperatur wird es von 3 Th. Toluol und 16 Th. Alkohol, bei Siedehitze dagegen von denselben in jedem Verhältniss gelöst. Charakteristisch ist seine in goldgelben Nadeln krystallisirende Pikrinverbindung, $C_{10}H_8 + C_6H_2(NO_2)_3 \cdot OH$, Smp. 149° . Von Salpetersäure wird Naphtalin zu Phtalsäure oxydirt, mit Hilfe deren man Eosin (S. 595) darstellt; ausserdem dient es zur Bereitung von Naphtolen und Naphtylaminen (für Azofarbstoffe). Naphtalin findet auch wegen seiner antiseptischen Eigenschaften Verwendung.

Additionsproducte. Reducirt man Naphtalin in äthylalkoholischer Lösung bei Siedehitze, so nimmt es 2, mit dem gleichen Gewichte Natrium in 15 Th. Amylalkohol dagegen 4 Wasserstoffatome auf, die sich an denselben Sechsering anlagern; der hydrirte Ring erhält vollständig den Character eines gesättigten oder ungesättigten aliphatischen Radicals, sodass das ganze System die Eigenschaften eines Benzolabkömmlings mit gesättigter Seitenkette zeigt. Der Fall zeigt also wiederum, von wie geringem Einfluss die Thatsache der vollendeten Ringschliessung auf das Verhalten der Körper ist (S. 391 f.). Beim Zuleiten von Chlorgas schmilzt Naphtalin und lagert 2 bis 4 Chloratome an; durch Chlorwasserstoffabspaltung gehen diese Additionsproducte in Substitutionsproducte über. Die Additionen erfolgen beim Naphtalin leichter, wie beim Benzol.

Naphtalindihydrür, $C_{10}H_8$ $\begin{matrix} \text{CH}_2-\text{CH} \\ | \\ \text{CH}_2-\text{CH} \end{matrix}$. Grosse glasglänzende Tafeln, die bei

15.5° zu einem farblosen Oel schmelzen und bei 214° sieden. Es addirt Br_2 unter Bildung eines Dihydrodibromids, $C_{10}H_{10}Br_2$, Smp. 74° . Derivate s. B. 26, 1833.

Naphtalintetrahydrür, $C_{10}H_{12}$. Auch aus ar-Tetrahydro- α -naphtylamin (s. u.) durch Eliminirung der NH_2 -gruppe. Naphtalinähnlich riechendes Oel; Sdp. 208° ; $D_{17} = 0.978$. Wird durch den Luftsauerstoff schon nach wenigen Stunden tiefgelb. MnO_4K oxydirt zu Orthohydrozimmtcarbonsäure, 1, 2- $C_6H_4(CO_2H)(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H)$, Smp. 165.5° . — Auch $C_{10}H_{14}$, $C_{10}H_{16}$, $C_{10}H_{18}$ (Flüssigkeiten) wurden dargestellt; noch durchgreifendere Hydrirung bewirkt Sprengung des Rings.

Naphtalindichlorid, $C_{10}H_8Cl_2$. Flüssigkeit, die leicht beim Erwärmen ClH abgibt.

Naphtalintetrachlorid, $C_{10}H_4Cl_4$. Grosse Rhomboëder (aus Chloroform). Smp. 182° . Geht mit Salpetersäure (spec. Gew. 1.45) glatt in Phtalsäure über, die so gewonnen wird; intermediär entsteht hierbei α -Dichlornaphtochinon (B. 28, 505).

Durch JH und P lässt sich auch der zweite Sechsering des Naphtalins hydriren, und man erhält schliesslich das flüssige Dekahydro-naphtalin $C_{10}H_{18}$, Sdp. ca. 175° .

Halogensubstitutionsproducte. Entstehen meistens aus den Additionsproducten durch Halogenwasserstoffabspaltung, entweder in der Wärme, oder durch Einwirkung von alkoholischem Kali u. s. w.

α -Fluornaphtalin, $C_{10}H_7F$, Oel, Sdp. 216° . — β -Fluornaphtalin, $C_{10}H_7F$, Smp. 59° . Sdp. 212° . α -Chlornaphtalin, $C_{10}H_7Cl$. Aus Naphtalindichlorid, aus α -Naphtol und PCl_5 etc. Oel. Sdp. 263° . — β -Chlornaphtalin, $C_{10}H_7Cl$. Aus β -Naphtalinderivaten (β -Naphtol etc.) mit PCl_5 , Smp. 61° . Sdp. 258° . — Die Dichlornaphtaline $C_{10}H_6Cl_2$ (B. 24, R. 711) sind gut krystallisirende, zwischen 35° und 136° schmel-

zende, bei 280—290° siedende Substanzen. Auch zahlreiche höher chlorirte Naphtaline wurden studirt. — Perchlornaphtalin, $C_{10}Cl_8$, bildet dünne glänzende Nadeln; Smp. 203°; Sdp. 403°. — α -Bromnaphtalin, $C_{10}H_7Br$, durch Bromirung von Naphtalin in CS_2 -Lösung; Smp. + 5°; Sdp. 277°. — β -Bromnaphtalin, $C_{10}H_7Br$. Aus β -Naphthylamin oder aus β -Naphtol. Smp. 58°; Sdp. 282°. — Sowohl die Chlor-, wie auch die Bromsubstitutionsproducte lassen sich leicht in weitere Additionsproducte überführen, z. B. $C_{10}H_6Br_2 \cdot Br_4$. — α -Jodnaphtalin, $C_{10}H_7J$. Dickes Oel, höher als 300° siedend. — β -Jodnaphtalin, $C_{10}H_7J$. Farblose Blättchen; Smp. 54·5°; mit Wasserdampf flüchtig.

Nitro- und Amidonaphtaline (Naphthylamine).

Nitrosonaphtalin, α - $C_{10}H_7 \cdot NO$. Aus α -Quecksilbernaphthyl und $NOBr$; Smp. ca. 89°. Mit Wasserdampf flüchtig. Zersetzt sich oberhalb 130°.

α -Nitronaphtalin, α - $C_{10}H_7 \cdot NO_2$ (Laurent 1835). Durch Nitriren von Naphtalin (1 Th.) mit einem Gemisch von Salpetersäure 1, 4 (0.8 Th.) und Schwefelsäure, 1, 84 (1 Th.); ein nach einmaliger Krystallisation aus Alkohol reines Product entsteht durch Nitriren in Eisessiglösung unter halbstündigem Erwärmen. Lange gelbe Nadeln, Smp. 61°; Sdp. 304°. Chromsäure oxydirt zu α -Nitrophtalsäure, während α -Naphthylamin durch Chromsäure in α -Naphtochinon und sodann in Phtalsäure umgewandelt wird; da in beiden Fällen andere Hälften des Molecüls abgebaut werden, und doch beidemale Phtalsäure entsteht, enthält das Naphtalin zwei in Orthostellung condensirte geschlossene Sechseringe.

β -Nitronaphtalin, β - $C_{10}H_7 \cdot NO_2$. Spurenweise beim Nitriren des Naphtalins; aus β -Nitronaphthylamin mit Aethylnitrit und Alkohol; gelbe Nadeln, Smp. 79°.

Dinitronaphtaline, $C_{10}H_6(NO_2)_2$. Nitriren des Naphtalins mit überschüssiger roher Salpetersäure gibt 1, 5-Dinitronaphtalin, aus Eisessig in farblosen Nadeln vom Smp. 216° krystallisirend, sowie das leichter (in Aceton etc.) lösliche 1, 8-Dinitronaphtalin, rhombische Tafeln vom Smp. 170°. 1, 3-Dinitronaphtalin schmilzt bei 144°.

Trinitronaphtalin, $C_{10}H_5(NO_2)_3$, und Tetranitronaphtaline, $C_{10}H_4(NO_2)_4$, entstehen durch fortgesetzte Behandlung der Dinitronaphtaline mit rauchender Salpetersäure.

α -Naphthylamin, α - $C_{10}H_7 \cdot NH_2$. Wird im Grossen dargestellt, indem man bei 80° zu gleichen Theilen α -Nitronaphtalin und Wasser Eisenfeilspähe (1 Th.) und wenig Salzsäure zufügt. Aus α -Naphtol mit $CaCl_2$ - oder $ZnCl_2$ -Ammoniak bei 270°. Farblose Prismen. Smp. 50°, Sdp. 300°. An der Luft sich röthende, unangenehm riechende, in kaltem Wasser sehr wenig, in Alkohol und Aether leicht lösliche Substanz. Wird zur Darstellung von Azofarbstoffen, Magdalaroth etc. benutzt. Einsäurige Base.

α -Dinaphthylamin, $(\alpha$ - $C_{10}H_7)_2NH$. Aus Naphthylamin und dessen Chlorhydrat. Quadratische Blättchen, Smp. 113°, Sdp. 315° (15 mm).

α -Tetrahydro- α -Naphthylamin, $C_{10}H_{11} \cdot NH_2$, mit der NH_2 -gruppe im nicht reducirten Sechsering und daher noch völlig die aromatischen Eigenschaften des α -Naphthylamins besitzend. Aus α -Naphthylamin mit Natrium in heisser amyalkoholischer Lösung. Farbloses Oel von dimethylanilinähnlichem Geruch, Sdp. 275° bei 712 mm; $D_{16} = 1.0625$. Schwache Base, die sich nicht mit CO_2 verbindet. Gibt Azofarbstoffe, wie α -Naphthylamin und ist selbst diazotirbar. Oxydation gibt Adipinsäure, $CO_2H(CH_2)_4CO_2H$.

α -c-Tetrahydro- α -naphthylamin, $C_{14}H_{21} \cdot NH_2$, mit der NH_2 -gruppe im tetrahydrirten Sechsering und daher vollständig den Fettsäureaminen ähnlich. Aus dem Tetrahydro-1, 5-Naphthylendiamin, indem man die NH_2 -gruppe des nicht reducirten

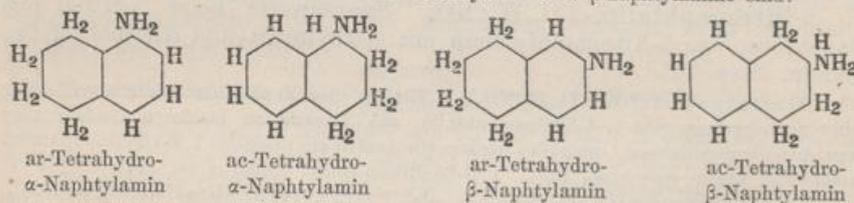
Benzolkerns eliminirt. Wasserhelles Oel von scharf ammoniakalischem Geruch, Sdp. 246.5° bei 714 mm. Starke, Ammoniak austreibende Base, die CO₂ aus der Luft anzieht. Ihr Nitrit, C₁₀H₁₁·NH₂·NHO₂, lange seidenglänzende Nadeln, Smp. 139°, wird von kochendem Wasser nicht zerlegt. Oxydation gibt o-Carbonhydrozimmtsäure.

β-Naphtylamin, β-C₁₀H₇·NH₂ (Liebermann 1876.). Wird technisch dargestellt, indem man β-Naphtol, β-C₁₀H₇·OH, zwei bis drei Tage mit Ammoniak auf 160° erhitzt; das unveränderte Naphtol wird mit Natronlauge extrahirt. β-Naphtylamin bildet glänzende, farb- und geruchlose Blättchen; Smp. 112°, Sdp. 299.5°. Es ist beständiger als α-Naphtylamin, und wird nicht wie dieses von Oxydationsmitteln gefärbt.

β-Dinaphtylamin, (β-C₁₀H₇)₂NH. Nebenproduct der β-Naphtylamin-darstellung. Silberglänzende Blättchen; Smp. 171°; Sdp. 483°.

ar-Tetrahydro-β-naphtylamin, C₁₀H₁₁·NH₂, auf der Seite der NH₂-gruppe nicht hydrirt und deshalb noch völlig aromatische Base. Entsteht neben der isomeren, stark basischen und durch CO₂ aus der Ligroinlösung ausfällbaren alicyclischen Base, wenn man β-Naphtylamin in heisser amyalkoholischer Lösung mit Natrium behandelt. Silberweisse flache Nadeln von anilinähnlichem Geruch; Smp. 38°; Sdp. 275–277° bei 731 mm. — Oxydation gibt auch hier Adipinsäure.

ac-Tetrahydro-β-naphtylamin, C₁₀H₁₁·NH₂, auf der Seite der NH₂-gruppe reducirt und daher in seinen Eigenschaften völlig aliphatische Base. Hauptproduct der Einwirkung des Natriums (s. o.) auf β-Naphtylamin. Wasserhelle Flüssigkeit. Sdp. 249.5°, bei 710 mm, 162° bei 36 mm. D₁₆ = 1.031. Die piperidinähnlich riechende Base absorbiert energisch Kohlendioxyd und vereinigt sich mit CS₂ unter explosionsartiger Heftigkeit. Ihr Nitrit lässt sich aus heissem Wasser umkrystallisiren. Oxydation führt zu o-Carbonhydrozimmtsäure. — Die Formeln der Tetrahydro-α und β-naphtylamine sind:



Durch Alkylierung etc. erhält man aus α- wie aus β-Naphtylamin in der Amidogruppe alkylierte und phenylirte Basen, z. B. die folgenden (Dinaphtylamine, s. o.):

Dimethyl-α-naphtylamin, C₁₀H₇·N(CH₃)₂. Farbloses Oel. Sdp. 274° (uncorr.).

Phenyl-α-naphtylamin, C₁₀H₇·NH(C₆H₅). Prismen. Smp. 62°. Sdp. 226° (15 mm).

Dimethyl-β-naphtylamin, C₁₀H₇·N(CH₃)₂. Krystallinisch. Smp. 46°. Sdp. 305°.

Phenyl-β-naphtylamin, C₁₀H₇·NH(C₆H₅). Nadeln. Smp. 108°. Sdp. 395°.

Auch Säurederivate der Naphtylamine wurden dargestellt:

α-Acetnaphtalid, C₁₀H₇·NH·C₂H₃O. Nadeln vom Smp. 159°. Gibt durch Nitriren und nachfolgende Verseifung 2 Nitronaphtylamine: 2, 1-, Smp. 144°; 1, 4-, Smp. 190°. β-Acetnaphtalid, C₁₀H₇·NH·C₂H₃O. Blättchen, Smp. 132°. Nitriren etc. gibt 1, 2-Nitronaphtylamin, Smp. 127°.

Diamidonaphtaline oder Naphtylendiamine C₁₀H₆(NH₂)₂ entstehen namentlich durch Reduction von Dinitronaphtalinen oder Nitronaphtylaminen; aus Dioxynaphtalinen mit Ammoniak; aus Amidoazonaphtalinen durch reducirende Spaltung.

1, 2-, ein Orthodiamin vom Smp. 98.5°. — 1, 3-, Smp. des Acetylderivats 155°. — 1, 4-, Prismen vom Smp. 120°. — 1, 5-, sublimirbare Nadeln, Smp. 189.5°. — 1, 6-

unbekannt. — 1, 7-, Smp. 117°. — 1, 8-, Smp. 67°, — hat die beiden Amidogruppen in der Peristellung und verhält sich daher den Orthodiaminen ähnlich. — 2, 3-, unbekannt. — 2, 6-, Smp. 218°. — 2, 7-, Smp. 161°. — Die Naphtylendiamine addiren leicht 4 H.

Die Diazoverbindungen des Naphtalins entstehen aus den Salzen der Naphtylamine in abgekühlter saurer Lösung durch Natriumnitrit oder salpetrige Säure und combiniren sich mit Phenolen und Anilinen zu Azofarbstoffen.

α -Diazamidonaphtalin, $C_{10}H_7 \cdot N : N \cdot NH \cdot C_{10}H_7$, aus α -Diazonaphtalinchlorid $C_{10}H_7 \cdot N : N \cdot Cl$ und α -Naphtylamin, daher auch aus α -Naphtylamin und salpetriger Säure; gelbbraune Blättchen, unter 100° schmelzend und höher explodirend.

α -Amidoazonaphtalin, $NH_2 \cdot C_{10}H_6 \cdot N : N \cdot C_{10}H_7$, aus dem zunächst entstehenden Diazamidonaphtalin durch Umlagerung; daher beim Einleiten von salpetriger Säure in eine warme alkoholische Naphtylaminlösung, oder aus 2 Mol. Naphtylaminchlorhydrat, 1 Mol. Kalihydrat und 1 Mol. NO_2K . Rothbraune Nadeln von grünem Metallglanz; Smp. 183°. Durch Erhitzen mit Naphtylaminchlorhydrat erhält man Magdalaroth (s. d.).

α -Azonaphtalin, $C_{10}H_7 \cdot N : N \cdot C_{10}H_7$, aus dem vorigen bei Ersatz von NH_2 durch H. Rothe Nadeln mit bläulichem Dichroismus; Smp. 190°.

α -Hydrazonaphtalin, $C_{10}H_7 \cdot NH \cdot NH \cdot C_{10}H_7$, farblose Blättchen, Smp. 275°; durch Reduction des vorigen. Gibt mit Salzsäure erwärmt durch Umlagerung Naphtidin, $NH_2 \cdot C_{10}H_6 \cdot C_{10}H_6 \cdot NH_2$, Smp. 198°.

Entsprechende β - und α -Derivate wurden zum Theil gleichfalls dargestellt.

α - und β -Naphtylhydrazine, $C_{10}H_7 \cdot NH \cdot NH_2$. Aus den Diazochloriden durch Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure; farblose Blättchen; α -, Smp. 117°; β -, Smp. 125°.

Naphtalinsulfosäuren.

Von den beiden isomeren Sulfosäuren $C_{10}H_7 \cdot SO_3H$ des Naphtalins ist die α -Naphtalinsulfosäure die unbeständigere Form, die sich beim Erhitzen mit Schwefelsäure in die β -Sulfosäure umlagert. Erstere entsteht ausschliesslich bei Zimmertemperatur oder bei 40° (bei 80° entsteht schon viel β -Säure), wenn man feinzertheiltes Naphtalin mit 2 Th. conc. Schwefelsäure oder mit 10—15 Proc. SO_3 -haltiger rauchender Schwefelsäure digerirt; während die β -Säure ebenso vorwiegend gebildet wird, wenn man die Temperatur auf 160—180° steigert; beide Säuren werden getrennt auf Grund der schwereren Löslichkeit des Bleisalzes oder Kalksalzes der β -Säure. Erhitzt man Naphtalin auf jene letztere Temperatur während 4 Stunden mit dem 5fachen Gewichte Schwefelsäure, dann erhält man ein Gemisch annähernd gleicher Mengen der isomeren α - oder 2, 7-, und β - oder 2, 6-Naphtalindisulfosäuren, $C_{10}H_6(SO_3H)_2$, durch die verschiedene Löslichkeit der Calciumsalze trennbar. Die Kalischmelze dieser Sulfosäuren gestattet die Darstellung der Naphtole in grösserem Maasstabe.

α -Naphtalinsulfosäure, α - $C_{10}H_7 \cdot SO_3H$. Darstellung s. vorstehend. Die freie Säure erhält man als hygroskopische, bei etwa 90° schmelzende Krystallmasse, aus dem Bleisalz mit H_2S , leichter noch durch Erwärmen des Sulfochlorids mit Methyl- oder Aethylalkohol. Erhitzen mit conc. Schwefelsäure verwandelt in die β -Sulfosäure (s. o.); Wasser spaltet bei 180° in Naphtalin und Schwefelsäure.

Baryumsalz, $(C_{10}H_7 \cdot SO_3)_2Ba + H_2O$. Blätter, bei 10° in 87 Th. Wasser löslich. — Calciumsalz, $(C_{10}H_7 \cdot SO_3)_2Ca + 2 H_2O$. Blätter, bei 11° in 16·5 Th. Wasser löslich. — Bleisalz, $(C_{10}H_7 \cdot SO_3)_2Pb + 3 H_2O$. Glänzende Blättchen, bei 10° in 27 Th. Wasser löslich. — Methyl-ester, $C_{10}H_7 \cdot SO_3CH_3$, beim Stehenlassen der methylalkoholischen Lösung des Sulfochlorids in der Kälte; Smp. 78°, Sdp. 214° bei 15 mm. — Sulfochlorid, $C_{10}H_7 \cdot SO_2Cl$. Aus dem Kalisalz und PCl_5 . Smp. 66°. Sdp. 195° bei 13 mm. Sulfamid, $C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot NH_2$. Smp. 150°.

β -Naphtalinsulfosäure, $\beta\text{-C}_{10}\text{H}_7\cdot\text{SO}_3\text{H} + \text{H}_2\text{O}$. Darstellung s. oben. Hygroskopische Krystallmasse, Smp. 123° . Wasserfrei. Smp. ca. 101° . Kann mit Salzsäure ohne Veränderung auf 200° erhitzt werden.

Baryumsalz, $(\text{C}_{10}\text{H}_7\cdot\text{SO}_3)_2\text{Ba} + \text{H}_2\text{O}$. Glänzende Blättchen, bei 10° in 290 Th. Wasser löslich. — Calciumsalz, $(\text{C}_{10}\text{H}_7\cdot\text{SO}_3)_2\text{Ca}$. Blättchen, bei 10° in 76 Th. Wasser löslich. — Bleisalz, $(\text{C}_{10}\text{H}_7\cdot\text{SO}_3)_2\text{Pb} + n\text{aq}$. Schuppen, bei 10° in 115 Th. löslich. Methylester, $\text{C}_{10}\text{H}_7\cdot\text{SO}_3\cdot\text{CH}_3$, entsteht in der Kälte aus dem Sulfochlorid und Methylalkohol. Smp. 55° ; Sdp. 225° bei 15 mm. — Sulfochlorid, $\text{C}_{10}\text{H}_7\cdot\text{SO}_2\text{Cl}$. Smp. 76° . Sdp. 201° bei 13 mm. Sulfamid, $\text{C}_{10}\text{H}_7\cdot\text{SO}_2\cdot\text{NH}_2$. Smp. 217° .

α - oder 2, 7-Naphtalindisulfosäure, $\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{SO}_3\text{H})_2$. Darstellung s. oben. Zerfliessliche Nadeln. Disulfochlorid, $\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{SO}_2\text{Cl})_2$, Smp. 162° ; in 7.5 Th. Benzol (14°) löslich.

β - oder 2, 6-Naphtalindisulfosäure. Entsteht neben der vorigen. Hygroskopische Blättchen. Disulfochlorid, Smp. 226° ; in 220 Th. Benzol bei 14° löslich. — 1, 6-Naphtalindisulfosäure. Bei niedriger Temperatur aus β -Naphtalinsulfosäure und rauchender Schwefelsäure. — Ueber Naphtylsulhydrat und Sulfide s. weiter unten.

α - und β -Naphtylaminsulfosäuren, $\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{NH}_2)(\text{SO}_3\text{H})$. 7 isomere α -Naphtylaminderivate möglich und auch bekannt; von den 7 isomeren β -Naphtylaminsulfosäuren kennt man 6.

Praktische Bedeutung für die Farbtechnik haben namentlich: Naphtionsäure, 1, 4- $\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{NH}_2)(\text{SO}_3\text{H})$. Aus α -Naphtylamin und 4 Th. concentrirter SO_4H_2 bei 100° . Aus heissem Wasser glänzende kleine Nadeln, in ca. 4000 Th. kalten Wassers löslich. Verbindet sich mit Diazokörpern zu Farbstoffen, wie Congoroth, Benzopurpurin u. a. (S. 582). — 2, 6-Naphtylaminsulfosäure, sogenannte Brönner'sche Säure, 2, 6- $\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{NH}_2)(\text{SO}_3\text{H})$, aus der entsprechenden β -Naphtolsulfosäure mit Ammoniak. — 2, 7-wird analog gewonnen und zur Darstellung von Baumwollazofarbstoffen (S. 582) benutzt. Naphtylamindisulfosäuren, von denen man etwa 20 kennt, finden ähnliche Verwendung.

Naphtole.

Die Hydroxylgruppen der Naphtole sind reactionsfähiger als diejenigen der Phenole, so dass man z. B. die OH-gruppen der ersteren leicht durch die NH_2 -gruppe ersetzen kann.

α -Naphtol, $\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7\cdot\text{OH}$. Im Steinkohlentheer; aus Phenylisocrotonsäure resp. Phenylparaconsäure; aus α -Naphtylamin (s. u.) durch Diazotirung etc.; aus α -Naphtalinsulfosäure durch Kalischmelze (technische Darstellung). Smp. 95° ; Sdp. 282° . In Alkohol, Aether, Benzol leicht, in heissem Wasser schwer lösliche Blättchen, phenolartig riechend.

Methyläther, $\text{C}_{10}\text{H}_7\cdot\text{O}\cdot\text{CH}_3$. Oel vom Sdp. 269° . Aethyläther, Sdp. 277° , dient als Parfümeriemittel („Nerolin“). Acetat, $\text{C}_{10}\text{H}_7\cdot\text{O}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$, Smp. 49° . — Oxydation des α -Naphtols mit FeCl_3 gibt α -Dinaphtol, $\text{C}_{20}\text{H}_{12}(\text{OH})_2$, Smp. 300° . Salpetrige Säure gibt 2, 1- und 4, 1-Nitrosonaphtol, $\text{NO}\cdot\text{C}_{10}\text{H}_6\text{OH}$, s. u. Naphtochinonoxime. Chlorsubstitutionsproducte des α -Naphtols entstehen u. a. beim Destilliren der synthetischen gechlorten Phenylparaconsäuren (aus Natriumsuccinat und Chlorbenzaldehyden).

Von den 7 theoretisch möglichen stellungsisomeren α -Naphtolsulfosäuren, $\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{OH})(\text{SO}_3\text{H})$, entstehen aus α -Naphtol und 2 Th. conc. SO_3H_2 bei $60\text{--}70^\circ$ die Säuren 1:2 und 1:4; letztere, die man zur Darstellung von Azofarbstoffen benutzt, wird technisch durch Diazotiren und Aufkochen von Naphtionsäure, 1, 4- $\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{NH}_2)(\text{SO}_3\text{H})$ gewonnen. Die 1, 8- oder Peri-naphtolsulfosäure, gleichfalls aus der entsprechenden 1, 8-Naphtylaminsulfosäure, scheidet sich schon bei ihrer Darstellung als schwerlösliches lactonartiges Anhydrid, $\text{O}\cdot\text{C}_{10}\text{H}_5\cdot\text{SO}_2$, glänzende Prismen vom Smp. 154° , aus; Erhitzen

dieses Anhydrids oder „Sultons“ mit Alkalien liefert Salze. — Von den α -Naphthol-disulfosäuren ist besonders die α -Naphthol- α -disulfosäure, 1, 3, 8- $C_{10}H_7(OH)(SO_3H)_2$ — deren Sulton mit NH_3 eine Sulfamidsulfosäure $C_{10}H_7(OH)(SO_3H)(SO_2NH_2)$ gibt — für die Darstellung stark bläulichiger Azofarbstoffe von Werth (mit Anilin erhält man, nach dem Diazotiren und Combiniren, ein „blaues“ Orange, mit Xylidin blaues Ponceau etc.)

α -Tetrahydro- α -naphthol, $C_{10}H_{11}(OH)$. Aus α -Tetrahydro- α -naphthylamin durch Diazotiren und Aufkochen; aus α -Naphthol in heisser amyalkoholischer Lösung mit Natrium. Grosse naphthalinähnliche Tafeln von starkem Phenolgeruch; Smp. 69° ; Sdp. 265° (705 mm).

β -Naphthol, β - $C_{10}H_7 \cdot OH$. Im Steinkohlentheer; aus β -Naphthylamin; aus β -Naphthalinsulfosäure, durch Schmelzen des Natronsalzes mit 2 Th. Natronhydrat und etwas Wasser, bei langsam bis auf 300° gesteigerter Temperatur (Darstellung im Grossen). Smp. 123° ; Sdp. 285 – 286° . In Alkohol, Aether und Benzol leicht, in siedendem Wasser schwer lösliche glänzende Blättchen; fast geruchlos. Methyläther, $C_{10}H_7 \cdot O \cdot CH_3$. Glänzende Blättchen, Smp. 72° ; Sdp. 274° . Acetat, $C_{10}H_7 \cdot O \cdot C_2H_3O$, Smp. 70° . — Oxydation des β -Naphthols mit $FeCl_3$ gibt β -Dinaphthol, $C_{20}H_{12}(OH)_2$, Smp. 218° .

Von den 7 isomeren β -Naphtholsulfosäuren, $C_{10}H_7(OH)(SO_3H)$, finden drei Verwendung in der Farbentechnik: 2, 8-, oder Croceinsäure, aus β -Naphthol und 2–3 Th. Schwefelsäure bei 50° ; 2, 6-, entsteht, wenn man β -Naphthol bei 100° sulfurirt, und geht mit Ammoniak in 2, 6-Naphthylaminsulfosäure über; 2, 7-, durch vorsichtiges Schmelzen von 2, 7-Naphthalindisulfosäure mit Natronhydrat.

Durch directes Sulfuriren von β -Naphthol (4 Th. conc. SO_4H_2 , bei 110°) erhält man stets zwei β -Naphtholdisulfosäuren R und G, nämlich diejenigen 2, 3, 6- und 2, 6, 8- $C_{10}H_5(OH)(SO_3H)_2$. Dieselben combiniren sich mit den Diazoverbindungen der Xylidine und Cumidine zu Azofarbstoffen (sog. Ponceaux).

α -Tetrahydronaphthol, $C_{10}H_{11} \cdot OH$, mit der OH-gruppe auf der nicht hydrirten (aromatischen oder -ar) Seite, Nadeln von phenolartigem Geruch, mit dem Smp. 58° und Sdp. 275° . — α -Tetrahydronaphthol, $C_{10}H_{11} \cdot OH$, auf der Seite der OH-gruppe tetrahydrirt, daher den Alkoholen der Fettreihe ähnlich und in wässrigen Alkalien unlöslich, Oel vom Sdp. 264° . — Beide entstehen nebeneinander bei der Einwirkung von Natrium auf die amyalkoholische Lösung des β -Naphthols.

Die sämtlichen theoretisch möglichen 10 Dioxynaphthaline $C_{10}H_6(OH)_2$ sind bekannt. Aus den beiden Naphtochinonen (s. u.) erhält man mit SO_2 die Hydronaphtochinone, nämlich 1, 2-Dioxynaphthalin, silberglänzende Blättchen vom Smp. 60° , und 1, 4-Dioxynaphthalin, lange Nadeln, Smp. 176° . — Von Interesse ist auch das 1, 5-Dioxynaphthalin, das von Chromsäure zu α -Oxy-1, 4-naphtochinon oxydirt wird, identisch mit dem in den Nusschalen enthaltenen Juglon (s. u.).

α -Tetrahydro- α -hydronaphtochinon, $C_{10}H_{10}(OH)_2$. Aus dem betr. Tetrahydronaphtochinon mit SO_2 . Sublimirbar. Smp. 172.5° . Ist dem gewöhnlichen Hydrochinon äusserst ähnlich.

Trioxynaphthaline, die sog. Hydrojuglone, finden sich in den grünen Schalen der unreifen Wallnüsse. Die α -Verbindung, 1, 4, 5- $C_{10}H_5(OH)_3$, bildet farblose, aber leicht oxydirbare Blättchen, Smp. 169° , und geht durch Destillation in das isomere β -Hydrojuglon, Smp. 97° über, das seinerseits beim Kochen mit verdünnter alkoholischer Salzsäure in das α -Hydrojuglon zurückverwandelt wird.

Thionaphtole, $C_{10}H_7 \cdot SH$. Am leichtesten durch Reduction der Naphthalinsulfchloride (S. 607). α -, Oel vom Sdp. 286°. β -, Smp. 81°. Derivate s. B. 22, 822. Naphtylsulfide, $(C_{10}H_7)_2S$. Drei Isomere möglich und bekannt. $\alpha\alpha$ -, Smp. 110°; $\beta\beta$ -, Smp. 151°; $\alpha\beta$ -, Smp. 61°; Oxydation verwandelt die Sulfide in die entsprechenden Naphtylsulfone, $(C_{10}H_7)_2SO_2$. $\alpha\alpha$ -, Smp. 187°; $\beta\beta$ -, Smp. 177°; $\alpha\beta$ -, Smp. 123°. B. 23, 2364.

Nitronaphtole und Amidonaphtole.

Derivate des α -Naphtols. 1, 2-Mononitronaphtol, $C_{10}H_6(OH)(NO_2)$. Aus dem entsprechenden Nitronaphtylamin durch Erhitzen mit Kalilauge; aus β -Nitroso- α -naphthol durch Oxydation; gelbgrüne Nadeln, Smp. 128°. Seine Salze sind roth gefärbt.

1, 4-Nitronaphtol. Aus 1, 4-Nitronaphtylamin; aus 1, 4-Nitrosonaphtol; gelbe Nadeln, Smp. 164°. Die Salze sind orangeroth.

1, 2, 4-Dinitronaphtol, $C_{10}H_5(OH)(NO_2)_2$. Entsteht durch Einwirkung von Salpetersäure auf α -Naphtholsulfosäure, α -Naphtylamin oder Naphthionsäure. Feine, citronengelbe Nadeln, Smp. 138°. Ammoniak- und Natronsalz (glänzende orangegelbe Blättchen), sowie das Kalksalz (gelbrothe Krystalle) färben Wolle in saurem Bade goldgelb („Martiusgelb“); für Wolle und Seide benutzt werden das Natron- oder Kalisalz seiner Sulfosäure, die man aus α -Naphtholtrisulfosäure mit NO_2H gewinnt („Naphtholgelb“).

Auch die Salze des Trinitronaphtols, Smp. 177°, aus Dinitronaphtol, auch aus α -Bromtrinitronaphtalin mit Kalilauge, sowie eines Tetranitronaphtols, Smp. 180°, (aus α -Bromtetranitronaphtalin mit Soda), färben Wolle und Seide intensiv gelb.

Die durch Reduction dieser Nitrokörper mit Zinn und Salzsäure entstehenden Amidonaphtole sind sehr unbeständig und daher nur in Form ihrer, gleichfalls leicht oxydirbaren Salze bekannt; das 1, 4- gibt bei der Oxydation α -Naphtochinon, während aus 1, 2- das β -Naphtochinon entsteht. Sie sind von Interesse für die Azofarbstoffe.

Derivate des β -Naphtols. — 1, 2-Mononitronaphtol, $C_{10}H_6(NO_2)(OH)$. Durch Oxydation von α Nitroso- β -naphthol; aus Nitro- β -naphtylamin mit heisser Natronlauge; gelbe Nadeln, Smp. 103°.

1, 2-Amidonaphtol, $C_{10}H_6(NH_2)(OH)$. Durch Reduction aus Mononitronaphtol; in feuchtem Zustande sich rasch oxydirend. Chlorhydrat: weisse Nadeln. Dieses Amidonaphtol entsteht auch durch spalende Reduction mit $SnCl_2$ und Salzsäure aus allen **Azofarbstoffen des β -Naphtols**. Von diesen seien genannt:

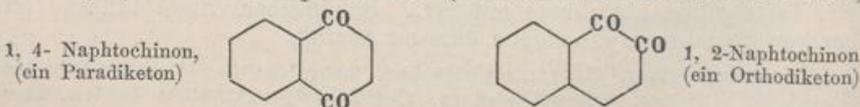
Orange II, $SO_3Na \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_{10}H_6(OH)$, aus der Diazoverbindung der Sulfanilsäure und β -Naphthol, gelbrothes Pulver, Wolle und Seide orange färbend.

Echthroth C, $SO_3Na \cdot C_{10}H_6 \cdot N : N \cdot C_{10}H_5(OH)(SO_3Na)$, aus Naphthionsäure und β -Naphtholmonosulfosäure. Färbt Wolle roth.

Brillantschwarz, $(SO_3Na)_2 C_{10}H_5 \cdot N : N \cdot C_{10}H_6 \cdot N : N \cdot C_{10}H_4(OH)(SO_3Na)_2$, aus Naphtylamindisulfosäure, α -Naphtylamin und β -Naphtholdisulfosäure R. — U. s. w.

Naphtochinone.

Neben dem gewöhnlichen 1, 4- oder α -Naphtochinon kennt man ein zweites, 1, 2- oder β -Naphtochinon (Stenhouse und Groves 1877).



1, 4- oder α -Naphtochinon, $C_{10}H_6O_2$. Durch Oxydation von Naphthalin, oder von 1, 4-Amidonaphtol oder α -Naphtylamin mit Chromsäure.

Zur Darstellung lässt man eine Lösung von Naphtalin und Chromsäure (4 Th.) in 90-procentiger Essigsäure etwa drei Tage bei Zimmertemperatur stehen und giesst dann ins vierfache Volum Wasser. — Oder man verschafft sich aus α -Naphtolorange (α -Naphtolazobenzolsulfosaurem Natrium) durch Spaltung mit Zinnchlorür (2, 4 Th.) und Salzsäure (2 Th.) Amidonaphtol, und entzinnt mit H_2S ; 2 Th. Amidonaphtolchlorhydrat oxydirt man mit 3 Th. $Cr_2O_7K_2$ u. 6 Th. verd. SO_4H_2 (1 vol. SO_4H_2 : 2 vol. Wasser).

Das α -Naphtochinon bildet, aus Alkohol krystallisirt, gelbe triklone Tafeln, sublimirt leicht und schmilzt bei 125° . Riecht wie Benzochinon. Zinnchlorür reducirt zu α -Hydronaphtochinon (S. 609).

Gechlornte α -Naphtochinone entstehen u. a. aus α -Naphtolderivaten mit ClH und ClO_2K . Chlornaphtochinon, $1, 2, 4-C_{10}H_5 \cdot O \cdot Cl \cdot O$, glänzende goldgelbe Nadeln, Smp. 118° . — Dichlornaphtochinone. α - oder $1, 2, 3, 4-C_{10}H_4 \cdot O \cdot Cl \cdot Cl \cdot O$, aus Dinitro- α -naphtol, goldgelbe Nadeln, Smp. 189° . U. s. w.

Auch Chlorsubstitutionsproducte eines hypothetischen α -Ketonaphtalins, $C_{10}H_8O$, und eines Ketohydronaphtalins, $C_{10}H_{10}O$, wurden durch directe Chlorirung von α -Naphtol in Eisessiglösung dargestellt.

Monooxy- und Dioxy- α -Naphtochinone sind gleichfalls bekannt: α -Oxynaphtochinon, Juglon, $1, 4, 8-C_{10}H_5 \cdot O \cdot O \cdot OH$, s. o. S. 609, gelbrothe Prismen, Smp. ca. 154° . — β -Oxynaphtochinon, „Naphtalinsäure“, $1, 2, 4-C_{10}H_5 \cdot O \cdot OH \cdot O$, durch Kochen von Oximidonaphtol mit Salzsäure, schmilzt und zersetzt sich gegen 190° . — Von den Dioxy- α -Naphtochinonen ist hervorzuheben das dem Alizarin entsprechende **Naphtazarin** (Alizarinschwarz), $C_{10}H_4(OH_2)(O)_2$, aus α -Dinitronaphtalin durch Erwärmen mit conc. Schwefelsäure und granulirtem Zink; rothbraune, cantharidenglänzende Nadeln, alkalilöslich und ein geschätzter Beizenfarbstoff. Ein wenig lichtbeständiger Farbstoff ist das aus β -Naphtochinon mit Chlorkalk entstehende Isonaphtazarin, Smp. 276° .

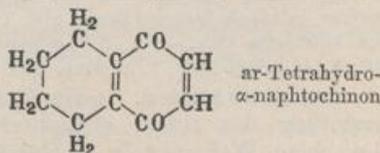
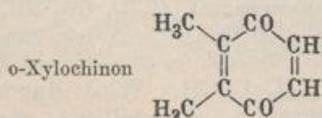
α -Nitroso- α -naphtol oder α -Naphtochinonoxim, $1, 4-C_{10}H_6 \begin{matrix} NO \\ \diagdown \\ OH \end{matrix}$ oder $C_{10}H_6 \begin{matrix} =NOH \\ =O \end{matrix}$ (vgl. in Betreff der Constitution das über die Nitrosophenole, S. 502, Gesagte). Aus α -Naphtochinon und Hydroxylamin; oder aus $1, 2$ -Naphtolcarbonsäure (S. 613) und salpetriger Säure; farblose Nadeln, Smp. ca. 190° . Seinen wenig beständigen Salzlösung wird es schon durch Schütteln mit Aether entzogen.

α -Naphtochinondioxim, $1, 4-C_{10}H_6(:NOH)_2$. Durch zweitägiges Kochen des vorigen mit weingeistiger Hydroxylaminsalzlösung; feine farblose Nadeln, Smp. 207° .

α -Naphtochinonchlorimid, $1, 4-C_{10}H_6(O)(NCl)$; in Betreff der Constitution vgl. Chinonchlorimid S. 513. Aus $1, 4$ -Amidonaphtolchlorhydrat mit Chlorkalklösung. Gelbe Nadeln, die bei 109° schmelzen und bei 130° explodiren. Ein Derivat dieses Chlorimids ist das sog. Naphtolblau, $C_{10}H_6(O)[N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]$, (S. 514).

α -Naphtochinondichloridimid, $1, 4-C_{10}H_6(NCl)_2$, aus $1, 4$ -Diamin. Smp. 137° .

ar-Tetrahydro- α -naphtochinon, $C_{10}H_{10}O_2$, durch Oxydation von ar-Tetrahydro- α -naphtylamin (S. 605); schmilzt bei 55.5° ; dem o-Xylochinon (S. 513) überaus ähnlich: ?



$1, 2$ - oder β -Naphtochinon, $C_{10}H_6O_2$. Durch Oxydation von $1, 2$ -Amidonaphtol, $C_{10}H_6(NH_2)(OH)$ mit Eisenchlorid, oder aus Orange II (β -Naphtolorange), ganz wie α -Naphtochinon. Krystallisirt aus heissem Benzol in orangegelben Blättchen, die sich bei $115-120^{\circ}$ zersetzen. Dieses geruchlose und nichtflüchtige Orthodiketon gleicht nicht sowohl

den Chinonen oder Paradiketonen, als vielmehr dem Phenanthrenchinon (s. d.). Directe Chlorirung (Bromirung) in Eisessiglösung verwandelt das β -Naphthochinon in Substitutionsproducte.

Es leiten sich von ihm zwei isomere Nitrosonaphtole (Chinonoxime) ab: α -Nitroso- β -naphthol, $1, 2-C_{10}H_6(NO)(OH)$, aus β -Naphthol und salpetriger Säure; orangebraune Prismen, Smp. 109.5° . — β -Nitroso- α -naphthol $1, 2-C_{10}H_6(OH)(NO)$, aus β -Naphthol und Hydroxylamin; feine Nadeln, Smp. 152° .

β -Naphthochinondioxim, $1, 2-C_{10}H_6(:NOH)_2$. Aus beiden vorstehenden Monoximen durch mehrtägiges Erwärmen mit (1.5 Th.) Hydroxylaminchlorhydrat in methylalkoholischer Lösung. Gelbe Nadelchen, die bei 166° schmelzen, unter Umwandlung in ein Anhydrid, Smp. 78° .

Naphthalinderivate mit kohlenstoffhaltiger Seitenkette.

Kohlenwasserstoffe.

α -Methylnaphthalin, $C_{10}H_7 \cdot CH_3$. Im Steinkohlentheer; aus $\alpha-C_{10}H_7Br$, CH_3J und Natrium; dickflüssiges Oel; Sdp. $240-242^\circ$. — β -Methylnaphthalin, $C_{10}H_7 \cdot CH_3$. Im Steinkohlentheer; Smp. $37-38^\circ$; Sdp. $241-242^\circ$. — $1, 4$ -Dimethylnaphthalin, $C_{10}H_6(CH_3)_2$. Aus $1, 4-C_{10}H_6Br_2$, CH_3J und Natrium; Flüssigkeit, nicht unzersetzt bei ca. 264° siedend; unter 40 mm Sdp. 145° . — α -Aethylnaphthalin, $C_{10}H_7 \cdot C_2H_5$. Im Stuppfett von Idria; synthetisch aus $\alpha-C_{10}H_7Br$. Flüssig. Siedet nicht ganz unzersetzt gegen 260° . — β -Aethylnaphthalin, $C_{10}H_7 \cdot C_2H_5$. Synthetisch. Smp. — 19° . Sdp. 251° . — α -Phenylnaphthalin, $C_{10}H_7 \cdot C_6H_5$; Smp. 0° ; Sdp. 325° . β -, Smp. 102° .

Alkohole, Aldehyde, Ketone.

α -Naphthobenzylalkohol, $C_{10}H_7 \cdot CH_2 \cdot OH$. Aus dem Amin (durch Reduction des Thionaphtoësäureamids $C_{10}H_7 \cdot CS(NH_2)$ mit Natriumnitrit in wässriger Lösung; der Alkohol bildet lange glänzende Nadeln; Smp. 60° , Sdp. 301° (715 mm). β -Naphthobenzylalkohol, $C_{10}H_7 \cdot CH_2 \cdot OH$. Glänzende Blättchen; Smp. 80.5° .

α -Naphthalinaldehyd, $C_{10}H_7 \cdot CHO$. Durch Oxydation des Alkohols. Zähflüssiges, schwach riechendes Oel; Sdp. 291.5° . — β -Naphthalinaldehyd, $C_{10}H_7 \cdot CHO$; u. a. durch Destillation eines Gemenges von naphthoësäurem und ameisensäurem Salz; glänzende, schwach riechende Blättchen; Smp. 61° ; mit Wasserdampf leicht flüchtig. — Diese Aldehyde reagieren ähnlich, obwohl oft träger wie Benzaldehyd.

α -Naphthylmethylketon, $C_{10}H_7 \cdot CO \cdot CH_3$, aus Naphthalin, $CH_3 \cdot COCl$ und $AlCl_3$; Smp. 34° ; Sdp. 295° .

Cyanide des Naphthalins (Naphtonitrile) entstehen aus dessen sulfosauren Salzen mit CNK durch Destillation; auch aus den Naphthalindiazochloriden mit Cyankupfer-Cyankalium. α -Naphthylecyanid $C_{10}H_7 \cdot CN$, atlasglänzende Nadeln; Smp. 37° , Sdp. 298° . — β -Naphthylecyanid, $C_{10}H_7 \cdot CN$, Smp. 66.5° , Sdp. $304-305^\circ$. — Verseifung der Cyanide mit alkoholischem Kali liefert die Naphthoësäuren (s. u.). Reduction durch Natrium in alkoholischer Lösung gibt Tetrahydronaphthobenzylamine, $C_{10}H_{11} \cdot CH_2 \cdot NH_2$, stark kaustische Oele. — $1, 2$ -Naphthylencyanid, $C_{10}H_6(CN)_2$, lange Nadeln, Smp. 190° ; $1, 4$ -, Smp. 204° ; $1, 5$ -, Smp. 236° ; $2, 7$ -, Smp. $267-268^\circ$; $2, 6$ -, Smp. $296-297^\circ$.

Carbonsäuren. α -Naphthoësäure, $C_{10}H_7 \cdot CO_2H$. Wird durch Verseifung des rohen α -Naphthylecyanids dargestellt. Krystallisirt aus schwachem Weingeist in farblosen Nadeln, Smp. 160° ; Sdp. über 300° . Aethylester siedet bei 309° . Nitro- und Amidoderivate sind bekannt.

β -Naphthoësäure, $C_{10}H_7 \cdot CO_2H$. Aus β -Naphthylecyanid. Seiden-glänzende Nadeln; Smp. 185° ; Sdp. über 300° . Aethylester Sdp. 309° .

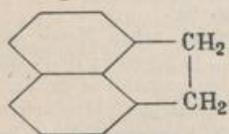
Naphthoylchloride, $C_{10}H_7 \cdot COCl$. α -, in der Kälte fest, Sdp. 297.5° . — β -, Smp. 43° , Sdp. 305° .

Naphtamide, $C_{10}H_7 \cdot CO \cdot NH_2$. α -, Nadeln, Smp. 204°. — β -, Täfelchen, Smp. 192°.

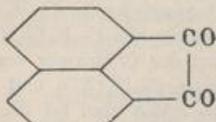
Oxynaphtoëssäuren, $C_{10}H_6(OH)(CO_2H)$, sind schon in 8 isomeren Formen (14 möglich) bekannt. α -Naphtolcarbonsäure (1, 2-) aus α -Naphtolnatrium und CO_2 , Smp. 187°; $FeCl_3$ färbt blau. — β -Naphtolcarbonsäure (2, 1-), aus β -Naphtolnatrium und CO_2 ; Smp. 156°; $FeCl_3$ färbt blau. — Perioxynaphtoëssäure (1, 8-). Das innere Anhydrid, oder Naphtolacton, $C_{10}H_6O \cdot CO$, entsteht aus der 1, 8-Amidonaphtoëssäure, wenn man deren Lösung in KOH , mit 1 Mol. NO_2Na , langsam in verdünnte abgekühlte Schwefelsäure einfließen lässt und aufkocht; das Lacton bildet farblose Nadeln, Smp. 108°. Durch Auflösen des Lactons in heissem Alkali und Ansäuern erhält man die Peri-Säure, Smp. 169°. Dihydronaphtoëssäuren (je zwei α - und β -) vgl. B. 25, R. 25. Auch Tetrahydronaphtoëssäuren wurden untersucht, deren Carboxylgruppe theils im reducirten, theils im aromatischen Ring sich befindet.

Naphtalindicarbonsäuren, $C_{10}H_6(CO_2H)_2$, sind bereits in sechs isomeren Formen bekannt. Von Interesse ist die Säure mit Peristellung der Carboxylgruppen: 1, 8-Naphtalindicarbonsäure, **Naphtalsäure**. Durch Oxydation des Acenaphtens $C_{12}H_{10}$ (s. u.) oder Acenaphtylens $C_{12}H_8$ mit Chromsäuremischung. In Wasser fast unlösliche, seidenglanzende Nadeln, die gegen 150°, ohne Schmelzung, unter Wasserabgabe in Naphtalsäureanhydrid $C_{10}H_6(CO)_2O$, Smp. 274°, übergehen. Durch Kochen mit concentrirtem Ammoniak gibt das Anhydrid: Naphtalimid, $C_{10}H_6(CO)_2NH$, oberhalb 280° schmelzende feine Nadeln.

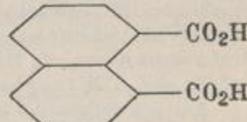
Acenaphten, $C_{12}H_{10}$. Dieser Kohlenwasserstoff scheidet sich aus der bei 260—280° siedenden Fraction des Steinkohlentheers beim Abkühlen langsam ab und wird durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol gereinigt; man erhält ihn auch beim Durchleiten von α -Aethylnaphtalin durch eine stark glühende Röhre. Acenaphten bildet lange Nadeln von Smp. 95°; Sdp. 277°. Sein Pikrat schmilzt bei 162°. Durch Oxydation mit Chromsäuremischung unter gewissen Vorsichtsmaßregeln (B. 25, 653) geht der Kohlenwasserstoff in Acenaphtenchinon und sodann in Naphtalsäure (s. o.) über:



Acenaphten



Acenaphtenchinon



Naphtalsäure

Acenaphtenchinon, $C_{12}H_6O_2$. Krystallisirt und sublimirt in schön gelben Nadeln, Smp. 261°. In Benzol und Eisessig ist es löslich. Mit Natriumbisulfit bildet es eine in heissem Wasser reichlich lösliche Verbindung. Eisessig und Kalium- oder Natriumbichromat verwandeln quantitativ in Naphtalsäure.

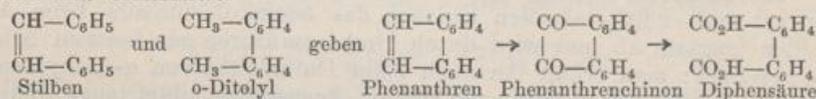
Acenaphtylen, $C_{12}H_8$. Aus Acenaphten durch Wasserstoffentziehung, beim Ueberleiten über glühendes Bleioxyd etc. Gelbe Tafeln; Smp. 92°; Sdp. ca. 270°.

Phenanthren.

Das Phenanthren $C_{14}H_{10}$ wurde 1872 fast gleichzeitig von Fittig und Ostermayer, sowie von Glaser im Rohanthracen aus Steinkohlentheer aufgefunden. Es erhielt seinen Namen, weil es einerseits zum Diphenyl nahe Beziehungen hat und zugleich mit dem Anthracen isomer ist. Seine Zusammensetzung stellte Graebe fest.

Zur Gewinnung des Phenanthrens aus Rohanthracen verwendet man möglichst die von 339—342° übergehende Fraction, scheidet das noch beigemengte Anthracen unter Benutzung seiner Schwerlöslichkeit in Alkohol grossentheils ab, oder zerstört es mit Chromsäuremischung, die auf Phenanthren schwerer einwirkt. — Phenanthren entsteht auch beim Durchleiten von Toluol, Dibenzyl, o-Ditolyl, Stilben etc. durch glühende Röhren. Phenanthren bildet sich endlich durch Condensation von Benzoldampf C_6H_6 und Cumaron $C_6H_4 \cdot C_2H_2 \cdot O$ beim Durchleiten durch ein schwach glühendes Eisenrohr. — Die Diazoverbindung der synthetisch gewonnenen α -Phenyl-o-Amidozimmtsäure spaltet in schwefelsaurer Lösung beim Schütteln mit Kupferpulver, Stickstoff und Wasser ab unter glatter Bildung von β -Phenanthrencarbonsäure, Smp. 252°; letztere geht schon durch Destillation in Phenanthren über (B. 29, 496).

Reines Phenanthren schmilzt bei 103° und siedet bei 340°. Es löst sich bei 16° in 38 Th. und bei Siedehitze in 10 Th. Alkohol und scheidet sich aus demselben in farblosen Blättern oder Tafeln ab. Von Aether, Benzol, Eisessig und besonders von siedendem Toluol wird es sehr leicht aufgenommen. Beim Mischen seiner alkoholischen Lösung mit einer solchen von Pikrinsäure scheiden sich sofort gelbe Nadeln, $C_{14}H_{10} \cdot C_6H_2(NO_2)_3 \cdot OH$, Smp. 144° aus. Von Chromsäuregemisch wird es zunächst zu Phenanthrenchinon (s. u.) und sodann zu Diorthodiphenylcarbonsäure (Diphensäure) oxydirt. Aus den obigen pyrogenen Bildungsweisen und aus dieser Spaltung ergibt sich die Constitution des Phenanthrens mit Sicherheit.



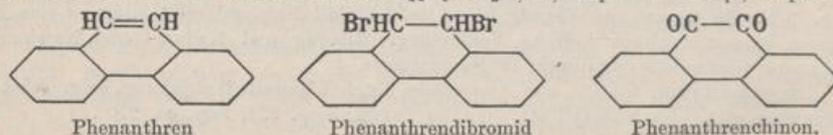
Phenanthrentetrahydrür, $C_{14}H_{14}$, durch Reduction von Phenanthren in alkoholischer Lösung vermittelt Natrium. Schmilzt bei 0° und siedet bei 300°. — Phenanthrenperhydrür, $C_{14}H_{24}$, schmilzt bei -3° und destillirt bei 270—275°.

Phenanthrendibromid, $C_{14}H_{10}Br_2$, wird beim Vermischen der gut gekühlten Schwefelkohlenstofflösungen von $C_{14}H_{10}$ und Br_2 in flachen Prismen erhalten. Unbeständig. Schmilzt bei 98° und gibt Bromphenanthren, $C_{14}H_9Br$, Smp. 63°.

Dichlorphenanthrentetrachlorid $C_{14}H_8Cl_4$ entsteht, neben Mono- und Dichlorphenanthren, als Hauptproduct der Chlorirung von $C_{14}H_{10}$ in Eisessig; Smp. 63°.

Es sind 3 Nitrophenanthrene $C_{14}H_9 \cdot NO_2$ und 3 Amidophenanthrene bekannt.

Aus den Salzen der Sulfosäuren erhält man bei der Kalischmelze die phenolartigen Phenanthrole $C_{14}H_9 \cdot OH$. — Destillation der Sulfosalze mit Ferrocyankalium hat zwei Phenanthrencyane $C_{14}H_9 \cdot CN$ ergeben, deren Verseifung mit alkoholischem Kali 2 Phenanthrencarbonsäuren $C_{14}H_9 \cdot CO_2H$, α -, Smp. 266° und β -, Smp. 252°.

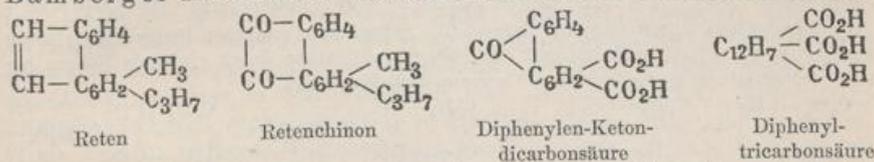


Phenanthrenchinon, $C_{14}H_8O_2$ wird in kleineren Mengen bequem dargestellt durch Zufliessenlassen von Chromsäure (2·2 Th.) in 5 Th. Eisessig, zu Phenanthren (1 Th.) in 5 Th. Eisessig und schliesslich kurzes Kochen unter Rückfluss. Grössere Mengen des Kohlenwasserstoffs werden durch Kaliumbichromat und verdünnte Schwefelsäure in das Chinon umgewandelt. Das Phenanthrenchinon bildet lange orangefarbene Nadeln, die bei 205° schmelzen und oberhalb 360° unzersetzt destilliren. Es ist kaum löslich in kaltem Wasser, löst sich dagegen in Alkohol und leicht

in Aether, Benzol oder Eisessig auf. Die schweflige Säure reducirt das Chinon zu Phenanthrenhydrochinon, $C_{14}H_8(OH)_2$, aus luftfreiem heissem Wasser Nadeln, die an der Luft unter Färbung wieder in Chinon übergehen. Oxydation, in alkalischer Lösung schon der Luftsauerstoff, führt das Phenanthrenchinon in Diphensäure über (s. o.).

In seinen Reactionen verhält sich Phenanthrenchinon völlig wie ein Orthodiketon. Es addirt 2 Mol. Blausäure; es condensirt sich mit 1 Mol. Hydroxylamin in alkoholischer Lösung zu einem Monoxim, $C_{14}H_8O(NOH)$, in heissem Alkohol leicht lösliche goldgelbe Nadeln, Smp. 158°; bei anhaltendem Erwärmen mit überschüssigem Hydroxylamin entsteht das Dioxim, $C_{14}H_8(NO_2)_2$, gelbe Prismen vom Smp. 202°; dieses letztere verwandelt sich beim Erhitzen mit Alkohol auf 150° vollständig in sein Anhydrid, $C_{14}H_8N_2O$, gelbliche Nadeln, Smp. 181°. Mit Orthodiaminen condensirt sich das Phenanthrenchinon zu Phenazinen.

Reten, $C_{18}H_{18}$. Dieses höhere Homologon des Phenanthrens, ein Methylisopropylphenanthren ist seit etwa 1858 bekannt. Die Formel stellte Fritzsche 1860 fest; die rationelle Formel ermittelten Bamberger und Hooker 1885 durch schrittweisen Abbau des Molecüls.



Das Reten ist gewissermassen das „Cymol“ der Phenanthrenreihe und wie das Cymol in nahen Beziehungen zu den Terpenen steht, verdankt auch das Reten (von $\rho\tau\gamma\epsilon\upsilon\eta$, Harz) seine Vorkommnisse und seine Gewinnung ausschliesslich dem Harz von Nadelhölzern, in denen sich gewöhnlich auch sein Wasserstoffadditionsproduct, der Fichtelit (s. u.) vorfindet. Derart wurde Reten beobachtet in Torflagern von Zeitelmoos bei Wunsiedel im Fichtelgebirge, auf Fichtenstämmen eines Torflagers bei Redwitz in Baiern, in dem Erdharz von Kiefern eines Braunkohlenlagers bei Uznach in der Schweiz u. s. f. Demgemäss findet es sich in den höchst siedenden Fractionen des Theers harzreicher Nadelhölzer; aus Harzöl (durch Destillation von Colophonium), das vermuthlich Tetrahydroreten enthält, kann man es durch Erhitzen mit Schwefel (zur Entziehung des Wasserstoffs) gewinnen.

Reten krystallisirt in glimmerähnlichen Blättchen vom Smp. 98·5° und Sdp. 394°; es ist in etwa 1·4 Th. siedenden Alkohols löslich, und wird auch von Aether, Benzol und anderen Lösungsmitteln in der Wärme leicht aufgenommen. Die geruch- und geschmacklosen Krystalle des Retens färben sich am Licht gelb und zersetzen sich beim Erhitzen an der Luft unter Braunfärbung. Retenpikrinsäure, $C_{18}H_{18} + C_6H_2(NO_2)_3OH$, gelbe Nadeln, schmilzt bei 124°.

Tetrahydroreten $C_{18}H_{22}$. Aus Reten in siedender amylalkoholischer Lösung mit Natrium; leicht oxydirbares helles Oel, Sdp. 280° (50 mm). Dodekahydroreten, $C_{18}H_{30}$. Farbloses Oel. Sdp. 336°. Perhydroreten, Fichtelit, $C_{18}H_{32}$. Vorkommen, neben Reten s. o. Glänzende Prismen. Smp. 47–48°. Gibt bei 150° mit Jod $C_{18}H_{30}$.

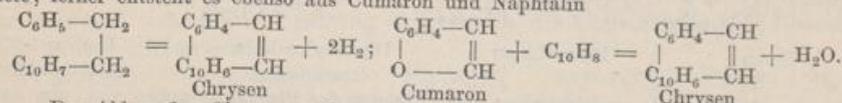
Retenchinon, $C_{18}H_{16}O_2$. Man lässt zu 1 Th. Reten in 3·5 Eisessig eine Lösung von 1·9 Chromsäure in 10 Eisessig zufließen und kocht eine bis zwei Stunden. Lange orangerothe Prismen; Smp. 198·5°. Retenchinon verhält sich wie ein Orthodiketon: es condensirt sich mit o-Phenylendiamin zu einem Phenazin und löst sich in warmer Kalilauge mit dunkelrother Farbe, die beim Schütteln an der Luft wieder verschwindet. Schweflige Säure reducirt zu Retenhydrochinon, $C_{18}H_{16}(OH)_2$, das schon an der Luft Chinon regenerirt.

Retenketon, $\overline{C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_2(CH_3)(C_3H_7)}$, wird durch Destillation von Retenchinon über gelbem Bleioxyd und Umkrystallisiren aus Alkohol in schwefelgelben Prismen, Smp. 90°, erhalten; es gibt durch Reduction Methylpropylfluoren, $C_{17}H_{18}$, glänzende Blättchen, Smp. 97°.

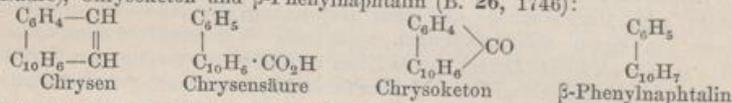
Chrysen und Picen.

Chrysen, $C_{18}H_{12}$ (Liebermann). Das Chrysen ist in den höchst siedenden Antheilen des Steinkohlentheers enthalten; man entfernt die Beimengungen durch wiederholte Behandlung mit Schwefelkohlenstoff und krystallisirt den Rückstand aus Xylol um. Auch durch Erhitzen von Inden lässt das Chrysen sich darstellen: $2 C_9H_8 = C_{18}H_{12} + 2 H_2$. Obwohl der Kohlenwasserstoff von einer hartnäckig anhaftenden Gelbfärbung benannt ist, kann man ihn doch durch Kochen mit Alkohol und etwas Salpetersäure rein weiss erhalten; er bildet dann silberweisse rhombische Tafeln von stark rothvioletter Fluorescenz. Smp. 250°. Sdp. 448°.

Synthetisch wurde Chrysen dargestellt, indem man zunächst Benzylnaphtylketon $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_{10}H_7$ reducirte und das Phenylnaphtyläthan durch glühende Röhren leitete; ferner entsteht es ebenso aus Cumaron und Naphtalin



Der Abbau des Chrysens führt successive zu Chrysensäure (=β-Phenylnaphtalin-carbonsäure), Chrysoketon und β-Phenylnaphtalin (B. 26, 1746):



Löst man die so erhaltene Constitutionsformel des Chrysens auf, dann ergibt sich eine Zusammenlagerung von 4 condensirten Benzolringen, sich aus Naphtalin (mit 2 Benzolringen) und Phenanthren (mit 3 Benzolringen) bildend (B. 23, 85 u. 2433). Vgl. S. 597.

Chrysenperhydrür, $C_{18}H_{30}$, bildet weisse Nadeln vom Smp. 115° u. Sdp. 353°.

Chrysochinon, $C_{18}H_{10}O_2$. Aus Chrysen in Eisessig mit CrO_3 . Schöne rothe Prismen, Smp. 235°. Verhält sich ganz wie ein Orthodiketone. Beim Destilliren über Bleioxyd geht das Chrysochinon $\overline{C_{18}H_{10} \cdot CO \cdot CO}$ in Chrysoketon $\overline{C_{16}H_{10} \cdot CO}$ über, gelbe oder rothe Nadeln, Smp. 132.5°.

Naphtanthracen, $C_{18}H_{12}$. Dieses Isomere des Chrysens wurde von Elbs (B. 19, 2211) durch Reduction des synthetisch dargestellten Naphtanthrachinons $C_{18}H_6 \cdot C_2O_2 \cdot C_6H_4$ (Smp. 168°) gewonnen. Farblose, grüngelb fluorescirende Blätter, Smp. 141°.

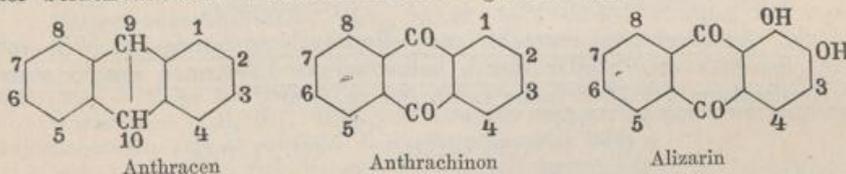
Picen, $C_{22}H_{14}$, wird aus Braunkohlentheer als ein bei 364° schmelzender Kohlenwasserstoff gewonnen. Picen befindet sich auch unter den synthetischen Producten der Einwirkung von Aethylenbromid auf Naphtalin in Gegenwart von $AlCl_3$ (B. 24, R. 963), es ist das Phenanthren der Naphtalinreihe, ein ββ-Dinaphtylenäthylen $\overline{C_{10}H_6 \cdot C_{10}H_6 \cdot CH : CH}$. Sein Abbau führt demgemäss durch Picenchinon $\overline{C_{10}H_6 \cdot C_{10}H_6 \cdot CO \cdot CO}$, zum Picenketon, $\overline{C_{10}H_6 \cdot C_{10}H_6 \cdot CO}$, Smp. 185.5°. Dieses lässt sich successive reduciren zu Picylenearbinol, $(C_{10}H_6)_2CH \cdot OH$, aus Chloroform Blättchen vom Smp. 230°, und Picylenmethan $(C_{10}H_6)_2CH_2$, aus Benzol Blättchen vom Smp. 306°. Andererseits geht Picenketon durch Kalischmelze in eine Picensäure $C_{12}H_7 \cdot C_{10}H_6 \cdot CO_2H$ über; aus Alkohol flockige Massen vom Smp. 201°; aus welcher man schliesslich ββ-Dinaphtyl, $C_{10}H_7 \cdot C_{10}H_7$, erhält (B. 26, 1751; 28, R. 284).

Pyren, $C_{16}H_{10}$. Dieser Kohlenwasserstoff wird den höchsten Fractionen des Steinkohlentheers, die zugleich Chrysen $C_{18}H_{10}$ (s. o.) enthalten, durch CS_2 entzogen, und mittelst des Pikrats (lange glänzende rothe Nadeln, Smp. 222°) gereinigt. Pyren bildet monokline Tafeln, Smp. $148-149^\circ$, Sdp. 260° unter 60 mm.

Chromsäure oxydirt in Eisessiglösung zu Pyrenchinon, $C_{16}H_8O_2$, ein in orangefarbenen Nadeln krystallisirendes Diketon; durch weitergehende Oxydation gibt das Chinon die Pyrensäure, $C_{16}H_8(C_2H_3 \cdot CO)(CO_2H)_2$, goldgelbe Blättchen, bei 120° Wasser unter Anhydridbildung abgehend. Die Pyrensäure endlich lässt sich in eine Naphtalintetracarbonsäure, $C_{10}H_4(CO_2H)_4$, mit zweimaliger Peristellung (1, 8 und 4, 5) je zweier Carboxylgruppen überführen. Hiernach ist das Pyren ein Naphtalin, in welches zwei $CH \cdot CH \cdot CH$ -gruppen in den genannten Peristellungen eingreifen; es bestünde somit aus vier vollkommen symmetrisch condensirten Sechseringen.

Anthracengruppe.

Ueber die genetischen Beziehungen und das Verhalten des Anthracens und seiner Derivate, sowie über die in dieser Gruppe vorhandenen Isomeren gelangt man zu vollkommen klaren Vorstellungen durch die Annahme, dass in den Moleculen der hierhergehörigen Substanzen zwei Benzolkerne enthalten sind, verbunden durch zwei ganz symmetrisch und in Orthostellung zwischen dieselben eingeschaltete Kohlenstoffatome. Wie beim Naphtalin kann man übrigens auch beim Anthracen von drei „condensirten Benzolkernen“ reden, deren mittlerer mit jedem der beiden äusseren 2 Kohlenstoffatome gemein hat.



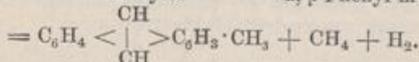
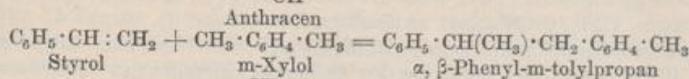
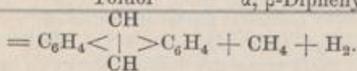
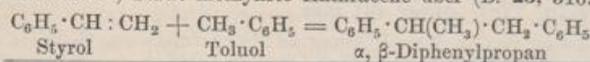
Eine Stütze für die centrische Formel des Anthracens (vgl. S. 596) ist darin zu erblicken, dass Anthracen, unter denselben Bedingungen wie Naphtalin, nur 2 Wasserstoffatome addirt.

In ganz demselben Sinne wie beim Naphtalin hat man auch beim Anthracen vier unter einander gleichwerthige α -Stellungen: 1, 4, 5 und 8, sowie vier ebenfalls gleichwerthige β -Stellungen: 2, 3, 6 und 7. Hieraus folgt, dass durch Substitution in den beiden äusseren Benzolkernen nur zwei isomere Monoderivate entstehen, während es bei Gleichheit der Substituenten je 10 isomere Biderivate gibt; u. s. f., ganz wie beim Naphtalin (S. 602). Durch die meisten Reagentien werden die beiden mittleren CH -gruppen zuerst angegriffen, und man kommt so zu γ - oder Mesoderivaten des Anthracens, das somit 3 isomere Monoderivate hat.

Von den zahlreichen synthetischen Bildungsweisen des Anthracens und seiner Derivate mögen die folgenden genannt werden.

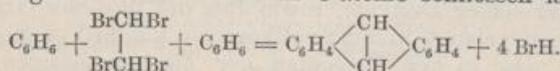
1. Das Anthracen und seine Homologen entstehen durch Condensation aus niederen Kohlenwasserstoffen unter dem Einfluss hoher Temperaturen: Anthracen und Methylanthracen finden sich daher im Steinkohlentheer.

Von besonderem Interesse für die Synthese dieser Körper ist die Beobachtung (Krämer 1890), dass Styrol, welches in den Rohxylofrac-tionen der leichten Steinkohlentheeröle enthalten ist, sich mit Methylbenzolen unter dem Einfluss von concentrirter Schwefelsäure condensirt (vgl. S. 560); die entstandenen Kohlenwasserstoffe gehen bei hoher Temperatur in Anthracen, bezw. methylirte Anthracene über (B. 23, 3169; 3269).

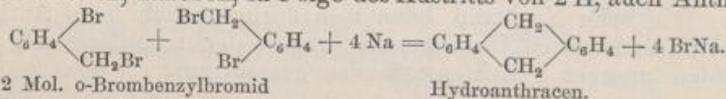


2-Methylanthracen

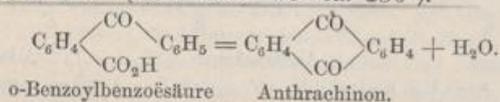
2. Theoretisch interessant ist die Synthese des Anthracens durch Erwärmen von Benzol mit symm. Tetrabromäthan und AlCl_3 , da sie auf directe Bindung der beiden mittleren C-atome schliessen lässt:



3. Beim Erhitzen von o-Brombenzylbromid mit Natrium entsteht Hydroanthracen, daneben, in Folge des Austritts von 2H, auch Anthracen:



4. Anthrachinon entsteht aus o-Benzoylbenzoësäure (S. 575) mit P_2O_5 bei 180—200°; oder durch halbstündiges Erwärmen mit concentr. Schwefelsäure auf 100° (sehr rasch bei ca. 150°).



Anthracen.

Anthracen, $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$. Wurde von Dumas und Laurent 1832 in den hochsiedenden Anthracenölen des Steinkohlentheers entdeckt.

Man gewinnt hieraus das Anthracen im Grossen durch Abpressen der in der Kälte ausgeschiedenen Krystallisation; dieses nur 10—12 Proc. enthaltende Rohanthracen wird nunmehr warm gepresst und mit Petroleumnaphta extrahirt, wodurch man ein etwa 60-procentiges, für die Anthrachinon- und Alizarinfabrication hinlänglich reines Product erhält. Durch Krystallisation aus heissem Xylol und Alkohol, besser noch aus $1\frac{1}{2}$ —2 Theilen des Pyridinbasengemisches (aus dem leichten Steinkohlentheeröl) kann man das Anthracen weiter reinigen.

Das Anthracen krystallisirt in blendend weissen, blau fluorescirenden monoklinen Tafeln. Es schmilzt bei 213° und siedet bei 351°. Bei 15° löst sich 1 Th. Anthracen in 1330 Th. abs. Alkohol, 85 Th. Aether und 60 Th. Benzol. In siedender benzolischer Lösung vereinigt es sich mit Pikrinsäure zu rothen Nadeln, $\text{C}_{14}\text{H}_{10} \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3(\text{OH})$, Smp. 138°.

Exponirt man die kaltgesättigte benzolische Lösung des Anthracens dem Sonnenlicht, so scheiden sich kleine prismatische, aus Benzol oder Xylol umkrystallisirbare Nadeln von Paraanthracen aus, welches das doppelte Moleculargewicht wie Anthracen zu besitzen scheint und gegen 274° unter Rückbildung von gewöhnlichem Anthracen schmilzt.

Additionsproducte. Erhitzt man Anthracen mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor, so entstehen je nach den angewandten Mengen der Reduktionsmischung und der Temperatur verschiedene Anthracenhydrüre.

Anthracendihydrür, Hydroanthracen, $C_{14}H_{12}$, auch durch Einwirkung von Natriumamalgam auf eine alkoholische Anthracenlösung. Tafeln; Smp. 106—108°. Sdp. 313°. **Anthracenhexahydrür**, $C_{14}H_{16}$. In Alkohol etc. sehr leicht lösliche Blättchen. Smp. 63°. Sdp. 290°. **Anthracendekahydrür**, $C_{14}H_{20}$. Schöne durchsichtige Krystalle. Smp. ca. 52°. Sdp. 280—285°. **Anthracenperhydrür**, $C_{14}H_{24}$. Leicht lösliche, mit Wasserdampf flüchtige Blättchen, Smp. 88°. Sdp. ca. 270°.

Die Halogenadditionsproducte zerfallen leicht; so spalten z. B. Anthracenbichlorid, $C_{14}H_{10}Cl_2$, und Anthracendibromid, $C_{14}H_{10}Br_2$, beides schwerlösliche Substanzen, schon bei gewöhnlicher Temperatur HCl, resp. HBr ab und bilden zunächst substituirte Mesoderivate.

Substitutionsproducte der Halogene. In Betreff der möglichen Isomeren s. o. Die Stellung der Substituenten erfährt man durch die Oxydation: Mesoderivate z. B. geben Anthrachinon; oder aus der Synthese mit Ausgangskörpern von bekannter Constitution.

Chloranthracen, $C_{14}H_9Cl$, Smp. 103°, und **Bromanthracen**, $C_{14}H_9Br$, Smp. 100°, bilden lange gelbe Nadeln. — **Dichloranthracen**, $C_{14}H_8Cl_2$, aus Anthracen und Chlor bei 100°; gelbe Nadeln, Smp. 209°. — **Dibromanthracen**, $C_{14}H_8Br_2$, goldgelb., Smp. 221°.

Salpetersäureanthracen, $C_{14}H_{10} \cdot NO_3H$. Beim raschen Einleiten der rothen Dämpfe aus As_2O_3 und NO_3H (1:33) in eine Eisessiglösung von Anthracen bei 30°; weisse Prismen, Smp. 125° unter Zersetzung. — Bekannt sind ferner $C_{14}H_8(NO_2)_2$ und $C_{14}H_9NO_2$. — Ueber Nitroanthracene, z. B. $C_{14}H_9(NO_2)$, B. 24, R. 652; u. a. a. O.

Anthramin, $C_{14}H_9 \cdot NH_2$, durch Reduction von Amidoanthrachinon, oder aus dem naphtholähnlichen Anthrol mit NH_3 . Gelbe Blättchen, Smp. 238°.

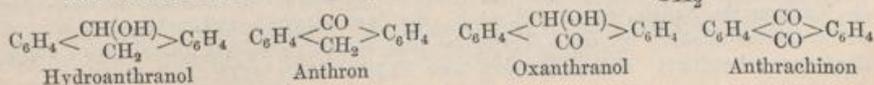
Anthracensulfosäuren entstehen beim Auflösen von Anthracen in Schwefelsäure und Erwärmen; ebenso eine α - und β -Disulfosäure.

Oxyanthracene. Das Mesoderivat, $C_6H_4 \cdot C_2H(OH) \cdot C_6H_4$, durch Reduction von Anthrachinon, oder aus *o*-Benzylbenzoesäure $C_6H_5(CO_2H)$ ($CH_2 \cdot C_6H_5$) mit conc. Schwefelsäure. Nadeln, Smp. 165—170°, bezeichnet man als Anthranol; die durch Hydroxylierung in den Seitenkernen entstehenden 2 Isomeren als α - und β -Anthrol, $C_6H_4 \cdot C_2H_2 \cdot C_6H_5(OH)$. Triphenylmethancarbonsäure wird von conc. Schwefelsäure condensirt zu Phenylantranol, $C_6H_4 \cdot C_2(C_6H_5)(OH) \cdot C_6H_4$, Smp. 144°.

Dioxyanthracene, $C_{14}H_8(OH)_2$ erhält man durch Kalischmelze aus α - und β -Disulfosäure, als leicht lösliche phenolartige Körper (Rufol, Chryszol; isomer damit ist das Flavol). Anthrahydrochinon, $C_6H_4 \cdot C_2(OH)_2 \cdot C_6H_4$.

Anthrachinon.

Mesoderivate des Hydroanthracens, $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} CH_2 \\ CH_2 \end{array} \right\rangle C_6H_4$, sind:



Weitaus die wichtigste dieser Substanzen ist das Diphenylendiketon oder: **Anthrachinon** $C_{14}H_8O_2$. Interessante Synthesen desselben sind die Condensation von *o*-Benzoylbenzoesäure durch P_2O_5 (S. 618), von Phtalylechlorid und Benzol durch Zinkstaub bei 200° u. a.

Das einzige, für Darstellung des Anthrachinons im Grossen brauchbare Verfahren beruht auf der Oxydation des technischen, etwa 60procentigen Anthracens, das man zuvor durch Sublimation mit überhitztem Wasserdampf in einen Zustand möglichst feiner Zertheilung bringt, vermittelt Kochen mit einer 5—10procentigen Lösung von Kalium- oder Natriumbichromat unter langsamem Zufluss der erforderlichen verdünnten Schwefelsäure. Zuvor bestimmt man den Gehalt des rohen Anthracens durch überschüssige Chromsäure in Eisessiglösung bei Siedehitze. Dem entstandenen Anthrachinon entzieht man alle Beimengungen durch Behandlung mit 2—3 Th. conc. Schwefelsäure bei 100 — 110° und Eingiessen in 20 Th. kochendes Wasser.

Das Anthrachinon krystallisirt oder sublimirt in glänzenden, gelben rhombischen Nadeln oder Prismen. Smp. 285° . Sdp. 382° . In Alkohol und Aether löst es sich nur sehr wenig, in heissem Benzol reichlicher als in kaltem. Gegen Oxydationsmittel ist es sehr beständig. Energetische Reductionsmittel (Zinkstaub) verwandeln in Anthracen. Von festem KOH wird es bei 250° in 2 Mol. Benzoesäure gespalten. Es besitzt mehr die Eigenschaften eines Diketons, als eines Chinons; von SO_2 wird es z. B. nicht reducirt.

Gechlorte und gebromte Anthrachinone erhält man besonders durch Oxydation von substituirten Anthracenen. Von den Dichloranthrachinonen $C_6H_4 \cdot (CO)_2 \cdot C_6H_2Cl_2$ schmilzt α bei 161° , β bei 205° ; von den Dibromanthrachinonen, $C_6H_4 \cdot (CO)_2 \cdot C_6H_2Br_2$, schmilzt α bei 245° , β bei 265° ; alle diese Körper liefern bei der Kalischmelze Alizarin.

Mono- und Dinitroanthrachinone entstehen beim Behandeln von Anthrachinon mit Salpeterschwefelsäure; aus ihnen bekommt man Amidoderivate.

β -Anthrachinonmonosulfosäure, $C_{14}H_7O_2 \cdot SO_3H$, bildet das Zwischenproduct der Alizarinfabrication aus Anthrachinon. Erhitzt man Anthrachinon mit dem gleichen Gewicht stark rauchender Schwefelsäure (mit 45 Proc. SO_3) auf 160° , so bleiben etwa 25 Proc. unverändert, 50 Proc. geben die Mono-, und 25 Proc. bereits Disulfosäuren. Neutralisirt man den heissen wässrigen Auszug mit Soda und concentrirt, dann scheidet sich die Monosulfosäure als schwer lösliches Natronsalz aus, während die leichter löslichen disulfosauren Salze in der Mutterlauge bleiben.

Durch stärkere Sulfonirung des Anthrachinons erhält man zwei Disulfosäuren, und ebenso entstehen zwei solche durch Oxydation von α - und β -Anthracendisulfosäure.

Es ist eine eigenthümliche und für die Gewinnung des Alizarins wichtige Erscheinung, dass bei der Kalischmelze dieser Sulfosäuren nicht nur einfach an Stelle der SO_3H -gruppe die OH-gruppe tritt; vielmehr wirkt gleichzeitig der Luftsauerstoff oxydirend, sodass z. B. die Monosulfosäure ein Gemisch von Mono- und Dioxyanthrachinon liefert. Glatt geht dagegen die Monosulfosäure in Dioxyanthrachinon (Alizarin) durch eine oxydirende Kalischmelze, d. h. bei Zusatz von ClO_3K , über. In derselben Weise erhält man aus den Disulfosäuren die Trioxyanthrachinone.

Oxyanthrachinone. Alizarin.

Theoretisch möglich und auch bekannt sind 2 Monooxyanthrachinone und 10 Dioxyanthrachinone (Alizarin und 9 Isomere desselben).

Oxyanthrachinone, $C_6H_4 \cdot (CO)_2 \cdot C_6H_3(OH)$. — α - oder Erythro-, entsteht synthetisch (neben dem Isomeren β -) durch Erhitzen von Phtalsäureanhydrid und Phenol mit Schwefelsäure, aus Bromanthrachinon (Smp. 187°) und KOH; aus Amidoanthrachinon mit N_2O_5 etc. Orangerothe Nadeln, Smp. 190° . — β - oder gew. —, synthetisch neben dem α -; aus Anthrachinonsulfosäure bei der Kalischmelze (das zugleich gebildete Alizarin wird durch Barytwasser beseitigt). Gelbe Blättchen oder Nadeln. Smp. 323° .

Xanthopurpurin (OH:OH = 1:3), im Krapp und synthetisch aus Resorcin; Smp. 263°. — Chinizarin (OH:OH = 1:4), aus Hydrochinon; Smp. 195°. — Hystazarin (OH:OH = 2:3), neben Alizarin aus Phtalsäureanhydrid und Brenzcatechin, in Benzol fast unlöslich.

Anthrurufin (1:5), Chryszazin (1:6), Anthraflavinsäure (2:6), Isoanthraflavinsäure (2:7), Benzdioxyanthrachinon (1:7) und Frangulinsäure haben die beiden OH-Gruppen auf die zwei Benzolreste vertheilt.

Trioxyanthrachinone, $C_{14}H_5O_2(OH)_3$. Einige dieser Substanzen, mit 2 Hydroxylgruppen in Orthostellung, sind als Farbstoffe verwendbar.

1, 2, 3-Trioxanthrachinon, Anthragallol, entsteht beim Erwärmen von Benzoesäure und Gallussäure mit conc. Schwefelsäure; orangerothe Nadeln, Smp. 310°.

1, 2, 4-Trioxanthrachinon, **Purpurin**, neben dem Alizarin in der Krappwurzel; aus Alizarin durch Oxydation mit Arsensäure; (oder) technisch mit MnO_2 und conc. Schwefelsäure; aus Xanthopurpurin in alkalischer Lösung schon durch Oxydation an der Luft. Purpurin krystallisirt aus Weingeist mit $1H_2O$, aus absolutem Alkohol wasserfrei in langen orangerothern Nadeln; Smp. 256°. In derselben Weise wie Alizarin färbt das Purpurin mit Thonerde gebeizte Baumwolle roth, mit Chrom gebeizte rothbraun.

Flavopurpurin (1, 2, 6-) und **Anthrapurpurin** (1, 2, 7-) werden aus α -, resp. β -anthrachinondisulfosaurem Natron durch Schmelzen mit NaOH und ClO_3K gewonnen und zum Rothfärben benutzt.

Durch Condensation geeigneter Di- und Trioxybenzoesäuren vermittelt Erhitzen mit conc. Schwefelsäure haben sich Tetra-, Penta- und sogar ein Hexaoxyanthrachinon darstellen lassen. Letzteres, die aus Gallus- oder Digallussäure entstehende Rufigallussäure, $(OH)_3C_6H_3(CO)_2 \cdot C_6H_3(OH)_3$ enthält $2H_2O$, und bildet kleine rothe, sublimirbare Krystalle; gibt wie die übrigen Oxyanthrachinone mit benachbarten Hydroxylgruppen intensiv gefärbte Lacke, und färbt mit Chrom gebeizte Baumwolle braun.

Anthracenderivate mit kohlenstoffhaltiger Seitenkette.

Methylantracen, $C_6H_4 \cdot C_2H_2 \cdot C_6H_3 \cdot CH_3$, findet sich in Steinkohlentheer und daher auch im Rohanthracen; über seine Synthese aus Styrol u. m-Xylol s. S. 618. Es krystallisirt aus Pyridin oder Eisessig in schönen, gelblich-weißen Krystallblättchen. Smp. 207° (corr.). Salpetersäure oxydirt zu **Methylanthrachinon**, $C_{14}H_7O_2 \cdot CH_3$, Smp. 177°; die in Flechten, der Rhabarberwurzel, den Sennesblättern vorkommende **Chryso-phansäure**, $C_{14}H_5(OH)_2O_2 \cdot CH_3$, bildet goldgelbe Nadeln, Smp. 162°. Das isomere Methylalizarin, aus Methylanthrachinonsulfosäure, gleicht vollkommen dem Alizarin, schmilzt bei 252° und löst sich in Alkalien mit blauvioletter Farbe.

Dimethylantracen, $C_{14}H_8(CH_3)_2$, wurde in mehreren stellungsisomeren Formen synthetisch erhalten; eines derselben, glänzende gelbliche Blättchen (Smp. 225°) findet sich auch im Steinkohlentheer.

Von γ - oder Mesoderivaten des Anthracens wurden u. a. dargestellt γ -Aethylanthracen $C_{14}H_{10}(C_2H_5)$, Smp. 60°. — Isobutylantracen, $C_{14}H_{10}(C_4H_9)$, Smp. 57°. — Phenylantracen, $C_{14}H_{10}(C_6H_5)$, Smp. 152°.

Anthracencarbonsäuren, $C_{14}H_9 \cdot CO_2H$. α -, aus der entsprechenden Anthracensulfosäure durch das Nitril $C_{14}H_9 \cdot CN$ hindurch: gelbe Nadeln, die gegen 260° schmelzen. — β - wie die vorige; gelbe Blättchen, Smp. ca. 280°. — γ -, deren Chlorid aus Anthracen und $COCl_2$ bei 200° entsteht; Smp. 206°, unter CO_2 -abspaltung.

Anthrachinoncarbonsäuren, $C_6H_4 \cdot (CO)_2 \cdot C_6H_3 \cdot CO_2H$. Durch Oxydation der α - und β -Anthracencarbonsäuren erhält man zwei Isomere, Smp. 284°, resp. 285°.