

Sie heißen nebst ihren Derivaten auch olefinische Terpene, da sie best. Terpenalkoholen isomer sind u. Olefinstruktur haben.

2. Einbas. Säuren einwert. unges. Alkohole.

Allgemeine Formel $C_nH_{2n-4}O_2$.

Diese Säuren der Alkohole $C_nH_{2n-2}O$ oder $C_nH_{2n-3}(OH)$ heißen Säuren der Propiolsäurereihe; sie bilden Isomere, die entweder eine dreifache Bindung zwischen zwei C-Atomen besitzen, wie Acetylen, u. dann Acetylen-carbonsäuren oder Alkinsäuren heißen, z. B. Propiolsäure, $HOOC\equiv CH$, oder zwei Doppelbindungen zwischen vier C-Atomen u. dann Diolefin-carbonsäuren heißen, z. B. Sorbinsäure, $HOOC\text{-}CH=CH\text{-}CH=CH\text{-}CH_3$.

Sie entstehen aus den Natriumverb. der Acetylene (S. 485) mit CO_2 oder aus den Ölsäurebromiden durch alkoholische Alkalilauge, u. gehen durch nasz. H in Säuren der Ölsäurereihe u. dann der Fettsäurereihe über.

Propiolsäure, $C_3H_4O_2$, Propargylsäure, Propinsäure, bei 6° schm.

Sorbinsäure, $C_6H_8O_2$, in den unreifen Vogelbeeren, bei 135° schm.

Geraniumsäure, $C_{10}H_{16}O_2$, Oxydationsprod. des Geraniols, bei 153° sied.

Stearolsäure, $C_{18}H_{32}O_2$, aus Ölsäure erhalten, bei 48° schm.

Linolsäure, $C_{18}H_{32}O_2$, Leinölsäure, stereoisomer der Stearolsäure, bildet als Glycerid nebst Linolensäure, $C_{18}H_{30}O_2$, den Hauptteil der trocknenden Öle, (S. 446); beide Säuren sind dicke Flüss. durch HNO_2 nicht veränderlich (S. 446); Linolsäure geht an der Luft in harzartige Linoxynsäure u. dann in neutrales Linoxyn über.

Tairirinsäure, $C_{18}H_{32}O_2$, als Glycerid im Fett der Picramniafrüchte, findet als Dijodid (Jodostarin) med. Anw.

Unges. Kohlenwasserstoffe mit Metallatomen als Substit.

H-Atome der unges. K.W. sind nur durch Metallatome ersetzbar, wenn sie eine endständige $\equiv CH$ -Gruppe besitzen, also vier- u. höherwert. K.W. von Acetylenstruktur (S. 485) sind. In diesen können, im Gegensatz zu ges. K.W., mehrere H-Atome in der Mol. durch Metallatome, u. zwar sehr leicht, vertreten werden.

Schwermetallderivate sind explosiv u. werden von Säuren unter Rückbild. der betr. K.W. zersetzt, die Derivate der Leichtmetalle sind beständig u. werden von H_2O oder Säuren analog zersetzt (s. S. 377, u. S. 486).

Die wichtigsten Verb. wurden schon beim Acetylen (S. 486) betrachtet.

Unges. Kohlenwasserstoffe mit drei- u. höherwert. Metalloidatomen, bzw. mit Resten von deren H-Verb., als Substit.

Diese Derivate werden analog denen der ges. K.W. erhalten, entsprechen diesen in ihren Eigensch. u. sind in geringer Zahl bekannt.

Nitrile u. Isonitrile sind z. B. Acrylonitril oder Cyanäthen, $CH_2=CH\text{-}CN$, Propiolnitril oder Cyanpropin, $CH\equiv C\text{-}CN$, Propiolnitril oder Isocyanäthen, $CH\equiv C\text{-}NC$, α - β -Dicyanpropen $CH_2=C(CN)\text{-}CH_2\text{-}CN$, Isosthiocyanallyl, $CH_2=CH\text{-}CH\text{-}NCS$ S. (488).

Amine sind z. B. Propargylamin oder Aminopropin, $CH\equiv C\text{-}CH_2\text{-}NH_2$.

Ammoniumbasen sind z. B. folgende Verbindungen:

Vinyltrimethylammoniumhydroxyd, $(CH_2=CH)(CH_3)_3N^+OH^-$, (S. 479),

Vinyltriäthylphosphoniumhydroxyd, $(CH_2=CH)(C_2H_5)_3P^+OH^-$,

Vinyltriäthylarsoniumhydroxyd, $(CH_2=CH)(C_2H_5)_3As^+OH^-$.

II. Isokarbozyklische Verbindungen.

Konstitution.

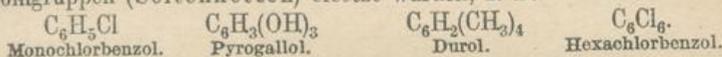
Isokarbozyklische (homo- oder isozyklische) Verb. heißen alle Verb., deren Mol. einen Kohlenstoffring, d. h. eine ringförmig geschlossene, aus C-Atomen bestehende Atomkette, oder mehrere solcher

Kohlenstoffringe enthält; diese Ringe bestehen vorwiegend aus sechs C-Atomen, aber auch Ringe mit 3, 4, 5, sowie 7, 8, 9 C-Atomen sind bekannt (s. hydroisozykl. u. heterozykl. Verb.).

Verb. mit einem oder mehreren Ringen aus sechs C-Atomen verhalten sich ganz anders wie aliph. Verb., während Verb. mit Ringen aus weniger oder mehr wie sechs C-Atomen sich im chem. Verhalten den aliph. Verb. nähern u. außer den Verb. mit fünf u. sechs C-Atomen wenig beständig, d. h. leicht in aliph. Verb. spaltbar sind.

Isocarbozyklische Verb. im engeren Sinne (veraltet auch aromatische Verb.) heißen die Verb., welche einen oder mehrere Ringe aus sechs C-Atomen enthalten, deren Valenzen sich derartig gesättigt haben, daß jedes C-Atom nur ein einw. anderes Atom usw. binden kann.

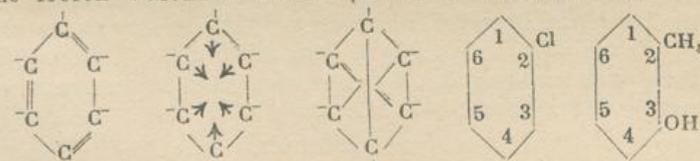
Man kann alle diese Verb. als Derivate des Benzols, C_6H_6 , betrachten (isomer dem unges. aliph. K.W.-Dipropargyl, C_6H_6), dessen sechs H-Atome teilweise oder ganz durch einwertige, andere Atome oder durch Atomgruppen (Seitenketten) ersetzt wurden, z. B.



Trotzdem in diesen Verb. jedes der 6 C-Atome mit nur einer Wertigkeit auftritt, verhalten sie sich doch fast wie ges. Verb. u. lassen sich in diese nicht ohne Spaltung ihrer Mol. überführen.

Z. B. müßte ein ges. K.W. mit 6 C-Atomen die Formel C_6H_{14} (S. 330) haben, während Benzol, C_6H_6 , Wasserstoffatome (oder andere Atome) nur langsam addiert, u. zwar nur bis zur Formel C_6H_{12} , so daß also von den 24 Verbindungseinheiten seiner 6 C-Atome sich schließlich immer noch 12 gegenseitig im Mol. gesättigt haben müssen, u. zwar auf andere Art, wie bei den isomeren unges., aliph. Verb., den Olefinen, denn im Gegensatz zu diesen gehen zykl. Additionsprodukte leicht wieder in ihre Ausgangsverb. über.

Das Verhalten dieser Kohlenstoffgruppe, meist mit 6 Valenzen, höchstens aber mit 12 Valenzen, Verb. zu bilden, sowie das eigenartige chem. Verhalten aller hierher gehörenden Verb. (s. Substitution, S. 494), vor allem aber die Isomerieverhältnisse derselben (s. Isomerie, S. 496) lassen sich am besten durch die Annahme erklären, daß die 6 C-Atome abwechselnd mit je zwei u. je einer Verbindungseinheit aneinander gekettet sind u. daß das letzte C-Atom wieder an das erste gebunden ist, so daß die 6 C-Atome eine geschlossene, ringförmige Kette, Benzolring genannt, mit nur sechs freien Valenzen bilden (Kekulé's Benzolformel).



1) Kekulé'sche Benzolformel 2) Baeyer'sche Zentralformel 3) Clausen'sche Diagonalformel 4) Monochlorbenzol 5) 2-Methyl-3-Oxybenzol

Die Annahme der Doppelbindungen der C-Atome im Benzolring steht mit manchen Eigensch. der betr. Verb. im Widerspruch, so daß infolgedessen man noch andere Benzolformeln aufstellte (s. oben Fig. 2 u. 3); die mit Röntgenstrahlen feststellbare Anordnung der C-Atome in zykl. Verb.

beweist die Richtigkeit der Kekulé'schen Benzolformel u. zeigt, daß die erwähnten Widersprüche darauf beruhen, daß die vierten Valenzen der C-Atome nur noch rudimentär vorhanden u. den andern drei Valenzen nicht vergleichbar sind.

Bei der Schreibweise der Benzolformeln sieht man häufig von der Art der gegenseitigen Bindung der C-Atome ganz ab u. gebraucht ein Sechseckschema, in welchem jede Ecke ein C-Atom mit seiner einzigen, freien Wertigkeit bzw. mit einem H-Atom verbunden, vorstellt (S. 493, Fig. 4 u. 5).

Im Benzol u. dessen Substitutionsderivaten wird der C-Ring durch chem. Einw. nur schwer geöffnet, d. h. isokarbozykl. Verb. sind sehr beständig u. nur vereinzelt in aliph. Verb. mit gleichviel C-Atomen überführbar; hingegen sind alle Benzolderivate leicht in Benzol oder einfache Derivate derselben überführbar (S. 499); durch sehr energische Oxydation wird der Benzolring unter Bild. von Kohlendioxyd, Ameisen- u. Essigsäure, zerstört.

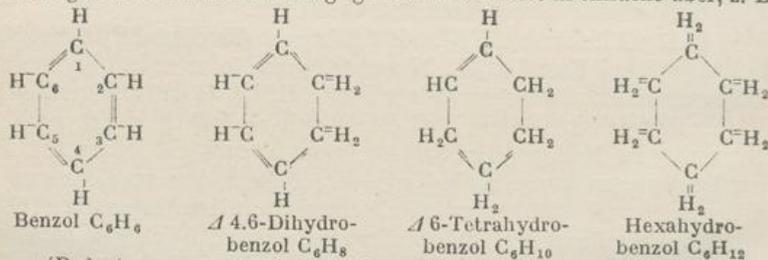
Außer isokarbozykl. Verb. mit einem C-Ringe in der Mol. sind solche mit mehreren (verketteten oder kondens.) C-Ringen bekannt (S. 351).

Best. d. Konstit. zykl. Verb. s. S. 498.

Addition.

An Benzol u. seine Derivate können sich, wie S. 493 vorerwähnt, direkt noch Atome u. Atomgruppen anlagern, allein nicht mehr, als wie sechs Wertigkeiten entsprechen.

Hierbei bleibt der Benzolring geschlossen, u. es gehen nur die doppelten Bindungen der C-Atome des Rings ganz oder teilweise in einfache über, z. B.



(Bedeutung von Δ = delta u. den nachfolgenden Zahlen s. S. 373).

Der Benzolring in C_6H_6 heißt auch tertiärer, in C_6H_{12} sekundärer oder reduzierter, in C_6H_8 u. C_6H_{10} partiell reduzierter.

Solche Additionsprodukte heißen (wie alle zykl. Verb. in denen die möglichen maximalen Doppelbindungen teilweise oder ganz in einfache übergeführt sind) alikarbozyklische oder alizykl. Verb., bzw. bei Anlagerung nur von H-Atomen auch hydrokarbozykl. oder hydrozykl. Verb. (S. 357); sie weichen in ihren Eigensch. von den Verb. mit der maximalen Anzahl von Doppelbindungen der C-Atome im Ring ab u. verhalten sich mehr wie aliph. Verb.; alizykl. Verb. mit 5 u. 6 C-Atomen sind viel beständiger als solche mit 3 u. 4 C-Atomen u. geben oxydiert meist wieder die entspr. isozykl. Verb.

Substitution.

Alle H-Atome im Benzol, C_6H_6 , lassen sich durch andere einwert. Atome oder Atomgruppen vertreten; der bei der Substit. unverändert bleibende Teil der Benzolmol. heißt Benzolkern.

Ein mehrwert. Atom ersetzt in einer Benzolmol. nie mehrere H-Atome an versch. C-Atomen, es sind daher Verb. wie $C_6H_4=O$ oder $C_6H_5=N$ unbekannt.

Hingegen können sich durch Lösen von Doppelbindungen der C-Atome an den dadurch zweiwertig werdenden einzelnen C-Atomen zweiwertige Atome oder Atomgruppen anlagern (s. Chinone u. Chinonimine).

Mehrwertige org. Atomgruppen können in der Benzolmol. die H-Atome an versch. C-Atomen ersetzen (s. Terpene u. Alkaloide).

Bei der Substit. entstehen meist gleichzeitig mehrere Isomere u. zwar eines derselben in überwiegender Menge.

Die gleichzeitige Anwesenheit versch. Substituenten beeinflusst den chem. Charakter von Verb., welche nur einen Substit. enthielten; z. B. wird durch Eintritt von Nitrogruppen oder Halogenatomen der Säurecharakter von $C_6H_5^-OH$, oder der Basencharakter von $C_6H_5^-NH_2$ herabgesetzt, bzw. aufgehoben.

Bei der Substitution zeigen sich wesentliche Unterschiede zwischen aliph. u. zykl. Verb.; z. B. lassen sich H-Atome in aliph. K.W. schwer direkt ersetzen außer durch Halogenatome, weshalb man sich dieser Halogenverb. bedient, um weitere aliph. Derivate darzustellen.

Die Substitution der H-Atome am Benzolring erfolgt leicht, doch ist hier die Bindung der Halogenatome eine weit festere, als an den offenen C-Ketten der aliph. Verb., so daß sie meist nicht gegen andere Atome oder Atomgruppen ausgetauscht werden können (Ausnahmen bei gleichzeitiger Gegenw. von NO_2 -Gruppen S. 506).

Zur Synth. dienen an Stelle der Halogenverb. die direkt aus allen Benzolverb. durch konz. H_2SO_4 entstehenden Sulfonsäuren (S. 508), z. B. $C_6H_5^-SO_3H$, Benzolsulfonsäure, welche die SO_3H -Gruppe leicht austauschen.

Durch Substitution von H-Atomen an einem Benzolring durch einwert. NH_2 -Gruppen entstehende Aminoderivate können daher nicht aus zykl. Halogenverb., analog den aliph. Aminoderivaten, dargestellt werden, sondern nur durch Reduktion der mit konz. HNO_3 aus Benzolverb. entstehenden Nitroverb., z. B. $C_6H_5^-NO_2 + 6H = 2H_2O + C_6H_5^-NH_2$ (Aminierung).

Durch Substitution eines H-Atoms am Benzolring durch die einwert. Gruppe $\text{NX}=\text{N}$ ($X = OH$, Halogen, Säurerest) entstehen die Diazoverb., z. B. $C_6H_5^-N(NO_2)=N$, Diazobenzolnitrat.

Durch Substitution von je ein H-Atom an zwei Benzolringen durch die zweiwert. Gruppe $\text{N}=\text{N}$ entstehen die Azoverb. (S. 192), z. B. $C_6H_5^-N=N^-C_6H_5$, Azobenzol.

Durch Substitution von H-Atomen am Benzolring durch HO-Gruppen entstehen die Phenole, welche die HO-Gruppen als $\equiv C-OH$ enthalten, also tertiäre Ringalkohole sind u. dementspr. keine Aldehyde, Ketone u. Säuren mit gleichem C-Gehalt bilden können. (Sekund. Ringalkohole S. 509.)

Durch Substitution von H-Atomen am Benzolring durch aliph. K.W.-Radikale entstehen die homologen u. isomeren Benzolderivate, z. B. $C_6H_4(CH_3)_2$ Dimethylbenzol, isomer mit $C_6H_5^-C_2H_5$ Äthylbenzol, $C_6H_5^-C_3H_7$ Propylbenzol, isomer mit $C_6H_4(CH_3)(C_2H_5)$ Methyläthylbenzol.

Zykl. Verb. mit aliph. Seitenketten heißen konjugierte Verb. (nicht konjugierte Systeme S. 350); in denselben kann weitere Substit. am Benzolring (Kernsubstit.) oder an der aliph. Seitenkette (periphere Substit.) erfolgen; in letzterer vorhandene Halogenatome usw. verhalten sich wie solche in rein aliph. Verb., sind also leicht austauschbar.

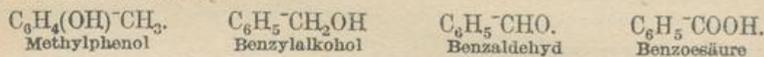
In diesen Derivaten behält der Benzolrest die Eigensch.

des Benzols, z. B. können seine H-Atome leicht durch Halogenatome, NO_2 , SO_3H usw. ersetzt werden; die aliph. Seitenketten verhalten sich wie freie aliph. Verb., nur sind aliph. Alkyle am Benzolring, im Gegensatz zu freien aliph. K.W., leicht oxydierbar.

Isomerie.

Durch Substitution entweder am Benzolring oder an den vorhandenen aliph. Gruppen erhält man zwei Reihen isomerer Verb.; z. B. leiten sich vom Toluol, $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_3$, folgende Isomere ab: Monochlortoluol $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl-CH}_3$ u. Benzylchlorid $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{Cl}$, Kresol $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{-CH}_3$ u. Benzylalkohol $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2(\text{OH})$. Benennung dieser Isomeren s. S. 501.

Durch Substit. der H-Atome am Benzolring durch HO-Gruppen entstehende Phenole (S. 495) sind isomer den durch Substit. der H-Atome in der aliph. Seitenkette entstehenden wahren zykl. Alkoholen, welche oxydiert die entspr. Aldehyde, Ketone u. Säuren bilden, z. B.



Ergibt sich durch Substitution entweder am Benzolring oder in der Seitenkette oder in beiden schon eine große Anzahl von Isomeren, so wird dieselbe noch größer durch die in den aliph. Seitenketten möglichen Isomeren (Seitenkettenisomeren) u. durch die in der Struktur des Benzols begründeten, von der Theorie vorauszusehenden Isomeren.

Isomeren, welche durch versch. Anlagerung von Atomen oder Atomgruppen an den C-Atomen des Ringes entstehen, heißen Orts- oder Stellungs- oder Kernisomeren. (Ringisomeren s. heterozykl. Verb.).

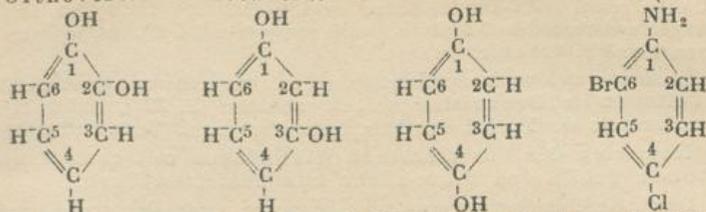
Nachstehend werden diese Isomeren in Bezug auf Benzol, C_6H_6 , erörtert, da sich alle Isomeren sechsgliedriger Atomringe durch Substitution vom Benzol ableiten u. den Isomeren bei Verb. mit weniger wie 6 Atomen im Ring entsprechen.

Wird irgend eines der H-Atome der Benzolmol. durch nur ein anderes einwert. Atom oder Radikal ersetzt, so tritt jede so entstehende Verb. nur in je einer Modif. auf; es gibt nur ein Chlorbenzol, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$, ein Methylbenzol, $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)$, ein Phenol, $\text{C}_6\text{H}_5(\text{OH})$ usw., die 6 H-Atome des Benzols verhalten sich also in Bezug auf ihre gegenseitige Stellung vollkommen gleich.

Werden 2 H-Atome der Benzolmol. durch zwei andere unter sich gleiche oder verschiedene, einwertige Atome oder Radikale vertreten, so lassen sich drei Isomere vorausschauen u. darstellen, während bei ges. aliph. Verb. mit 6 C-Atomen 9 isomere Disubstitutionsderivate auftreten (S. 359).

Sind z. B. zwei OH-Gruppen eingetreten, so können diese, wenn man die C-Atome, wie nachstehend, mit 1—6 numeriert, nur drei versch. Stellungen einnehmen, nämlich 1:2 oder 1:3 oder 1:4, da 1:6 mit 1:2, 1:5 mit 1:3 zusammenfällt; man unterscheidet diese Ortsisomeren als

1. 2-Verb. = 1. 3-Verb. = 1. 4-Verb. = 1. 4. 6. Aminochlor-
Orthoverb. u. Metaverb. u. Paraverb. brombenzol (s. unten).



In der Orthoverb. sind demnach 2 benachbarte H-Atome des C-Ringes (Stellung 1: 2 oder 1: 6) substituiert.

In der Metaverb. ist zwischen den 2 substituierten H-Atomen des C-Ringes (Stellung 1: 3 oder 1: 5) noch ein H-Atom vorhanden.

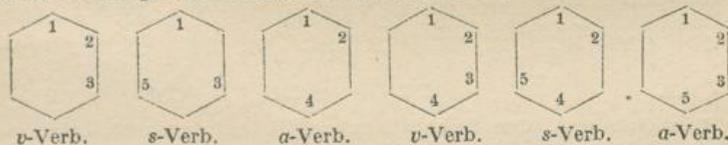
In der Paraverb. stehen zwischen den 2 substituierten H-Atomen des C-Ringes (Stellung 1: 4 oder 2: 5 oder 3: 6) noch 2 H-Atome; es sind also 2 gegenüberliegende H-Atome substituiert.

Man benennt diese Ortsisomerien, indem man vor die betr. chem. Formel o- oder l. 2-, m- oder l. 3-, p- oder l. 4- setzt; z. B. bedeutet p-C₆H₄(CH₃)₂ oder l. 4-C₆H₄(CH₃)₂ Paradimethylbenzol.

Werden drei oder vier H-Atome der Benzolmol. durch unter sich gleichartige Atome oder Radikale ersetzt, so sind ebenfalls drei Isomere möglich, da z. B. C₆H₂Cl₄ als disubst. CCl₂ gelten kann.

Bei solcher fünf- bis sechsfacher Substit. der H-Atome ist keine Isomerie möglich; es gibt z. B. nur ein Penta- u. Hexachlorbenzol, da C₆HCl₅ wie C₆H₂Cl₄ pentasubstituiert u. C₆Cl₆ der Verb. C₆H₆ entspricht.

Isomerien mit gleichen Tri- u. Tetrasubstituenten bezeichnet man mit *v*- (vicinus, benachbart), *s*- (symmetrisch), *a*- (asymmetrisch) oder mit Zahlen wie aus nachfolgenden Ringfiguren (S. 493) ersichtlich ist.



Werden drei u. mehr H-Atome der Benzolmol. durch unter sich ungleichartige Atome oder Radikale ersetzt, so treten meist mehr als drei Isomere auf, z. B. bei C₆H₃(X₂)(Y) u. C₆H₂(X₃(Y) u. C₆H(X₂)(Y₂) je sechs Isomere, bei C₆H₃(X)(Y)(Z) zehn Isomere, bei C₆H₂(X₂)(Y₂) elf Isomere, bei C₆H(X₄)(Y) usw. aber nur drei Isomere, da diese Verb. wie die Verb. C₆H₃(X)(Y), C₆H(X)(Y₄), als subst. C₆X₃ oder C₆Y₃ gelten können.

Solche Isomerien benennt man ebenfalls durch Numerierung der C-Atome des Benzolringes von 1-6, z. B. 1-Amino, 4-Chlor, 6-Brombenzol (s. Figur 4, oben).

Isomerien, bei denen die Substituenten entweder im Benzolring oder in die Seitenketten oder in beiden eintreten, heißen gemischte Isomerien (Benennung derselben s. S. 501); ω - bedeutet Substitution am letzten C-Atome der Seitenkette (z. B. C₆H₅-CH₂CH₂Cl, ω -Chloräthylbenzol), bzw. wird Substit. in der Seitenkette, beginnend beim Benzolring mit α -, β - usw. weitergezählt, z. B. C₆H₅-CH₂-CHCl-CH₃, β -Chlorpropylbenzol (s. S. 373).

Bei Verb. mit weniger wie drei Doppelbindungen der C-Atome in der Benzolmol. ist die Zahl der möglichen Isomerien noch größer, wie bei gew. Benzolderivaten, da die gegenseitige Stellung noch vorhandener Doppelbindungen der C-Atome im Ring in Betracht kommt; man bezeichnet den

Ort der Doppelbindung, wie bei aliph. Verb., mit Δ (delta) vor der Zahl, welche dem C-Atom zukommt, von dem die Doppelbindung ausgeht (S. 373), so daß z. B. die Formel Δ 4.6-Dihydrobenzol angibt, daß sich die beiden Doppelbindungen zwischen den C-Atomen 4 u. 5 sowie 6 u. 1 befinden, wie aus den Figuren 2 u. 3 S. 494 ersichtlich ist.

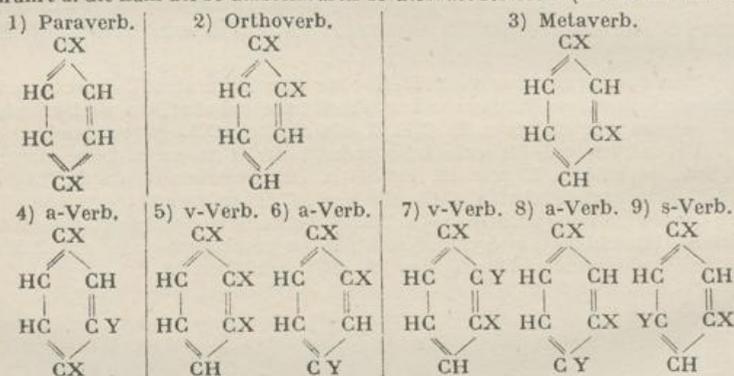
Isomeren, welche durch Eintritt mehrwertiger anderer Atome an Stelle von C-Atomen im Benzolring selbst entstehen (S. 331), heißen Ringisomeren; sie werden bei den betr. heterokarbozykl. Verb. betrachtet.

Isomeren der aus mehreren Atomringen mit gemeinsamen C-Atomen gebildeten Verb. siehe kondensierten Verb.

Durch Kombination vorerwähnter Isomeren ergibt sich eine Übersicht der weiter noch möglichen Isomeren.

Die Ortsbest. der Substituenten (X) erfolgt nach versch. Methoden; ohne Anlehnung an eine Verb. bekannter Konstit. erfolgt sie aus der Zahl der bei einer best. Substit. möglichen Isomeren.

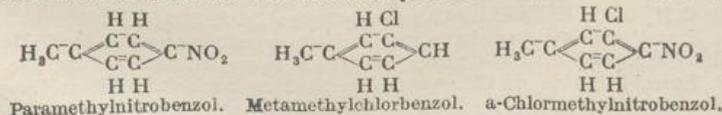
Von einer Paraverb. ist nämlich nur ein Triderivat (Figur 4) darstellbar, von einer Orthoverb. zwei Triderivate (Figur 5 u. 6), von einer Metaverb. hingegen drei Triderivate (Figur 7, 8, 9); man erfährt also die Stellung zweier Substituenten X, wenn man noch einen weiteren Substituenten Y am C-Ring einführt u. die Zahl der so darstellbaren Triderivate feststellt (Körners Methode).



Die Ortsbest. der Substituenten (X) erfolgt auch, indem man die betr. Verb. in solche Verb. überführt, bei denen die Stellung der Substit. bereits bekannt ist.

Z. B. hat Mesitylen, $C_6H_3(CH_3)_3$, die drei CH_3 -Gruppen an den C-Atomen 1, 3, 5 (s. Fig. 3), folglich muß die daraus durch Oxydation entstehende Mesitylensäure, $C_6H_3(CH_3)_2(COOH)$ diese Substituenten ebenfalls an den C-Atomen 1, 3, 5 enthalten u. das aus letzterer durch CO_2 -Abspaltung entstehende Xylo, $C_6H_4(CH_3)_2$ muß die beiden CH_3 -Gruppen an den C-Atomen 1 u. 3 oder 1 u. 5 enthalten; beide Stellungen der CH_3 -Gruppen sind aber identisch u. entsprechen der Metaverb. (Figur 3).

Die Konstit. von drei- u. mehrfach substit. zykl. Verb. wird aus ihren Beziehungen zu Disubstitutionsderivaten bekannter Konstit. abgeleitet; liefert z. B. ein Chlormethylnitrobenzol, $C_6H_3(Cl)(CH_3)(NO_2)$, bei Ersatz des Cl-Atoms durch ein H-Atom Paramethylnitrobenzol u. entsteht es andererseits durch Nitrieren von Metamethylchlorbenzol, so ist es die a-Verb.



Bildung u. Zerlegung isozykl. Verbindungen.**1. Bildung isozykl. Verb. aus aliph. Verb.**

Diese ist nur für eine kleine Anzahl bekannt u. heißt Kernsynthese. Beim Leiten der Dämpfe vieler aliph. K.W. oder Alkohole durch glühende Röhre entstehen isozykl. Verb., z. B. bilden Methan, Äthylalkohol, Acetylen so Benzol, C_6H_6 . Siehe ferner Bild. hydroisozykl. Verb.

Beim Dest. mit verd. H_2SO_4 gibt Allylen das Mesitylen: $3CH=C(CH_3) = C_6H_3(CH_3)_3$ u. ebenso Aceton: $3CH_3COCH_3 = C_6H_3(CH_3)_3 + 3HOH$ (S. 346); ähnlich kondensieren sich andere Ketone, Diketone, Ketonaldehyde, Alkohole u. Aldehydsäuren, z. B. Oxyacrylsäure zu Trimesinsäure: $3CH(OH)CH=COOH = C_6H_3(COOH)_3 + 3HOH$.

Im Sonnenlichte bildet Propiolsäure die Trimesinsäure: $3CH=C(COOH) = C_6H_3(COOH)_3$, Bromacetylen das Tribrombenzol: $3C_2H_3Br = C_6H_3Br_3$.

Durch Einw. von $AlCl_3$ auf Butyrylchlorid entsteht Triäthylphloroglucin: $3CH_3CH_2CH_2COCl = C_6H_3(O\cdot C_2H_5)_3 + 3HCl$, durch Einw. von Kaliumhydro-sulfat auf Geranial entsteht Cymol: $C_{10}H_{16}O = C_6H_4(CH_3)(C_4H_7) + H_2O$.

Beim Erhitzen der Ca-Salze der C-reicheren Säuren der Oxalsäurereihe entstehen Ringketone (S. 509); fast alle zykl. Verb. des Steinkohlenteers lassen sich aus Acetylen durch pyrogene Kondensation (d. h. bei hoher Temp.) darstellen.

2. Zerlegung isozykl. Verb. in aliph. Verb.

Dieselbe ist ebenfalls nicht für viele isozykl. Verb. bekannt.

Gegen hohe Temp. ist die Mehrzahl isokarbozykl. Verb. beständig; Benzol durch glühende Röhren geleitet gibt zum Teil Acetylen (s. oben 1). Chem. Eingriffe hingegen gestatten den Benzolring (namentlich bei Phenolen, Chinonen u. deren Derivaten) zu spalten, wobei meist zuerst alizykl. Zwischenprodukte entstehen, die jedoch schwierig zu isolieren sind.

Oxydation liefert C-arme, aliph. Verb., z. B. CO_2 , Ameisensäure, Oxalsäure, schwächere Oxydation führt z. B. Phenol, $C_6H_5(OH)$, in Mesoweinsäure, $C_6H_6O_4$, u. Oxalsäure über, Brenzcatechin, $C_6H_4(OH)_2$, u. Dioxybenzoesäure, $C_6H_3(OH)_2(COOH)$, in Dioxyweinsäure, $HOOC\cdot C(OH)_2\cdot C(OH)_2\cdot COOH$.

Chlorsäure bewirkt Oxydation unter Chlorierung, z. B. entsteht aus Benzol, C_6H_6 , die Trichloracetylacrylsäure, $CCl_3\cdot CO\cdot CH\cdot CH\cdot COOH$, aus Salicylsäure, $C_6H_4(OH)(COOH)$, die Trichlorbrenztraubensäure, $CCl_3\cdot CO\cdot COOH$.

Wie Chlorsäure wirkt oft Chlor; Di- bzw. Trioxybenzole führt es in gechlorte aliph. Säuren oder in Ketone mit 4 u. 5 C-Atomen über, z. B. Resorcin, $C_6H_4(OH)_2$, u. a. in Pentachlorglutarsäure, $HOOC\cdot CCl_2\cdot CHCl\cdot CCl_2\cdot COOH$.

Nasz. H kann zuweilen, statt sich zu addieren, spalten; so entsteht aus Phenolcarbonsäuren, z. B. aus Salicylsäure, $C_6H_4(OH)(COOH)$, u. deren Derivaten die Pimelinsäure, $HOOC(CH_2)_5\cdot COOH$, u. deren Derivate.

Allgemeines über isozykl. Verb. u. deren Benennung.**1. Benennung der Kohlenwasserstoffe u. ihrer Radikale.**

Zykl. K.W. haben meist Trivialnamen u. keine charakt. Endsilbenbenennung wie aliph. K.W.; viele leiten sich vom Benzol C_6H_6 , durch Eintritt von K.W.-Radikalen ab u. enden daher (wie die Alkohole u. Phenole) verwirrend auf -ol, z. B. $C_6H_5\cdot CH_3$ Methylbenzol oder Toluol, $C_6H_4(CH_3)_2$ Dimethylbenzol oder Xylol; andere enden ohne Rücksicht auf ihre chem. Konstit., auf -en oder -in, z. B. heißt Trimethylbenzol $C_6H_3(CH_3)_3$ auch Mesitylen, $C_{14}H_{10}$ Anthracen, $C_{10}H_8$ Naphthalin.

Nur zykl. Verb. mit unges. aliph. Seitenketten heißen unges.; am Benzolring selbst ganz oder teilweise gesätt. Verb. heißen alizykl., bzw. hydrozykl. u. werden durch Vorsetzen von Cyclo- oder Hydro- vor den Namen der Verb. oder Nachsetzen der Zahl der

angelagerten Atome, bzw. Atomgruppen, durch griech. Zahlwörter bezeichnet, z. B. $C_6H_6(H_6)$ Hexahydrobenzol oder Cyclohexan, $C_6H_6(Cl_4)$ Benzoltetrachlorid, während $C_6H_2Cl_4$ als Substitutionsderivat Tetrachlorbenzol heißt.

Homologe zykl. K.W. werden als Substitutionsderivate einfacherer zykl. K.W., seltener aliph. K.W., betrachtet, z. B. $C_6H_5-CH_3$ Methylbenzol oder Phenylmethan (Phenyl $-C_6H_5$ s. unten), $C_{14}H_9-C_2H_5$ Äthylanthracen, $(C_6H_5)_3=CH$ Triphenylmethan; Benennung von Verb. aus versch. org. Radikalen nach diesen findet nicht statt, also heißt $C_6H_5-CH_3$ nicht Phenylmethyl, hingegen heißt $C_6H_5-C_6H_5$ Diphenyl, $C_6H_5-CH_2-CH_2-C_6H_5$ Dibenzyl, da hier gleiche Radikale zusammentreten.

Einwert. zykl. K.W.-Radikale enden wie aliph. auf -yl, z. B. $-C_6H_5$ Phenyl, zweiwert. auf -ylen, z. B. $-C_6H_4-$ Phenylen, wobei aber bei konjugierten Verb. (S. 495) die Isomerien in Betracht kommen, welche dadurch entstehen, daß das betr. Radikal aus dem zykl. K.W. entweder durch Substit. am Benzolring (als Kernradikal) oder an der aliph. Seitenkette (als Seitenkettenradikal) oder an beiden entsteht; dementspr. heißt

$-C_6H_4-CH_3$ Toluyyl (Tolyl)	$C_6H_5-CH_2-$ Benzyl,
$=C_6H_3-CH_3$ Toluylen (Tolylen)	$[C_6H_5-CH=$ Benzyliden (Benzal),
	$-C_6H_4-CH-$ Benzylen,
$-C_6H_3 \begin{cases} CH_3 \\ CH_2 \\ CH_3 \end{cases}$ Homotoluyyl, (irreführend auch Xylyl, s. neben)	$C_6H_4 \begin{cases} CH_2 \\ CH_3 \end{cases}$ Xylyl (s. neben),
$=C_6H_2 \begin{cases} CH_3 \\ CH_2 \\ CH_3 \end{cases}$ Homotoluylen	$C_6H_4 \begin{cases} CH_2 \\ CH_2 \end{cases}$ Xylylen,

ferner heißt $C_6H_3(CH_3)_2-CH_2-$ Mesityl, $C_6H_3(CH_3)_2-CH=$ Mesitylen (irreführend aber auch der betr. K.W. $C_6H_3(CH_3)_3$, $C_6H_2(CH_3)_3-CH_2-$ Duryl usw. (S. 505).

Das Radikal $-C_6H_5$ des Benzols (Benzens) C_6H_6 heißt irreführend nicht Benzyl sondern Phenyl, für höherwertige Radikale wie $=C_6H_3-CH_2-$, $=C_6H_2-CH_3$, $=C_6H_2(CH_3)-CH_2-$, $=C_6H(CH_3)_2-$ sind keine klaren Benennungen vorhanden, so daß man deren Verb. als substit. einfachere Verb. benennt, z. B. $(NO_2)_2=C_6H_3-CH_2-Cl$ als Dinitrobenzylchlorid.

Das Vorwort Benzo-, seltener Benz-, bezeichnet bei condens. Verb. (S. 331) die Anwesenheit eines Benzolringes, aber oft auch (wie das Vorwort Benzoyl-) des Säureradikals C_6H_5-CO- der Benzoesäure $C_6H_5-CO-OH$, z. B. $C_6H_5-CO-C_6H_5$ Benzophenon, $C_6H_5-CO-NH_2$ Benzamid; Benzo- bezeichnet auch das dreiwert. Radikal $C_6H_5-C=$ der Benzoesäure $C_6H_5-CO-OH$ in den aus dieser Säure entstehenden Nitrilen, z. B. $C_6H_5-C=N$ Benzotrinitril, auch $C_6H_5-CCl_3$ heißt irreführend Benzotrinitrid oder Benzotrinitrylchlorid; Benzil ist kein Radikal, sondern ist Dibenzoyl $C_6H_5-CO-CO-C_6H_5$, Toluylen heißt auch irreführend das Diphenyläthyl $C_6H_5-CH=CH-C_6H_5$.

Vorworte wie Xylo-, Tolu-, Thymo- usw. besagen, daß die betr. Verb. Derivate des Xylols, Tolulos, Thymols usw. sind.

Einen Schluß aus den Radikalnamen zykl. Verb. auf deren Konstit. zu ziehen, ist also oft unmöglich; auch treten in den Benennungen vieler Aldehyde u. Säuren Radikalnamen auf, ohne daß diese Radikale vorhanden sind, was daher kommt, daß diese Verb. durch Oxydation von Alkoholen oder K.W. entstehen, welche die betr. Radikale enthalten, z. B.

Xylylsäure $C_6H_4(CH_3)(COOH)$ entsteht aus Xylylalkohol $C_6H_4(CH_3)(CH_2-OH)$, Mesitylsäure $C_6H_3(CH_3)_2(COOH)$ entsteht aus Mesitylalkoh. $C_6H_3(CH_3)_2(CH_2-OH)$, Durylsäure $C_6H_2(CH_3)_3(COOH)$ entsteht aus Duryl $C_6H_2(CH_3)_3$.

Zykl. in der Seitenkette unges. geradwert. K.W.-Radikale treten wie aliph. frei auf, z. B. Äthylbenzol (Styrol) $C_6H_5-CH=CH_2$,

während von den freien Valenzen der C-Atome des Benzolrings sich gegenseitig nicht mehr wie 18 sättigen können, so daß K.W. wie C_6H_4 oder C_6H_2 u. deren Derivate unbekannt sind.

2. Radikal- u. Substitutionsbenennung zykl. Verb.

Eine internationale Benennung, wie bei aliph. Verb., welche alle Verb. von den ihnen entspr. K.W. ableitet, ist nicht durchgeführt.

Die Benennung einfacher konstit. Verb. erfolgt, indem man dieselben als Verb. versch. Radikale, also als Additionsverb. betrachtet, z. B. $C_6H_5-NH_2$ als Phenylamin, C_6H_5-OH als Phenylhydroxyd, $C_6H_5-C_6H_5$ als Diphenyl (S. 500), C_6H_5-COOH als Phenylcarbonsäure.

Oder man betrachtet die betr. Verb. als Substitutionsverb. des dem einen oder anderen ihrer Radikale entspr. K.W., z. B. $C_6H_5-NH_2$ als Aminobenzol, C_6H_5-OH als Oxybenzol, $C_6H_5-C_6H_5$ als Phenylbenzol, $C_6H_5-CH_3$ als Phenylmethan oder Methylbenzol (S. 500), $C_6H_5-CH=CH_2$ als Phenyläthylen oder Äthenylbenzol (S. 361).

Die Benennung komplizierter konstit. Verb. erfolgt, indem man dieselben, wie aliph. kompliz. Verb., als substituierte einfachere Verb. betrachtet, wobei der Name der Substit. vor den Stammverb. steht, u. zwar beginnt man mit dem Namen des C-reichsten Substituenten usw., z. B. nennt man dementspr. $C_6H_5(CH_2)(C_2H_5)(C_3H_7)$ Propyläthylmethylbenzol.

Bei konjug. Verb. (S. 495) kann Substit. entweder nur am Benzolring oder nur an der aliph. Seitenkette oder an beiden erfolgen, was durch Vorsetzen des Namens des Substit. vor den Namen des substituierten Bestandteils angegeben wird; dementspr. ist Chlorphenylmethan oder Methylchlorbenzol $C_6H_4ClCH_3$, Phenylchlormethan oder Chlormethylbenzol $C_6H_5-CH_2Cl$, Phenylaminobutan $C_6H_5-C_4H_9-NH_2$, Aminophenylbutan $C_6H_4(NH_2)-C_4H_9$, Dinitromethylbenzol oder Dinitrotoluol $C_6H_3(NO_2)_2-CH_3$, Phenylidinitromethan $C_6H_5-CH(NO_2)_2$, Nitrophenylnitromethan $C_6H_4(NO_2)-CH_2(NO_2)$.

Klar aber selten gebraucht ist die Vorsetzung des Wortes Endo- (endon innen) bei Substit. am C-Ring u. des Wortes Exo- (exos außen) bei Substit. an der Seitenkette, z. B. Endochlormethylbenzol, $C_6H_4ClCH_3$.

Die Benennung der durch Eintritt von Atomen oder Atomgruppen in die aliph. Seitenketten entstehenden weiteren Derivate als Alkohole, Aldehyde, Ketone usw., ist dieselbe wie bei aliph. Verb., z. B. Phenylmethylalkohol oder Benzylalkohol $C_6H_5-CH_2-OH$, Methylphenylketon oder Acetophenon $CH_3-CO-C_6H_5$, wobei Phenon Phenylketon bedeutet.

Einw. zykl. K.W.-Radikale heißen Aryle, zweiw. Arylene (s. S. 362).

Steht der Name eines Säureradikals (z. B. Carbonsäure $-CO(OH)$ oder Sulfonsäure $-SO_2(OH)$ oder Nitro $-NO_2$) vor oder hinter dem Namen einer zykl. Verb., so bedeutet dies stets Substit. durch das betr. Säureradikal, z. B. Toluolcarbonsäure $C_6H_4(CH_3)(COOH)$, Toluolsulfonsäure $C_6H_4(CH_3)(SO_3H)$, Nitrotoluol $C_6H_4(CH_3)(NO_2)$, Sulfonbenzoesäure $C_6H_4(SO_3H)(COOH)$; die Anw. des Vorworts Sulfo- statt Sulfon ist irreführend, da auch Säuren, in welchen O-Atome der $-COOH$ -Gruppe durch S-Atome ersetzt sind, oft Sulfo- statt Thiosäuren heißen, z. B. $HS-CO-SH$ Dithio- oder Disulfokohlensäure; auch einige Säuren, deren intraradikale H-Atome durch $-SO_2-$ ersetzt sind, führen das Wort Sulfon, aber nicht am Anfang ihres Namens, z. B. Methylsulfonessigsäure, $CH_3-SO_2-CH_2-COOH$ (über Sulfone s. S. 384 u. S. 508).

Steht das Wort Sulfonsäure oder Carbonsäure hinter einem Radikal, so bedeutet dies selbstverständlich eine Verb. beider Radikale (S. 363).

Steht das Wort „Oxy“ vor dem Namen einer zykl. Verb., so bedeutet dies Substit. durch die HO-Gruppe (Phenolbild.), z. B. Oxybenzol $C_6H_5^{\ominus}OH$, Oxybenzoesäure $C_6H_4(OH)(COOH)$; steht es aber vor oder hinter dem Namen von Radikalen, so bedeutet dies eine Verb. derselben durch $\ominus O^{\ominus}$, z. B. Oxydiphenyl oder Diphenyloxyd $C_6H_5^{\ominus}O^{\ominus}C_6H_5$.

Irreführende oder unklare Benennungen sind bei zykl. Verb. in noch größerer Zahl vorhanden, wie bei aliph. Verb.; z. B. heißt $C_6H_4(CH_3)(CH_2^{\ominus}OH)$ Toluylalkohol u. dementspr. $C_6H_4(CH_3)(CHO)$ Toluylaldehyd u. Toluylsäure $C_6H_4(CH_3)(COOH)$, während das Endwort „alkohol“ bei aliph. Verb. eine Verb. des K.W.-Radikals mit HO-Gruppen u. nicht mit $\ominus CH_2^{\ominus}OH$ -Gruppen bedeutet; klar ist hier die Carbinol-, bzw. Carbonsäurebenennung, also Toluylcarbinol für Toluylalkohol (s. S. 368), Toluyl- oder Toluylcarbonsäure oder Methylbenzoesäure für Toluylsäure (s. S. 363); Xylylalkohol ist nicht der Alkohol des Xylyls, also $C_6H_4(CH_3)(CH_2OH)$, sondern $C_6H_3(CH_3)_2(CH_2^{\ominus}OH)$, also Methyltoluylcarbinol oder Homotoluylcarbinol u. dementspr. Xylylsäure $C_6H_3(CH_3)_2(COOH)$ also Xylylcarbonsäure oder Dimethylbenzoesäure; Xylyldinsäure, $C_6H_3(CH_3)(COOH)_2$ entsteht durch Oxydation von Xylylsäure u. enthält keine NH_2 -Gruppe wie die Xylidine; Xylylenalkohol $C_6H_4(CH_2^{\ominus}OH)_2$ entspricht dem Radikal Xylylen; die Orthoform heißt auch Phthalylalkohol.

Bei unges. Verb. (S. 499) kann, wie bei Derivaten aliph. unges. K.W. die Benennung oft Zweifel veranlassen, aber auch hier bedeutet der Name des Substit. vor dem Namen des betr. unges. K.W. dessen Substitution, hinter dem Namen aber dessen Addition, z. B. Dibromphenyläthylen $C_6H_3Br_2^{\ominus}CH^{\ominus}CH_2$, Phenyläthylendibromid $C_6H_5^{\ominus}CHBr^{\ominus}CH_2Br$, Phenylidibromäthylen aber $C_6H_5^{\ominus}CH^{\ominus}CBr_2$ u. $C_6H_5^{\ominus}CBr^{\ominus}CHBr$; da Benennungen der Isomeren am Benzolkern durch o-, m-, p- usw., an der aliph. Seitenkette durch α -, β -, γ - usw. erfolgen, so ergibt sich bei Anwesenheit dieser Buchstaben die Art der Substitution; daher ist z. B. α - β -Phenylidibromäthylen $C_6H_5^{\ominus}CBr^{\ominus}CHBr$ (S. 373), α -Toluylaldehyd $C_6H_5^{\ominus}CH_2^{\ominus}CHO$, o-, m-, p-Toluylaldehyd $C_6H_4(CH_3)(CHO)$.

Säureradikale führen verwirrend oft die gleichen Namen wie K.W.-Radikale, z. B. heißt $C_6H_5^{\ominus}CH_2^{\ominus}CO$ Toluyl oder Tolyl wie $C_6H_4^{\ominus}CH_2$, $C_6H_3(CH_3)_2^{\ominus}CO$ Xylyl wie $C_6H_4(CH_3)^{\ominus}CH_2$ usw. (S. 500), weshalb man zykl. Säureradikale klarer durch die Endsilbe -oyl am Wortstamm der betr. Säure benennt, also Tolyol statt Toluyl, Xyloyl statt Xylyl; bei mehrwert. Säuren enden die entspr. Radikale ebenso, also heißt (z. B. bei der Phthalsäure $HOOC^{\ominus}C_6H_5^{\ominus}COOH$) $\ominus OC^{\ominus}C_6H_4^{\ominus}CO^{\ominus}$ Phthaloyl statt Phthalyl, $HO^{\ominus}OC^{\ominus}C_6H_4^{\ominus}CO^{\ominus}$, Hemiphtaloyl.

Einteilung.

Zuerst werden die isozykl. Verb. mit einem Benzolring besprochen, u. zwar die homologen, in den aliph. Seitenketten ges. K.W. u. deren Derivate mit Halogenen u. Säureradikalen; dann folgen die K.W. mit HO-Gruppen als Substituenten u. deren Derivate, z. B. im Anschluß an die Alkohole u. Phenolalkohole deren Aldehyde, Säuren, Ketone.

Hierauf folgen die homologen, in den aliph. Seitenketten unges. K.W. u. deren Derivate u. schließlich die aus mehreren Benzolringen bestehenden K.W. nebst ihren Derivaten, je nach der gegenseitigen Bindung der Benzolringe durch Atome, Atomkomplexe oder durch Kondensation in Gruppen eingeteilt.

Die Additionsprodukte (die alizykl. Verb.) werden den entspr. zykl. Verb. angereiht, nur die isohydrozykl. K.W. u. deren wichtigsten Derivate, die Verb. der Terpen- u. Cholestangruppe, werden besonders betrachtet.

Am Schlusse werden die Derivate der isozykl. u. isohydrozykl. K.W. mit Metallen u. mit drei- u. höherwert. Metalloiden als Substit. besprochen.

Isozykl. Kohlenwasserstoffe.

Allgemeine Formel C_nH_{2n-6} .

Benzol	C_6H_6
Methylbenzol (Toluol)	C_7H_8 oder $C_6H_5(CH_3)$
Dimethylbenzole (Xylole)	C_8H_{10} oder $C_6H_4(CH_3)_2$
Äthylbenzol	C_8H_{10} oder $C_6H_5(C_2H_5)$
Trimethylbenzole	C_9H_{12} oder $C_6H_3(CH_3)_3$
(Mesitylen, Pseudocumol, Hemimellithol)	
Propylbenzol	C_9H_{12} oder $C_6H_5(C_3H_7)$
Tetramethylbenzole	$C_{10}H_{14}$ oder $C_6H_2(CH_3)_4$
(Durolo, Isodurolo, Prehnitol)	
Butylbenzol	$C_{10}H_{14}$ oder $C_6H_5(C_4H_9)$
Methylpropylbenzole (Cymole)	$C_{10}H_{14}$ oder $C_6H_4(CH_3)(C_3H_7)$
Methylisopropylbenzole	$C_{10}H_{14}$ oder $C_6H_4(CH_3)CH(CH_3)_2$

Vork. Namentlich Benzol, Toluol, Xylole, Trimethylbenzole im Steinkohlenteer, einige auch im indischen Petroleum.

Benennung s. S. 500; ihre Trivialnamen enden, außer Mesitylen, irreführend, wie Phenole u. Alkohole, auf -ol.

Eigensch. Tetra-, Penta- u. Hexaalkylbenzole bilden Krist., die übrigen unzersetzt flüchtige, in W. unl., in Wg. u. Ä. lösl. Flüss. von eigenartigem Geruch, mit rußender Flamme brennend.

Da die Homologen des Benzols aus diesem durch Eintritt von Alkylen entstehen, so besitzen sie sowohl die Eigensch. aliph., als auch zykl. Verb.

Während H_2SO_4 oder HNO_3 nur H-Atome am Benzolring unter Bild. von Sulfonsäure- oder Nitroderivaten substituieren (S. 507), können Halogenatome entweder unter Bild. alizykl. Verb. sich addieren oder H-Atome am Benzolring oder in der Seitenkette oder in beiden substituieren (S. 506).

Werden ihre Dämpfe mit H über Nickelpulver geleitet, so entstehen die entspr. zykl. Hydroderivate mit einfacher Bindung der C-Atome, z. B. aus Benzol, C_6H_6 , das Hexahydrobenzol, $C_6H_6(H)_6$ (S. 494).

Schwache Reduktionsmittel wirken nicht auf sie ein, starke (z. B. $Na + C_2H_5OH$) lösen die Doppelbindungen teilweise oder ganz u. es entstehen hydrozykl. Verb. (S. 494).

Isomerien. Dieselben sind Ortsisomerien, als o-, m-, p-Isomerien usw. unterschieden (S. 497), oder Seitenkettendisomerien, nach den die Seitenkette bildenden Radikalen, bzw. deren Derivaten benannt (s. oben S. 373).

Die Zahl der Isomeren nimmt mit der Zahl der C-Atome in der Seitenkette sehr rasch zu; z. B. sind von $C_{10}H_{14}$ bereits 22 Isomere möglich, die sich von $C_6H_2(CH_3)_4$, $C_6H_3(C_2H_5)(CH_3)_2$, $C_6H_4(C_2H_5)_2$, $C_6H_4(CH_3)(C_3H_7)$, $C_6H_5(C_4H_9)$ ableiten.

Trotzdem sich Seitenkettendisomerien sehr ähnlich verhalten, lassen sie sich durch Oxydation leicht unterscheiden, indem hierbei der Benzolkern unverändert bleibt, jede einzelne aliph. Seitenkette aber, unabhängig von der Anzahl ihrer C-Atome, in je eine Carboxylgruppe übergeht, während freie aliph. K.W. gegen Oxydation sehr beständig sind; ähnlich verhalten sich Verb., welche kondens. Atomringe enthalten.

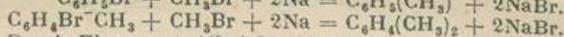
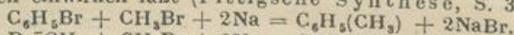
Man kann also die Benzolcarbonsäuren statt durch Oxydation der entspr. (oft nicht bekannten) Alkohole direkt aus den entspr. zykl. K.W., bzw. aus deren kondens. Verb., durch Oxydation

mit verd. HNO_3 , Chromsäure usw. darstellen (aber nicht mit konz. HNO_3 , s. S. 495). Bei kond. Verb. (S. 331₁₄) wird dabei der eine C-Ring oxydiert.

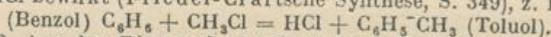
Methylbenzol, $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_3$, Äthylbenzol, $\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}_2\text{H}_5$, Amylbenzol, $\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}_5\text{H}_{11}$, Phenyläthylen, $\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}_2\text{H}_3$ usw., geben alle Benzolmonocarbonsäure, $\text{C}_6\text{H}_5\text{-COOH}$ (Benzoessäure, S. 505).

Dimethylbenzole, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$, Diäthylbenzole, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, Methylpropylbenzole, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)$ usw. geben alle zuerst Alkylmonocarbonsäuren, z. B. $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)(\text{COOH})$ u. dann Benzoldicarbonsäuren, z. B. $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$ (Phthalsäuren, S. 505).

Bild. 1. Indem man Natrium auf ein Gemenge von Brombenzolen u. Alkylbromiden einwirken läßt (Fittigsche Synthese, S. 376), z. B.



2. Durch Einw. von Alkylchloriden auf isokarbozykl. K.W. bei Gegenwart von wasserfreiem Aluminiumchlorid, welches als Katalysator Abspaltung von HCl bewirkt (Friedel-Craftsche Synthese, S. 349), z. B.



3. Aus den Diazoverb. (s. diese) durch Erhitzen mit einwert. Alkoholen.

4. Durch trockne Dest. der entspr. zykl. Säuren mit CaO, KOH usw. (S. 376₁₁), z. B. $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{-COOH} + \text{CaO} = \text{CaCO}_3 + \text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$ (Toluol).

5. Durch trockene Dest. vieler, nicht flüchtiger C-Verb., z. B. aus Holz, Harz, bituminösen Schiefeln, Steinkohlen (s. S. 353), auch beim Durchleiten der Dämpfe vieler flüchtiger aliph. Verb. durch glühende Röhren (S. 499).

Darst. Aus dem gew. Steinkohlenteer (S. 353), welcher über 40 iso- u. heterozykl. Verb. u. geringe Mengen aliph. Verb. enthält (Äthylalkohol, Aceton u. K.W. der Äthan-, Äthylen- u. Acetylenreihe).

Von den zykl. Verb. bilden die K.W. den Hauptbestandteil, Phenole den zweitgrößten Bestandteil; stickstoffhaltige Verb., z. B. Anilin, $\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}_2$, finden sich in so geringer Menge, daß sich deren Trennung nicht lohnt.

Die Trennung der Teerbestandteile erfolgt durch frakt. Dest., wobei folgende 5 Produkte u. als Rückstand Teerasphalt erhalten werden (S. 353).

a) Vorlauf (Rohbenzol, Solventnaphtha) spez. Gew. 0,9–0,95, bis 170° destillierend, enthält namentlich Benzol sowie Pyridine.

b) Leichtöl, spez. Gew. 0,99–1,0, von 170°–220° destillierend, besteht hauptsächlich aus Toluol, Xylole, Trimethylbenzolen, Phenol (20 Proz.), Naphthalin (30 Proz.), ferner aus Pyridinen u. Thiophen.

c) Mittelöl (Carbolöl), spez. Gew. 1,01–1,03, von 220°–250° destillierend, enthält namentlich Kresole (40 Proz.), u. Naphthalin (40 Proz.).

d) Schweröl (Grünöl, fälschlich Kreosotöl, S. 353), spez. Gew. 1,04 bis 1,05, von 250° bis 280° destillierend, enthält Kresole (20 Proz.), Naphthalin (40 Proz.), Xylenole, Pyridin- u. Chinolinbasen usw. aber kein Kreosot.

e) Anthracenöl, spez. Gew. 1,08–1,09, über 280° siedend, enthält namentlich zykl. K.W., ferner Phenole (3 Proz.), Anthracen (3 Proz.) u. dessen Homologe, sowie Fluoranthen, Acenaphten, Carbazol usw.; es dient auch als Carbolineum zu konservierenden Anstrichen u. gemengt mit Harzseife als Kreolin zur Desinfektion (s. Kresole).

Benzol, C_6H_6 , Benzen, Cyclohexatrien (Benenn. s. S. 374).

Vork. u. Bild. Aus den meisten org. Stoffen bei hoher Temp., daher im gew. Steinkohlenteer u. in geringer Menge im Leuchtgas enthalten. Es entsteht beim Leiten von Acetylen, C_2H_2 , durch glühende Röhren, sowie bei der Dest. aller Benzolcarbonsäuren mit CaO, z. B. aus Benzoessäure: $\text{C}_6\text{H}_5\text{-COOH} + \text{Ca(OH)}_2 = \text{C}_6\text{H}_6 + \text{CaCO}_3$ (s. oben 4).

Darst. Durch frakt. Dest. oder Abkühlen aus dem Vorlauf des Steinkohlenteers (dem Rohbenzol), daher auch Teer- oder Steinkohlenbenzin genannt, im Gegensatz zum Petroleumbenzin (S. 377).

Eigensch. Bei 80° sied., lichtbrechende Flüss., charakt. riechend, bei 5° krist., leicht entzündlich, unl. in W., lösl. in Wg. u. Ä.

Es löst Harze, Fette, Schwefel, Jod, Phosphor u. ist schwer oxydierbar

wobei Ameisen- u. Oxalsäure entsteht; Mischungen mit Luft explodieren beim Entzünden u. dienen zum Betrieb von Motoren (s. Benzin S. 376).

Halogene lösen sich im Benzol, worauf Cl u. Br langsam Additionsverb. bilden; Substitutionsverb. entstehen bei Gegenwart von Katalysatoren (S. 506).

Rauchende H_2SO_4 gibt je nach ihrer Temp. Benzolmono-, di- oder trisulfonsäure, $C_6H_5(SO_3H)$, $C_6H_4(SO_3H)_2$, $C_6H_3(SO_3H)_3$, welche zerfließliche Krist. bilden (s. „Sulfonsäuren“ S. 509).

HNO_3 bildet je nach Konz. u. Temp. Mono-, Di-, Trinitrobenzol (S. 509).

Toluol, C_6H_5 oder $C_6H_5-CH_3$, Methylbenzol, entsteht neben Benzol usw. bei der trockenen Dest. gewisser Harze, namentlich des Tolubalsams, ferner des Holzes u. der Steinkohlen u. wird aus dem Steinkohlenteerleichtöl durch frakt. Dest. als eine bei 110° sied. Flüss. gewonnen, die oxydiert Benzoesäure, C_6H_5-COOH , gibt, S. 503).

Xylole, C_8H_{10} oder $C_6H_4(CH_3)_2$, Dimethylbenzole, sind wie von allen Disubstitutionsprodukten (S. 497), drei Isomere, o-, m- u. p-Xylol bekannt; man erhält dieselben aus dem Steinkohlenteerleichtöl durch frakt. Dest. als ein bei 140° sied. Gemenge, welches wegen der naheliegenden Siedepunkte der drei Xylole durch Dest. nicht trennbar ist, hingegen durch Überführung in Sulfonsäuren, aus denen die Xylole wieder nach S. 508,1 abgespalten werden; oxydiert geben sie die entspr. Toluolcarbonsäuren, $C_6H_4(CH_3)(COOH)$ u. dann Phthalsäuren, $C_6H_4(COOH)_2$. S. 503.

Äthylbenzol, C_8H_{10} oder $C_6H_5-CH_2-CH_3$, bei 134° sied., synthetisch erhalten, gibt oxydiert Benzoesäure, C_6H_5-COOH (S. 503).

Mesitylen, C_9H_{10} , 1, 3, 5-Trimethylbenzol, entsteht wenn man Aceton mit H_2SO_4 erhitzt, woraus sich sein Aufbau ergibt (S. 346).

Es ist eine eigentümlich riechende, bei 163° sied. Flüss., welche durch sukzessive Oxydation mit verd. HNO_3 drei krist. Säuren liefert, nämlich

Mesitylensäure, $C_9H_6(CH_3)_3(COOH)$, isomer den Xylylsäuren,

Uvitinsäure, $C_9H_6(CH_3)(COOH)_2$, isomer der Methylphthalsäure,

Trimesinsäure, $C_9H_6(COOH)_3$, isomer der Trimellithsäure.

Pseudocumol C_9H_{10} , 1, 2, 4-Trimethylbenzol, bei 169° sied., gibt oxydiert zuerst zwei krist. isomere Säuren, die

Xylylsäuren, $C_9H_6(CH_3)_2(COOH)$, weiter oxydiert die krist.

Xylidinsäure, $C_9H_6(CH_3)(COOH)_2$; die letztere wird zu krist.

Trimellithsäure, $C_9H_6(COOH)_3$, 1, 2, 4-Benzoltricarbonsäure, oxydiert.

Hemimellithol C_9H_{10} , ($CH_3 = 1, 2, 3$), bei 175° sied., gibt oxydiert

Hemellithsäure, $C_9H_6(CH_3)_2(COOH)$, bei 144° schm. u. schließlich

Hemimellithsäure, $C_9H_6(COOH)_3$, 1, 2, 3-Benzoltricarbonsäure.

Isopropylbenzol, C_9H_{10} , $CH(CH_3)_2$, Cumol, bei 153° sied., u.

Propylbenzol, C_9H_{10} , $-CH_2-CH_2-CH_3$, bei 157° sied., werden synth. erhalten, u. geben oxydiert Benzoesäure, C_6H_5-COOH (S. 503).

Tetramethylbenzole, $C_{10}H_{14}$ oder $C_6H_2(CH_3)_4$ (S. 503) wurden synth. erhalt.

Durol ($CH_3 = 1, 2, 4, 5$), riecht kampherähnlich, schmilzt bei 79° .

Isodurolo ($CH_3 = 1, 2, 3, 5$) siedet bei 195° .

Prehnitol ($CH_3 = 1, 2, 3, 4$) siedet bei 204° . Diese Verb. geben bei der

Oxydation Säuren mit 1, 2, 3 u. schließlich 4 Carboxylgruppen; letztere

Benzoltetracarbonsäuren, $C_6H_2(COOH)_4$ heißen Pyromellithsäure (aus Durol), Mellophansäure (aus Isodurolo) u. Prehnitsäure (aus Prehnitol), alle über 230° schm.

Propylmethylbenzole, $C_{10}H_{14}$ oder $C_6H_4(CH_3)(C_3H_7)$ u. Isopropylmethylbenzole, $C_9H_4(CH_3)CH(CH_3)_2$, geben oxydiert Phthalsäuren (S. 503).

Isopropyl-p-methylbenzol, $C_9H_4(CH_3)CH(CH_3)_2$, Cymol, ist die Stammverb. der Terpene, findet sich im äth. Öle des Thymians u. Römischen Kümmels, u. entsteht durch Einw. von J auf die Terpene, $C_{10}H_{16}$, oder Dest. von Campher, $C_{10}H_{16}O$, mit P_2O_5 ; es siedet bei 175° , gibt oxydiert p-Toluylcarbonsäure, $C_6H_4(CH_3)(COOH)$ u. dann p-Phthalsäure, $C_6H_4(COOH)_2$.

Pentamethylbenzol, $C_{11}H_{16}$ oder $C_6H(CH_3)_5$, synth. erhalten, ist wie $C_6H_2(CH_3)_4$ nur in einer Konstitution möglich (S. 497), gibt oxydiert krist.

Benzolpentacarbonsäure, $C_6H(COOH)_5$, als Endprodukt.

Methylbutylbenzole, $C_{11}H_{16}$ oder $C_6H_4(CH_3)(C_4H_9)$, Butyltoluole, alle drei synth. erhalten, geben oxydiert die entspr. drei Phthalsäuren (S. 504).
Hexamethylbenzol, $C_6(CH_3)_6$, Mellithen, gibt oxydiert als Endprodukt Mellithsäure, $C_6(COOH)_6$, Honigsteinsäure, s. S. 503.

Isozykl. Kohlenwasserstoffe mit Halogenatomen als Substituenten.

Bei Einw. von Halogenen auf zykl. K.W. tauschen diese (außer Benzol, s. unten) ihre H-Atome gegen Halogenatome aus u. zwar kann man diesen Austausch beliebig an der Seitenkette oder am Benzolring vornehmen; auch in allen Derivaten zykl. K.W., also in deren Phenolen, Alkoholen, Äthern, Estern, Säuren, Aminen usw. können Halogenatome H-Atome ersetzen oder sich addieren, oft aber nur auf indirektem Wege; diese Halogenderivate werden bei den betr. Verb. betrachtet.

Halogenatome der aliph. Seitenkette verhalten sich wie die aliph. Verb. (s. S. 378), sind also leicht austauschbar, während Halogenatome am Benzolring nur durch Na, Mg oder nasz. H abgespalten werden (S. 495).

Letztere sind nur bei Gegenwart von NO_2 -Gruppen oder Magnesiumatomen in der Mol. austauschbar, ferner bei Gegenwart von Cuprocyanid als Katalysator, so daß sie zu Synthesen wenig verwendet werden, im Gegensatz zu den reaktionsfähigen zykl. Sulfonsäurederivaten (S. 507).

Benennung der Isomeren, z. B. $C_6H_4ClCH_3$ u. $C_6H_5CH_2Cl$, s. S. 501. Sie bilden farblose, destillierbare Flüss. oder Krist., unl. in W., lösl. in Wg. u. Ä.; die kernsubstituierten riechen meist aromatisch, die in der Seitenkette substituierten riechen stechend u. reizen Augen u. Nase heftig; erstere geben oxydiert zykl. Halogensäuren, letztere halogenfreie zykl. Säuren.

Additionsverb. der Benzolhomologen erhält man indirekt durch Substit. der H-Atome in den H-Additionsverb. (hydroisozykl. Verb.) der entspr. K.W., z. B. $C_6H_5(CH_3)H_6 + 12Cl = C_6H_5(CH_3)Cl_6 + 6HCl$.

Substitutionsverb. der Benzolhomologen am Benzolring entstehen bei Einw. der Halogene im Dunkeln oder bei Gegenwart von Katalysatoren, z. B. von $FeCl_3$, $AlCl_3$ (s. unten Benzol), Substit. in der Seitenkette erfolgt bei Einw. der Halogene im Sonnenlicht oder bei Siedetemp.

Läßt man Phosphorhalide auf Verb. mit O-Atomen am Benzolring einwirken, so erfolgt Substit. am Benzolkern, z. B. $3C_6H_4(CH_3)OH + PJ_3 = H_3PO_3 + 3C_6H_4(CH_3)J$, u. dementspr. bei Verb. mit O-Atomen an der Seitenkette an dieser, z. B. $3C_6H_5CH_2OH + PCl_3 = H_3PO_3 + 3C_6H_5CH_2Cl$.

Kernsubstit. Verb. erhält man auch durch Abspaltung von $\overline{N}=\overline{N}$ aus den Diazoverb. (s. unten Jodverb. d. K.W.), in der Seitenkette subst. Verb. nach allen zur Darst. aliph. Halogenverb. üblichen Methoden (S. 378).

Benzol selbst gibt unabhängig von Temp. u. Sonnenlicht (s. unten) stets Additionsprodukte, z. B. $C_6H_6Cl_2$, $C_6H_6Cl_4$, $C_6H_6Cl_6$; diese alizykl. Verb. spalten leicht HCl ab u. geben so Substitutionsverb. des Benzols z. B. $C_6H_6Cl_6 = 3HCl + C_6H_3Cl_3$; außerdem entstehen letztere bei Einw. von Halogenen auf Benzol bei Gegenwart eines Katalysators, z. B. von $FeCl_3$ (bzw. von Eisenpulver, welches dann mit dem Halogen Eisenhalid bildet).

Jodverb. der K.W. werden bei gleichzeitiger Bild. von HJ nur erhalten wenn man diesen durch Zusatz best. Verb. bindet oder zerstört, da er entstandene Jodide wieder reduzieren würde (s. S. 351); man gewinnt daher kernsubst. Jodide meist aus Diazosalzen mit entspr. Halogensäuren oder Cuprihaliden, z. B. $(C_6H_6)(HSO_4)\overline{N}=\overline{N} + HJ = C_6H_5J + N_2 + H_2SO_4$, in der

Seitenkette substit. Jodide aus den betr. Phenylalkoholen mit HJ, z. B.
 $C_6H_5-CH_2-OH + HJ = C_6H_5-CH_2J + HOH.$

Chlorbenzole. Monochlorbenzol, C_6H_5Cl , Dichlorbenzol, $C_6H_4Cl_2$, Trichlorbenzol, $C_6H_3Cl_3$ usw. sind flüssig, Hexachlorbenzol, C_6Cl_6 , ist krist. u. ebenso die Brom- u. Jodderivate mit 3 u. mehr Halogenatomen. Die Lös. von Dichlorbenzol u. Seife in W. findet med. Anw. als Lysoclor.

Chlortoluole, $C_6H_4Cl(CH_3)$, sind aromatisch riechende Flüss.

Benzylchlorid, $C_6H_5-CH_2Cl$, sowie das Bromid u. Jodid bilden stechend riechende Flüss. u. sind Halogenester des Benzylalkohols, $C_6H_5-CH_2OH$.

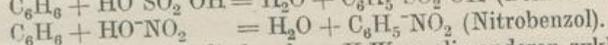
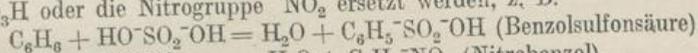
Benzylenchlorid, $C_6H_5-CHCl_2$, Benzalchlorid, siedet bei 203° .

Benzylenylchlorid, $C_6H_5-CCl_2$, Benzotrichlorid, siedet bei 214° .

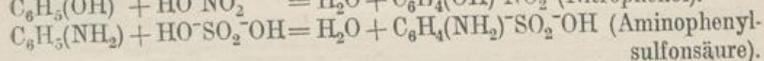
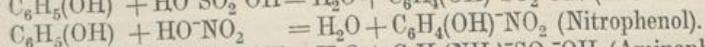
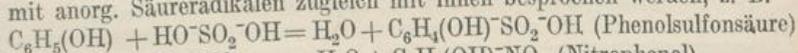
Isozykl. Kohlenwasserstoffe mit anorg. Säureradikalen als Substituenten.

Wie in anorg. Säuren die HO-Gruppen durch Atome u. anorg. Atomgruppen ersetzbar sind (S. 151), so auch durch K.W.-Radikale; in diesen Derivaten sind, wie in aliph., die Säurereste nicht als Ionen abspaltbar, also nicht durch die für sie gebräuchlichen Reagenzien nachweisbar.

Von diesen Säurederivaten sind die Sulfonsäureverb. mit dem einwert. Radikal $-SO_2-OH$ der Schwefelsäure u. die Nitroverb. mit dem einwert. Radikal $-NO_2$ der Salpetersäure am Benzolring von Bedeutung, weil sie, an Stelle der wenig geeigneten zykl. Halogenderivate, als Ausgang zur Darst. anderer zykl. Verb. dienen u. im Gegensatz zu den entspr. aliph. Verb. leicht durch direkte Einw. von konz. $HO-SO_2-OH$ (sog. Sulfurieren oder Sulfonieren), bzw. von konz. $HO-NO_2$ (sog. Nitrieren) erhaltbar sind, wobei höchstens drei H-Atome des Benzolrings durch die Sulfonsäuregruppe $-SO_3H$ oder die Nitrogruppe $-NO_2$ ersetzt werden, z. B.



Ebenso verhalten sich die kondens. K.W. u. die anderen zykl. Verb., auch die Phenole (nicht aber die Alkohole, die verharzen), deren Derivate mit anorg. Säureradikalen zugleich mit ihnen besprochen werden, z. B.



Die isomeren Verb., d. h. solche mit Sulfonsäure- u. Nitrogruppen in der aliph. Seitenkette, z. B. Benzylsulfonsäure $C_6H_5-CH_2-SO_2-OH$, isomer $C_6H_4(SO_2-OH)(CH_3)$, oder Nitromethylbenzol (Nitrobenzyl) $C_6H_5-CH_2-NO_2$, isomer $C_6H_4(CH_3)(NO_2)$, werden wie die entspr. aliph. Derivate erhalten.

Während bei Sulfonsäure- u. Nitroverb. jedes der S- bzw. N-Atome direkt an ein C-Atom gekettet ist, wird deren Bindung bei den isomeren Estern der schwefligen- u. salpetrigen Säure durch ein O-Atom vermittelt, auch sind sie nicht wie Letztere verseifbar, also keine Ester.

Die Sulfonsäuregruppe ist gegen andere Gruppen leicht austauschbar, auch sind Sulfonsäuren von Bedeutung zur Darst. leichtl. Verb. von an sich in W. unl. org. Farbstoffen, sowie zur Trennung von solchen Isomeren, welche mit Sulfonsäuren Verb. von versch. Eigensch. bilden.

Die Nitrogruppe ist sehr fest gebunden, wird aber durch zugleich

am Benzolring vorhandene Halogenatome leicht austauschbar; Nitroverb. gehen leicht in Aminoverb. über, z. B. $C_6H_5NO_2 + 6H = C_6H_5NH_2 + 2H_2O$, u. diese Aminobasen (Aniline) sind die Ausgangsstoffe zur Darst. der meisten org. Farbstoffe, welche daher unrichtig auch Anilinfarben heißen.

Mononitrobenzol, $C_6H_5NO_2$, riecht wie Bittermandelöl u. dient als billiges Parfüm (Mirbanöl oder künstl. Bittermandelöl), sowie zur Darst. des Anilins, $C_6H_5NH_2$, für org. Farbstoffe.

Sulfinsäuren mit dem Radikal SO^-OH (s. S. 384), z. B. Benzolsulfinsäure $C_6H_5\text{SO}^-\text{OH}$, bilden Ester, die mit den Sulfonen (S. 384) isomer sind, z. B. ist Benzolsulfinsäuremethylester $C_6H_5\text{SO}^-\text{OCH}_3$ isomer dem Phenylmethylsulfon $C_6H_5\text{S}(\text{O}_2)\text{CH}_3$, in dem beide K.W.-Radikale an das S-Atom gebunden sind.

Nitrosoverb. mit dem Radikal NO^- leiten sich von der Salpetrigensäure HO^-NO ab, z. B. Nitrosobenzol C_6H_5NO ; dieselben sind isomer den Hyponitriten, z. B. C_6H_5ON (S. 383).

Auch von anderen Säureradikalen sind Verb. bekannt, von denen die der Arsensäure $\text{HO}^-\text{AsO}^-(\text{OH})_2$ u. Antimonsäure, $\text{HO}^-\text{SbO}^-(\text{OH})_2$, med. Anw. finden, z. B.

p-Aminophenylarsinsaures Natrium, Atoxyl, $H_2N^+C_6H_4AsO(\text{OH})(\text{ONa})$, *Natrium arsenilicum; ferner sein Acetylderivat (Arsacetin), sowie arsenilsaures Chinin, Quecksilber u. Silber (Argatoxyl).

Acetylaminophenylstibinsrs. Natrium, $\text{CH}_3\text{CO}^-\text{NH}^+C_6H_4\text{SbO}(\text{OH})(\text{ONa})$, als Stibenyl, ersetzt das Auslandsprodukt Margol oder „Präparat 102“.

1. Sulfonsäurederivate.

Sie krist. schwer, sind nicht unzersetzt flüchtig (s. unten), meist leichtl. in W., Wg., Ä., entsprechen in vielen Eigensch. den aliph. Sulfonsäuren, u. bilden Salze u. Ester; sie können auch durch Einw. von Chlorsulfonsäure $\text{HO}^-\text{SO}_2\text{Cl}$ auf zykl. Verb. erhalten werden, wenn direkte Einw. von $\text{HO}^-\text{SO}_2\text{OH}$ versagt. Ihre Trennung von überschüssiger H_2SO_4 erfolgt wie bei den Alkylschwefelsäuren (S. 392) oder durch Sättigen ihrer Lös. mit NaCl u. Zerlegung ihres sich dabei abscheidenden Natriumsalzes mit einer berechneten Menge H_2SO_4 .

Wie in anderen Säuren ist nicht nur ihr H-Atom, sondern auch ihre HO-Gruppe durch Atome usw. ersetzbar, z. B.

$C_6H_5\text{SO}_2\text{CH}_3$ Phenylmethylsulfon, $C_6H_5\text{SO}_2\text{Cl}$ Phenylsulfonchlorid.

In den Benzolring der Sulfonsäuren können Halogene, Nitrogruppen, Aminogruppen usw. eintreten, z. B. $C_6H_3Cl_2\text{SO}_2\text{OH}$ Dichlorbenzolsulfonsäure.

Beim Schmelzen mit Alkalihydroxyden bilden sie Phenole, z. B.

$C_6H_5\text{SO}_2\text{OK} + \text{KOH} = \text{K}_2\text{SO}_3 + C_6H_5\text{OH}$, mit Kaliumcyanid destilliert Nitrile, z. B. $C_6H_5\text{SO}_2\text{OH} + \text{KCN} = \text{K}_2\text{SO}_3 + C_6H_5\text{CN}$, mit Phosphorpentachlorid Sulfochloride, z. B. $C_6H_5\text{SO}_2\text{OH} + \text{PCl}_5 = \text{POCl}_3 + C_6H_5\text{SO}_2\text{Cl}$ (s. ob.).

Reduktionsmittel wirken nur auf Chlorsulfonsäuren ein, unter Bild. von Sulfinsäuren (s. oben) u. dann von Mercaptanen (S. 400), z. B. $C_6H_5\text{SO}_2\text{Cl} + \text{H}_2 = C_6H_5\text{SO}^-\text{OH} + \text{HCl}$; $C_6H_5\text{SO}^-\text{OH} + 2\text{H}_2 = C_6H_5\text{SH} + 2\text{H}_2\text{O}$ (Beweis, daß das S-Atom an ein C-Atom des Benzolrings gebunden ist).

Hohe Temp. (trockne Dest., überhitzter Wasserdampf usw.) spaltet aus Sulfonsäuren die entspr. K.W. ab, z. B. $C_6H_5(\text{CH}_3)_2\text{SO}_3\text{H} + \text{H}_2\text{O} = C_6H_4(\text{CH}_3)_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$.

Toluolsulfonsäuren, $C_6H_4(\text{CH}_3)(\text{SO}_3\text{H})$, sind isomer der

Benzylsulfonsäure, $C_6H_5\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$, welche aus Benzylchlorid mit Kaliumsulfid entsteht u. krist. Massen bildet.

Toluolnatriumsulfonchloramid, $C_6H_4(\text{CH}_3)\text{SO}_2\text{N}(\text{Cl})(\text{Na})$, findet als Chloramin, Tolamin med. Anw.

2. Nitroderivate.

Sie sind neutrale gelbe Flüss. oder gelbe u. rote Krist., mit Wasserdämpfen flüchtig, unl. in W., lösl. in Wg. u. Ä.

Bei Reduktion in saurer Lös. gehen die NO₂-Gruppen in NH₂-Gruppen über (Darst. zykl. Amine, s. diese), in alkalischer Lös. entstehen als Zwischenprodukte, die Azoxy-, Azo- u. Hydrazoverb., in neutraler Lös. die Nitroso-, bzw. Hydroxylaminverb. (s. diese); durch teilweise Reduktion entstehen Nitroamine, z. B. Nitroanilin C₆H₄(NO₂)(NH₂).

Nitrobenzol, C₆H₅NO₂, entsteht durch Eintragen von Benzol in kalte, rauchende HNO₃; fügt man nun zur entstandenen Lös. W., so fällt es als gelbliche, giftige Flüss. aus, die durch Dest. mit Wasserdampf gereinigt wird; es siedet bei 209°, krist. bei 4° (s. ferner S. 508).

Dinitrobenzole, C₆H₄(NO₂)₂, entstehen bei andauernder Nitrierung von Benzol, namentlich als m-Verb., wie die o- u. p-Verb. farblose Krist. bildend.

Trinitrotoluole, C₆H₂(NO₂)₃(CH₃) sind Sprengstoffe (Trotyl, Plastrotyl).

Trinitrobutyltoluol, C₆H(NO₂)₃(C₄H₉)(CH₃), mit tert. Butylgruppe, findet als künstlicher Moschus (Tonkinol) in der Parfümerie Anw.; echter Moschus enthält als Riechstoff Muscon, C₁₃H₂₃O, ein Keton unbekannter Struktur.

Phenylnitromethan, C₆H₅CH₂NO₂, aus Benzylchlorid mit Silbernitrit entstehend, ist flüssig u. geht leicht über in tautomere, feste Benzalnitronsäure C₆H₅CH=NO·OH (S. 383).

Isozykl. Kohlenwasserstoffe mit HO-Gruppen am Benzolring als Substituenten u. deren Derivate.

1. Allgemeines über Phenole.

Benennung u. Vork. Am Benzolring durch HO-Gruppen substit. K.W. heißen Phenole u. haben die Struktur der tert. Alkohole, von denen sie sich durch ihre säureähnlichen Eigensch. unterscheiden.

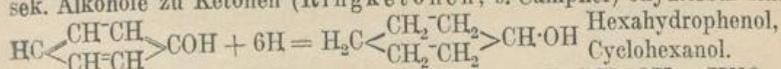
Die homologen Phenole werden als durch K.W.-Radikale substituierte einfache Phenole benannt, z. B. Methylphenol C₆H₄(CH₃)(OH), Äthyl-diphenol C₆H₃(C₂H₅)(OH)₂, oder als Oxyderivate zykl. K.W., z. B. Dimethyldioxybenzol, C₆H₂(CH₃)₂(OH)₂.

Einige finden sich in Pflanzen u. Tieren frei oder als Äther.

Isomeren. Die Zahl der möglichen Isomeren u. deren Benennung ist die der anderen zykl. Derivate mit gleichvielen Substituenten (S. 497).

Vom Phenol C₆H₅OH sind 44 Orts- u. Seitenkettenisomere möglich, nämlich drei Tetramethylphenole, C₆H(CH₃)₄(OH), fünfzehn Dimethyläthylphenole, C₆H₂(CH₃)₂(C₂H₅)(OH), sechs Diäthylphenole, C₆H₃(C₂H₅)₂(OH), zehn Methylpropylphenole, C₆H₃(CH₃)(CH₂CH₂CH₃)(OH) u. zehn Methylisopropylphenole, C₆H₃(CH₃)(CH₂CH(CH₃))(OH).

Eigensch. Sie sind flüss. oder krist. Stoffe, meist charakt. riechend u. unzersetzt destillierend, in W. teils schwer, teils leichtl., meistens leichtl. in Wg. u. Ä. Mit nasz. H (nebst feinverteiltem Nickel als Katalysator) geben sie teilweise oder ganz gesätt. sekund. Ringalkohole, welche wie aliph. sek. Alkohole zu Ketonen (Ringketonen, s. Campher) oxydierbar sind.



Mit H₂SO₄ oder HNO₃ entstehen nicht Ester, z. B. C₆H₅OH + HNO₃ = C₆H₅NO₃ + H₂O, sondern Phenolsulfonsäuren oder Nitrophenole (S. 507).

Als tert. Alkohole sind sie nicht zu entspr. Aldehyden u. Säuren oxydierbar; Halogene u. HNO₃ substituieren, andere Oxydationsmittel (KMnO₄, CrO₃ usw.) führen sie in aliph. Verb. über (S. 499,2), bzw. in Chinone (S. 515).

Sind aliph. Seitenketten vorhanden, so werden diese, wie in zykl. K.W. in COOH-Gruppen übergeführt, so daß Oxycarbonsäuren entstehen; jedoch erfolgt dies nur durch Schmelzen mit Alkalihydroxyden, während CrO₃ meist nicht oxydiert u. KMnO₄ sie zerstört (s. Kresole).

Durch Dest. mit Zinkstaub werden sie zu entspr. K.W. reduziert, z. B. $C_6H_5^-OH + Zn = ZnO + C_6H_6$.

Sie geben mit Metalloxyden leicht salzartige Verb. die Phenolate (S. 509), z. B. löst sich Phenol in Alkalilauge zu Alkaliphenolat, $C_6H_5^-ONa$, Merkurioxyd löst sich in Phenol zu Merkuriphenolat $(C_6H_5^-O)_2Hg$.

Tritt in den Benzolring neben HO-Gruppen noch Halogen oder NO_2 ein, so entstehen Verb., die sich ganz wie Säuren verhalten.

Die H-Atome der HO-Gruppen sind durch Alkyle oder Aryle ersetzbar, wodurch einfache oder gemischte Phenoläther entstehen, z. B. Phenyläther $C_6H_5^-OC_6H_5$, Phenyläthyläther $C_6H_5^-OC_2H_5$ (Darst. S. 512).

Anhydride aus einer Mol. eines mehrwert. Phenols entstehend, z. B. $C_6H_4(OH)_2 = H_2O + C_6H_4^-O$, sind unbekannt (S. 494), aus zwei Mol. entstehende, z. B. $2C_6H_4(OH)_2 = H_2O + C_6H_4 \begin{smallmatrix} O \\ \diagup \quad \diagdown \end{smallmatrix} C_6H_4$ sind heterozykl. Verb., ähnlich dem Benzopyron konstituiert.

Die H-Atome der HO-Gruppe sind auch durch Acyle ersetzbar, wodurch Phenolester entstehen, z. B. Phenylacetat oder Acetylphenol $C_6H_5^-OOCCH_3$ (s. auch Salicylsäure).

Halogenwasserstoffsäuren wirken auf Phenole nicht ein, hingegen tauschen diese beim Behandeln mit Phosphorhaliden ihre HO-Gruppen gegen Halogene aus, z. B. $3C_6H_5^-OH + PCl_3 = H_3PO_3 + 3C_6H_5Cl$; bei direkter Einw. von Halogenen werden nur H-Atome des Benzolrings ganz oder teilweise substituiert, z. B. $C_6H_5^-OH + 2Cl = C_6H_4Cl^-OH + HCl$.

Mit Diazoverb. geben Phenole, unter Umlagerung der Gruppe $=N=N$ in $=N=N^-$ (S. 495), die als Farbstoffe dienenden Oxyazoverb.

Mit konz. H_2SO_4 , welche salpetrige Säure enthält, geben Phenole intensive Färbungen (Liebermannsche Reaktion), die mit Alkalilauge blau werden (Bild. von Indophenolen). Mit Ferrichlorid geben sie blaue, grüne oder violette Färbungen, solange der H der OH-Gruppe nicht substituiert ist.

Darst. 1. Durch frakt. Dest. von Holz- u. Steinkohlenteer (S. 353).

2. Aus Diazoverb. beim Erhitzen mit W. entstehen einwert. Phenole, z. B. $(NO_2)(C_6H_4)^-N=N + HOH = C_6H_5^-OH + 2N + HNO_3$.

3. Durch Schmelzen der Sulfonsäuren mit Alkalihydroxyden entstehen Alkaliphenylate, z. B. $C_6H_4(SO_3K)_2 + KOH = C_6H_4(OH)_2 + 2K_2SO_3$; durch Säuren wird dann daraus das Phenol frei gemacht u. abdestilliert.

4. Durch trockne Dest. der Oxyssäuren der Benzolreihe mit Ätzkalk, z. B. (Salicylsäure) $C_6H_4(OH)COOH + CaO = C_6H_5^-OH + CaCO_3$.

5. Aus zykl. Aminen beim Erwärmen mit Salpetrigrsäure, z. B. $C_6H_5^-NH_2 + HNO_2 = C_6H_5^-OH + 2N + H_2O$ (S. 477).

6. Halogenderivate der Benzole werden durch Alkalihydroxyde nicht angegriffen (S. 386₂); sind aber zugleich Nitrogruppen vorhanden, so entstehen Nitrophenole, z. B. $C_6H_4Cl^-NO_2 + KOH = C_6H_4(OH)NO_2 + KCl$.

2. Einwert. Phenole.

Allgemeine Formel $C_nH_{2n-7}OH$.

Phenol (Oxybenzol)	C_6H_6O oder $C_6H_5(OH)$
Methylphenole	C_7H_8O oder $C_6H_4(CH_3)(OH)$ (Oxytoluole oder Kresole, s. Isomerien S. 497).
Dimethylphenole	$C_8H_{10}O$ oder $C_6H_3(CH_3)_2(OH)$ (Oxyxylol oder Xylenole, s. Isomerien S. 497).
Trimethylphenole	$C_9H_{12}O$ oder $C_6H_2(CH_3)_3(OH)$ (z. B. Mesitol u. Pseudocumenol, s. Isomerien S. 497).
Tetramethylphenole	$C_{10}H_{14}O$ oder $C_6H(CH_3)_4(OH)$ (z. B. Durenol u. Oxydurol, s. Isomerien S. 497).
Methylisopropylphenole	$C_{11}H_{16}O$ oder $C_6H_3(CH_3)(C_2H_5)(OH)$ (z. B. Thymol u. Carvacrol, s. Isomerien S. 497).

Phenol $C_6H_5^-OH$, fälschlich Carbolsäure genannt, u. Kresole, $C_6H_4(CH_3)OH$, entstehen bei der Eiweißfäulnis u. finden sich nebst Xyle-

nolen, $C_6H_3(CH_3)_2OH$, im Steinkohlen- u. Buchenholzteer, aus dem sie durch frakt. Dest. gewonnen werden; sie dienen als Desinfektionsmittel, namentlich m-Kresol gelöst in flüss. Kaliseife als Lysol usw.

Trinitrophenol, $C_6H_2(NO_2)_3OH$, Pikrinsäure, dient als gelber Farbstoff u. nebst seinen Salzen als Explosivstoff (S. 119).

Thymol, $C_6H_3(C_3H_7)(CH_3)OH$, eines der zehn isomeren Isopropylkresole, bildet den Riechstoff der Thymianpflanze u. findet als ungiftiges Antiseptikum med. Anwendung.

Phenol, $C_6H_5(OH)$, Oxybenzol, Carbonsäure, Phenylhydroxyd.

Vork. Im Steinkohlenteer; in kleiner Menge im Harn als ungiftiges phenylschwefelsaures Kalium, frei im Bibergeil u. den Faeces.

Darst. Das Leicht- u. Mittelöl (S. 501) des Steinkohlenteers, welches bis 40 Proz. Phenole enthält, wird mit Alkalilauge geschüttelt u. das Phenol u. dessen Homologe als Alkaliphenylate erhaltende Lös. von den darauf schwimmenden Beimengungen getrennt.

Die Lös. wird dann durch HCl zersetzt, die freigemachten, oben schwimmenden Phenole abgehebert u. destilliert, worauf bei $179^\circ-182^\circ$ reines Phenol u. dann bei $188^\circ-202^\circ$ die gemengten Kresole verdampfen.

Sehr reines u. daher fast geruchloses Phenol wird durch Einw. von rauchender Schwefelsäure auf Benzol u. Dest. der erhaltenen Benzolsulfonsäure mit NaOH dargestellt: $C_6H_5(SO_3H) + NaOH = C_6H_5OH + NaHSO_3$.

Eigensch. Charakt. riechende, giftige, hautzerstörende, kristallin., bei $40-42^\circ$ schm., bei 180° sied. Masse, *Acidum carbolicum, Acidum phenylicum, Phenolum; es löst sich in 15 T. W., leicht in Wg. u. Ä. u. kann selbst Wasser lösen, wobei schon 1 Proz. W. eine Gefrierpunktniedrigung von $4,2^\circ$ hervorbringt.

Seine Lös. wird mit Ferrisalzlös. violett; Bromwasser fällt noch aus sehr verd. Lös. weißes Tribromphenol, $C_6H_2Br_3OH$, neben gelbem $C_6H_2Br_3OBr$.

Die häufig auftretende Rotfärbung von Phenol beruht auf durch Oxydation entstehendem Chinon, das sich in Phenol mit roter Farbe löst.

Durch Einw. von Formaldehyd auf Phenol entstehen harzähnliche Massen, die als Bakelit u. Resinit techn. Anw. finden (s. ferner Harze).

*Acid. carbolicum liquefactum, Phenolum liquefactum, flüss. Carbonsäure, enthält etwa 12 Proz. W. *Aqua carbolisata, Aqua phenolata, Carbolwasser, enthält 2 Proz. Phenol.

Tribromphenolwismut, $(C_6H_2Br_3O)_2BiOH + Bi_2O_3$, ein gelbes, geruchloses Pulver, findet als Bism. tribromphenylicum, Xeroform, Anw.

Nitrophenole. Salpetersäure verwandelt Phenol je nach Konz. u. Temp. in Mono-, Di- oder Trinitrophenole.

Pikrinsäure, $C_6H_2(NO_2)_3(OH)$, Acidum picronitricum (OH:3NO₂ = 1:2:4:6) entsteht auch als Endprodukt der Einw. von konz. HNO₃ auf viele natürliche org. Stoffe, wie Harze, Seide, Wolle, Leder usw.; es bildet rein farblose, meist gelbliche Blättchen, giftig, intensiv bitter, bei 122° schm. (pikros bitter), in W. tiefgelblösl., die Lös. wird durch KCN rot.

Sie explodiert durch schnelles Erhitzen oder Initialzündung u. findet nebst ihren Metallderivaten Anw. als Explosivstoff (S. 119).

Sie färbt Seide u. Wolle gelb u. wird in der Färberei u. Mikroskopie verwendet; Pflanzenfaser (Baumwolle) färbt sie nicht, verhält sich ganz wie eine Säure (S. 510) u. bildet krist. Metallderivate, wie $C_6H_2(NO_2)_3(ONa)$, s. oben, u. Alkylderivate, wie $C_6H_2(NO_2)_3(OC_2H_5)$.

Eine Lös. von Pikrinsäure u. Citronensäure in W. (Esbachs Reagenz) fällt Eiweiß (quant. Best. des Eiweißes im Harn).

Aminophenole, $C_6H_4(NH_2)(OH)$, entstehen durch Reduktion der entspr. Nitrophenole; die p-Verb., ferner Metol $C_6H_4(NHCH_3)(OH)$, Glycin $C_6H_4(OH)(NHCH_2CHO)$, Rodinal $C_6H_4(NH_2)(ONa)$, u. Diaminophenol (Amidol), $C_6H_3(NH_2)_2(OH)$, dienen als fotogr. Entwickler (S. 134).

Phenolsulfonsäuren $C_6H_4(OH)(SO_3H)$. Die drei Isomeren entstehen beim Lösen von Phenol in konz. H_2SO_4 u. bilden leichtl. Kristalle (S. 505).

Phenolsulfonsaures Zink, $(C_6H_4(OH)SO_3)_2Zn + 7H_2O$, u. das Mercurisalz + Ammoniumtartrat (Asterol), sowie phenoldisulfonsaures Quecksilbernatr. (Hermophenyl) finden med. Anw., ferner Dijod-p-phenolsulfonsäure als Sozodolsäure, $C_6H_4J_2(OH)(SO_3H)$ u. ihr Mercurisalz als Merjodin.

Zykl. K.W. (Teeröle) gemengt mit Phenol- u. Kresolsulfonsäuren u. H_2SO_4 bilden die Desinfektionsmittel Automors u. Sanatol.

Phenylschwefelsäure, $C_6H_5O\cdot SO_2\cdot OH$, isomer der Phenolsulfonsäure, ist unbeständig; $C_6H_5O\cdot SO_2\cdot OK$ findet sich im Pflanzenfresserharn.

Phenylmethylether, Anisol, $C_6H_5O\cdot CH_3$, entsteht aus Anissäure, siedet bei 152° ; p-Jodoanisol, $C_6H_4(O_2)O\cdot CH_3$, Isoform, findet med. Anw.

Phenyläthylether, $C_6H_5O\cdot C_2H_5$, Phenetol, siedet bei 172° . p-Phenetolcarbamid, $H_2N\cdot CO\cdot NH(C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5)$, 250mal süßer wie Zucker, findet Anw. als Süßstoff (Dulcin, Sukrol).

Phenyläther, $C_6H_5O\cdot C_6H_5$, Diphenyloxyd, riecht geraniumartig. Alle Phenylalkylether siedeln niedriger wie Phenole, sind sehr beständig, aber beim Erhitzen mit HJ oder HCl spalten sie Halogene ab unter Rückbild. von Phenolen, z. B. $C_6H_5O\cdot C_2H_5 + HJ = C_6H_5OH + C_2H_5J$ (Zeisels Reaktion zur Best. der Alkylgruppen in Phenylalkylethern).

Phenylalkylether erhält man durch Einw. von Halogenalkylen oder Alkylsulfaten auf Alkaliphenylate, z. B. $C_6H_5O\cdot Na + CH_3\cdot Cl = NaCl + C_6H_5O\cdot CH_3$ (Methylphenol), Phenylaryläther aus den betr. Phenolen mit H_2O entziehenden Mitteln ($AlCl_3$, $ZnCl_2$, s. S. 345), z. B. $C_6H_5OH + C_6H_4(CH_3)(OH) = HOH + C_6H_5O\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ (Phenyltoluyläther).

Thiophenol, $C_6H_5\cdot SH$, Phenylsulfhydrat, entsteht durch Dest. von Phenol mit P_2S_5 u. aus Benzolsulfchlorid durch Reduktion (S. 508), siedet bei 169° , riecht widerlich (s. Mercaptane S. 400); Aminoarothiophenol-carbonsaures Natrium, $C_6H_3(NH_2)(SAu)(COONa)$ findet als Krysolgan med. Anw.

Phenylsulfid, $C_6H_5\cdot S\cdot C_6H_5$, Diphenylsulfid, eine lauchartig riechende Flüss., bei 292° sied., entsteht aus Diazoniumchlorid mit Thiophenol.

Kresole, $C_6H_4(OH)(CH_3)$, Methylphenole, Oxytoluole.

Vork. Alle drei Isomeren finden sich zu 2–3 Proz. im Holzteer u. namentlich im Steinkohlenteer neben Phenol; o- u. p-Kresol bilden sich bei der Eiweißfäulnis u. finden sich als Alkalisalze der Kresylschwefelsäure, $C_6H_4(O\cdot SO_2\cdot OH)(CH_3)$, im Fleisch- u. Pflanzenfresserharn.

Darst. Ein flüss. Gemenge der Kresole (Rohkresol des Handels, Trikresol, fälschlich rohe Carbonsäure) wird durch Dest. aus dem Rückstand der Phenoldarst. aus Steinkohlenteer erhalten (S. 511).

Bei der Dest. dieses Rohkresols geht zuerst o-Kresol über u. dann ein Gemenge von p-Kresol mit etwa 50 Proz. m-Kresol, das durch frakt. Dest. nicht trennbar ist (Rohkresol der Apotheken, *Cresolum crudum).

Eigensch. Charakt. durchdringend riechende Verb., schwerl. in W., die Lös. gibt die Reaktionen des Phenols; oxydiert geben sie die entspr. Oxybenzoesäuren, $C_6H_4(OH)(COOH)$; m-Kresol in H_2SO_4 gelöst u. dann mit viel HNO_3 versetzt gibt über m-Kresolsulfonsäure in W. unl. Krist. von Trinitro-m-Kresol, während die anderen Kresole u. Phenole zerstört werden (Best. des m-Kresols im Rohkresol).

o-Kresol schmilzt bei 31° , siedet bei 188° , Darst. s. oben.

p-Kresol, bei 198° sied., bei 36° krist., wird aus dem Rückstand der m-Kresoldarst. als p-Kresoloxalat gefällt, das mit W. erhitzt p-Kresol abspaltet; es dient zur Darst. von Isopren für die Kautschuksynthese (S. 486).

m-Kresol, bei 201° sied., bei 4° krist., wird aus dem Gemenge von o- u. p-Kresol (s. oben) durch $Ca(OH)_2$ als m-Kresolcalcium gefällt, das mit verd. H_2SO_4 destilliert wird (Acidum cresylicum).

Chlor-m-Kresol findet med. Anw. gelöst in Seifenlös. als Phobrol, in verd. Alkalilauge als Parol u. Parmetol, Chlor-m-Kresolnatrium als Grötan, Trijod-m-Kresol als Losophan, m-Kresolacetat als Kresatin.

Seifenzusatz erhöht die Wasserlöslichkeit der Kresole, weshalb solche Lös. des am wirksamsten m-Kresols als Kresolseifen med. Anw. finden u. zwar als *Liquor Cresoli saponatus, Cresolum saponatum, Lysol (50 Proz. Kresole enthaltend), Bazillol, Desinfektol, Kresolin, Lysitol, Phenolin, Phenolut, Sapocarbol, Sapro, Cyllin, Lykresol, Carbosapol, Kresapolin, Metakalin, Izal usw.

Beim Solveol vermittelt kresotinsaures Natrium (S. 527), beim Soluol Kresolnatrium, beim Alkalysol Alkalilauge die Löslichkeit in W.

*Aqua cresolica, Kresolwasser, ist eine wäss. Lös. von Kresolseife. Phosphorsäureester der Kresole finden techn. Anw. statt Campher zur Zelluloiddarst., zur Darst. einer Art von Linoleum (Triolin), usw.

Kresolsulfonsäuren, $C_6H_3(OH)(CH_3)(SO_3H)$, geben mit Formaldehyd flüss. Kondensationsprod., die als synth. Gerbstoffe (Neradol) dienen.

Nitrokresole, Dinitro-o-kresolkalium, $C_6H_2(NO_2)_2(CH_3)(OK)$, dient als Mykantin, Racco, Antinonin, gegen Hausschwamm u. zum Vertilgen der Nonnenraupe, Trinitrokresole, $C_6H(NO_2)_3(CH_3)(OH)$ als Sprengstoffe (S. 207); sie bilden gelbe Krist.

Xylenole, $C_6H_3(OH)(CH_3)_2$, Dimethylphenole, Oxyxylole. Von den 6 Isomeren finden sich mehrere im Steinkohlen- u. Buchenholztee; sie geben oxydiert Oxytoluylcarbonsäuren, $C_6H_3(OH)(CH_3)(COOH)$, u. dann Oxyptalsäuren, $C_6H_3(OH)(COOH)_2$ (s. S. 509); Chlorxylenole sind in W. lösl. u. dienen gemischt mit Chlor-m-Kresolen als Antiseptica (Sagrotan).

Thymol, $C_6H_3(OH)(C_2H_7)(CH_3)$, *Thymolum, Thymiankampfer, Thymiansäure, ein p-Methylisopropylphenol, $(CH_3)HO:C_6H_7=1:3:4$; durch Dest. aus den Samen von Carum Ajowan, seltener aus Thymus vulgaris, gewonnen, schmilzt bei 50°, riecht nach Thymian.

Dithymoldijodid, $(CH_3)(C_2H_7)(JO)H_2C_6H_2(OJ)(C_2H_7)(CH_3)$, Aristol, fällt aus alkalischer Thymollös. mit Jodlös. als rötliches, geruchloses Pulver; analog entsteht aus p-Methylisobutylphenol das Europhen; ferner finden med. Anw. Thymolacetat als Antipyon, Tanninthymolmethan als Tannothymal.

Carvacrol, $C_6H_3(OH)(C_2H_7)(CH_3)$, wie Thymol ein p-Methylisopropylphenol $(CH_3)HO:C_6H_7=1:2:4$, findet sich im äth. Öle von Origanum- u. Saturejaarten, entsteht beim Erhitzen von Campher, $C_{10}H_{16}O$, mit Jod, sowie beim Erhitzen des isomeren Carvons, $C_{10}H_{16}O$ (s. Terpene) mit Metaphosphorsäure, siedet bei 237°, krist. bei 0°.

3. Zweiwert. Phenole.

Allgemeine Formel $C_nH_{2n-8}(OH)_2$.

Dioxybenzole	$C_6H_6O_2$ oder $C_6H_4(OH)_2$
(Hydrochinon, Brenzcatechin, Resorcin)	
Dioxytoluole	$C_7H_8O_2$ oder $C_6H_3(CH_3)(OH)_2$
(z. B. Orcin, Homobrenzcatechin, s. Isomerie S. 497)	
Dioxyxylole	$C_8H_{10}O_2$ oder $C_6H_2(CH_3)_2(OH)_2$
(z. B. Xylorcin, Hydrophloron, Betaorcin, s. Isomerie S. 497)	
Äthyldioxybenzole	$C_8H_{10}O_2$ oder $C_6H_3(C_2H_5)(OH)_2$
Trimethyldioxybenzole	$C_9H_{12}O_2$ oder $C_6H_2(CH_3)_3(OH)_2$
(z. B. Trimethylresorcin, Mesorcin, s. Isomerie S. 497)	

Brenzcatechin, $C_6H_4(OH)_2$, o-Dioxybenzol, findet sich in der Rübenzuckermelasse, im Harn u. Kot der Pflanzenfresser, im Holztee, u. entsteht bei der trocknen Dest. des Katechuextrakts u. einiger Gummiharze.

Adrenalin, ein wichtiger Arzneistoff, der in den Nebennieren vorkommt, wird synth. aus Brenzkatechin erhalten u. ist ein Aminoalkoholderivat derselben; auch andere Derivate des Brenzkatechins finden med. Anw.

Methylbrenzcatechinmethyläther, $C_6H_3(CH_3)(OH)(O-CH_3)$, Kresol, bildet, gemengt mit dem Brenzkatechinmethyläther Guajacol,

$C_6H_4(OH)(O-CH_3)$, das Kreosot des Buchenholzteers, welches den Geruch des Holzrauches u. der Räucherprodukte bildet; Kreosot u. Ester desselben, sowie des Guajacols finden med. Anw.

Resorcin, $C_6H_4(OH)_2$ m-Dioxybenzol, entsteht beim Schmelzen versch. Harze mit Alkalihydroxyd u. findet nebst einigen Derivaten med. Anw.

Hydrochinon, $C_6H_4(OH)_2$, p-Dioxybenzol, entsteht durch Reduktion des Benzochinons, $O^=C_6H_4=O$, u. wirkt, wie Brenzkatechin, stark reduz., weshalb beide, sowie

Pyrogallol, $C_3H_3(OH)_3$, die sog. Pyrogallussäure, als photogr. Entwickler dienen (S. 513); letzteres findet auch med. Anw.

Brenzkatechin, $C_6H_4(OH)_2$, Vork. u. Bild. s. oben, entsteht durch Erhitzen der Protocatechusäure, $C_6H_3(OH)_2(COOH)$ u. wird dargestellt aus o-Benzoldisulfonsäure durch Schmelzen mit NaOH (S. 508).

Es schm. bei 104° , wirkt stark reduzierend (s. oben); die wäss. Lös. wird mit Ferrisalzlös. dunkelgrün, mit Alkalilauge bei Luftzutritt durch O-Aufnahme bald tiefbraun. Vorsichtig oxydiert geht es in o-Chinon, $C_6H_4O_2$, über (S. 316).

Jodbrenzkatechin findet als Neosiod, Tetrabrombrenzkatechin als Noviform, Brenzkatechinessigsäure als Calcibram med. Anw., ferner Brenzkatechinarsensäure $O^=As(O-C_6H_4-OH)_2$.

Guajacol, $C_6H_4(OCH_3)(OH)$, Brenzkatechinmonomethyläther, entsteht bei der trocknen Dest. des Guajakharzes u. Buchenholzes, ist ein Bestandteil des Kreosots (S. 515). Es schm. bei 33° , riecht charakt., ist schwerl. in W., leichtl. in Wg.; durch Einführung der CHO-Gruppe gibt es Vanillin.

Med. Anw. findet der Benzoesäureester als Benzosol, der Äthylglykolsäureester als Monotal, der Kohlensäureester als *Guajacolum carbonicum u. Duotal, der Salicylsäureester als Guajacosalol, der Valeriansäureester als Geosot, der Zimtsäureester als Styrcol, guajacolsulfonsaures Kalium als Thiocol (Sirolin), der Phosphorsäureester als Novocol, der Gerbsäureester als Tannosol, Acetylguajacol als Euguform.

Guajacharzsäure, $C_{18}H_{18}(O-CH_3)_2(OH)_2$, bildet nebst amorpher, wenig gekannter Guajaconsäure (S. 515) das Guajakharz u. enthält zwei Guajacolreste.

Veratrol, $C_6H_4(O-CH_3)_2$, Brenzkatechindimethyläther, im Samen von Veratrum Sabadilla, siedet bei 206° , riecht angenehm.

***Resorcin**, $C_6H_4(OH)_2$, beim Schmelzen von Asa foetida, Ammoniacum, Galbanum u. anderen Harzen mit Alkalihydroxyd entstehend, wird dargestellt aus m-Benzoldisulfonsäure (S. 508); es schmilzt chem. rein bei 118° , schmeckt süßlich, wirkt reduzierend; die wäss. Lös. wird mit Ferrisalzlös. violett, mit Alkalilauge unter O-Aufnahme dunkel.

Seine Schmelze mit Phthalsäureanhydrid löst sich in Alkalilauge mit grüner Fluoreszenz (Fluoresceïn bild.); beim Schmelzen mit $NaNO_2$ bildet es Resorcinblau (Lackmoid, $C_{12}H_9O_3N$), welches sich wie Lackmus verhält (S. 515); mit HNO_2 bildet es die Benzoxazinfarben Resazurin u. Resorufin.

Med. Anw. findet Resorcinbenzoylcarbonsäureäthyl als Resaldol, Jodresorcinacetat als Euresol, Jodresorcinwismut als Anusol, Jodresorcinformaldehyd als Jodofan, Hexamethylentetraminresorcin als Hetralin.

Trinitroresorcin, Styphninsäure, $C_6H(NO_2)_3(OH)_2$, durch Einw. von HNO_3 auf Resorcin u. manche Harze erhalten, bildet gelbe Krist.,

Hydrochinon, $C_6H_4(OH)_2$, findet sich im Glykoside Arbutin (S. 465), entsteht bei der Oxydation der Chinasäure (S. 531), wird durch Reduktion (mit SO_2) von p-Chinon erhalten: $C_6H_4O_2 + SO_2 + 2H_2O = C_6H_4O_2 + H_2SO_4$. Es schmilzt bei 169° u. wirkt stark reduzierend (s. oben); die wäss. Lös. wird durch Ferrisalzlös. vorübergehend blau, mit Alkalilauge unter O-Aufnahme dunkel; oxydiert gibt es charakt. riechendes p-Chinon, $C_6H_4O_2$.

Chlorhydrochinon, $C_6H_3Cl(OH)_2$, Adurol, dient als photogr. Entwickler; Hexahydro-p-dioxybenzol, $C_6H_4(OH)_2H_6$, Chinit, dient zur Darst. vieler Benzolderivate, tritt in einer Cis- u. Transform auf (S. 337).

Orcin, $C_6H_3(OH)_2(CH_3)$, Methylresorcin ($CH_3:HO:HO = 1:3:5$), findet sich frei u. gebunden (s. Erythrin S. 529) in den Evernia-, Roccella- u. Lecanora Flechten; es bildet süße Krist., bei 107° schm.; die wäss. Lös. wird mit Ferrisalzlös. blauviolett, oxydiert gibt es die Dioxybenzoesäure (S. 527).

Eine Lös. von Orcin u. $FeCl_3$ in HCl (Bialsche Lös.) wird mit Pentosen erhitzt grün (Nachweis derselben im Harn). Urushiol, der Hauptteil des Japanlackes, ist ein kompliz. Orcinderivat.

Ammoniakalische Orcinlös. scheidet beim Stehen an der Luft, unter O- u. N-Aufnahme, rotes, kristallin. Orcein, $C_{28}H_{24}N_2O_7$, ab.

Dieses ist der Hauptbestandteil des Orseillefarbstoffs (gereinigt Persio, Cudbear, roter Indigo genannt), welcher durch Gärung der erwähnten Flechten mit NH_3 erhalten wird u. ohne Beizen färbt.

Ammoniakalische Orcinlös., mit Alkalicarbonat versetzt, scheidet an der Luft Lackmusfarbstoff ab, der durch Gärung der erwähnten Flechten mit $NH_3 + K_2CO_3$ erhalten wird; derselbe wird durch Säuren rot, durch Basen blau u. besteht namentlich aus Azolitmin, $C_7H_7NO_4$.

Mit rotem oder blauem Lackmusfarbstoff gefärbte Papierstreifen dienen als Lackmuspapier (Charta exploratoria rubra et caerulea) bei der Analyse.

Homobrenzkatechin, $C_6H_3(OH)_2(CH_3)$, Methylbrenzkatechin ($CH_3:HO:HO = 1:3:4$), aus Kreosol durch Erhitzen mit HJ erhalten, schm. bei 50° .

Kreosol, $C_6H_3(CH_3)(OCH_3)(OH)$, Homobrenzkatechinmethyläther, bei 220° sied., dem Guajacol ähnlich, bildet gemengt mit diesem das

Kreosot (*Kreosotum); dieses ist der desinfizierende Bestandteil des Holzrauches u. wird aus Buchenholztee durch frakt. Dest. zwischen 200 u. 220° als gelbliche, rauchartig riechende Flüss. abgeschieden; seine Lös. in Wg. wird mit wenig Ferrisalzlös. tiefblau, mit mehr dunkelgrün.

Das Carbonat findet als Kreosotal, das Valerianat als Eosot, das Salicylat als Salokresol, die alle Krist. bilden, med. Anw.

Thymohydrochinon, $C_6H_2(OH)_2(C_3H_7)(CH_3)$, im äth. Öle von Arnica montana, entsteht auch durch Reduktion von Thymochinon, $C_6H_2O_2(C_3H_7)(CH_3)$.

4. Drei- u. höherwert. Phenole.

Trioxybenzole $C_6H_3O_3$ oder $C_6H_3(OH)_3$
(Pyrogallol, Oxyhydrochinon, Phloroglucin)

Tetraoxybenzole $C_6H_2O_4$ oder $C_6H_2(OH)_4$

Pentaoxybenzole $C_6H_1O_5$ oder $C_6H(OH)_5$

Hexaoxybenzole $C_6H_0O_6$ oder $C_6(OH)_6$

Pyrogallol, $C_6H_3(OH)_3$, Pyrogallussäure, *Pyrogallolum, Acidum pyrogallicum ($HO = 1:2:3 = v$, S. 497), entsteht beim Erhitzen der Gallussäure: $C_6H_2(OH)_3(COOH) = C_6H_3(OH)_3 + CO_2$; sein Dimethyläther kommt im Buchenholztee vor. Es schmilzt bei 132° , ist bitter, leichtl. in W., Wg., Ä.; die Lös. in Alkallauge absorbiert unter Braunfärbung O, weshalb sie zu dessen Best. in Gasmengen dient; es wirkt stark reduzierend (S. 514) u. färbt Haut u. Haare braun; seine Lös. werden mit Ferrosalzlös. blau, mit Ferrisalzlös. braunrot. Pyrogallolphthalein (s. Fluorescein) ist ein blauer Farbstoff.

Pyrogallolmonoacetat findet med. Anw. als Eugallol, Triacetylpyrogallol als Lenigallol, Methylketopyrogallol als Gallaceto-phenon.

Oxyhydrochinon, $C_6H_3(OH)_3$, ($HO = 1:2:4 = a$) entsteht beim Schmelzen von Hydrochinon mit KOH ; die wäss. Lös. wird mit Ferrisalz blaugrün.

Guajaconsäure, $C_{20}H_{24}O_5$, soll ein Dimethyloxyhydrochinonderivat u. die Ursache der Blaufärbung des Guajakharzes durch Oxydationsmittel sein.

Phloroglucin, $C_6H_3(OH)_3$, ($HO = 1:3:5 = s$) findet sich in einigen Pflanzen (s. Hesperitin S. 466), ist ein Spaltling aller Anthocyane, entsteht beim Schmelzen versch. Harze u. Gerbstoffe mit Alkalihydroxyd u. bildet mit 2 Mol. H_2O bei 218° schmelz. Krist.; die wäss. Lös. wird mit Ferrisalzlös. dunkelviolett.

Es zeigt nicht nur die Eigensch. eines Triphenols der Enolform $\text{CH}^-(OH)$, sondern auch die eines ges. Triketons CH_2^-CO^- (s. Tautomerie S. 418) u. gibt daher mit nasz. H den alizykl. Ringalkohol Phloroglucit, $C_6H_3(H^-(OH))_3(H_2)$.

Eine Lös. von Phloroglucin in HCl gibt mit Pentosen erhitzt violette Färbung; eine Lös. von Phloroglucin u. Vanillin in Wg. wird mit verd. HCl karmoisinrot (Günzburgs Reagenz zum Nachweis freier HCl neben org. Säuren im Magensaft).

Phloroglucinderivate wenig bekannter Struktur sind:

Absinthiin, $C_{20}H_{10}O_8$, das Glykosid der Herba Absinthii (S. 465).

Filmaron, $C_{47}H_{52}O_{16}$, der wirksame Stoff des *Rhizoma Filicis, ferner Filiceinsäure, $C_8H_{10}O_2$, Filixsäure, $C_{25}H_{30}O_{12}$, Albaspidin, $C_{25}H_{32}O_8$, Aspidinol, $C_{12}H_{14}O_4$, ebenfalls im Bandwurmmittel Rhiz. Filicis enthalten.

Kosin, $C_{22}H_{26}O_7$, Kussin, der wirksame Stoff der *Flores Koso. — **Rottlerin**, $C_{33}H_{30}O_9$, Kamalin, Mallotoxin, der wirksame Bestandteil u. rote Farbstoff des Bandwurmmitteils *Kamala von Rottleraarten.

Tetraoxybenzole, $C_6H_2(OH)_4$. Die s-Verb. (S. 497) bei 215° schm., ist frei bekannt, die anderen nur als Methyläther.

Betit, $C_6H_2(OH)_4H_6$ findet sich in der Runkelrübenmelasse.

Pentaoxybenzol, $C_6H(OH)_5$, bei 165° schm., bildet die Additionsverb.

d-Quercit, $C_6H(OH)_5(H)_6$, süßschmeck. Krist., in den Eicheln.

Hexaoxybenzol, $C_6(OH)_6$, bildet graue Nadeln, welche sich an der Luft violett färben; man erhält es durch Einw. von HCl auf Hexaoxybenzolkalium, $C_6(OK)_6$, dem explosiblen Kohlenoxydkalium, das beim Leiten von CO über erhitztes K, sowie bei der Darst. des K entsteht (S. 229).

Inosit, $C_6(OH)_6(H)_6$, Hexahydrohexaoxybenzol, i-Inosit, Phaeomannit, findet sich in der Leber, Milz, Niere, Lunge, in den Muskeln, in versch. Pflanzen, im Traubensaft, besonders in den unreifen Bohnen, aus welchen er durch Ausziehen mit W. u. Fällen mit Wg. erhalten wird.

Er bildet mit 2 Mol. H_2O süße Krist., bei 225° schm.; sein Methyläther Bornesit u. sein Dimethyläther Dambonit findet sich in Kautschukarten.

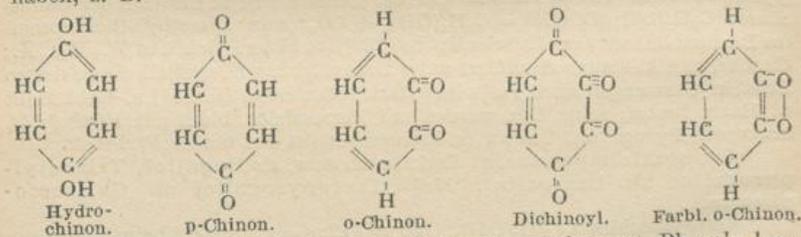
l-Inosit, Scillit, findet sich in den Quermaulwischen, schmilzt bei 247°.

Methyl-l-Inosit, Quebrachit, ist in der Quebrachorinde enthalten.

Methyl-d-Inosit, $C_6(CH_2)_2(OH)_4(H)_6$ oder $C_8H_{14}O_6$, Pinit, Cathartomannit, im Harze von Pinus lambertina, im Kambialsafte der Nadelhölzer u. in den *Folia Sennae enthalten, bildet süße Krist., bei 186° schm.

5. Chinone.

Chinone sind Ringdiketone, welche zwei, seltener vier oder sechs O-Atome, am Benzolring enthalten u. dementspr. alizykl. Verb. (S. 357), die in der Mol. nur noch zwei, eine oder keine Doppelbindung der C-Atome haben, z. B.



Chinone entstehen durch Oxydation zwei- u. höherwert. Phenole, bzw. Ringalkohole (S. 509) u. sind in erstere durch Reduktion wieder überführbar; sie entstehen nur wenn die HO-Gruppen in o- oder p-Stellung vorhanden sind, denn bei deren m-Stellung müßten in dem entspr. Chinon die beiden noch vorhandenen Doppelbindungen an benachbarten Ring-C-Atomen auftreten, also eine vollkommene Verschiebung in der Struktur des Benzolrings erfolgen.

Man benennt sie nach den sie bildenden K.W., z. B. $O=C_6H_3(CH_3)_2=O$

Toluchinon, $O=C_6H_2(CH_3)_2=O$ Xylochinon. Die Gruppe $2^{\circ}O$ heißt irreführend Chinoyl (S. 502), u. daher Chinone mit 4 O-Atomen Dichinoyle, mit 6 O-Atomen Trichinoyle.

Man nennt alle Verb. (auch solehe ohne CO-Gruppen), wenn sie den vierwert., unges. Kohlenstoffring $^{\ominus}C_6H_4^{\ominus}$ wie die Chinone enthalten „Chinoide Verb.“ oder „Verb. von chinoider Struktur“ oder „Verb. von Chinonstruktur“.

p-Chinone, z. B. p-Benzochinon, $C_6H_4O_2$ (das auch durch Oxydation von Anilin oder Chinasäure entsteht) sind gelbe Krist., mit Wasserdämpfen flüchtig, riechen charakt., sind kaum lösl. in W., leichtl. in Wg. u. Ä.

Sie bilden reduziert Dioxyphenole, wobei sie oxydierend wirken können (Prozeß s. Hydrochinon S. 514); als Zwischenprodukte treten dabei grün gefärbte Chinhydrone auf, welche Additionsprodukte der noch nicht reduzierten Chinone mit bereits entstandenen Diphenolen sind.

o-Chinone, z. B. o-Benzochinon, $C_6H_4O_2$, sind farbl. Krist., nichtflüchtig, geruchlos u. gehen bald in hellrote Krist. über (Chromoisomerie); man nimmt an, daß die unbeständige Modif. der o-Chinone Peroxydstruktur hat (Fig. 5), welche dann in die beständige Diketonstruktur übergeht (Fig. 2-4, S. 516); diese sog. chinoide Umlagerung wird auch zur Erklärung bei anderen Chromoisomeren angenommen.

Chinonderivate. Die H-Atome der Chinone lassen sich durch andere Atome oder Atomgruppen ersetzen, z. B. Tetrachlorchinon, $C_6Cl_4O_2$, Chloranil.

Nitro- u. Sulfonsäureverb. lassen sich nur indirekt darstellen; auch substit. Oxychinone sind bekannt, z. B. $O=C_6(NO_2)_2(OH)_2=O$ Nitroanilsäure, $O=C_6(Cl_2)(OH)_2=O$ Chloranilsäure; dieselben verhalten sich wie Säuren.

Durch Eintritt des Anilinrestes $^{\ominus}NH^{\oplus}C_6H_5$ an dem Benzolring entstehen gefärbte Anilinochinone, z. B. $O=C_6H_2(NH^{\oplus}C_6H_5)_2=O$, Dianilinobenzochinon.

Die O-Atome der Chinone sind ebenfalls ersetzbar; z. B. entstehen durch Eintritt des Anilinrestes $^{\ominus}N^{\oplus}C_6H_5$ die gefärbten Chinonanile $O=C_6H_4^{\ominus}N^{\oplus}C_6H_5$, $H_6C_6^{\ominus}N^{\oplus}C_6H_4^{\ominus}N^{\oplus}C_6H_5$ usw., durch Eintritt der Gruppe $^{\ominus}NH$ die farblosen Chinonimine, $O=C_6H_4^{\ominus}NH$, $HN^{\oplus}C_6H_4^{\ominus}NH$ usw., durch Eintritt der Gruppe $^{\ominus}NCl$ die gefärbten Chinonchlorimine $O=C_6H_4^{\ominus}NCl$, $CIN^{\oplus}C_6H_4^{\ominus}NCl$ usw., durch Eintritt des Hydroxylaminrestes $^{\ominus}NOH$ die gefärbten Chinonoxime $O=C_6H_4^{\ominus}NOH$ (Chinonmonoxim wird auch als Nitrosophenol betrachtet $HON^{\oplus}C_6H_4^{\ominus}NOH$), usw.

Derivate der Chinonanile (die sich auch als Diphenylaminderivate betrachten lassen), Chinonimine, Chinonoxime sind Farbstoffe, z. B.

Indophenol, $O=C_6H_4^{\ominus}N^{\oplus}C_6H_4^{\ominus}OH$, Chinonphenolimid, entsteht bei der Liebermannschen Phenolreaktion (S. 510) u. aus Anilin (s. dieses) durch Chlorkalk, ist in Basen rot, in Säuren blau lösl.; Indophenole bilden mit Alkalipolysulfiden geschmolzen blaue Schwefelfarben (s. Dibenzothiazin).

Indoanilin, $O=C_6H_4^{\ominus}N^{\oplus}C_6H_4^{\ominus}N(CH_3)_2$, Phenolblau, sowie Indamin, $HN^{\oplus}C_6H_4^{\ominus}N(C_6H_4^{\ominus}NH_2)$, Phenylenblau sind unbest. Farbstoffe, welche als Zwischenprodukte bei der Safranindarst. usw. auftreten. Anilinschwarz, $C_{48}H_{36}N_8$, enthält 8 Mol. Anilin indaminartig kondens. Chinoyldioxim, $O=C_6H_2(N^{\oplus}OH)_2=O$, auch als Dinitroresorcin betrachtet, ist das Solidgrün (Dunkelgrün, Chlorine) der Zeugfärberei, s. Fig. 5, S. 516.

Isozykl. Kohlenwasserstoffe mit HO-Gruppen als Substituenten an der Seitenkette u. deren Derivate.

1. Allgemeines über zykl. Alkohole.

In den aliph. Seitenketten hydroxylierte Benzolverb. sind wahre Alkohole; sie werden als alkylsubstituierte Benzylalkohole oder als arylsubstituierte aliph. Alkohole oder als arylsubstituierter Methylalkohol (Carbinol, S. 368) benannt, z. B. $C_6H_5^{\ominus}CH_2^{\oplus}OH$ Phenylcarbinol statt Benzylalkohol, $C_6H_4(CH_3)(CH_2^{\oplus}OH)$ Toluylcarbinol statt Xylylalkohol usw.

Eigensch. Die meisten Alkohole bilden Krist. von aromat. Geruch, kaum lösl. in W., leichtl. in Wg. u. Ä., erhitzt unzersetzt flüchtig.

Sie bilden einerseits alle Derivate der Benzol-K.W., anderseits der aliph. Alkohole, also Aldehyde, Ketone, Säuren, Äther, Ester usw.

Bei starker Oxydation werden alle nicht direkt am Benzolring gebundenen C-Atome als CO_2 abgespalten, es entstehen dementspr. dann dieselben Säuren, wie bei der Oxydation der Stamm-K.W. der betr. Alkohole (S. 505), durch H_2SO_4 oder HNO_3 werden sie nicht substituiert, sondern verharzt (S. 507).

Isomerien. Außer Isomerien am Benzolring (S. 416) treten an den aliph. Seitenketten Isomerien der entspr. aliph. Verb. auf u. daher auch, je nach der Stellung der HO-Gruppen, prim., sekund. u. tert. Alkohole.

Z. B. kennt man von dem Alkohol $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$ sechs Trimethylbenzylalkohole, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3(\text{CH}_2\cdot\text{OH})$, zehn Methyläthylbenzylalk. (Methyläthylphenylcarbinole) $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_2\cdot\text{OH})$, drei Propylbenzylalkohole $\text{C}_6\text{H}_5(\text{C}_3\text{H}_7)(\text{CH}_2\cdot\text{OH})$ u. hierzu kommen noch die 44 isomeren Phenole $\text{C}_{16}\text{H}_{13}(\text{OH})$ (S. 497).

Darst. 1. Aus cykl. K.W. mit Halogenatomen in den Seitenketten S. 386, 3), sowie aus ihren Estern durch Verseifung (S. 386, 3).

2. Aus cykl. Aldehyden mit nasz. H oder durch Alkalilauge (S. 519, 3).

2. Einwert. Alkohole.

Allgemeine Formel $\text{C}_n\text{H}_{2n-7}(\text{OH})$.

Benzylalkohol (Phenylcarbinol)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$ oder $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2\cdot\text{OH})$
Methylbenzylalkohole (Xylylalkohole oder Toluylcarbinole, S. 500).	$\text{C}_6\text{H}_4\text{O}$ oder $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\cdot\text{OH})$
Phenyläthylalkohole	$\text{C}_6\text{H}_4\text{O}$ oder $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH})$
Dimethylbenzylalkohole (Homotoluylcarbinole, s. S. 500, z. B. Mesitylalkohol)	$\text{C}_6\text{H}_3\text{O}$ oder $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\cdot\text{OH})$
Phenylpropylalkohole	$\text{C}_6\text{H}_4\text{O}$ oder $\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH})$
Trimethylbenzylalkohole (z. B. Hemimellitethyl-, Mesityl-, Pseudocumylcarbinol)	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$ oder $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3(\text{CH}_2\cdot\text{OH})$
Isopropylbenzylalkohole (z. B. Cuminalkohol, der oxydiert Cuminsäure gibt S. 520).	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$ oder $\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}_3\text{H}_7)(\text{CH}_2\cdot\text{OH})$

Benzylalkohol, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\cdot\text{OH}$, findet sich als Ester in versch. äth. Ölen u. Balsamen u. gibt oxydiert Benzaldehyd, bzw. Benzoesäure.

Benzaldehyd, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$, entsteht auch neben Blausäure, HCN, aus dem Glykosid Amygdalin der bitteren Mandeln usw. (S. 465) u. findet Anw. als Bittermandelöl in der Parfümerie, Konditorei usw.

Benzylalkohol, $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2\cdot\text{OH})$. Phenylcarbinol, findet sich als Zimtsäureester (Benzylcinnamat) u. Benzoesäureester (Benzylbenzoat) im Styrax-, Peru-, Tolubalsam, als Benzylacetat im äth. Jasminöl, als Benzylcyanid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\cdot\text{CN}$ u. Benzylisocyanid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\cdot\text{NCS}$ (Benzylsenföl) im äth. Öle versch. Kressen.

Er entsteht aus Benzaldehyd durch nasz. H oder durch Einw. von Alkalilauge (S. 519, 3), siedet bei 207° u. gibt oxydiert Benzoesäure, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$.

Phenyläthylalkohol, $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2\text{CH}_2\cdot\text{OH})$, bis zu 5 Proz. im äth. Rosenöl enthalten, siedet bei 219° , riecht charakt., angenehm.

Phenylisöäthylalkohol ist die Stammverb. von Pseudoephedrin u. stereoisomeren Ephedrin. $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{CH}_3)\text{NH}(\text{CH}_3)$, in den Blättern von Ephedra vulgaris; Ephedrin findet wie Atropin med. Anw.

3. Aldehyde u. Ketone einw. Alkohole.

* **Benzaldehyd**, $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CHO})$, wird analog aliph. Aldehyden, erhalten u. zwar im großen durch Dest. eines benzoesauren mit einem ameisensauren Salze

(S. 395, b): $C_6H_5^-COONa + H^-COONa = C_6H_5^-CHO + Na_2CO_3$, oder durch Erhitzen von Benzylchlorid (Benzalchlorid) mit W.: $C_6H_5^-CHCl_2 + HOH = C_6H_5^-CHO + 2HCl$ (S. 506).

Durch Zerlegung des Glykosides Amygdalin der bitteren Mandeln usw. dargestellt, enthält er auch Blausäure als Benzaldehydcyanhydrin, $C_6H_5^-CH(OH)(CN)$, u. heißt dann Oleum Amygdalarum aethereum oder Bittermandelöl (*Benzaldehydum); er siedet bei 179°, riecht charakt. u. oxydiert sich an der Luft zu Benzoesäure. Spaltung durch KOH s. unten 3.

Dimethyl-p-aminobenzaldehyd, $OHC^-C_6H_4^-N(CH_3)_2$, in HCl gelöst (Ehrlichs Reagenz) färbt Lös. von Indol oder Urobilinogen rot (Nachweis im Harn).

Isopropylbenzaldehyd, $C_6H_4(C_3H_7)(CHO)$, p-Cuminaldehyd, Cuminol, in Cicutu virosa u. im röm. Kümmel, bei 235° sied., riecht gewürzig.

Allgemeines über zykl. Aldehyde. 1. Sie sind meist arom. riechende Flüss., unl. in W., leichtl. in Wg., Ä., zeigen fast alle Reaktionen der aliph. Aldehyde u. geben wie diese bei der Oxydation die entspr. Säuren u. bei der Reduktion die entspr. Alkohole; sie sind chlorier-, nitrier-, sulfonierbar usw.

2. Mit Ammoniak hingegen geben sie nicht Aldehydammoniak, sondern Hydrobenzamide, z. B. $N_2(=CH^-C_6H_5)_2$, Tribenzaldiamin.

3. Mit Alkalilauge geben sie die ihnen entspr. Säuren u. Alkohole nebeneinander; z. B. $2C_6H_5^-CHO + KOH = C_6H_5^-COOK + C_6H_5^-CH_2OH$ (S. 395, a).

4. Mit weingeistiger Cyankaliumlös. kondensieren sich zwei Aldehydmol. zu Ketonalkoholen, welche Derivate des Dibenzyls, $H_2C_6^-CH_2^-CH_2^-C_6H_5^-$, sind, z. B. Benzaldehyd zu Benzoin, $C_6H_5^-CO^-CH(OH)^-C_6H_5^-$.

5. Mit Säuren kondensieren sie sich zu unges. Säuren (s. Zimtsäure), mit Ketonen zu unges. Ketonen, z. B.

$C_6H_5^-CHO + CH_3^-CO^-CH_3 = H_2O + C_6H_5^-CH^-CH^-CO^-CH_3$ (Benzalacetone).

6. *Darst.* a. Analog den aliph. Aldehyden aus den entspr. zykl. Salzen durch Dest. mit Formicaten, aus zykl. K.W. mit $^-CHCl_2$ -Gruppen in der Seitenkette durch Hydrolyse u. aus zykl. Alkoholen bei gemäßiger Oxydation (S. 395, b).

b. Durch Einw. von $CO + HCl$ bei Gegenwart von $AlCl_3 + CuCl$ auf zykl. K.W., wobei jedenfalls Formylchlorid, H^-CO^-Cl , die Reaktion bewirkt; z. B. $C_6H_5^- + CO + HCl = C_6H_5^-CHO + HCl$.

Acetophenon, $C_6H_5^-CO^-CH_3$, Acetylbenzol, Phenylmethylketon, das Keton des sek. Phenyläthylalkohols, $C_6H_5^-CH^-OH^-CH_3$, riecht charakt., siedet bei 202°, krist. bei 20°, gibt oxydiert Benzoylameisensäure (S. 522).

Allgemeines über zykl. Ketone. 1. Sie sind entweder gemischte Ketone u. haben dann die Eigensch. der aliph. u. zykl. Verb. oder sie sind rein zykl. Ketone; man benennt sie als Alkylaryl- bzw. Arylketone, diejenigen, welche sich als durch Säureradikale substit. Benzole betrachten lassen, auch als Phenone, z. B. Acetylphenon $CH_3^-CO^-C_6H_5^-$, Benzophenon (Benzoylphenon) $C_6H_5^-CO^-C_6H_5^-$ (s. Diphenylmethan); Ringketone s. Campher u. Chinone.

2. Bei der Reduktion geben sie sek. Alkohole, bzw. Alkylbenzole, bei der Oxydation geben sie, je nach deren Stärke, Benzoesäure oder Ketoncarbonsäuren, z. B. $C_6H_5^-CO^-CH_3 + 4O = CO_2 + H_2O + C_6H_5^-COOH$ oder $C_6H_5^-CO^-CH_3 + 3O = H_2O + C_6H_5^-CO^-COOH$ (Phenylglyoxalsäure).

3. Sie sind arom. riechende Flüss., unl. in W., leichtl. in Wg., Ä.

Darst. 1. Durch Erwärmen zykl. K.W. mit Säurechloriden von $AlCl_3$ (Friedel-Craftssche Synthese, S. 349, a): $CH_3^-COCl = C_6H_5^-CO^-CH_3 + HCl$.

2. Destilliert man Benzoate oder Homologe derselben, so entstehen zykl. Ketone, z. B. $2C_6H_4(CH_3)^-COOH = C_6H_4(CH_3)^-CO^-C_6H_4(CH_3)^- + Na_2CO_3$; dest. man dieselben mit andern org. Salzen (außer Formicaten, s. oben Aldehyde), so entstehen gemischte Ketone, z. B.

$C_6H_5^-COONa + CH_3^-COONa = Na_2CO_3 + C_6H_5^-CO^-CH_3$ (s. S. 398, b).

3. Weitere *Darst.* s. Diphenylmethan; Diketone (s. Benzil) entstehen durch Oxyd. sek. Ketonalkohole, s. oben 4.

4. Säuren einwert. Alkohole.

Allgemeine Formel $C_nH_{2n-8}O_2$.

Benzoessäure	$C_6H_5O_2$ oder $C_6H_5(COOH)$
(Phenylameisensäure, Benzolcarbonsäure, S. 502)	
Methylbenzoensäuren	$C_6H_5O_2$ oder $C_6H_4(CH_3)(COOH)$
(Toluolcarbonsäuren, Toluylsäuren, S. 502)	
Phenyllessigsäure	$C_6H_5O_2$ oder $C_6H_5(CH_2COOH)$
Dimethylbenzoensäuren	$C_6H_4O_2$ oder $C_6H_3(CH_3)_2(COOH)$
(Xylolcarbonsäuren, Xylylsäuren, S. 502)	
Äthylbenzoensäuren	$C_6H_4O_2$ oder $C_6H_3(C_2H_5)(COOH)$
Phenylpropionsäure	$C_6H_5O_2$ oder $C_6H_5CH_2CH_2COOH$
Propylbenzoensäuren	$C_{10}H_{12}O_2$ oder $C_6H_4(C_3H_7)(COOH)$
(Isopropylbenzoesäure heißt Cuminsäure).	

Benzoessäure, C_6H_5COOH , findet sich frei in vielen Harzen, namentlich im Benzoëharz (bis 24 Proz.), im faulen Harn der Pflanzenfresser (s. unten), als Ester im Tolu- u. Perubalsam u. einigen äth. Ölen; synth. dargestellte Ester derselben (Stovain usw.) finden med. Anw.

Aminobenzoessäure, $C_6H_4(NH_2)COOH$, bildet als Ester die Riechstoffe versch. Blüten; Ester (Novocain usw.) finden med. Anw.

Saccharin, $C_6H_4(CO-NH-SO_2^-)$, ein synth. Süßstoff, ist ein Iminoderivat der Benzolsulfonsäure, $C_6H_4(COOH)(SO_2-OH)$.

Benzoylaminoessigsäure, $(C_6H_5CO)HNCH_2COOH$, findet sich im Harn der Pflanzenfresser als Hippursäure u. geht bei deren Fäulnis oder Hydrolyse in Benzoessäure über (Darst. derselben).

Phenylaminopropionsäure, $C_6H_5HNCH_2CH_2COOH$, sowie Phenyllessig- u. Phenylpropionsäure, sind Spaltlinge der Eiweißstoffe.

Da cykl. K.W., je nach der Zahl ihrer aliph. Seitenketten bei der Oxydation Säuren mit der entspr. Zahl von COOH-Gruppen liefern (S. 505), so können auf diese Art viele Säuren erhalten werden, deren Alkohole u. Aldehyde nicht bekannt sind; diese Säuren sind zum Teil schon bei den K.W. angeführt, aus denen sie durch Oxydation entstehen (S. 505).

Benennung. Sie werden als substit. Benzoensäuren oder als arylsubstit. aliph. Säuren oder als Carbonsäuren cykl. K.W. benannt; Benennung ihrer Radikale als Benzol, $C_6H_5CO^-$ usw. s. S. 502.

Isomerien. Dieselben entsprechen den Isomerien der Alkohole, von denen sie sich ableiten lassen (Benennung s. oben, Tabelle).

Eigensch. Sie bilden alle Krist., schwerl. in W. u. daher aus den wäss. Lös. ihrer Salze durch anorg. Säuren fällbar; die einfacher konstit. sind sublimierbar u. destillierbar, die anderen spalten meist beim Erhitzen CO_2 ab, was alle beim Erhitzen mit Alkalihydroxyden unter Bild. von K.W. tun (S. 504, 3).

Sonst entsprechen sie fast ganz den aliph. Säuren; da sie aber auch Benzolderivate sind, so können sie als solche auch die meisten Umwandlungen erleiden, deren das Benzol fähig ist. Durch Eintritt von HO-Gruppen in den Benzolring entstehen Phenolsäuren, auch cykl. Oxyssäuren genannt, durch Eintritt von HO-Gruppen in Seitenketten entstehen cykl. Alkoholsäuren.

Darst. 1. Durch Oxydation prim. cykl. Alkohole u. deren Aldehyde.

2. Durch Oxydation der homologen cykl., bzw. der kond. K.W. (S. 331, 4 u. S. 503); enthalten diese Verb. noch OH , NH_2 , NO_2 -Gruppen usw., so werden Säuren mit diesen Gruppen als Oxy-, Amino-, Nitrosäuren usw. erhalten.

Bei Anw. v. rd. HNO_3 wird meist eine aliph. Seitengruppe nach der andern oxydiert, so daß man zugleich alkylierte cykl. Säuren erhalten kann (S. 505).

3. Durch Verseifung (S. 393, 2) cykl. Nitrile, z. B. $C_6H_5CN + 2H_2O =$

$C_6H_5\text{-COOH} + NH_3$; $C_6H_4(CN)_2 + 4H_2O = C_6H_4(COOH)_2 + 2NH_3$; bei Anwend. von Cuprocyanid, $CuCN$, kann man Halogenderivate zykl. Säuren in Nitrile verwandeln, also zur Darst. von zykl. Säuren verwenden.

4. Durch Einw. von CO_2 auf Brombenzol oder Bromphenol u. Homologe bei Gegenwart von Na, z. B. $C_6H_5Br + Na_2 + CO_2 = C_6H_5\text{-COONa} + NaBr$.

5. Aus Magnesiumhalogenarylen mit CO_2 nach S. 402₉.

6. Aus zykl. K.W. mit einer -CCl_3 -Gruppe in der Seitenkette durch Hydrolyse (S. 378).

Benzoessäure, $C_6H_5\text{-COOH}$. *Vork.* Im Benzoecharz, als Bestandteil der Hippursäure im Pferdeharn, des Glykosids Populin in den Pappeln (S. 466), in den Preiselbeeren usw. (s. ferner S. 520).

Bild. 1. Bei der Oxydation des Benzylalkohols u. Benzaldehyds (S. 518), ferner aller zykl. K.W., welche eine aliph. Seitenkette enthalten (S. 505).

2. Synth. aus Monobrombenzol, Natrium u. Kohlendioxyd (Prozeß oben 4). u. Zersetzen des erhaltenen Natriumbenzoats durch HCl ; aus Benzaldehyd neben Benzylalkohol durch Einw. von Alkalilauge (S. 519₃).

Darst. 1. Für med. Anw. durch Erhitzen von Benzoecharz, wobei sie aus diesem, nebst etwas äth. Öl, sublimiert (*Acidum benzoicum).

2. Für techn. Anw. durch Kochen von Hippursäure mit HCl , wobei erstere in Glykokoll u. Benzoessäure zerfällt (Harnbenzoessäure, S. 523) oder durch Oxydation von Toluol, $C_6H_5\text{-CH}_3$, oder durch Erhitzen von H_2O mit Benzotrichlorid: $C_6H_5\text{-CCl}_3 + 2HOH = C_6H_5\text{-COOH} + 3HCl$.

Eigensch. Charakt. riech. Blättchen oder Nadeln, leicht sublimierbar, schwerl. in W., leichtl. in Wg. u. Ä., bei 121° schm. (s. Hippursäure S. 523).

Benzoesaure Salze oder Benzoate sind meist leichtl. in W., Ferrichlorid fällt aus ihren Lös. rötlichgelbes, bas. Ferribenzoat, $Fe_2(C_6H_5\text{-COO})_3(OH)_3$; Natriumbenzoat, Glykolbenzoat (Ristin), Benzylbenzoat (Peruscabin), Guajacolbenzoat (Benzosol), finden med. Anw. Chlorbenzoesaures Natrium dient als Mikrobin, Natriumbenzoat u. -cinnamat als Gedrovan, zum Konservieren von Nahrungsmitteln.

Phenylessigsäure, $C_6H_5\text{-CH}_2\text{-COOH}$, Benzylcarbonsäure (veraltet α -Toluylsäure), schmilzt bei 76° , findet sich im Harn u. bei der Eiweißfäulnis.

Phenylpropionsäuren, $C_6H_5\text{-C}_2\text{H}_4\text{-COOH}$, können α - u. β -Verb. sein. β -Phenylpropionsäure, $C_6H_5\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$, Hydrozimtsäure, durch Einw. von nasz. H auf Zimtsäure erhalten, als Fäulnisprodukt des Eiweißes im Pansen, schmilzt bei 47° . Die α -Verb. $CH_3\text{-CH}(C_6H_5)\text{-COOH}$ schm. bei 265° .

β -Phenyl- α -aminopropionsäure, $C_6H_5\text{-CH}_2\text{-CH}(NH_2)\text{-COOH}$, Phenylalanin, ein Spaltprodukt des Eiweißes, schmilzt bei 90° (s. Tyrosin).

a. Derivate der Benzoessäure.

Methylbenzoensäuren, $C_6H_4(CH_3)(COOH)$, Toluolcarbonsäuren, isomer der Phenylessigsäure, entstehen bei gemäßigter Oxydation der Xylole u. bilden Krist.; $C_6H_3(Hg\text{-OH})(CH_3)(COONa)$ findet als Afridol med. Anw.

Isopropylbenzoat, $CH_3\text{-CH}(OOC\text{-}C_6H_5)\text{-CH}_3$, aus Benzoylchlorid mit Isopropylalkohol erhalten u. auch als Benzoylisopropanol $CH_3\text{-CH}\cdot O(OC\text{-}C_6H_5)\text{-CH}_3$ betrachtet, ist die Stammverb. von

Dimethylaminoäthylisopropylbenzoat, Benzoyläthyl dimethylaminoisopropanol, $CH_3\text{-C}(C_2H_5)(OOC\text{-}C_6H_5)\text{-CH}_2\text{-N}(CH_3)_2$, welches gebunden an HCl med. Anw. findet als *Stovain (statt Cocain) u. ebenso sein Derivat mit einer zweiten $\text{-N}(CH_3)_2$ -Gruppe als Allypin; beide sind leichtl. in W. u. geben mit H_2SO_4 erwärmt u. dann mit W. verdünnt, charakt. Geruch von Methylbenzoat.

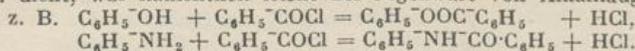
Benzoessäureanhydrid, $(C_6H_5\text{-CO})_2O$, Benzoyloxyd, bei 42° schm., entspricht in Eigensch. u. Darst. den aliph. Säureanhydriden (S. 407).

Benzoylwasserstoffperoxyd, $C_6H_5\text{-CO}\cdot O\cdot OH$, Benzoeperensäure u.

Benzoylperoxyd, $C_6H_5\text{-CO}\cdot O\cdot O\cdot OC\text{-}C_6H_5$, sind durch Benzoyl substit. H_2O_2 ; ersteres schmilzt bei 110° , letzteres bei 42° ; analoge Verb. sind vielfach dargestellt, z. B. aus Essigsäure u. Phthalsäuren.

Benzoylchlorid, $C_6H_5\text{-COCl}$, durch Einw. von PCl_3 auf Benzoessäure oder

von Chlor auf Benzaldehyd erhalten, ist eine stechend riechende, bei 198° sied. Flüss., die zur Einführung der Benzoylgruppe $C_6H_5CO^-$ in andere org. Verb. dient, was namentlich leicht bei Gegenwart von Alkalilauge erfolgt,



Diese Baumann-Schottensche Reaktion findet auch Anw. zur Isolierung vieler Verb. aus Gemischen als Benzoylverb., da diese schwerl. sind, gut kristallisieren u. bei der Hydrolyse die Benzoylgruppe leicht als Benzoesäure abspalten.

Benzoesulfonsäuren, $C_6H_4(COOH)(SO_3H)$, Sulfonbenzoesäuren (S. 501).

Die m-Verb. entsteht aus Benzoesäure mit H_2SO_4 , die o- u. p-Verb. durch Oxydation der entspr. Toluylsulfonsäuren, $C_6H_4(CH_3)(SO_3H)$.

Das Ammoniumsalz der o-Benzoesulfonsäure, $C_6H_4(COOH)(SO_3^-NH_4)$ gibt durch Abspaltung von 2 Mol. H_2O ein inneres Imid, das

o-Benzoesäuresulfimid, $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} CO \\ SO_2 \end{array} \right\rangle NH$, Saccharin, Sykorin,

Zuckerin; es schmilzt bei 220°, ist 500 mal süßer wie Rohrzucker u. dient als Süßstoff. Es ist schwerl. in W., daher kommt nur seine leichtl. Na-Verb. (Kristallose, Saccharose), durch Ersetzung des H-Atoms der NH-Gruppe entstehend, in den Handel; m- u. p-Sulfimide sind nicht süß.

Benzoylameisensäure, $C_6H_5CO^+COOH$, Phenylglyoxalsäure, schmilzt bei 65°, entsteht durch Oxydation von Acetophenon, $C_6H_5CO^+C_6H_5$ oder Verseifung von Benzoylcyanid (S. 520,3) u. bildet leicht Aminobenzoylameisensäure oder Isatinsäure, $C_6H_4(NH_2)CO^+COOH$ (s. Indigo).

Benzoylessigsäure, $C_6H_5CO^+CH_2COOH$, eine β -Ketonensäure, ist unbeständig; ihre beständigen Ester dienen wie die der Acetylessigsäure zu zahlreichen Synthesen u. werden analog diesem gewonnen; sie reagiert auch als Enol $C_6H_5C(OH)=CHCOOH$ (S. 418).

b. Ammoniakderivate der Benzoesäure.

Benzoylamid, $C_6H_5CO^+NH_2$, Benzamid, entspricht in Verhalten u. Darst. wie alle zykl. Amide, den aliph. Amiden, schmilzt bei 128°, gibt mit P_2O_5 erhitzt Benzonitril, C_6H_5CN (S. 409,4).

Benzoylhydrazid, $(C_6H_5CO)HN^+NH_2$, diente zur ersten Darst. von Azoimid, N_3H (S. 197); Salpetrigsäure verwandelt es in Benzoylazoimid (Benzazid): $(C_6H_5CO)HN^+NH_2 + HNO_2 = (C_6H_5CO)N_3 + 2H_2O$, welches mit Alkalilauge Natriumazoimid bildet: $(C_6H_5CO)N_3 + 2NaOH = H_2O + C_6H_5COONa + NaN_3$, aus dem H_2SO_4 Azoimid freimacht.

o-Aminobenzoesäure, $C_6H_4(NH_2)(COOH)$, Anthranilsäure, findet sich als Methylester im äth. Öle der Orangen-, Pomeranzen-, Jasminblüten u. dient zur Erzeugung dieser Riechstoffe.

Sie entsteht bei der Oxydation des Indigos u. wird im großen zur Synthese des Indigos durch Oxydation des aus billigem Naphthalin erhaltenen Phthalimid (S. 524) hergestellt; o-Nitrotoluol lagert sich beim Erwärmen mit Basen in Anthranilsäure um: $C_6H_4(NO_2)(CH_3) = C_6H_4(NH_2)(COOH)$.

Anthranil, $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} CH \\ N \end{array} \right\rangle O$, der innere $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} CHO \\ NH \cdot OH \end{array} \right\rangle$ Hydroxylamino-
benzaldehyd,

gibt mit Basen erwärmt unter H_2O -Aufnahme Anthranilsäure u. wird daher als deren Anhydrid betrachtet; es bildet leichtl. bei 145° schm. Blättchen.

p-Aminobenzoesäure, $C_6H_4(NH_2)(COOH)$, entsteht durch Reduktion von p-Nitrobenzoesäure, schmilzt bei 168°; ihr Butylester findet als Cycloform, Acetaminomercuribenzoesaures Natrium als Toxynon med. Anw.

p-Aminobenzoesaures Äthyl, $C_6H_4(NH_2)COO^+C_2H_5$, *Anaesthesin, schmilzt bei 91°; seine Lös. mit HCl u. verd. Natriumnitritlös. versetzt wird mit einer Lös. von β -Naphthol in Alkalilauge dunkelorange (Bild. einer Diazoverb., die mit Naphthol einen Azofarbstoff bildet); seine Verb. mit Phenolsulfonsäure findet als Subcutin med. Anw.

p-Aminobenzoyldiäthylaminäthanolhydrochlorid, *Novocain, bei 156°

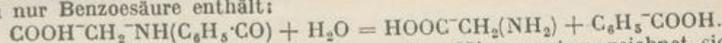
schm., $C_6H_4(NH_2)COO \cdot C_2H_4 \cdot N(C_2H_5)_2 \cdot HCl$, der p-Aminobenzoësäureester von Diäthylaminäthanol, $HO \cdot C_2H_4 \cdot N(C_2H_5)_2$, gebunden an HCl, ist leichtl. in W.

Mit $HgCl_2$ gemischt u. Wg. befeuchtet, scheidet es schwarzes Hg ab, mit Natriumnitrit usw. wie Anästhesin behandelt, wird es scharlachrot.

Benzoylaminoessigsäure, $(C_6H_5 \cdot CO)NH \cdot CH_2 \cdot COOH$, Hippursäure, Benzoylglykokoll. *Vork. u. Bild.* Im Harn der Pflanzenfresser, in geringer Menge im Harn der Fleischfresser. Benzoësäure, Toluol, Zimtsäure u. andere zykl. Verb., welche oxydiert Benzoësäure liefern, bilden im Tierkörper Hippursäure u. werden als solche ausgeschieden; bei Pflanzenkost ist die Menge der Hippursäure im Harn der Fleisch- u. Pflanzenfresser gleich.

Darsl. 1. Synthet. aus Benzamid mit Monochloressigsäure:
 $(C_6H_5 \cdot CO) \cdot NH_2 + CH_2Cl \cdot COOH = (C_6H_5 \cdot CO) \cdot NH \cdot (CH_2 \cdot COOH) + HCl$
 2. Im großen aus frischem Pflanzenfresserharn, den man stark eindampft u. nach dem Erkalten (s. unten) mit HCl versetzt; die sich hierauf abscheidende Hippursäure wird durch Umkristallisieren gereinigt.

Eigensch. In heißem W. lösl. Krist., bei 187° schm., leichtl. in Wg., unl. in Petroleumäther (Unterschied von Benzoësäure); durch Hydrolyse zerfällt sie in Glykokoll u. Benzoësäure u. ebenso bei der Fäulnis des Harns, der dann nur Benzoësäure enthält:



Von den hippursäuren Salzen oder Hippuraten zeichnet sich das gelbe Ferrihippurat durch seine Unlöslichkeit aus.

Auch viele andere zykl. Verb. bilden im Tierkörper mit Glykokoll oder Glukuronsäure (S. 452) derartige Verb. u. werden als solche im Harn ausgeschieden, z. B.

Salicylsäure als Salicylsäure, $(HOOC \cdot CH_2) \cdot NH(OC \cdot C_6H_4 \cdot OH)$,
 Toluylsäure als Toluylsäure, $(HOOC \cdot CH_2) \cdot NH(OC \cdot C_6H_4 \cdot CH_3)$,
 Cymol als Cuminursäure, $(HOOC \cdot CH_2) \cdot NH(OC \cdot C_6H_4 \cdot C_2H_5)$,
 Phenylessigsäure als Phenacetursäure $(HOOC \cdot CH_2) \cdot NH(OC \cdot CH_2 \cdot C_6H_5)$.

Dibenzoyldiaminoverlansäure, $C_6H_7(NH \cdot C_6H_5 \cdot CO)_2 \cdot COOH$, Benzoylornithin, Ornithursäure, findet sich im Vogelharn u. zerfällt mit anorg. Säuren in Ornithin (S. 410) u. Benzoësäure, schmilzt bei 103° .

5. Zwei- u. höherwert. Alkohole.

Phenyläthylenglykol $C_6H_{10}O_2$ oder $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2(OH)$
Phenylendicarbinole $C_6H_{10}O_2$ oder $C_6H_4(CH_2 \cdot OH)_2$
 (Phthalylenglykole, Xylylenalkohole, s. S. 502).
 β -Phenylpropylenglykol $C_6H_{12}O_2$ oder $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2(OH)$
 α -Phenylpropylenglykol $C_6H_{12}O_2$ oder $CH_2(OH) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2(OH)$
Phenylglycerin $C_6H_{12}O_3$ oder $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH_2(OH)$

Von diesen Alkoholen leiten sich, wie von mehrwert. aliph. Alkoholen Verb. mit gemischten Funktionen ab; z. B. kennt man außer Ketonen, Aldehyden entspr. Säuren usw. auch Alkoholsäuren, Keton- u. Aldehydsäuren usw., z. B. Oxymethylbenzoësäuren, $C_6H_4(CH_2OH)(COOH)$, u. deren inneres Anhydrid, das Lacton Phthalid, $C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO$ (s. Salicylid S. 528).

Die mehrbas. Säuren werden meist durch Oxydation der entspr. K.W. dargestellt (S. 505), Alkoholsäuren sind isomer den Phenolcarbonsäuren.

6. Einbas. Säuren zweiwert. Alkohole.

Allgem. Formel $C_nH_{2n-8}O_3$. |

Phenylglykolsäure $C_6H_8O_3$ oder $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot COOH$
Oxymethylbenzoësäuren $C_6H_8O_3$ oder $C_6H_4(CH_2 \cdot OH)(COOH)$
 α -Phenylmilchsäure $C_6H_{10}O_3$ oder $CH_2(OH) \cdot CH(C_6H_5) \cdot COOH$
 β -Phenylmilchsäure $C_6H_{10}O_3$ oder $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot COOH$
Phenylxypropionsäuren $C_6H_{10}O_3$ oder $C_6H_5 \cdot C_2H_3(OH) \cdot COOH$

Phenylglykolsäure, $C_6H_5 \cdot CHO \cdot COOH$, Mandelsäure, aus Benzaldehyd mit $HCl + HCl$ (S. 402,b) oder aus Amygdalin erhalten (siehe unten), schmilzt bei 133° , enthält ein asym. C-Atom u. gibt bei vorsichtiger Oxydation

Phenylglyoxalsäure, $C_6H_5\text{-CO-COOH}$, (Benzoylameisensäure), eine Ketoncarbonsäure, u. weiter oxydiert Benzoe- nebst Ameisensäure.

Mandelsäurediglucofenitril, $C_6H_5\text{-CHO}(C_{12}H_{22}O_{10})\text{-CN}$, Amygdalin, das Glykosid der bitteren Mandeln usw. (S. 465), schmilzt bei 215° , zerfällt durch Hydrolyse oder Stehen mit W. bei Gegenwart des Enzyms Emulsin unter Aufnahme von 2 Mol. HOH in Glykose + Blausäure + Benzaldehyd (Bittermandelöl). Zymase (S. 387) spaltet es in Glykose +

Mandelsäuremonoglucofenitril, $C_6H_5\text{-CHO}(C_6H_{11}O_5)\text{-CN}$, welches durch Emulsin zerlegt wird wie Amygdalin.

Kocht man Amygdalin mit Basen, so entsteht unter Entw. von NH_3 Amygdalinsäure: $C_{20}H_{27}O_{11}N + 2H_2O = NH_3 + C_{20}H_{25}O_{13}$, welche beim Erhitzen mit Säuren in Glukose + Mandelsäure zerfällt: $C_{20}H_{25}O_{13} + H_2O = 2C_6H_{12}O_6 + C_8H_8O_3$ (S. 523).

α -Phenylxypropionsäure, $CH_2\text{-OH-CH}(C_6H_5)\text{-COOH}$, Phenyläthylenmilchsäure, Tropasäure, ist ein Spaltling von Atropin u. Hyoscyamin.

Sedanolsäure, $C_6H_4(CH_2\text{-O-C}_4H_9)(COOH)(H_4)$, ein Tetrahydroderivat der Oxymethylbenzoesäure, bildet durch Austritt von 1 Mol. H_2O das Lacton Sedanolid, den Riechstoff von Sellerie u. Petersilie.

7. Zweibas. Säuren zweiwert. Alkohole.

Allgem. Formel $C_nH_{2n-10}O_4$.

Benzoldicarbonensäuren $C_6H_4O_4$ oder $C_6H_4(COOH)_2$
(Phthalsäuren)

Methylphthalsäuren $C_8H_8O_4$ oder $C_6H_3(CH_3)(COOH)_2$
(z. B. Uvitin- u. Xylidinsäure, S. 505)

Homophthalsäuren $C_8H_8O_4$ oder $C_6H_4(CH_2\text{-COOH})(COOH)$

Dimethylphthalsäuren $C_{10}H_{10}O_4$ oder $C_6H_2(CH_3)_2(COOH)_2$
(z. B. Cumidinsäure, S. 505)

Phthalsäuren, $C_6H_4(COOH)_2$, Benzoldicarbonensäuren, entstehen bei der Oxydation der drei Xylole u. deren Alkohole, sowie aller isozykl. Verb., welche zwei aliph. Seitenketten als Substituenten enthalten (S. 503).

o-Phthalsäure entsteht durch Oxydation des Naphthalins (daher ihr Name); hierdurch ist zugleich bewiesen, daß die Carboxylstellung 1,2 ist (Strukturformels. Naphthalin). Im großen erhält man sie durch Einw. von rauchender H_2SO_4 auf Naphthalin bei Gegenwart von Mercurisulfat als Katalysator, wobei die entstandene Naphtholsulfonsäure zu *o*-Phthalsäure oxydiert wird.

In Wg., Ä. u. heißem W. leichtl. Prismen, bei 213° schm., unter Bild. von *o*-Phthalsäureanhydrid, $C_6H_4(CO)_2O$, das bei 128° schmilzt u. bei 284° sublimiert; es ist sehr reaktionsfähig u. dient zur Darst. der Phthaleinfarbstoffe u. des Phthalamids für die Indigosynthese aus Naphthalin.

m- oder *iso*-Phthalsäure bildet, bei 276° schm., unzersetzt sublimierende, in heißem W. schwer lösl. Nadeln, leichtl. in Wg. u. Ä.

p- oder Tere-Phthalsäure wird auch durch Oxydation von Cumol, Cymol, Terpentinöl usw. erhalten. Sie bildet ein in W., Wg., Ä. fast unl. amorphes Pulver, beim Erhitzen unzersetzt, ohne zu schmelzen, sublimierend.

Alle drei Phthalsäuren gehen durch H-Addition in die drei entspr.

Hexahydrophthalsäuren, $C_6H_4(COOH)_2H_6$, über, die Krist. bilden u. von denen jede in einer *Cis*- u. *Transform* (S. 337) auftritt.

Phthalamid, $C_6H_4\langle\begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix}\rangle NH$, entsteht beim Leiten von NH_3 über er-

hitztes Phthalsäureanhydrid, schmilzt bei 238° , gibt oxydiert Anthranilsäure, $C_6H_4(NH_2)\text{-COOH}$ (S. 522) u. dient daher zur Indigosynthese.

Cantharidin, $C_{10}H_{12}O_4$, hat campherartige Struktur (s. Terpene) u. ist das Laktone der unbeständigen Cantharidinsäure, $C_{10}H_{14}O_4$, einer Tetrahydro-methoxyhomophthalsäure, $(H_4)C_6H_2(CH_3)(OH)(CH_2\text{-COOH})(COOH)$. Es ist der blasenziehende Stoff der spanischen Fliegen (*Cantharides) u. Maiwürmer, bei 211° schmelz., beim Liegen isomere Cantharsäure, beim Erhitzen mit Alkalihydroxydösl. Salze der Cantharidinsäure bildend.

Ähnlich konstituiert ist Anemonin, $C_{16}H_8O_4$, das gebunden an Anemonensäure, $C_{10}H_{10}O_5$, den Anemoncampher der Ranunculaceen bildet.

8. Säuren drei- u. höherwert. Alkohole.

Benzoltricarbonsäuren $C_9H_6O_6$ oder $C_6H_3(COOH)_3$
(Trimesin-, Trimellith-, Hemimellithsäure, S. 505)

Benzoltetracarbonsäuren $C_{10}H_6O_8$ oder $C_6H_2(COOH)_4$
(Pyromellith-, Prehnit-, Mellophansäure, S. 505)

Benzolpentacarbonsäure $C_{11}H_6O_{10}$ oder $C_6H(COOH)_5$
Mellithsäure (S. 506) $C_{12}H_6O_{12}$ oder $C_6(COOH)_6$

Die diesen Säuren entspr. Alkohole sind meistens nicht bekannt; man erhält sie durch Oxydation der entspr. Alkylbenzole (S. 505); sie bilden Krist., die bei hoher Temp., meist unter Anhydridbild., schmelzen.

Mellithsäure, $C_6(COOH)_6$, Honigsteinsäure, findet sich als Mellith oder Honigstein, $C_6(COO)_2Al_2 + 18H_2O$, in gelben Krist. in Braunkohlenlagern u. entsteht bei der Oxydation von Holzkohle u. Graphit.

Sie bildet feine Nadeln, lösl. in W. u. Wg., zersetzt sich erhitzt zu CO_2 u. Pyromellithsäure, $C_6H_2(COOH)_4$; mit nasz. H gibt sie Hydromellithsäure, $C_6(COOH)_6H_6$, mit CaO destilliert Benzol.

Isozykl. Kohlenwasserstoffe mit HO-Gruppen als Substituenten am Benzolring u. an der Seitenkette u. deren Derivate.

1. Phenolalkohole.

Oxybenzylalkohole $C_7H_8O_2$ oder $C_6H_4(OH)(CH_2 \cdot OH)$
(Oxyphenylmethylalkohole, z. B. Salicylalkohol)

Dioxybenzylalkohole $C_7H_8O_3$ oder $C_6H_3(OH)_2(CH_2 \cdot OH)$
(z. B. Protocatechualkohol)

Trioxybenzylalkohole $C_7H_8O_4$ oder $C_6H_2(OH)_3(CH_2 \cdot OH)$
(z. B. Gallusalkohol)

Oxymethylbenzylalkohole $C_8H_{10}O_2$ oder $C_6H_4(O \cdot CH_3)(CH_2 \cdot OH)$
(z. B. Anisalkohol)

Methoxybenzylalkohole $C_8H_{10}O_2$ oder $C_6H_3(OH)(CH_3)(CH_2 \cdot OH)$
(z. B. Homosaligenin)

Oxyphenyläthylalkohole $C_8H_{10}O_2$ oder $C_6H_4(OH)(CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH)$
(z. B. Tyrosol, s. Tyrosin S. 529).

Dioxyphenylisoäthylalkohole $C_8H_{10}O_3$ oder $C_6H_3(OH)_2(CH \cdot OH \cdot CH_3)$
(Stammverb. des Adrenalins, S. 526).

Phenolalkohole oder zykl. Oxyalkohole leiten sich von den zykl. Alkoholen durch Eintritt von HO-Gruppen am Benzolkern ab; sie geben bei der Oxydation Phenolaldehyde, Phenolsäuren u. Phenolketone.

Zykl. Dioxy- u. Trioxyalkohole sind nur in ihren Derivaten bekannt, da sich z. B. ihre Aldehyde durch nasz. H oder Alkalilauge (S. 519.) meist nicht in die betr. Alkohole überführen lassen. Einige sind flüssig, die meisten bilden Kristalle, alle unzersetzt destillierbar.

Salicylalkohol, $C_6H_4(OH)(CH_2 \cdot OH)$, findet sich als das Glykosid Saligenin in Weidenrinden (Salix, Weide).

Salicylaldehyd, $C_6H_4(OH)(CHO)$, bildet den Riechstoff (das äth. Öl) der Spiräapflanzen.

Protocatechualdehydmetyläther, $C_6H_3(O \cdot CH_3)(OH)(CHO)$ bildet als Vanillin den Riechstoff der Vanillefrüchte.

Aminoderivate der Oxy- u. Dioxyphenylalkohole finden sich in Pflanzen u. Tieren u. sind oft wichtige Arzneistoffe, z. B. Adrenalin der Nebennieren, Hordenin der Gerstenkeime, Systogen des Mutterkornpilzes.

Salicylalkohol, $C_6H_4(OH)(CH_2OH)$, Saligenin, *o*-Oxybenzylalkohol, *o*-Oxyphenylmethylalkohol, entsteht durch Einw. von nasz. H auf Salicylaldehyd ferner bei der Einw. von verd. Säuren oder Emulsin aus dem Glykoside Salicin der Weidenrinde (S. 467), wobei dieses in Glukose und Salicylalkohol zerfällt. Es bildet glänzende Blättchen, bei 82° schm., lösl. in heißem W., Wg. u. Ä.; die wäss. Lös. wird mit Ferrisalzlös. tiefblau.

Aminooxybenzylalkohol dient als fotogr. Entwickler (Eidinol).

Anisalkohol, $C_6H_4(O\cdot CH_3)(CH_2OH)$, *o*-Methoxybenzylalkohol, entsteht aus seinem Aldehyd durch Alkalilauge (S. 519₃), schmilzt bei 45° .

p-Oxyphenyläthylamin, $C_6H_4(OH)(C_2H_4^+NH_2)$, Hypophysin, im Gehirn-anhang u. Mutterkorn (s. Ergotamin), findet med. Anw. als Systogen, Tenosin, Tyramin, Uteramin, schmilzt bei 162° .

p-Oxyphenyläthyl-dimethylamin, $C_6H_4(OH)CH_2CH_2N(CH_3)_2$, Horde-nin, isomer dem Ephedrin (S. 518), schmilzt bei 117° , kommt vor in den Gerstenmalzkeimen, findet als Sulfat med. Anw.

Dioxybenzylalkohole, $C_6H_3(OH)_2(CH_2OH)$, sind sechs Isomere möglich, z. B. Protocatechualkohol, aber nur als Äther bekannt (S. 525).

l-Dioxyphenylisöthanolmethylamin, $C_6H_3(OH)_2CH\cdot OH\cdot CH_2\cdot NH(CH_3)$, Adrenalin, Paranephrin, Epinephrin, Epirenan, die den Blutdruck erhöhende Verb. der Nebenniere, schmilzt bei 216° , findet gebunden an HCl als *Suprarenin hydrochloricum med. Anw.; die wäss. Lös. wird mit Ferrosalz grün u. dann durch NH_3 rot. Die *r*-Modif. wird synth. aus Brenz-katechin erhalten, die daraus abspaltbare *l*-Modif. entspricht der natürl. Modif. Ähnliche Brenzcatechinderiv. finden als Homorenon u. Arterenol Anw.

Capsaicin, $C_{15}H_{27}O_3N$, der scharfe Stoff des span. Pfeffers (*Fructus Capsici), ist durch das Decylensäureamidradikal, $C_9H_{19}CO\cdot NH_2$, substit. Protocatechualkohol, bildet Kristalle.

2. Phenolaldehyde.

Man erhält dieselben analog den Aldehyden durch Oxydation der Phenol-alkohole usw. (s. S. 518₃).

Alle zykl. Oxyaldehyde lassen sich synth. darstellen durch Einw. von Chloroform u. Alkalilauge auf Phenole, z. B. $C_6H_5\cdot OH + CHCl_3 + 3KOH = C_6H_4(OH)(CHO) + 3KCl + 2H_2O$ (Reimersche Synthese), ferner durch Einw. von HCN + HCl auf die äth. Lös. von Phenolen bei Gegen-wart von $AlCl_3$, z. B. $C_6H_5\cdot OH + HCN + HCl \rightarrow C_6H_4(OH)(CH\cdot NH\cdot HCl) + HOH \rightarrow C_6H_4(OH)(CHO) + NH_4Cl$ (Gattermannsche Synthese).

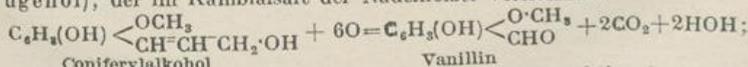
Salicylaldehyd, $C_6H_4(OH)(CHO)$, der Riechstoff des äth. Öls der Spiraea-pflanzen, Synth. s. oben, entsteht bei vorsichtiger Oxydation von Saligenin, siedet bei 196° , ist lösl. in W., die Lös. wird durch Ferrichloridlös. tiefblau.

Anisaldehyd, $C_6H_4(O\cdot CH_3)(CHO)$, der Riechstoff (Aubepine) des Weiß-dorns, entsteht durch Oxydation des Anethols (S. 532), siedet bei 248° .

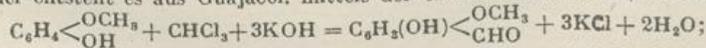
Protocatechualdehyd, $C_6H_3(OH)_2(CHO)$, aus Vanillin durch HCl abspalt-bar, entsteht aus Brenzcatechin mit Chloroform (s. oben), schmilzt bei 153° .

Vanillin, $C_6H_3(O\cdot CH_3)(OH)(CHO)$, Protocatechualdehydmethyl-äther, der Riechstoff der Vanille (*Fructus Vanillae), durch Ausziehen derselben mit Äther erhaltbar, findet sich in kleiner Menge im Styrax, Peru-u. Tolubalsam, in der Siambenzoe u. anderen Harzen, Dahliaknollen, Zucker-rüben, einigen Orchideen, im alten Nadelholz usw.

Es entsteht durch Oxydation von Coniferylalkohol (Oxyiso-eugenol), der im Kambialsaft der Nadelhölzer vorkommt:



ferner entsteht es aus Guajacol, mittels der Chloroformreaktion (s. oben):



fabrikmäßig wird es durch Oxydation von aus Eugenol (äth. Nelkenöl) gewonnenen Isoeugenol, $C_6H_3(OH)(O\cdot CH_3)(CH\cdot CH\cdot CH_3)$, erhalten (S. 532).

Charakt. riechend, bei 83° schm., lösl. in W., Wg., Ä.; mit HCl erhitzt in Methylchlorid u. Protocatechualdehyd zerfallend, oxydiert Vanillinsäure, $C_6H_3(O \cdot CH_2)(OH)(COOH)$, reduziert den entspr. Vanillinalkohol gebend.

Anw. zur Erkenn. freier HCl im Magensaft s. Phloroglucin S. 515.

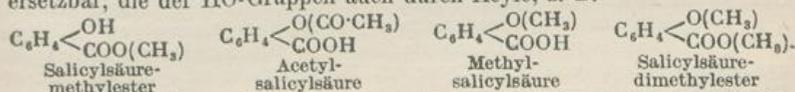
Piperonal, $C_6H_3(O \cdot CH_2 \cdot O)(CHO)$, Methylprotocatechualdehyd früher durch Oxydation von Piperinsäure (s. Piperin), jetzt von Safrol (S. 532) erhalten, schmilzt bei 37° u. dient als Parfüm (Heliotrop); es gibt oxydiert Piperonylsäure, $C_6H_3(O \cdot CH_2 \cdot O)(COOH)$, bei 228° schmelzend.

3. Phenolsäuren.

Oxybenzoesäuren	$C_6H_5O_2$ oder $C_6H_4(OH)(COOH)$ (Oxyphenylameisensäuren oder Phenolcarbonsäuren)
Methoxybenzoesäuren	$C_6H_5O_2$ oder $C_6H_3(OH)(CH_3)(COOH)$ (Oxytoluolcarbon- oder Kresotinsäuren)
Oxyphenyllessigsäuren	$C_6H_5O_2$ oder $C_6H_4(OH)(CH_2 \cdot COOH)$
Oxyphenylpropionsäuren	$C_6H_5O_3$ oder $C_6H_4(OH)(C_2H_4 \cdot COOH)$ (z. B. Hydrocumarsäuren)
Dioxybenzoesäuren	$C_6H_4O_4$ oder $C_6H_3(OH)_2(COOH)$ (z. B. Protocatechu-, Gentisin- u. Homogentisinsäure)
Methylidioxybenzoesäuren	$C_6H_4O_4$ oder $C_6H_2(OH)_2(CH_3)(COOH)$ (Dioxytoluolcarbonsäuren, z. B. Orsellinsäure)
Dioxyphenyllessigsäure	$C_6H_4O_4$ oder $C_6H_3(OH)_2(CH_2 \cdot COOH)$
Oxyphenylglykolsäure	$C_6H_5O_4$ oder $C_6H_4(OH)(CH \cdot OH \cdot COOH)$
Trioxybenzoesäuren	$C_6H_3O_5$ oder $C_6H_2(OH)_3(COOH)$ (z. B. Gallussäuren)
Dioxyphthalsäuren	$C_6H_4O_6$ oder $C_6H_2(OH)_2(COOH)_2$

Da homologe Phenole bei der Oxydation, je nach der Anzahl der vorhandenen Seitenketten, Säuren mit der entspr. Anzahl von $\cdot COOH$ -Gruppen bilden, so werden auf diese Art viele Phenolsäuren erhalten, deren Alkohole u. Aldehyde nicht bekannt sind (S. 525).

In den Phenol- oder Oxyphenylsäuren sind sowohl die H-Atome der $COOH$ -Gruppen als auch der HO-Gruppen durch Metalle, Alkyle u. Aryle ersetzbar, die der HO-Gruppen auch durch Acyle, z. B.



o-Phenolsäuren sind, im Gegensatz zu ihren Isomeren, mit Wasserdampf flüchtig u. werden mit $FeCl_3$ blau oder violett (S. 509).

Versch. finden sich im Pflanzenreich, einige im Harn, alle bilden Krist. schwerl. in W., leichtl. in Wg.

Salicylsäure, $C_6H_4(OH)(COOH)$, o-Oxybenzoesäure, durch Oxydation ihres Alkohols u. Aldehyds entstehend, wird im großen synth. erhalten u. findet nebst ihren Salzen, Estern usw. med. Anw., z. B. Acethylsalicylsäure, $C_6H_4(O \cdot OC \cdot CH_3)(COOH)$ als Aspirin, Phenylsalicylat als Salol.

Oxyphenylaminopropionsäure, $C_6H_4(OH) \cdot C_2H_3(NH_2) \cdot COOH$, Tyrosin, ein Spaltling der Eiweißstoffe, findet sich auch im Pflanzenreich.

Oxy-, Dioxy- u. Trioxybenzoesäuren sind Bausteine der Gerbstoffe, in denen sie namentlich als aus mehreren Mol. derselben entstandene Ester (sog. Depside) auftreten.

Gallussäure, $C_6H_2(OH)_3(COOH)$, eine Trioxybenzoesäure, findet nebst ihren Salzen u. Estern med. Anw. u. ebenso

Gallusgerbsäure oder Tannin; diese ist eine (Galloyl)gallussäure-Estersäure, gebildet aus 1 Mol. Glukose mit 5 oder 10 Mol. Gallussäure.

Gallusgerbsäure gehört zu den Gerbstoffen (Gerbsäuren oder Tannoiden), womit man eine große Zahl gelber, amorpher Pflanzenstoffe bezeichnet, welche Tierhaut gerben, d. h. sie geschmeidig erhalten u. ihre Fähigkeit zu faulen aufheben (Lederbild.), sowie in wäßriger Lösung durch Ferrisalze schwarzblau oder grün gefärbt werden (Galläpfeltinten).

a. Zweiwertige Phenolsäuren.

Salicylsäure, $C_6H_4(OH)(COOH)$, o-Oxybenzoesäure, *Acidum salicylicum. *Vork.* Frei in geringer Menge in vielen Früchten, neben Salicylaldehyd in versch. Spiraeapflanzen, als Methylester im äth. Wintergrünöl, dem Riechstoff von Gaultheria procumbens u. Betula lenta.

Bild. u. Darst. Sie entsteht durch Oxydation von Saligenin oder Salicylaldehyd u. wird dargestellt, indem man das aus NaOH u. Phenol erhaltene Phenolnatrium in einem Strome von CO_2 unter Druck erhitzt, wobei sich das zuerst entstandene phenolkohlensaure Natrium, $C_6H_5^-O^-CO^-O^-Na$, zu Natriumsalicylat, $C_6H_4(OH)(COONa)$ umlagert; aus dessen konz. wäss. Lös. wird dann durch anorg. Säuren die Salicylsäure gefällt (Kolbes Synthese).

Eigensch. Nadeln oder kristallin. Pulver von süßsaurem Geschmack, bei 157° schmelz., lösl. in 500 T. W., leichtl. in Wg. u. Ä., die Lös. wird, ebenso wie die ihrer Salze, mit Ferrichloridlös. blau, in starker Verdünnung violett (Phenol gibt diese Reaktion nur in wäss. Lös.).

Pulvis salicylicus cum Talco, Salicylstreupulver, ist eine Mischung von Salicylsäure, Talk u. Weizenstärke, Salicylsäuresoifen S. 447.

Salicylide heißen aus mehreren Mol. Salicylsäure entstehende Anhydride, die als Di-, Trisalicylide usw. unterschieden werden, z. B. $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} O-OC \\ CO-O \end{array} \right\rangle H_4$, Disalicylid; aus einer Mol. entstehende innere Anhydride sind unbekannt (s. Phthalide S. 523).

Salicylsäure Salze u. Ester oder Salicylate sind kristallinisch. **Natriumsalicylat**, $C_6H_4(OH)(COONa)$, *Natrium salicylicum, ist in W. lösl.; salicylsulfonsaures Natrium fällt Eiweiß (Nachweis im Harn).

Didymsalicylat, $(C_6H_4 \cdot OH \cdot COO)_2Di$, findet als Dymal med. Anw.

Mercurisalicylat, $(HO)C_6H_3 \left\langle \begin{array}{c} COO \\ COO \end{array} \right\rangle Hg$, *Hydrarg. salicylicum, Salhyrsin, enthält eine Valenz des Mercuriatoms an den Benzolring gebunden. Seine Verb. mit Natriumaminoisobutyrat findet als Asurool, mit Diäthylmalonylureid als Novasurol, sein sulfonsaures Natriumsalz als Embarin, cyanmercurisalicylsaures K als Cyarsal, Mercuriarsenatsalicylat als Enesol (Modenol) med. Anw., ferner

Wismutsalicylat, basisches, $C_6H_4(OH)(COO^-BiO)$, als *Bismuthum subsalicylicum u. Wismutdithiosalicylat, bas. als Thioform.

Ester der Salicylsäure finden in großer Anzahl med. Anw., z. B. Methoxymethylsalicylat, $C_6H_4(OH)COOCH_2(CH_3-O)$, als Mesotan, Methylbenzoylsalicylat als Benzosalin, der Methylencitronensäureester der Salicylsäure als Novaspirin, Glykosalicylat als Spirosal.

Ferner Methyläthylglykosalicylat als Salen, Salicylsäureacetonester als Salacetol, Dijodmethylsalicylat als Sanoform, Glycerinsalicylat als Glykosal, Salicylsalicylat als Diposal, Bornylsalicylat als Salit; s. auch Dermasan, Malakin, Rheumasan, Saliformin, Salit, Salochinin, Salokoll.

Phenylsalicylat, $C_6H_4(OH)(COO-C_6H_5)$, Salolum, *Phenylum salicylicum, entsteht durch Erhitzen von Salicylsäure auf 220° : $2C_6H_4(OH)(COOH) = H_2O + CO_2 + C_6H_4(OH)(COO-C_6H_5)$, oder von Natriumsalicylat mit Phenolnatrium u. wasserentziehenden Verb. ($POCl_3$, $COCl_2$ usw.); es ist fast unl. in W., Wg., Ä. u. schmilzt bei 42° ; Tribromsalol findet med. Anw. als Cordol; Odol ist eine parfümierte Lös. von Salol in Wg.

Acetylsalicylsäure, $C_6H_4(O-OC-CH_3)(COOH)$, *Acidum acetosalicylicum, bei 135° schm., findet med. Anw. als Aspirin, Acetylin, ihr Na-Salz als Hydropyrin (Apyron), ihr Harnstoffester als Diafor, Succinylsalicylsäure als Diaspirin, ferner

Phenylacetylsalicylat (Acetylsalol) als Vesipyryrin u. Acetyl-p-aminophenylsalicylat, $C_6H_4(OH)COO-C_6H_4-NH(CH_2CO)$, als Salophen, Acetyloparaaminophenolum salicylicum.

Die Acetylgruppe verbessert die med. Wirkung der Salicylsäure.

m- u. p-Oxybenzoesäure, $C_6H_4(OH)(COOH)$, bei 200° u. 210° schm., geben in wäss. Lös. keine Reaktion mit Ferrisalzen.

m-amino-p-oxybenzoesaures Methyl findet Anw. als Orthoform, seine Verb. mit Diäthylglykokoll als Nirvanin.

Anissäure, $C_6H_4(O-CH_2)(COOH)$, der Methyläther der p-Oxybenzoesäure, entsteht durch Oxydation von Anisalkohol, Anisaldehyd, Anethol.

Thiosalicylsäure, $C_6H_4(SH)(COOH)$, Sulfosalicylsäure, fällt Eiweißlös. u. dient zur Darst. des Thioindigos, schmilzt bei 164°.

p-Oxyphenyllessigsäure, $C_6H_4(OH)(CH_2COOH)$, findet sich im Harn u. entsteht bei der Tyrosinfäulnis, schmilzt bei 148°.

Oxyphenylaminoessigsäure, $C_6H_4(OH)NH-CH_2COOH$, dient zur Darst. des irreführend Glycin genannten Entwicklers der Photographie (S. 409 u. 511).

b. Höherwertige Phenolsäuren.

Brenzcatechinacetsäure, $C_6H_4(OH)(O-CH_2COOH)$, Oxyphenylglykolsäure, findet med. Anw. als Na-Salz (Guajacetin), als Mercurisalz (Meracetin), als Ca-Salz (Calcibram) u. dieses verbunden mit diäthylbarbitursäurem Ca als Combial, mit Pyramidon als Migrol.

Dioxyphenyllessigsäuren, $C_6H_3(OH)_2(CH_2COOH)$. Homogentisinsäure (COOH:HO:HO = 4:2:5), krist. mit $2H_2O$, schmilzt bei 147°, findet sich zuweilen im Harn; die alkal. Lös., sowie Harn, der sie enthält u. beim Stehen alkalisch wird, färben sich braun (sog. Alkaptonurie).

Dioxymethylbenzoesäuren, $C_6H_2(OH)_2(CH_3)(COOH)$, Dioxytoluyllcarbonsäuren, sind den Dioxyphenyllessigsäuren isomer; wichtig ist die

Orsellinsäure (Orcincarbonsäure), als Diorsellinsäureerythritester (Erythrin, S. 449) in versch. Flechten enthalten; derselbe zerfällt mit schwachen Basen erhitzt in Erythrit, $C_6H_3(OH)_3$, u. Orsellinsäure, die bei 176° schmilzt unter Bild. von Orcin, $C_6H_3(OH)_2(CH_3) + CO_2$; s. ferner Flechtensäuren (S. 531).

p-Oxyphenylglykolsäure, $C_6H_4(OH)(CH_2OHCOOH)$ findet sich im Harn bei Phosphorvergiftung u. Leberatrophie, schmilzt bei 115°.

Oxyphenylpropionsäuren sind drei ortsisomere α -Verbindungen, $C_6H_4(OH)CH(COOH)CH_3$, und drei β -Verb., $C_6H_4(OH)CH_2CH_2COOH$, theoretisch möglich; letztere heißen Hydrocumarsäuren.

o-Hydrocumarsäure, Melilotsäure, findet sich neben Cumarin im Steinklee (*Mellilotus officinalis*), schmilzt bei 81°.

p-Hydrocumarsäure, Phloretinsäure, im Harn u. als Phloroglucinester (Phloretin) im Glykosid Phloridzin, schmilzt bei 128°.

Tyrosin, $C_6H_4(OH)CH_2CH(NH_2)COOH$ oder $C_6H_{11}NO_3$, p-Oxyphenyl-a-aminopropionsäure, Aminohydrocumarsäure.

l-Tyrosin findet sich neben Leucin in der Rübenmelasse, Kochenille, den Dahliaknollen, pathologisch im Harn; es ist ein Spaltling der Eiweißstoffe bei Einw. von Pankreasferment, beim Kochen mit Säuren oder Schmelzen mit Alkalihydroxyden sowie bei der Fäulnis, u. findet sich daher in großer Menge im alten Käse (tyros) u. Darminhalt. Es schmilzt bei 235°.

Es bildet charakt. gruppierte Nadeln, schwerl. in W., unl. in Wg. u. Ä., vergärt mit Hefe, bzw. deren Ferment Tyrosinase, zu Tyrosol (S. 525,1), das auch ein Produkt lebender Hefe ist; bei der Fäulnis geht es in p-Hydrocumarsäure über (S. 527); die Millonsche Reaktion der Eiweißstoffe beruht auf Bild. von Tyrosin, bzw. p-Hydrocumarsäure.

d-Tyrosin wird aus Rübensprossen, r-Tyrosin synth. dargestellt.

Protocatechusäure, $C_6H_3(OH)_2(COOH)$, Brenzcatechinacarbonsäure (COOH:HO:HO = 1:3:4) ist ein Baustein der Anthocyane u. vieler Gerbstoffe; sie entsteht beim Schmelzen von Catechu, Kino, Benzoe u. anderen Harzen, sowie versch. gelber Pflanzenfarbstoffe (s. Flavone) mit Ätzalkalien, ferner durch

Oxydation ihres Aldehyds, sowie durch Erhitzen von Ammoniumcarbonat mit Brenzcatechin: $C_6H_4(OH)_2 + HO\cdot OCO\cdot NH_4 = C_6H_3(OH)_2\text{COO}\cdot NH_4 + H_2O$.

Sie bildet mit $2H_2O$ gelbe, reduzierende Krist., bei 199° schm., lösl. in W. u. Wg., die Lös. wird mit Ferrisalzen blaugrün.

Veratrumsäure, $C_6H_3(O\cdot CH_3)_2(COOH)$, findet sich im Sabadillsamen (von Veratrum Sabadilla); Vanillinsäure s. S. 567, Piperonylsäure s. S. 567.

Gallussäure, $C_6H_2(OH)_3(COOH)$, *Acidum gallicum (COOH: 3HO = 1:3:4:5). Vork. u. Bild. Frei neben Tannin in den Galläpfeln, Divi-Divi-früchten, im Tee, in der Granatwurzelrinde u. vielen Pflanzen; gebunden, meist als Glykosid, in versch. Gerbsäuren u. Anthocyanen (S. 465).

Darst. Durch Oxydation der entspr. Trioxyalkylbenzole, gew. aus Gallusgerbsäure durch Kochen mit verd. Säuren, oder durch Einw. von Schimmelpilzen auf den wäss. Auszug der Galläpfel.

Eigensch. Sie krist. mit 1 Mol. H_2O , schmilzt bei 220° , ist schwerl. in kaltem W. u. Ä., leichtl. in Wg., stark reduzierend; die alkalische Lös. absorbiert O unter Bräunung. Ferrisalzlös. erzeugt in der wäss. Lös. schwarzblaue Färbung.

Leimlös. fällt sie nicht (Unterschied von Tannin); erhitzt zerfällt sie in CO_2 u. Pyrogallol, $C_6H_3(OH)_3$; oxydiert gibt sie Ellagsäure, $C_{14}H_6O_8$ nebst gelber Flavellagsäure, $C_{14}H_6O_9$; s. ferner Gerbstoffe.

Salze u. Ester der Gallussäure (Gallate) finden med. Anw., z. B. Bas. Wismutgallat, $C_6H_2(OH)_3\text{COO}\cdot Bi(OH)_2$, *Bismutum subgallicum (Dermatol), ferner Bas. Wismutoxyjodidgallat (Bismutum subgallicum oxyjodatum, Aïrol, Aïrogen, Aïroform) u. Methylgallat als Gallicin, Triacetyl-gallussäure als Etelen, Gallussäureanilid als Gallanol.

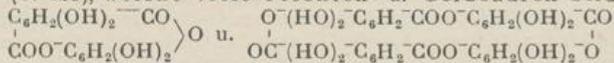
Chinasäure, $C_6H(OH)_4(COOH)H_6$, Hexahydrotetraoxybenzoesäure, ist im Pflanzenreich sehr verbreitet, namentlich in den Chinarinden, Zuckerrüben, Kaffeebohnen, schmilzt bei 162° , ist opt. aktiv. Ihr Lithiumsalz findet med. Anw. als Urosin, ihr Piperidinester als Sidonal, ihre Harnstoffverb. als Urol, ihr Anhydrid als Neusidonal, ihr Urotropinester als Chinotropin.

Dioxyphthalsäuren, $C_6H_2(OH)_2(COOH)_2$, bilden viele Derivate, z. B. ist aus dem Opiumalkaloid Narkotin abspaltbar Mekonin, $C_{10}H_{10}O_4$, das Lacton der unbeständigen Mekoninsäure $C_6H_2(O\cdot CH_3)_2(CH_2\cdot OH)(COOH)$, welches oxydiert Opiansäure, $C_6H_2(O\cdot CH_3)_2(CHO)(COOH)$ u. Hemipiansäure, $C_6H_2(O\cdot CH_3)_2(COOH)_2$ liefert.

c. Depside u. Gerbsäuren.

Depside sind Estersäuren, entstanden unter H_2O -Abspaltung durch Zusammentreten von zwei oder mehr Mol. gleichartiger oder ungleichartiger Phenolsäuren, welche wegen ihres Gerbstoffcharakters u. ihrer peptidähnlichen Konstit. (S. 410) ihren Namen erhielten (depsein gerben) u. nach der Zahl der sie aufbauenden Phenolsäuren Di-, Tri-, Polydepside heißen; z. B. bilden zwei Mol. Gallussäure das Didepsid Galloylgallussäure: $(HO)_2C_6H_2\text{COOH} + (HO)C_6H_2(OH)_2\text{COOH} = HOH + (HO)_3C_6H_2\text{COO}\cdot C_6H_2(OH)_2\text{COOH}$.

Durch Abspaltung von einer Mol. H_2O aus einer Depsidmol. entstehen Lactone, durch Abspaltung von zwei Mol. H_2O aus zwei Depsidmol. entstehen Lactide (S. 423), welche viele Flechten- u. Gerbsäuren bilden, z. B.



Mit Zuckerarten verbinden sich Depside zu Glykosiden, welche ebenfalls als Gerbsäuren vorkommen; solche synth. erhaltene Glykoside übertreffen an Anzahl der Atome in der Mol. alle sonst bis jetzt synth. erhaltenen Verb. (S. 329).

Gallusgerbsäure $(C_{14}H_{10}O_8)_x$, Tannin, *Acidum tannicum.

Vorstehende Formel ist veraltet; Tannine haben nach ihrer Herkunft versch. Zusammensetzung u. sind esterartige Depside, gebildet von einer Mol. Glykose mit fünf Mol. Gallussäure (Pentagalloylglykose) oder mit 10 Mol. Gallussäure (Pentadigalloylglykose).

Vork. In den Galläpfeln, Sumachblättern, im Rotwein, Tee usw.

Darst. Durch Ausziehen der Galläpfel oder Sumachblätter mit W. oder verd. Wg. u. Fällen der erhaltenen Tanninlös. mit Äther.

Eigensch. Amorphes, gelbliches Pulver, leichtl. in W., Wg.; die Lös. ist rechtsdrehend, stark reduzierend, mit Ferrisalzen schwarzblau werdend; es gibt oxydiert Luteosäure, $C_{14}H_8O_8$, u. dann Ellagsäure, $C_{14}H_6O_8$ (s. unten); mit verd. Säuren erhitzt zerfällt es in Traubenzucker u. Gallussäure (s. ferner Gerbstoffe).

Die Salze der zweibas. Gallusgerbsäure heißen Tannate u. finden med. Anw., z. B. Bleitannat als *Plumbum tannicum*, Aluminiumborattannat als *Cutol*, Aluminiumtannat-tartrat als *Tannol*, Calciumtannat als *Optannin*, Aluminiumtannate als *Multannin*, *Altannol*, *Neotannyl*.

Ferner finden med. Anw. Kresottannat als *Tannosal*, Hexamethylen-tetramintannin als *Tannopin*, Methylen-ditannin als **Tannofom* u. *Formiton*, Bismutditannin als *Tannismut*, Chloraltannin als *Captol*, Mercurotannat (*Hydrargyrum oxydulatum tannicum*), ein Kondensationsprodukt aus Tannin u. Thymol als *Tannothymal*, u. Verb. mit Eiweißstoffen (s. diese).

Acetyltannin (*Tannigen, aus Di- u. Triacetyltannin bestehend) u. Tanninum diacetylalum sind geschmacklose Arzneistoffe.

Ellagsäure, $C_{14}H_6O_8$, (Gallogen) ist das Lacton des Didepsids Ellagerbsäure, $C_{14}H_{10}O_{10}$ u. kommt mit dieser in vielen Pflanzen vor; sie entsteht durch Oxydation der Gallusgerbsäure u. vieler anderer Gerbstoffe.

Flechtersäuren sind gegen 50 bekannt; sie finden sich im Thallus der Flechten u. bilden in W. unl. oder schwerl. Krist., welche oft auch Farbstoffe sind; manche sind Depside der Orsellinsäure, z. B. *Anthranorsäure*, $C_{12}H_{18}O_8$, u. *Lecanorsäure* (*Orsellinsäure*), $C_{16}H_{14}O_7$, einige sind aliph. Verb., z. B. *Vulpinsäure*, $C_{15}H_{14}O_5$, u. *Usninsäure*, $C_{18}H_{16}O_7$; für viele ist die Stammverb. noch nicht bekannt, z. B. für *Cetrarsäure*, $C_{26}H_{20}O_{12}$, u. *Protocetrarsäure*, $C_{30}H_{22}O_{15}$, in **Lichen islandicus*, *Evernsäure*, $C_{17}H_{16}O_7$, *Lecanorsäure* (*Lichesterinsäure*) $C_{18}H_{30}O_{10}$, *Parellsäure*, $C_{21}H_{16}O_2$.

4. Allgemeines über Gerbstoffe u. Gerberei.

Gerbsäuren oder **Tannoide**, vulgär Gerbstoffe, heißen Pflanzenprodukte, welche tierische Haut gerben, d. h. in Leder überführen (s. unten); sie sind meist gelbe, amorphe Verb., herb schmeckend, deren wäss. kolloide Lös. durch Ferrisalze schwarzblau oder grün wird, sie fällen Alkaloide, Eiweißstoffe, Leim, Bleisalze aus deren Lös.

Sie finden sich sehr verbreitet, namentlich in den Rinden, Blättern, Früchten, seltener im Holz (bis zu 20 Proz. im Quebrachholz), am reichsten in den Galläpfeln (**Gallae*, bis 60 Proz. in denen aus Asien).

Nach ihrer chem. Natur sind sie Depside der Tannogene oder Anhydride dieser Depside oder Ester der Tannogene mit den Phenolen *Brenzcatechin*, *Resorcin*, *Phloroglucin*, *Catechin* oder Verb. der Tannogene, bzw. Depside, mit Zuckerarten (*Glykotannoide*, S. 466).

Tannogene sind namentlich die *Oxyzimtsäuren* (S. 535), welche die *Cinamyltannoide* bilden, deren Lös. Alkalilauge gelb, Ferrisalzlös. grün färbt, ferner die *Gallussäure* (S. 530), welche die *Gallotannoide* bildet, deren Lös. Alkalilauge braun, Ferrichloridlös. blau färbt, sowie die *Protocatechusäure* (S. 529), welche die *Protocatechutannoide* bildet, deren wäss. Lös. Alkalilauge rotbraun, Ferrisalzlös. grün färbt.

Die meisten Gerbstoffe werden durch Hydrolyse zerlegt, bei den *Catechin-gerbstoffen* u. dem *Maclurin* (S. 537) findet Spaltung erst beim Schmelzen mit *Alkali-hydroxyden* statt, weshalb sie *kondensierte Gerbstoffe* heißen.

Nach ihrer Herkunft unterscheidet man Gerbstoffe als *Gallus-*, *Quebracho-*, *Kaffee-*, *Tee-*, *Catechu-*, *Tormentilla-*, *Kinogerbsäure* u. als *China-*, *Moringa-*, *Eichen-*, *Chinova-*, *Rheum-*, *Filix-*, *Ratanhiagerbsäure* usw.

Viele oxydieren sich in Lös. zu roten oder braunen Verb., den *Phlobaphenen* (*Rindenfarbstoffen*); letztere finden sich daher in vielen gerbstoffhaltigen Pflanzenteilen, namentl. in Rinden u. Früchten, z. B. *Eichen-*, *China-* u. *Filixrot*, u. bilden sich unter dem Einfluß stets vorhandener Oxydasen (s. *Fermente*) oft so rasch, daß verletzte Pflanzenteile sich bei Luftzutritt sofort bräunen.

Tinten, ursprünglich nur Galläpfeltinten, haben jetzt versch. Zusammensetzung, Entfernung von Tintenflecken ist daher nur auf versch. Art möglich.

Schwarze Tinten (auch sog. Alizarintinte) sind Gerbsäure- oder Blauholzintinten. Die Lös. von Gallussäure, Tannin oder wäss. Auszüge der Galläpfel werden mit Ferrosulfat u., zur Verhinderung rascher Oxydation des entstehenden Ferrogallats usw., mit Spuren von Säuren versetzt, da sonst unl. dickes Ferrigallat ausfällt; beim Schreiben fällt aus der kolloiden, bräunlichen Lös. des Ferrogallats das schwarze Ferrigallat; um die Schrift gleich sichtbar zu machen, setzt man der Tinte geringe Mengen org. Farbstoffe zu.

Blauholzintinten sind Lös. von Blauholzextrakt oder Auszüge von Blauholz (Campechholz) mit Ferrosulfat oder Alaun oder Kalliumbichromat versetzt, wodurch blauschwarze Verb. des an sich bräunlichen Blauholzfarbstoffes Hamatein entstehen (s. Oxyflavone).

Farbige Tinten sind wäss. Lös. von org. Farbstoffen, z. B. von Berlinerblau in wäss. Oxalsäurelös., von Karmin in verd. Ammoniak usw.

Kopiertinten sind konz. Tinten mit Zusätzen von Klebstoffen, Glycerin, Zucker usw., Zeichentinte für Weißzeug ist Silbernitratlös. (S. 276).

Gerben (S. 537) scheint auf Adsorption der Gerbstoffe durch die Haut zu beruhen oder auf gegenseitiger Fällung der kolloiden Tierhaut u. der kolloid gelösten Gerbstoffe (S. 88).

Zum Gerben dienen nicht die reinen Gerbstoffe, sondern die gerbstoffhaltigen Pflanzenteile oder Extrakte derselben; außer Gerbstoffen können auch Fette u. anorg. Verb. gerben; die Wirkung aller dieser Stoffe beruht darauf, daß sie sich zwischen den Fasern der Haut lagern u. daher deren Verkleben usw. beim Trocknen hindern.

Vor dem Gerben werden die Häute durch Einlegen in Kalkmilch, Calciumsulfide usw. enthaart u. gelockert, dann mech. die Epidermis u. das Unterzellgewebe entfernt, denn nur das dann zurückbleibende Bindegewebe (Corium, Lederhaut) ist gerbbar.

Die Lohgerberei erfolgt namentlich mit Eichen- u. Fichtenholzrinde oder Quebrachoholz, ferner mit Dividivi- u. Myrobalanenfrüchten, Sumachblättern, indem die Haut zwischen die gemahlten Pflanzenteile (die Loh) geschichtet u. mit W. übergossen wird; der Gerbprozeß dauert über ein Jahr u. liefert ein rotbraunes Leder. Die Verwendung von Extrakten der Naturprodukte, die meist in fester Form in den Handel kommen, kürzt den Gerbereiprozeß bedeutend ab.

Die Sämischo- oder Ölgerberei erfolgt durch Einkneten von Fetten, namentlich Tranen, in die Häute u. liefert das waschbare Leder.

Die Mineralgerberei erfolgt durch mehrtägliches Eintauchen der Häute in Lös. von Chromsalzen (S. 302) oder bas. Ferrisalzen; Gerben mit wäss. Lös. von Alaunsalz + Kochsalz, oder mit Gemengen der Salze mit Ölen, liefert nicht waschbares, weißes Leder u. heißt Weißgerberei.

Auch Formaldehyd u. seine Derivate (s. Neradol), Sulfittlauge, Ozon u. Wasserstoffperoxyd finden jetzt Anw. teils zum Gerben, teils als die Gerbung unterstützende Mittel.

Isozykl. in der Seitenkette unges. Kohlenwasserstoffe.

Unter unges. zykl. Verb. versteht man nur solche, die in den aliph. Seitenketten mehrfache Bindung von C-Atomen enthalten. Bei der Oxydation verhalten sie sich wie gesätt. K.W. (S. 503).

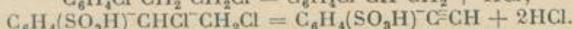
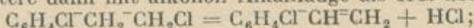
Sie gehen leicht (z. B. durch nasz. H) in Verb. mit gesätt. aliph. Seitenkette über, z. B. (Phenyläthylen) $C_6H_5-CH=CH_2 + 2H = C_6H_5-CH_2-CH_3$ (Phenyläthan); die Doppelbindungen der C-Atome im Benzolring kommen bei diesen Reaktionen nicht in Betracht.

Sie leiten sich von den unges. aliph. K.W. ab, indem deren H-Atome durch zykl. Radikale ersetzt werden u. dementspr. heißen sie z. B. $C_6H_5-CH=CH_2$ Phenyläthylen, $C_6H_5-C=CH$ Phenylacetylen, usw.

Sie werden (analog den ges. zykl. K.W.) aus unges. aliph. Halogen-K.W. mit zykl. Halogen-K.W. u. Natrium erhalten (S. 504₁) oder aus den Alkylhalogenbenzolen mit alkoh. Alkalilauge (S. 379) abgespalten.

Halogene, Schwefelsäure u. Salpetersäure führen unges. zykl. K.W., wie unges. aliph. K.W., zuerst in entspr. gesätt. Derivate über, worauf Substitution von Cl, SO_3H , NO_2 am Benzolring erfolgen kann.

Oder es findet gleichzeitige Addition an der aliph. unges. Seitenkette u. Substitution am Benzolring statt, so daß man zur Darst. von unges. zykl. Verb. mit Halogenatomen, Sulfonsäure oder Nitrogruppen am Benzolring meist von Verb. mit ges. aliph. Seitenketten ausgeht, hierauf in diese Halogenatome einführt u. letztere dann mit alkohol. Alkalilauge als HCl abspaltet (S. 487); z. B.



Nitro- u. Sulfonsäurederivate haben daher hier nicht die Bedeutung zur Darst. anderer unges. zykl. Verb. wie b i den ges. zykl. Verb.

Phenyläthylen, $\text{C}_6\text{H}_5^-\text{CH}^-\text{CH}_2$, Vinylbenzol, Styrol, Cinnamol, Äthethylbenzol, findet sich im Styrax, entsteht beim Erhitzen von Zimtsäure, $\text{C}_6\text{H}_5^-\text{CH}^-\text{CH}^-\text{COOH}$, u. siedet bei 144° , geht bald in polymeres amorphes Metastyrol über.

Phenylacetylen, $\text{C}_6\text{H}_5^-\text{C}^-\text{CH}$, entsteht durch Erhitzen von Phenylpropionsäure, $\text{C}_6\text{H}_5^-\text{C}^-\text{C}^-\text{COOH}$ (s. S. 492), siedet bei 142° , riecht angenehm.

α -Phenylpropylen, $\text{C}_6\text{H}_5^-\text{CH}^-\text{CH}^-\text{CH}_3$, Isoallylbenzol, ist die Stammsubstanz zahlreicher Pflanzenriechstoffe (s. unien) u. siedet bei 144° .

Isozykl. in der Seitenkette unges. Kohlenwasserstoffe mit HO-Gruppen als Substituenten u. deren Derivate.

Die wichtigsten Verb. leiten sich vom Allylbenzol (β -Phenylpropylen) $\text{C}_6\text{H}_5^-\text{CH}_2^-\text{CH}^-\text{CH}_2$, oder vom Isoallylbenzol, $\text{C}_6\text{H}_5^-\text{CH}^-\text{CH}^-\text{CH}_3$, ab; wie aliph. Allylverb. (S. 488) durch nasz. H leicht in Propylverb. übergehen, so auch die unges. Allylbenzolverb. in ges. Propylbenzolverb.

Allylphenole mit der Seitenkette $^-\text{CH}_2^-\text{CH}^-\text{CH}$ lagern sich mit heißer alkoh. Alkalilauge um in isomere Isoalkylphenole (häufig auch α -Propenylphenole genannt, s. S. 361) mit der Seitenkette $^-\text{CH}^-\text{CH}^-\text{CH}_3$.

1. Ungesättigte Phenole.

Äther unges. Phenole bilden die Riech- u. Schmeckstoffe vieler Pflanzenteile, bzw. derer äth. Öle, z. B. des Anis, Fenchels, Sassafrasholzes, der Petersilie, Muskatnuß, Nelken (von *Eugenia caryophyllata*) usw.

Zimtalkohol, $\text{C}_6\text{H}_5^-\text{CH}^-\text{CH}^-\text{CH}_2\text{OH}$, Phenylallylalkohol, findet sich als Ester im Peru- u. Styraxbalsam, ein Hydroketonderivat des sekund. Zimtalkohols ist der Riechstoff der Veilchen u. des Irisrhizoms.

Zimtaldehyd, $\text{C}_6\text{H}_5^-\text{CH}^-\text{CH}^-\text{CHO}$, ist der Riechstoff der Zimtrinde.

Zimtsäure, $\text{C}_6\text{H}_5^-\text{CH}^-\text{CH}^-\text{COOH}$, Phenylacrylsäure, findet sich als Ester des Zimtalkohols im Styrax- u. Perubalsam.

Oxyzimtsäure, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})^-\text{CH}^-\text{CH}^-\text{COOH}$, Cumarsäure, im Steinklee, bildet durch Abspaltung des Steinklees, Waldmeisters usw. Cumarin, den Riechstoff des Steinklees, Waldmeisters usw.

Das einwert. Radikal $\text{C}_6\text{H}_5^-\text{CH}^-\text{CH}^-\text{CH}_2^-$ heißt Cynnamyl, das zweiwert. Radikal $\text{C}_6\text{H}_5^-\text{CH}^-\text{CH}^-\text{C}^-$ Cynnamylen oder Cinnamylyden.

p-Allylphenol, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})(\text{CH}_2^-\text{CH}^-\text{CH}_2)$ Chavikol, der Riechstoff des äth. Bayöls u. Betelöls siedet bei 237° ; Methylchavikol, Estragol, der Riechstoff des äth. Estragonöls, gibt mit alkoh. Alkalilauge isomeres

Anethol, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)(\text{CH}^-\text{CH}^-\text{CH}_3)$, i-Anisecampher der Riechstoff u.

Hauptteil des äth. Anis-, Fenchel-, Estragonöles, krist. bei deren Abkühlen aus, gibt oxydiert Anissäure, $C_6H_4(O\cdot CH_3)(COOH)$ (S. 529).

Eugenol (S. 533), $C_6H_3(OH)(O\cdot CH_3)(CH_2\text{---}CH=CH_2)$, Oxyanethol, Nelkensäure, der Riechstoff u. Hauptteil des äth. Nelkenöls (*Oleum Caryophyllorum), bei 252° sied., gibt mit alkoh. Alkalilauge isomeres Isoeugenol (Struktur S. 526), das einer der Riechstoffe des äth. Muskatnußöls u. Ylangöls ist, bei 261° siedet u. gelinde oxydiert Vanillin gibt (S. 526).

Asaron, $C_6H_2(O\cdot CH_3)_2(C_3H_5)$, im äth. Öle von Asarum europaeum, Matiko, Kalmus, bildet bei 61° schmelz. scharfschmeckende Krist.

Apiol, $C_6H(O\cdot CH_3)_2(O\cdot CH_2\cdot O)(C_3H_5)$, im äth. Öle des Petersiliensamens u. Dills als dessen Riechstoff enthalten, schmilzt bei 30°.

Safrol, $C_6H_3(O\cdot CH_2\cdot O)(C_3H_5)$, Allylbrenzcatechinmethylenäther, der Riechstoff u. der Hauptteil des äth. Öles von *Lignum Sassafras u. des bei der Darst. des Camphers erhaltenen Campheröles, siedet bei 233°, findet Anw. in der Parfümerie, gibt mit alkoh. Alkalilauge isomeres Isosafrol, bei 252° sied.

Allylpyrogallolmethylenäther, $C_6H_2(O\cdot CH_2\cdot O)(O\cdot CH_3)(C_3H_5)$, Myristicin, einer der Riechstoffe der Muskatnuß u. Muskatblüte, siedet bei 149°.

2. Unges. Alkohole u. Phenolalkohole.

Zimtalkohol, $C_6H_5\text{---}CH=CH\text{---}CH_2OH$, Cinnamylalkohol, Styron, Phenylallylalkohol, findet sich als Zimtsäureester im Peru-, Tolu-, Styraxbalsam, wird aus letzterem durch Dest. mit Alkalilauge abgeschieden.

Er schmilzt bei 33°, riecht hyazinthartig u. ist in W. fast unl.

Zimtaldehyd, $C_6H_5\text{---}CH=CH\text{---}CHO$ (Cinnamalum), der Riechstoff u. Hauptteil des äth. Zimt- u. Kassiaöles, ist in W. unl., bei 246° sied.

Oxyzimtalkohol, $C_6H_4(OH)\text{---}CH=CH\text{---}CH_2OH$, synth. erhalten, bildet Krist.

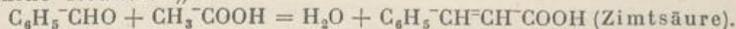
Dioxyzimtalkohol, $C_6H_3(OH)_2\text{---}CH=CH\text{---}CH_2OH$, bei 73° schm., bildet als Methylenäther den Coniferylalkohol, $C_{10}H_{12}O_3$ (S. 526), als Methylenäther das Cubebin, $C_{10}H_{10}O_3$, in den *Kubebenfrüchten.

Iron, $C_{13}H_{20}O$ oder $(H_4)C_6H_2(CH_3)_3(CH=CH\text{---}CO\text{---}CH_3)$, ein Tetrahydro-trimethylcinnamylmethylketon, ist der Riechstoff der Veilchenblüten u. des *Irishizoms (der Veilchenwurzel), siedet bei 144°. Isomer demselben, nur durch andere Lage einer Doppelbindung im Benzolring unterschieden, sind

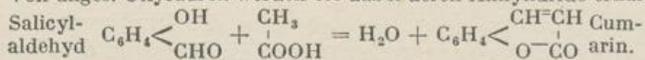
α - u. β -**Jonon**, $C_{13}H_{20}O$, als Veilchenparfüme fabrikmäßig dargestellt durch Einw. von Aceton auf Citral (S. 491): $CH_3\text{---}CO\text{---}CH_2 + C_6H_{15}\text{---}CHO = C_6H_{15}\text{---}CH=CH\text{---}CO\text{---}CH_3 + HOH$, sieden beide bei 127°; durch Abspaltung von H_2O liefern sie die isomeren Naphthalinderivate Iren u. Ionen, $C_{13}H_{18}$.

3. Unges. Säuren u. Phenolsäuren.

Unges. zykl. Säuren (oder deren Derivate) entstehen durch Einw. von zykl. Aldehyden (oder deren Derivaten) auf Fettsäuren (oder zweibas. org. Säuren) bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid, das wasserentziehend wirkt (Perkins Reaktion), z. B.



Von unges. Oxysäuren werden oft dabei deren Anhydride erhalten, z. B.



Ferner entstehen unges. Säuren aus Exohalogenderivaten ges. Säuren mit alkalischer Alkalilauge, z. B. $C_6H_5\text{---}CHCl\text{---}CH_2\text{---}COOH = C_6H_5\text{---}CH=CH\text{---}COOH + HCl$ (S. 487).

Zimtsäure, $C_6H_5\text{---}CH=CH\text{---}COOH$, β -Phenylacrylsäure, Acid. cinnamicum, findet sich teils frei, teils als Ester der Harzalkohole (S. 560) in gewissen Benzoecharzen, im Styrax-, Peru- u. Tolubalsam als Ester (Styracin) des Zimtalkohols u. Ester (Cinnamein) des Benzylalkohols.

Sie wird durch Erhitzen von Styraxbalsam mit Alkalilauge u. Fällen der erhaltenen Lös. von zimtsaurem Alkali durch HCl dargestellt, ferner nach Perkin (s. oben) u. aus Benzalchlorid mit Natriumacetat: $C_6H_5\text{---}CHCl_2 + CH_3\text{---}COONa = NaCl + HCl + C_6H_5\text{---}CH=CH\text{---}COOH$. Sie ist geruchlos, bei 132° schm., schwerl. in kaltem W.; aus der Lös. fällt $FeCl_3$ gelbes Ferricinnamat,

oxydiert gibt sie Benzaldehyd u. Benzoesäure (S. 503), erhitzt Styrol (S. 533), belichtet Truxillsäure (S. 535).

Wie analog konstit. Crotonsäure, $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}\text{COOH}$, als Cis- u. Transmodif. auftritt (S. 537), so auch Zimtsäure; gew. Zimtsäure (die Transform) ist trimorph u. werden deren drei Modif. unterschieden als Allozimtsäure, bei 68° schm. u. Isozimtsäuren, bei 42° u. 58° schm.; Truxillsäuren sind Polymere der Zimtsäuren, welche in den Cocablättern vorkommen.

Atropasäure, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{COOH}$, α -Phenylacrylsäure, ein Spaltling der Alkaloide Atropin u. Apoptropin, schmilzt bei 106° .

o-Oxyzimtsäure, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})(\text{CH}=\text{CH}\text{COOH})$ oder $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_3$, Cumarsäure, im Steinklee, fast geruchlos, bei 208° schm., ist stereoisomer der nur in Salzen bekannten Cumarinsäure. p-Oxyzimtsäure findet sich in einigen Harzen.

Alkalisalze der Cumarinsäure entstehen durch Einw. von Alkalilauge auf Cumarin, so daß dieses ihr Anhydrid ist u. daher Cumarinsäure die Cis-Modif., Cumarinsäure, die kein Anhydrid bildet, die Transmodif. ist (S. 337).

o-Oxyzimtsäureanhydrid, $\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_2$, Cumarin (Struktur S. 534), der Riechstoff vom Waldmeister, Ruchgras, Steinklee, Tonkabohnen usw. schmilzt bei 67° ; Darst. nach Perkin s. S. 534.

Umbelliferon, $\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_3$, ein Oxycumarin, in der Seidelbastrinde, entsteht bei der trocknen Dest. vieler Umbelliferenharze,

Daphnetin, $\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_4$, aus dem Seidelbastglykoside Daphnin abspaltbar, Aesculetin, $\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_4$, aus dem Roßkastanienglykoside Aesculin abspaltbar, sind Dioxycumarine; alle drei schmelzen über 240° u. riechen schwach cumarinartig (s. Glykoside S. 461).

Dioxyzimtsäuren, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2\text{CH}=\text{CH}\text{COOH}$, sind die Kaffeesäure aus dem Glykoside Kaffeegerbsäure abspaltbar, bei 213° schm., sowie die Umbellsäure aus dem Umbelliferon (s. oben) abspaltbar, bei 240° schm.

Dioxyzimtsäuremethyläther, $\text{C}_9\text{H}_7(\text{CH}_3)\text{O}_4$, sind Ferulasäure im Harze *Asa foetida* u. Isoferulasäure (Hesperitinsäure) im Hesperitin.

Curcumin, $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_6$, der Farbstoff des Kurkumarhizoms, ist Methan, in dem zwei H-Atome durch Ferulasäureradikale ersetzt sind u. bildet orangegelbe Krist.; mit dem wäss. Auszug des Rhizoms getränktes Papier (Charta exploratoria lutea, Kurkumapapier) wird durch Basen gebräunt (s. S. 225, 2 u. 297).

Piperinsäure, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{O})\text{CH}=\text{CH}\text{CH}=\text{CH}\text{COOH}$, Methylendioxy-cinnamylidenessigsäure (S. 533), ein Spaltling des Alkaloids Piperin, schmilzt bei 217° , gibt oxydiert das Parfüm Piperonal (Heliotropin, S. 527).

Sinapinsäure, $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_5$ oder $\text{C}_6(\text{OH})_3(\text{CH}_2)_2(\text{CH}=\text{CH}\text{COOH})$, Dimethyltrioxyzimtsäure, ist ein Spaltling des Senfsamenalkaloids Sinapin.

Phenylpropionsäure, $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}^-\text{COOH}$ (S. 492), wird aus dem durch Addition von Brom an Zimtsäure entstehenden $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHBr}\text{CHBr}\text{COOH}$ durch alkoh. Alkalilauge erhalten (S. 487); Nitrophenyldibrompropionsäure gibt so Nitrophenylpropionsäure, welche mit alkal. Reduktionsmitteln Indigoblau liefert (s. Indigosynthese).

Isozykl. Kohlenwasserstoffe mit direkt oder durch C-Atome verketteten Benzolringen u. deren Derivate.

Zykl. K.W. können sich direkt durch eine oder mehrere Valenzen ihrer Ring-C-Atome verketteten, oder durch den C-Ring nicht angehörige C-Atome oder durch andere Atome.

Erstere Verb. werden als Verb. der Aryle benannt, oder als substit. Benzole, z. B. $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_5$ Diphenyl oder Phenylbenzol, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ Diphenylphenylen oder Phenylendibenzol.

Verb., welche durch nicht dem C-Ring angehörende C-Atome verkettet sind, enthalten an diesen C-Ketten noch andere Atome oder Atomgruppen u. werden dementspr. als Derivate aliph. Verb. benannt, z. B. Triphenylmethan, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, Triphenylcarbinol, $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{OH})(\text{C}_6\text{H}_5)_2$.

Die Zahl der Isomeren ist, entspr. der Mehrzahl von Benzolringen u. von aliph. Zwischengruppen, viel größer, wie bei einringigen Benzolverb.; manche der Letzteren, z. B. Phenyläther, Diketone, wurden bereits betrachtet (S. 512, S. 521, S. 519 usw.).

Hexaphenyläthan, $(C_6H_5)_3C \equiv C(C_6H_5)_3$, farblose Krist., aus $(C_6H_5)_3Cl$ mit 2Na erhalten, zerfällt leicht in 2 Mol.

Triphenylmethyl, $(C_6H_5)_3C$, welches zu den wenigen Verb. gehört, in denen das C-Atom dreiwertig auftritt; es bildet gelbe Krist. u. verhält sich wie ein freies, einwert. Radikal, d. h. es verbindet sich direkt mit Elementen usw.

Triphenylcarbinol, $(C_6H_5)_2C(OH)C_6H_5$, u. Diphenyltoluylcarbinol, $(C_6H_5)_2C(OH)C_6H_4CH_3$, sind die wichtigsten Verb. der Gruppe, da sich von ihnen eine große Anzahl synth. erhaltener Farbstoffe ableitet, welche auch, da Anilin, $C_6H_5NH_2$, bzw. dessen Alkyl- u. Arylderivate, zu ihrer Darst. dienen, unrichtig Anilinfarbstoffe heißen (S. 539).

Werden nämlich in beiden Carbinolen H-Atome am Benzolring durch NH_2 -Gruppen ersetzt, so entstehen die farblosen, bas. Rosaniline, welche mit Säuren gefärbte Salze bilden, die techn. Farbstoffe sind, z. B. Fuchsin u. Anilinrot; einige dieser Salze finden sich in der Natur, z. B. sonder die Molluske *Aplysia depilans* Anilinrot ab u. das Rot- oder Blauwerden von manchen Speisen beruht auf Bild. von Anilinfarben durch Bakterien (blutendes Brot, blaue Milch).

Werden in beiden Carbinolen H-Atome am Benzolring durch HO-Gruppen oder durch HO-Gruppen nebst COOH-Gruppen ersetzt, so entstehen meist farblose, saure Verb., deren innere Anhydride mit Basen gefärbte Salze bilden (Anw. zu Indikatoren in der Maßanalyse, S. 50), z. B. Phenolphthalein u. Fluorescein.

Phenolphthalein u. Derivate desselben finden auch med. Anw.; als Farbstoffe sind nur Derivate des Fluoresceins brauchbar.

1. Kohlenwasserstoffe mit direkt verketteten Benzolringen.

Diphenyl, $C_{12}H_{10}$ oder $H_5C_6-C_6H_5$ durch Einw. von Natrium auf Brombenzol, sowie beim Leiten von Benzoldämpfen durch glühende Röhren entstehend, schmilzt bei 69° , gibt oxydiert Benzoesäuren u. bildet viele Derivate.

Durch Halogene, Salpeter- oder Schwefelsäure entstehen Substitutionsprodukte, z. B. $C_{12}H_9Br$, $C_{12}H_8Br_2$, $C_{12}H_9SO_3H$, $C_1H_9(NO_2)$, $C_{12}H_8(NO_2)_2$; durch Reduktion der Nitrodiphenyle erhält man Aminodiphenyle, $C_{12}H_9(NH_2)$, bzw. Diaminodiphenyle, $C_{12}H_8(NH_2)_2$.

Diphenole, $HO-C_6H_4-C_6H_4-OH$, Dioxydiphenyle, geben oxydiert Diphenochinone $O=C_6H_4-C_6H_4=O$, gelbe oder blaurote, geruchlose Krist. (S. 516), deren Tetramethoxyderivat das Coerulignon, $C_{16}H_{16}O_6$ (Cedriret), ist, welches bei der Reinigung des rohen Holzessigs mit Kaliumchromat erhalten wird u. blaue Nadeln bildet.

p-Diaminodiphenyl, $H_2N-C_6H_4-C_6H_4-NH_2$, Benzidin, entsteht bei Einw. von Säuren aus dem isomeren Hydrazobenzol u. ist wichtig als Stammsubstanz der ohne Beizen färbenden Benzidiazofarbstoffe; es schmilzt bei 128° , ist lösl. in heißem W. u. fällt SO_4 -Ionen als unl. Benzidinsulfat, $(C_6H_4NH_2)_2H_2SO_4$; in saurer Lös. oxydiert gibt es einen blauen Farbstoff unbekannter Konstit. (Benzidinblau), mit Blutspuren gibt es bei Gegenwart von H_2O_2 grüne bis blaue Färbung (Blutnachweis).

Benzidindianisidin, $H_2N^-(CH_3O)H_3C_6-C_6H_3(O-CH_3)-NH_2$, Dianisidin, dient wie Benzidin zur Darst. ohne Beizen färbender Azofarben (S. 541).

Phenyltoluyle, $C_6H_5-C_6H_4(CH_3)$, entstehen durch Natrium auf Brombenzol + Bromtoluole: $C_6H_5Br + C_6H_4Br(CH_3) + 2Na = C_6H_5-C_6H_4(CH_3) + 2NaBr$. Sie sieden über 260° u. geben oxydiert krist. Diphenylcarbonsäuren, $C_6H_5-C_6H_4-COOH$ (Phenylbenzoesäuren).

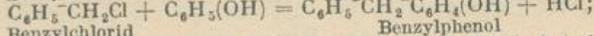
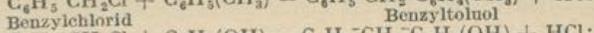
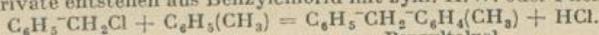
Diphenylen, $H_4C_6=C_6H_4$, bei 75° schm., gibt oxydiert Benzoe- u. Phthalsäure (S. 504), entsteht aus Dibromdiphenyl (S. 536), mit Na.

Ditoluyle, $(CH_3)_2C_6H_4-C_6H_4(CH_3)$, durch Einw. von Na auf Bromtoluole erhalten, sind teils flüssig, teils Krist. u. bilden oxydiert Diphenyldicarbon-säuren, z. B. Diphensäure, $(HOOC)H_4C_6-C_6H_4(COOH)$.

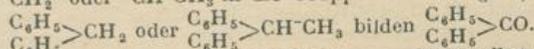
2. Kohlenwasserstoffe mit zwei durch C-Atome verketteten Benzolringen.

Diphenylmethan, $C_6H_5-CH_2-C_6H_5$, entsteht beim Erwärmen von Benzylchlorid + Benzol mit $AlCl_3$ als Katalysator (S. 504, 2): $C_6H_5-CH_2Cl + C_6H_6 = C_6H_5-CH_2-C_6H_5 + HCl$, schmilzt bei 26° , riecht nach Orangen.

Derivate entstehen aus Benzylchlorid mit zykl. K.W. oder Phenolen, z. B.



ferner aus Benzolderivaten mit Formaldehyd + H_2SO_4 bei tiefer Temp. z. B. $C_6H_5(OH) + H-CHO + C_6H_5(OH) = C_6H_4(OH)-CH_2-C_6H_4(OH) + H_2O$. Bei der Oxydation gehen diese Verb. in die entspr. Ketone über, indem die Gruppe $-CH_2-$ oder $-CH-CH_3$ in die Gruppe $-CO-$ übergeht, z. B.:



Diphenylmethan a-Diphenyläthan Diphenylketon.

Enthält der Benzolkern noch Alkyle, so werden diese zu Carboxylgruppen oxydiert (S. 503) u. es entstehen Ketonsäuren, z. B. Benzyltoluol

$C_6H_5-CH_2-C_6H_4-CH_3$ gibt $C_6H_5-CO-C_6H_4-COOH$, Benzoylbenzoesäure.

Diphenylcarbinol, $C_6H_5-CH(OH)-C_6H_5$, Benzhydröl, ein sek. Alkohol, bei 68° schm., entsteht durch Einw. von nasz. H auf Diphenylketon; sein Carbamidsäureester findet med. Anw. als Butolan.

Diphenylketon, $C_6H_5-CO-C_6H_5$, Benzophenon (Darst. s. oben), entsteht auch durch trockne Dest. von Calciumbenzoat neben Anthrachinon (S. 519, 2 u. 546), sowie durch Oxydation von Benzhydröl; es bildet eine labile bei 23° schm. u. eine stabile bei 47° schm. Modif.

Mit Alkalimetallen verbindet es sich zu krist. blauen Metallketylen, z. B. $(C_6H_5)_2C=OK$, in denen das C-Atom dreiwertig auftritt (S. 536).

Derivate des Benzophenons sind: Trioxybenzophenon (Alizarin-gelb), $C_6H_5-CO-C_6H_4(OH)_2$, und Tetramethyldiaminobenzophenon, $(CH_3)_2N-H_4C_6-CO-C_6H_5-N(CH_3)_2$, Michlers Keton, das zur Darst. von Farbstoffen der Rosanilingruppe dient u. des Auramins, welches statt die Gruppe $-CO-$ die Gruppe $-C(NH_2Cl)-$ enthält u. als Pyocetanin aureum, Tano-pyocetin, gelbes Tano-pyeton med. Anw. findet.

Maclurin, $C_{13}H_{10}O_6$, im Gelbholz, ist ein Pentaoxybenzophenon (S. 519),

Kotoin, $C_6H_2(C_6H_5-CO)(CH_3O)(OH)_2$, ist der Bitterstoff der Kotorinde.

Tetramethyldiaminodiphenylmethan, Tetramethylbase, Arnoldsche Base, $(CH_3)_2N-C_6H_4-CH_2-C_6H_4-N(CH_3)_2$, dient zur Erk. des Ozons (S. 162, 3).

Dibenzyl, $C_6H_5-CH_2-CH_2-C_6H_5$, s-Diphenyläthan, entsteht durch Einw. von Natrium auf Benzylchlorid, $C_6H_5-CH_2Cl$, schmilzt bei 52° , gibt auf 500° im geschlossenen Rohr erhitzt Diphenyläthylen (S. 538).

Hydrobenzoin, $C_6H_5-CH(OH)-CH(OH)-C_6H_5$, Diphenylglykol, ent-steht durch nasz. H auf Benzaldehyd oder Benzoin, schmilzt bei 138° .

Benzylacetophenon, $C_6H_5-CH_2-CH_2-CO-C_6H_5$, bei 73° schm., entsteht durch Reduktion von Benzylidenacetophenon, $C_6H_5-CH=CH-CO-C_6H_5$ (Chalkon, Benzolacetophenon); dieses wird durch Kondens. von Benzaldehyd mit Acetophenon erhalten (S. 519, 1).

Benzoin, $C_6H_5-CO-CH(OH)-C_6H_5$, Benzoylphenylcarbinol, Bitter

mandelölcampfer (Darst. S. 519,4) ist ein Ketonalkohol, gibt mit nasz. H Hydrobenzoin, schmilzt bei 134°, reduziert Fehlings Lös. unter Bild. von Benzil.

Oxydiert geben Ketonalkohole die entspr. Diketone, z. B. Benzoin das Benzil (s. unten); Diketone geben mit Alkalihydroxyden unter intramol. Umlagerung Alkoholsäuren (s. unten).

Benzil, $C_6H_5^{\ominus}CO^{\ominus}CO^{\ominus}C_6H_5$, Diphenyldiketon (s. S. 519,3), durch Oxydation von Hydrobenzoin, bzw. Benzoin, entstehend, bildet gelbe Krist., bei 95° schm., die nicht reduzieren; mit Alkalilauge erhitzt gibt es Alkalisalze der

Benzilsäure, $H_5C_6^{\ominus}C(OH)(COOH)(C_6H_5)$, Diphenylcarbinolcarbon-säure, Diphenylglykolsäure (S. 421), bei 150° schm.

Narceïn, $C_{23}H_{27}NO_8$, im Opium (s. Alkaloide), bei 176° schm., enthält zwei durch $^{\ominus}CO^{\ominus}CH_2^{\ominus}$ verkettete, substit. Benzolringe u. hat die Struktur $(HOOC)(H_3C^{\ominus}O)_2H_2C_6^{\ominus}CO^{\ominus}CH_2^{\ominus}C_6H_4(O^{\ominus}CH_2^{\ominus}O)(O^{\ominus}CH_3)^{\ominus}C_6H_4^{\ominus}N(CH_3)_2$.

Diphenyläthylen, $C_6H_5^{\ominus}CH^{\ominus}CH^{\ominus}C_6H_5$, Stilben, Tolylen, entsteht z. B. durch Einw. von Na auf Benzaldehyd, sowie aus Dibenzyl, schmilzt bei 125°.

Diphenylenäthan, $C_6H_4^{\ominus}C_2H_2^{\ominus}C_6H_4$, ist das S. 542 betrachtete Anthracen.

Diphenylacetylen, $C_6H_5^{\ominus}C^{\equiv}C^{\ominus}C_6H_5$, Tolan, entsteht aus Diphenyldibrom-äthan, $C_6H_5^{\ominus}CHBr^{\ominus}CHBr^{\ominus}C_6H_5$, mit alkohol. Alkalilauge, schmilzt bei 60°.

3. Kohlenwasserstoffe mit drei C-Atome verketteten Benzolringen.

Triphenylmethan, $(C_6H_5)_3^{\ominus}CH$, bei 92° schm., entsteht bei Gegenwart von Zinkstaub oder Aluminiumchlorid durch Erhitzen von Benzalchlorid mit Benzol (S. 504,2): $C_6H_5^{\ominus}CHCl_2 + 2C_6H_6 = C_6H_5^{\ominus}CH(C_6H_5)_2 + 2HCl$, oder von Chloroform mit Benzol: $3C_6H_6 + CHCl_3 = (C_6H_5)_3^{\ominus}CH + 3HCl$, oder aus Benzaldehyd + Benzol mit H_2O absplattendem Verb.

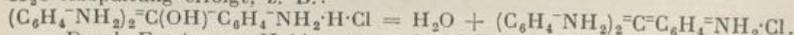
Diphenyltoluylmethan, $(C_6H_5)_2^{\ominus}CH^{\ominus}(C_6H_4^{\ominus}CH_3)$, analog dem Triphenylmethan aus Benzalchlorid u. Toluol darstellbar, schmilzt bei 60°.

Triphenylcarbinol, $(C_6H_5)_3^{\ominus}C^{\ominus}OH$, bei 159° schmelz., u. homologes

Diphenyltoluylcarbinol, $(C_6H_5)_2^{\ominus}C(OH)^{\ominus}(C_6H_4^{\ominus}CH_3)$, bei 130° schm., entstehen aus Triphenylbrommethan usw. durch Kochen mit W., aus Benzoesäureestern mit Phenylmagnesiumbromid (S. 468), sowie durch Oxydation der beiden vorerwähnten K.W., in die sie durch nasz. H wieder übergehen.

Beide Carbinole (S. 502) bilden farblose Krist., sowie gefärbte Salze u. sind die Stammverb. vieler sog. Anilinsalze (S. 536 u. S. 539).

Durch Ersatz von H-Atomen an ihren C-Ringen durch NH_2 -Gruppen entstehen farblose Basen, welche mit Säuren gefärbte Salze, die Farbstoffe der Rosanilingruppe, bilden; es lagert sich zuerst die Säure an das fünfwertig werdende N-Atom an, worauf, unter innerer chinoider Umlagerung (S. 517), H_2O -Abspaltung erfolgt, z. B.:

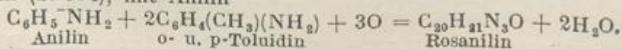


Durch Ersatz von H-Atomen an den C-Ringen beider Carbinole durch HO-Gruppen entstehen die Stammverb. der Auringruppe, durch HO-nebst COOH-Gruppen die Stammverb. der Phthaleingruppe (S. 539,c), welche nur als innere Anhydride bestehen (s. unten).

Leukoverb. bilden, wie viele andere Farbstoffe, unter Addition von H-Atomen, auch die Farbstoffe der Triphenylmethangruppe, welche durch Oxydation wieder in die betr. Farbstoffe übergehen; z. B. gibt Rosanilin, $C_{20}H_{21}ON_3$, das Leukanilin $C_{20}H_{21}N_3$, Rosolsäure, $C_{20}H_{16}O_3$, die Leukorosolsäure, $C_{20}H_{18}O_3$; Phthaleine gehen in Phthaline über, z. B. Phenolphthalein, $C_{20}H_{14}O_4$, in Phenolphthalin, $C_{20}H_{16}O_4$, Fluoresceïn in Fluoresceïn, Galleïn in Gallin usw.

a. Triaminotriphenylmethanderivate.

Rosanilin, Diaminodiphenylaminotoluylcarbinol, $C_{20}H_{20}N_3(OH)$ oder $(H_2N \cdot H_4C_6)_2^{\ominus}C(OH)^{\ominus}C_6H_3(CH_3)(NH_2)$, Methylpararosanilin, erhält man durch Oxydation von Anilinöl, einem Gemenge von Ortho- nebst Paratoluidin (S. 564), mit Anilin



Pararosanilin, Triaminotriphenylcarbinol, $C_{19}H_{18}N_3(OH)$ oder $(H_2N \cdot H_4C_6)_2 = C(OH) (C_6H_4 \cdot NH_2)$, erhält man durch Oxydation eines Gemenges von Paratoluidin mit Anilin, woher seine irreführender Name Pararosanilin rührt; $2C_6H_5 \cdot NH_2 + C_6H_4(CH_3)(NH_2) + 2O = C_{19}H_{19}N_3O + 2H_2O$.

Die mit Säuren unter H_2O -Austritt aus den beiden, farblose Krist. bildenden Carbinolbasen entstehende Salze sind gefärbt u. bilden die Anilinfarbstoffe im engeren Sinne (S. 536); Alkalilauge fällt aus den Salzen wieder die farblosen Carbinolbasen.

Die entstehenden Salze sind grüne, metallglänzende Krist., in W. u. Wg. lösl. u. bilden das Fuchsin, Azalein, Rubin, Magentarot, Anilinrot des Handels. Ihre Lös. sind karmoisinrot u. färben tierische Faser direkt, pflanzliche Faser erst mit Hilfe von Beizen (S. 542).

Chlorfuchsin findet als Trypanosan med. Anw., Säurefuchsin (Fuchsin S) ist Fuchsin-sulfonsäure; Lös. von Fuchsin + Phenol (Carbol-fuchsin, Ziehl-Neelsensche Lös.) oder von Gentianaviolett (s. unten) + Anilin in verd. Wg. dienen zum Färben von Bakterien.

Durch Ersatz der H-Atome der Aminogruppen der Salze durch eine versch. große Zahl von Arylen oder Alkylen, erhält man versch. gestufte Farbtöne; z. B. wird Fuchsin durch zunehmende Substit. von C_6H_5 -Gruppen zunehmend blauer, von CH_3 -Gruppen zunehmend violetter.

Arylderivate sind Anilinblau (Lyonerblau), Gentiana-, Pariser-, Poiriers- u. Spritblau (Diphenylaminblau) u. wasserlösl. Alkali-, Wasser-, Lichtblau.

Alkylderivate vorerwähnter Salze sind Methylviolett (Pentamethylrosanilin), auch als Pyocetaninum coeruleum, blaues Tanopicton oder Tanopyoctin med. verwendet, ferner Hofmanns-, Kristall-, Dahlia-, Säureviolett u. Methylgrün (Lichtgrün).

Bittermandelölgrün, $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5) = C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2Cl$, ist ein Tetramethyldiaminotriphenylderivat; andere Alkylgruppen sind im Malachit-, Viktoriä-, Helvetiagrün, Gentianaviolett, Säuregrün, Patentblau u. auch im med. verwendeten Brillantgrün (s. Chinonstruktur S. 517).

b. Trioxytriphenylmethanderivate.

Aurin, $C_{19}H_{14}O_3$ oder $(C_6H_4 \cdot OH)_2 = C = C_6H_4 = O$, Pararosolsäure, gelbes Korallin, des chinoide Anhydrid von Trioxytriphenylcarbinol $(C_6H_4 \cdot OH) = C(OH) \cdot C_6H_4 \cdot OH$, aus Pararosanilin dargestellt (s. Rosolsäure), bildet dunkle Krist., in Säuren u. Wg. gelbrot, in Basen zu tiefroten Salzen lösl., indem die H-Atome der HO-Gruppen durch Metalle ersetzt werden. Päonin (rotes Korallin) ist ein Aminoderivat des Aurins.

Hexamethoxylaurin, $C_{19}H_8(O \cdot CH_3)_6O_3$, Eupitton(säure), Pittakal, im Buchenholztee, bildet gelbe Krist., deren Salze blau sind.

Rosolsäure, $C_{20}H_{16}O_3$, Methylaurin, bildet in Wg. u. Säuren gelb, in Alkalien rot lösl. Krist. Es entsteht durch Einw. von salpetriger Säure auf Rosanilinsalze u. Zersetzung der entstehenden Diazoverb. durch W.

c. Dioxxytriphenylmethancarbonsäurederivate.

Phenolphthalein, $C_{20}H_{14}O_4$ oder $\begin{matrix} C_6H_4 \cdot OH \\ | \\ C_6H_4 \cdot OH \end{matrix} > C < \begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ O \cdot OC \end{matrix} >$, *Phenolphthaleinum, das Anhydrid der unbest. Dioxxydiphenylcarbinolphenylcarbonsäure, $(C_6H_4 \cdot OH)_2 = C(OH) \cdot C_6H_4 \cdot COOH$, wird durch Erhitzen von Phthalsäureanhydrid + Phenol erhalten; $C_6H_4(CO)_2O + 2C_6H_5 \cdot OH = H_2O + C_{20}H_{14}O_4$; es bildet farblose bei 250° schm. Krist., in Alkalien prachttvoll rot lösl., indem durch Umlagerung Salze von $(C_6H_4 \cdot OH) \cdot C(=C_6H_4 \cdot O) \cdot C_6H_4 \cdot COOH$ entstehen; Säuren entfärben die Lös. (Anw. als Indikator S. 84).

Es findet med. Anw. als Purgen, Laxen, Laxatol, Laxan, sein Acetyl-valerylderivat als Aperitol, Tetrajodphenolphthalein als Nosophen, Nosophennatrium als Antinosin, Nosophenwismut als Eudoxin, Nosophenquecksilber als Apallagin.

Fluorescein, $C_{20}H_{12}O_5$, od. $O < \begin{matrix} C_6H_3(OH) \\ | \\ C_6H_3(OH) \end{matrix} > C < \begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ O \cdot OC \end{matrix} >$, Resorcinphthalein, durch Schmelzen von Phthalsäureanhydrid mit Resorcin erhalten, bildet

mit 1 Mol. H_2O gelbrote Krist., in Wg. gelbrot, in Alkalien rot mit prachtvoll grüner Fluorescenz zu entspr. Salzen lösl. (S. 359).

Ersetzt man HO-Gruppen des Fluoresceins durch Alkylaminreste, z. B. $N(C_2H_5)_2$, so erhält man den bas. roten fluoresz. Farbstoff Rhodamin, die Stammsubstanz der Irisamin- u. Violaminfarbstoffe.

Gallein, $C_{20}H_{12}O_7$, Pyrogallolphthalein, in Alkalilauge blau lösl., bildet durch H_2O -Abspaltung den grünen Farbstoff Coerulein, $C_{20}H_{10}O_6$ (ein Anthracenderivat S. 542).

Tetrabromfluoresceinkalium, $C_{20}H_6K_2Br_4O_5$, Eosin, färbt gelbrot, fluoreszierend, seine Verb. mit Selen (Eosinselen) findet med. Anw. Violettrote Eosinfarbstoffe mit einer versch. Anzahl von Halogenatomen sind Phloxin, Primrose, Rose-bengale, Safrosin (Eosinscharlach) usw.

Tetrajodfluorescein, Erythrosin, Jodeosin, Dianthin, Pyrosin, färbt bläulichrot u. dient auch als Indikator (S. 84), da seine farblose Lös. schon durch Spuren sehr schwacher Basen rosa wird.

4. Allgemeines über Farbstoffe u. Färberei.

Farbstoffe sind nur solche gefärbte Stoffe, die zum Färben eines Gegenstands geeignet sind, entweder durch direktes Auftragen derselben (Blei- u. Farbstifte, Tinten) oder durch Vermittlung von Bindemitteln (z. B. von Kalkmilch, Leim, Ölen, Firnissen, Beizen), bzw. durch Mischen der Farben mit den zu färbenden Massen (Färben von Pulvern, Likören, Conditoreiwaren usw.).

Nach der chem. Zusammensetzung unterscheidet man anorg. u. org. Farbstoffe, nach der Herkunft natürliche u. künstliche Farbstoffe, nach der Anw. Maler-, Lack-, Druck-, Zeugfarben usw.

Anorg. Farbstoffe (Mineralfarben) finden fast nur Anw. in der Malerei; natürliche Mineralfarben (Erdfarben) sind z. B. Kreide, Ocker, Umbra, Bergblau, Berggrün; künstliche Mineralfarben sind z. B. Ultramarin, Kolkothar, Ätzkalk, Zink-, Blei-, Chrom-, Cadmiumverb.; sie sind meist Pigmentfarben, d. h. sie können direkt oder mit Hilfe eines Bindemittels aufgetragen werden; sie finden verrieben mit Kalkmilch als Wasserfarben, mit Leimlös. als Leimfarben, mit trocknenden Ölen oder Ölfirnissen als Ölfarben Anw.

Aquarellfarben finden nebst Ölfarben Anw. in der Malerei u. bestehen aus anorg. Farbstoffen oder Lackfarben, die mit Lös. von Gummi, Dextrin, Glycerin usw. verrieben teigig als Tubenfarben oder getrocknet in geformten Stücken als Malkastenfarben oder in leicht abfärbenden Stiften als Pastellfarben in den Handel kommen.

Org. Farbstoffe finden fast nur Anw. in der Zeugfärberei; sie wurden früher dem Pflanzen- u. Tierreich entnommen, werden aber jetzt durch die meist schöneren, echteren u. einfacher anwendbaren künstl. org. Farbstoffe verdrängt, die wegen ihrer Ausgangsstoffe zur Darst. Teer- oder Anilinfarben heißen (S. 356).

Durch Fällen der mit Al-, Sn-, Ba-salzen versetzten Lös. org. Farbstoffe mit Soda, Sulfaten usw., erhält man Niederschläge, in denen die Farbstoffe adsorbiert enthalten sind u. die getrocknet als Lackfarben oder Farblacke zu Öl- u. Aquarellfarben verarbeitet werden, ferner versetzt mit Leim usw. in der Papierfärberei, mit Gummiarabicum usw. als Malkastenfarben Anw. finden; in der Zeugdruckerei werden diese Niederschläge erst auf der Faser erzeugt.

Oxydationsmittel zerstören org. Farbstoffe, z. B. H_2O_2 der Luft (Rasenbleiche) oder Chlor (Chlorbleiche). Reduktionsmittel (H_2S , SO_2 , nasz. H) bleichen, jedoch findet hierbei meistens keine Zerstörung des org. Farbstoffs statt, sondern es entstehen farblose Leukoverb., die oxydiert wieder den Farbstoff geben (S. 538).

Beim Behandeln der Farbstofflös. mit Tierkohle usw. entzieht diese den Lös. meist den Farbstoff durch Adsorption (s. Rohrzucker S. 458).

Die Mehrzahl der Lös. der Farbstoffe zeigt im Spektroskop charakt. Absorptionsstreifen (S. 96).

Die meisten natürlichen u. künstlichen org. Farbstoffe bekannter Struktur werden bei ihren Stammsubstanzen besprochen.

Die Farbstoffnatur org. Verb. wird bedingt durch best. Atomgruppen, die Chromophore, z. B. durch $\text{N}=\text{N}^+$, $\text{C}=\text{C}^+$, NO_2 , C_6H_4^+ ; C-Verb., welche Chromophore enthalten, heißen Chromogene; diese sind, auch wenn sie farbig sind, noch keine Farbstoffe, sondern erhalten die Fähigkeit zu färben erst durch auxochrome Gruppen, welche der Verb. saure oder bas. Eigensch. verleihen u. zu denen vor allem OH , NH_2 , SO_3H , COOH gehören.

Natürliche org. Farbstoffe kommen fertig gebildet vor (Pigmente), oder werden erst aus Glykosiden, die an sich ungefärbt sind, erhalten.

Pflanzenfarbstoffe sind, außer Indigo u. Chlorophyll, N-freie, isozykl. Derivate des Benzophenons, Hydrindens, Orcins, Anthracens, Carotens, oder N-haltige, heterozykl. Derivate des Benzopyrons (S. 597).

Unbekannter Konstit. sind die roten Farbstoffe Bixin, $\text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{O}_4$, der Orleanbaumfrüchte u. Carthamin, $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_{17}$, der Safflorblüten.

Tierfarbstoffe sind, mit Ausnahme der auch im Pflanzenreiche verbreiteten Lipochrome (s. Carotene), stickstoffhaltig u. wahrscheinlich alle Derivate des heterozykl. Pyrrols u. Indols. Tierfarbstoffe ganz unbekannter Konstit. sind der Sehpurpur (Rhodopsin, Erythroopsin), ein in der Netzhaut des Auges enthaltener roter Farbstoff u. manche Harnfarbstoffe (s. Pyrrol).

Künstliche org. Farbstoffe sind fast alle iso- oder heterokarbozykl., stickstoffhaltige Verb. u. lassen sich in folgende Gruppen einteilen:

1. Nitrofarbstoffe (S. 511 u. 545) u. Nitrosfarbstoffe (Chinonoximfarbstoffe S. 517), 2. Chinoniminfarbstoffe (S. 517); 3. Triphenylmethanfarbstoffe (S. 538); 4. Azofarbstoffe (S. 545 u. 572); 5. Chinolinfarbstoffe (S. 597); 6. Anthracen- u. Acridinfarbstoffe (S. 547 u. 597); 7. Phenoxazin- u. Phentiazinfarbstoffe (S. 599); 8. Benzothiazolfarbstoffe (S. 603); 9. Benzopyronfarbstoffe (S. 597); 10. Benzopyrrolfarbstoffe (S. 601); 11. Schwefelfarbstoffe (S. 599).

Zeugfärberei. Anorg. Farbstoffe werden nur bei der Tapetenfärberei direkt angewendet (mit Kleister verrieben), bei der Gewebefärberei werden sie erst auf der Faser erzeugt, indem man diese mit best. wasserl. Salzen imprägniert u. dann durch Lös. von anderen Salzen zieht, welche mit ersteren eine gefärbte, wasserunl. Fällung geben; wird z. B. mit Natriumchromat getränktes Gewebe durch Bleisalzlös. gezogen, so schlägt sich auf der Faser gelbes Bleichromat nieder; analog werden auch Färbungen mit ungefärbten org. Verb. erzeugt; wird z. B. mit Anilinsalz getränktes Gewebe durch Chromsäurelös. gezogen, so schlägt sich auf u. in der Faser Anilinschwarz als Oxydationsprodukt nieder (Entwicklungsverfahren).

Org. Farbstoffe können, wenn sie Säuren oder Basen sind, Tierfasern (Wolle, Seide usw.) direkt färben, da letztere aus Eiweiß bestehen, also sowohl saure wie bas. Eigensch. haben, u. dementspr. mit den Farbstoffen salzartige Verb. geben (S. 614).

Pflanzenfaser (Baumwolle, künstl. Seide usw.) besteht aus Zellulose u. wird meist erst echt gefärbt, wenn man ihr durch Beizen sauren oder bas. Charakter gibt; Farbstoffe, die nur unter solchen Bedingungen färben, heißen adjektive, Farbstoffe die direkt färben heißen substantive u. werden jetzt in zunehmender Anzahl zur direkten Färbung von Pflanzenfaser synth. erzeugt (s. Azofarbstoffe u. Beizen S. 542).

Das Färben scheint in vielen Fällen ein kolloider Vorgang zu sein u. nur solche Farbstoffe haben techn. Wert, welche echt färben, d. h. Färbungen erzeugen, welche widerstandsfähig sind gegen Luft, Licht, Reiben u. Waschen.

Man unterscheidet direktes Färben durch Eintauchen der Faser in die Flotte, d. h. in die Lös. der Farbstoffe, bzw. ihrer Salze oder Sulfonsäuren, dann das Entwicklungsfärben (s. oben), das Küpenfärben u. Beizenfärben (S. 542).

Indifferente org. Farbstoffe, also solche ohne Säure- oder Basencharakter, bzw. in W. usw. unl. Farbstoffe, werden durch Überführung in Sulfonsäuren lösl. gemacht u. als Natriumsalze verwendet, von denen das der Indigosulfonsäure ohne Beize färbt. Oder man führt sie durch Reduktion in wasserlös. Leukoverb. über (S. 540) u. taucht die ungebeizte Faser in diese Lös. (Küpe), worauf die Leukoverb. an der Luft wieder den Farbstoff

bilden, der sich unl. in der Faser abscheidet (Küpfenfärberei, s. Indigo, Indophenole, Indanthrene).

Beizen (Mordants) sind Verb., welche sich sowohl mit der Faser als auch mit dem Farbstoff verbinden u. so das Aneinanderhaften beider bewirken.

Saure org. Farbstoffe, d. h. solche mit einem färbenden Anion, bedürfen als Beize eine Base, wozu namentlich Aluminium-, Zinn- oder Eisensalze dienen; in deren wäss. Lös. wird die Faser eingetaucht u. dann in Wasserdampf erhitzt, oder zuweilen nur durch Sodalös. gezogen, wodurch die Salze zerlegt werden u. das Metalloxyd oder Metallhydroxyd sich fein verteilt in der Faser niederschlägt, worauf der Farbstoff mit dieser einen unl. Farblack auf der Faser bildet (s. Zeugdruck u. S. 284).

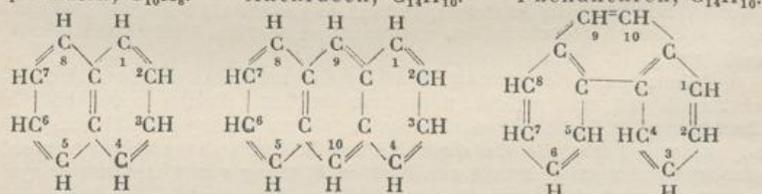
Bas. org. Farbstoffe, d. h. solche mit einem färbenden Kation, bedürfen als Beize eine Säure, wozu namentlich Gerbsäure, für sich oder mit Antimonsalzen, seltener Fettsäure dient; auch Eiweißstoffe dienen als Beizen für beide Farbstoffarten, da sie Pflanzenfaser animalisieren, d. h. ihr die Eigensch. der Tierfaser geben (S. 541). Manche zum Färben dienende org. Verb. sind für sich nicht oder schwach farbig, färben aber mit Beizen (s. Alizarin).

Zeugdruckerei. Hier werden die mit Klebemitteln gemischten org. oder anorg. Farbstoffe als einfaches oder mehrfaches Muster auf das eventuell gebeizte Zeug aufgedruckt, bzw. wird das Entwicklungsverfahren angewendet, indem man die den Farbstoff bildenden Verb. aufdruckt, oder die Beize als Muster aufdruckt u. dann das Zeug in die Farblös. bringt, welche nur die gebeizten Stellen färbt; durch Aufdruck eines Reduktionsmittels (z. B. Hyposulfite S. 178) enthaltenden Breis auf einfarbig gefärbte Stoffe entstehen durch Entfärbung der betr. Stellen weiße Muster; oder man druckt die Muster mit versch. Beizen u. erhält dann beim Färben verschiedenfarbige Muster auf den Geweben (s. ferner Alizarin).

Isozykl. Kohlenwasserstoffe mit kondensierten Benzolringen u. deren Derivate.

Kondensierte Verb. enthalten Atomringe, denen mehrere C-Atome gemeinsam angehören (S. 331); die wichtigsten Verb. der Gruppe enthalten Benzolringe u. bilden alle Derivate des Benzols.

Nachstehend betrachtete kondens. Verb. leiten sich von K.W. ab, welche für je zwei Benzolringe zwei gemeinsame C-Atome haben; z. B. vom Naphthalin, $C_{10}H_8$.



Phenanthren ähnliche Struktur haben auch die vier Benzolringe enthaltenden K.W. Fluoranthren $C_{15}H_{11}$, Pyren $C_{16}H_{10}$, Chrysen $C_{18}H_{12}$, Naphthalen $C_{18}H_{12}$, Reten $C_{18}H_{18}$, sowie fünf Benzolringe enthaltendes Picen, $C_{22}H_{14}$; dieselben finden sich in den höchst sied. Teilen des Steinkohlenteers u. sind, außer gelbem Pyren, farblose Krist.; synth. erhaltenes Perylen, $C_{20}H_{12}$, enthält fünf, synth. Anthanthron, $C_{22}H_{10}O_2$, ein gelbes Diketon, sechs kond. Benzolringe.

Auch kond. Verb. mit C-ärmeren Ringen sind bekannt (S. 548), ferner solche von Benzolringen mit heterozykl. Ringen (s. diese), sowie kond. Verb., welche mehr wie zwei C-Atome oder andere Atome (als Brückenatome, s. Terpene u. Alkaloide), als gemeinsame Atome besitzen.

Ferner kennt man durch C-Atome verkettete kond. Ringe, z. B. im Dinaphthyl $C_{10}H_7-C_{10}H_7$, u. Phenyl-naphthalin $C_6H_5-C_{10}H_7$.

Naphthalin, $C_{10}H_8$, ist das Rohmaterial zur synth. Darst. des Indigofarbstoffes; Naphthochinone, Azonaphthaline usw. sind Farbstoffe; Hydronaphthaline sind flüssig u. dienen als Benzinersatz (Tetralin) usw.

Die med. wirksamen Verb. vieler Pflanzenstoffe sind Naphthalinderivate, z. B. das Santonin im Wurmsamen; auch β -Naphthol, $C_{10}H_7OH$, u. dessen Derivate finden med. Anw.

Phenanthren, $C_{14}H_{10}$, isomer dem Anthracen, ist neben Pyridin, C_5H_5N , der Stammstoff der Opiumalkaloide Morphin, Thebain, Codein.

Anthrachinon, $C_{14}H_8O_2$, das Diketon des Anthracens, $C_{14}H_{10}$, ist die Stammverb. natürlicher u. künstlicher Farb- u. Arzneistoffe.

Alizarin, $C_6H_{10}(OH)_2O_2$, ein Dioxyanthrachinon, als Glykosid in der Krappwurzel enthalten, bildet gelbe Krist., gibt mit versch. Beizen schön gefärbte Verb. u. findet daher ausgebreitete Anw. in der Zeugdruckerei; es wird nur noch synth. aus Anthracen gewonnen.

Methyltrioxyanthrachinone, $C_{10}H_4(OH)_3(CH_3)O_2$, sind die abführenden Bestandteile der Rhabarber, Sennesblätter, Aloë.

Tri-, Tetra-, Penta-, Hexaoxyanthrachinone u. Derivate derselben bilden wichtige, synth. erhaltene Farbstoffe, denen auch manche natürliche Farbstoffe, z. B. der Alkannawurzel, Kermes-, Stocklack- u. Kochenilleschildlaus nahestehen.

Vork. u. Bild. Sie entstehen durch Einw. hoher Temp. (durch pyrogene Reaktion) aus vielen organ. Verb. u. finden sich daher, nebst versch. Homologen, vorwiegend in den hochsiedenden T. der Steinkohlenteers.

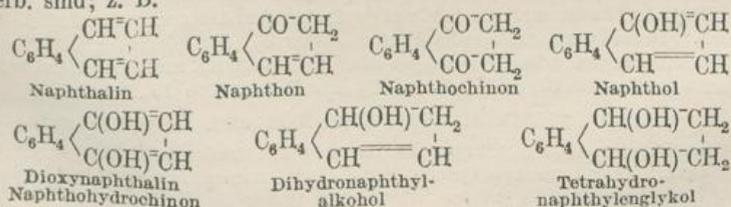
Durch hohe Temp. entsteht aus Acetylen ein teerartiges Produkt, welches namentlich aus Benzol, Naphthalin, Anthracen, Pyren, Chrysen, Inden u. Fluoren besteht; hierbei kondensiert sich Acetylen teilweise zu Benzol: $3C_2H_2 = C_6H_6$; dann entstehen, unter Abspaltung von H-Atomen, Naphthalin aus Benzol mit 2 Mol. Acetylen, Anthracen aus Naphthalin mit 4 Mol. Acetylen, Pyren aus Alizarin mit 2 Mol. Acetylen usw. (S. 486).

Darst. Die Synthesen werden bei den einzelnen Verb. besprochen u. beruhen meist darauf, daß aus Benzolverb. mit aliph. Seitengruppen H- oder Halogenatome abgespalten werden, worauf die entstehenden unges. Seitengruppen mit den Benzolringen zu kondens. Ringen zusammentreten, z. B. Phenylbutylen, $C_6H_5-C_4H_7 + 2O = 2H_2O + C_{10}H_8$ (Naphthalin, s. unten).

Die alkylierten Derivate werden wie die Alkylbenzole erhalten (S. 504).

Eigensch. Sie bilden meist farbl. Krist., sind zum Teil geruchlos u. stimmen in ihren Eigensch. mit denen der Benzolderivate überein.

Sie bilden oxydiert zuerst Ringketone, z. B. Naphthone, Anthrone, Phenanthrone, die reduziert Phenole, z. B. Naphthole, Anthrole (Anthranole), Phenanthrole, u. dann Ringalkohole geben, welche alle hydrozykl. Verb. sind; z. B.



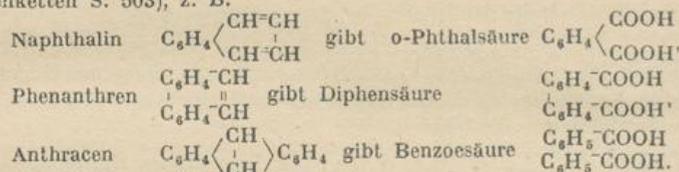
Alkohole (S. 543) u. Phenolalkohole sind bekannt, welche oxydiert Aldehyde u. Oxyaldehyde, bzw. Säuren u. Oxysäuren, geben, z. B. Naphthylcarbinol (Naphthobenzylalkohol), $C_{10}H_7\text{-CH}_2\text{-OH}$, gibt Naphthylaldehyd, $C_{10}H_7\text{-CHO}$, u. dann Naphthylcarbonsäure (Naphthoesäure), $C_{10}H_7\text{-CO-OH}$; Oxynaphthylcarbinol, $C_{10}H_6(\text{OH})\text{-CH}_2\text{-OH}$, gibt oxydiert Oxynaphthylaldehyd, $C_{10}H_6(\text{OH})\text{-CHO}$, u. dann Oxynaphthylcarbonsäure (Oxynaphthoesäure), $C_{10}H_6(\text{OH})\text{-COOH}$.

H-Atome addieren sie leicht (s. S. 494) u. die entstehenden Hydroderivate sind flüssig; Tetrahydro- u. Dekahydronaphthalin dienen als Tetralin u. Dekalin zum Ersatz des Benzins u. Terpentins, sieden bei 206° u. 188° .

Halogene wirken zuerst addierend, indem sie die Doppelbindungen der C-Atome lösen u. erst dann substituierend.

Salpeter- u. Schwefelsäure bilden die entspr. Nitro- u. Sulfonsäurederivate, welche zu Synthesen ebenso wichtig sind wie die des Benzols.

Bei starker Oxydation nichtalkylierter kond. K.W. werden die Ringe bis auf einen gesprengt, wobei die mit diesem Ringe verbundenen C-Atome in COOH-Gruppen übergehen (Analogie mit der Oxydation aliph. Seitenketten S. 503), z. B.



Bei Oxydation kond. K.W. mit aliph. Seitenketten erfolgt oft nur Oxydation der letzteren, unter Bild. der entspr. Carbonsäuren, z. B. Äthyl-naphthalin, $C_{10}H_7\text{-CH}_2\text{-CH}_3$, usw. geben Naphthalindicarbonsäuren, $C_{10}H_7\text{-COOH}$, $C_{10}H_6(\text{CH}_3)_2$ usw. geben Naphthalindicarbonsäuren.

Die Oxydationsprodukte der Derivate sind oft wichtig zur Feststellung ihrer Konstit.; gibt z. B. ein durch zwei Nitrogruppen substit. Naphthalin bei der Oxydation Phthalsäure, so müssen sich beide Nitrogruppen an einem Benzolring (dem wegoxydierten) befinden, entsteht Mononitronaphthoesäure, so muß in jedem der beiden Benzolringe eine Nitrogruppe eingetreten sein usw.

Isomerien. Kondens. Verb. bilden noch mehr Isomere, wie Benzolverb., da Substit. an dem einen oder anderen oder an beiden Benzolringen erfolgen kann. Bei Naphthalinmonoderivaten gibt es schon zwei Isomerien, nämlich α -Isomerie, wenn der Substituent neben einem der beiden wasserstofflosen C-Atome (also bei 1 oder 4 oder 5 oder 8 in Fig. S. 542) eintritt oder β -Isomerie, wenn der Substituent entfernter von den beiden wasserstofflosen C-Atomen (also in 2 oder 3 oder 6 oder 7) eintritt.

Bei Naphthalinbiderivaten mit gleichen Substituenten sind schon zehn Isomere möglich, nämlich, wenn wie in Figur S. 542 die C-Atome nummeriert werden: 1; 2; 1; 3; 1; 4; 1; 5; 1; 6; 1; 7; 1; 8; 2; 3; 2; 6; 2; 7; denn 2; 4 u. 1; 3, 2; 5 u. 1; 6, 2; 8 u. 1; 7, 1; 8 u. 4; 5 sind identisch; die Stellung 1; 8 heißt auch Peristellung u. ist der Orthostellung ähnlich.

Bei Naphthalinbiderivaten mit ungleichen Substituenten sind 14 Isomere möglich u. ebenso bei Triderivaten mit gleichen Substituenten.

Bei Anthracenmonoderivaten treten drei Isomere auf, nämlich die α -Verb. (Substituent an 1 oder 4 oder 5 oder 8), die β -Verb. (Substituent an 2 oder 3 oder 6 oder 7) u. die γ -Verb. (Mesoisomerie, mesos mittlere, Substituent an 9 oder 10, s. Figur S. 542), bei Biderivaten 15 Isomere.

1. Kohlenwasserstoffe mit zwei kondens. Benzolringen.

Naphthalin, $C_{10}H_8$, *Naphthalinum (Strukturformel S. 542).

Darst. Durch trockne Dest. vieler C-Verb., namentlich wenn man deren Dämpfe durch glühende Röhren leitet, u. ist daher ein Hauptbestandteil des

Steinkohlenteers u. seiner versch. Destillate; beim Abkühlen derselben scheidet sich unreines Naphthalin ab, welches durch Sublimation gereinigt wird. Synth. wird es aus Phenylbutylen erhalten (S. 543).

Eigensch. Glänzende Blättchen, bei 80° schmelz., bei 218° sied., schon langsam bei 15°, sowie mit Wasserdämpfen flüchtig, charakt. riechend, unlösl. in W., lösl. in Wg., Ä., Chloroform, fetten Ölen; beim Erhitzen mit sehr konz. H₂SO₄ (s. unten) oder mit Chromsäure wird es zu o-Phthalsäure oxydiert.

Mit konz. H₂SO₄ entstehen Naphthalinsulfonsäuren, C₁₀H₇-SO₂H, C₁₀H₆(SO₂H)₂, usw., welche beim Schmelzen mit Alkalihydroxyden Oxynaphthaline, z. B. C₁₀H₇(OH), C₁₀H₆(OH)₂, usw. geben; 1,8 Naphtholsulfon- u. säure bildet leicht das innere Anhydrid Naphthsulton, C₁₀H₆(⁻SO₂O⁻) 1,8-Aminosulfonsäure das innere Anhydrid Naphthsultam, C₁₀H₆(⁻HN·SO₂⁻).

Mit konz. HNO₃ entstehen Nitronaphthaline, C₁₀H₇(NO₂), C₁₀H₆(NO₂)₂, usw., welche durch Reduktion leicht die entspr. Aminonaphthaline (Naphthylamine), C₁₀H₇(NH₂), C₁₀H₆(NH₂)₂ usw. bilden (s. S. 508).

Oxynaphthaline, C₁₀H₇-OH, Naphthole (Isomeren s. S. 544, Darst. s. Naphthalin), finden sich im Steinkohlenteer; sie dienen wie andere Phenole zur Darst. von Azofarbstoffen; Nitronaphthol u. Naphthalinketonderivate sind die Mottenschutzmittel Eulan u. Tetralon.

β-Naphthol, *Naphtholum, riecht phenolartig, schmilzt bei 122°, ist fast unl. in W., leichtl. in Wg.; die Lös. wird mit Ferrisalzlös. grün, mit NH₃ violett, Chlorkalklös. färbt nicht (Unterschiede von β-Naphthol).

α-Naphthol ist giftiger, schmilzt bei 94°, wird mit Ferrisalzlös. violett.

Med. Anw. finden β-Naphtholwismut als Orphol, β-Naphtholnatrium als Microcidin, Naphthylbenzoat als Benzonaphthol, Naphthylsalicylat als Betol, Naphthylxytoluylcarbonsäure als Epicarin.

β-Naphtholmethyläther, C₁₀H₇(O·CH₃), Nerolin, Yava-Yava, riecht wie äth. Orangenblütenöl (Neroliöl), dient daher als Parfüm, schmilzt bei 70°.

Aminonaphtholmonosulfonsäure, C₁₀H₅(OH)(NH₂)(SO₃H), bildet als leichtl. Natriumsalz den photogr. Entwickler Eikonogen.

β-Naphtholdisulfonsaures Calcium, C₁₀H₅(OH)(SO₃)₂Ca + 3H₂O, Asaprol Abrastol, dient als ungiftiges Konservierungsmittel. β-Naphtholsulfonsaures Aluminium findet als Alumnol med. Anw.

Naphthalinderivate, meist nicht sicher bekannter Struktur, bilden die wirksamen Bestandteile vieler Pflanzenstoffe, z. B. *Santonin, C₁₅H₁₈O₃ u. Oxysantonin, C₁₅H₁₈O₄ (Artemisin), im Wurtsamen (*Flores Cinae); ersteres schmilzt bei 170° u. ist das innere Anhydrid der Santoninsäure, C₁₅H₂₀O₄ isomer der Santonsäure; am Lichte geht es in eine gelbe isomere Modif. über. Hydrosantonine finden med. Anw. als Santonan.

Glycyrrhizinsäure, C₄₄H₈₄O₁₉, als saures Ca- u. Na-Salz (Süßholzzucker, Glycyrrhizin) in der *Radix Liquiritiae, ist spaltbar in das Naphthalinderivat Glycyrrhetin, C₃₂H₄₈O₇ u. 2 Mol. Glukuronsäure, C₆H₁₀O₇.

Juglon, ein Oxynaphthochinon, in den Fruchtschalen der Wallnuß, bildet gelbe Krist. Pimpinellin, C₁₃H₁₀O₅, ist der Bitterstoff der *Radix Pimpinellae, Osthrutin, C₁₈H₂₀O₃ u. Oxypeucedanin, C₁₃H₁₃O₄, u. Osthol, C₁₅H₁₀O₃ sind die Bitterstoffe von Rhizoma Imperatoriae.

Helenin (Alantollakton), C₁₅H₂₀O₂, ist der Bitterstoff der Alantwurzel von Inula Helenium (s. Alantol S. 557).

Auch manche Sesquiterpene, Saponine u. Harzbestandteile sind Naphthalinderivate (s. 467, 558, 560).

Naphthalinfarbstoffe, Dinitronaphthole, C₁₀H₅(NO₂)₂(OH), bilden das Naphthalingelb (Martiusgelb), als Sulfonsäure das Naphtholgelb.

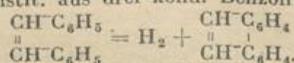
Ein Oxynaphthochinon, O=C₁₀H₅(OH)⁻O, ist der Hennafarbstoff der Orientalen, ein Dioxynaphthochinon, C₁₀H₄(OH)₂O₂, ist das Naphthazarinschwarz, fälschlich Alizarinschwarz genannt (S. 547); Viktoria-blau ist dem Rosanilin, Naphtholblau dem Indoanilin ähnlich konstituiert.

Naphthylamine bilden Diazoverb., welche sich in gelbe u. braune Naphthalinazofarbstoffe überführen lassen (s. Azofarbstoffe).

2. Kohlenwasserstoffe mit drei kondens. Benzolringen.

Phenanthren, $C_{14}H_{10}$, (Struktur S. 542), isomer dem Anthracen, neben Pyren u. Fluoranthen im Stuppfett (S. 277), entsteht aus vielen K.W. bei Glühhitze u. ist daher im Steinkohlenteer neben Anthracen enthalten, von dem es durch gemäßigte Oxydation, die Anthracen zuerst angreift, u. Dest. getrennt wird.

Synth. entsteht es beim Leiten der Dämpfe von Diphenyläthylen (Stilben) durch eine glühende Röhre, wodurch (sowie durch seine Oxydierbarkeit zu Diphensäure) seine Konstit. aus drei kond. Benzolringen bewiesen wird:



Es schmilzt bei 99° , siedet bei 340° , gibt oxydiert gelbes geruchloses Phenanthrenchinon, $\text{O}^{\text{C}_{14}\text{H}_8}\text{O}$, weiter oxydiert o-Diphenylencarbonsäure, $\text{HOOC}^{\text{C}_6\text{H}_4}\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$ (Diphensäure, S. 544).

Reten, $C_{18}H_{18}$, Methylisopropylphenanthren, im Nadelholzteer u. einigen Erdharzen, ist die Stammsubstanz der Coniferenharzsäuren.

Perhydroteten, $C_{18}H_{32}$, Fichtelit, im Torf fossil. Fichten, schmilzt bei 46° , ist eine Additionsverb. mit 14 H-Atomen u. enthält dementspr. keine Doppelbindungen der C-Atome mehr.

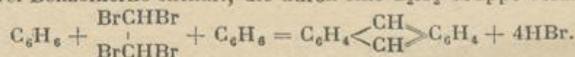
Alkaloide mit kondens. Phenanthren-Pyridinringen, sind Morphin, Codein, Thebain (s. diese), im Opium vorkommend.

Anthracen, $C_{14}H_{10}$ (Struktur S. 542), entsteht aus vielen C-Verb. bei Glühhitze u. findet sich daher im Steinkohlenteer (Anthracenöl, S. 504) nebst Phenanthren, Carbazol (Dibenzopyrrol, s. dieses) usw.

Darst. 1. Aus dem Anthracenöl durch Dest. mit K_2CO_3 , wobei Carbazol als Kaliumverb. zurückbleibt; hierauf wird es vom Phenanthren durch Behandeln mit Toluol oder Pyridin oder flüss. SO_2 getrennt, die nur Phenanthren lösen.

2. Durch Dest. seiner Oxyderivate mit Zinkstaub, ferner durch Leiten von o-Benzyltoluol über erhitztes Bleioxyd:

$\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2 \end{array} \right\rangle \text{C}_6\text{H}_5 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + \text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{c} \text{CH} \\ \text{CH} \end{array} \right\rangle \text{C}_6\text{H}_4$, (s. Figur S. 542), sowie durch Erhitzen von Benzol mit Tetrabromäthan u. AlCl_3 (S. 504,2), was (wie auch seine Oxydierbarkeit zu 2 Mol. Benzoesäure, S. 544) beweist, daß Anthracen zwei Benzolkerne enthält, die durch eine C_2H_2 -Gruppe verknüpft sind:



Eigensch. Blau fluoreszierende, schuppige Krist., bei 213° schm., unl. in W., schwerl. in Wg., Ä., lösl. in heißem Benzol; mit HNO_3 gibt es Nitroanthracen oder wird zu Anthrachinon, $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_2$, oxydiert.

Die drei Oxyanthracene, $\text{C}_{14}\text{H}_9(\text{OH})$ heißen α - u. β -Anthrole u. Anthranol, die drei Amine $\text{C}_{14}\text{H}_9(\text{NH})$ heißen $\text{C}_{14}\text{H}_9(\text{NH}_2)$ Anthramine.

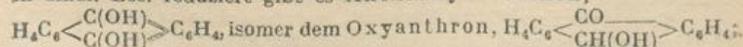
Alkylanthracene, $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{CH}_3$, usw., finden sich im Steinkohlenteer, bilden Krist. u. werden analog den Alkylbenzolen erhalten; oxydiert geben sie Anthrachinoncarbonsäuren, z. B. $\text{O}^{\text{C}_{14}\text{H}_7}(\text{COOH})\text{O}$, die reduzierbar sind zu Anthracencarbonsäuren, z. B. $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{COOH}$.

Anthrachinon, $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_2$ oder $\text{H}_4\text{C}_6 \left\langle \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{CO} \end{array} \right\rangle \text{C}_6\text{H}_4$, Diphenyldiketon, bildet sich neben Diphenylketon aus Calciumbenzoat (S. 537) u. wird dargestellt durch Oxydation vom Anthracen (meist mit Natriumchromat + verd. H_2SO_4).

Es bildet gelbe, bei 285° schm. Nadeln von den Eigensch. der Diketone (S. 537), nicht der Chinone, denn es hat nicht deren Geruch u. Flüchtigkeit, ist schwer zu Anthrahydrochinon reduzierbar u. gibt ein Ketoxim.

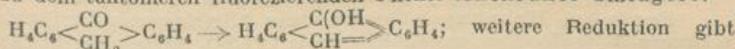
Mit rauchender H_2SO_4 entstehen Anthrachinonsulfonsäuren, z. B. $\text{C}_{14}\text{H}_7(\text{SO}_3\text{H})\text{O}_2$, mit HNO_3 Nitroanthrachinone, z. B. $\text{C}_{14}\text{H}_7(\text{NO}_2)\text{O}_2$.

In alkal. Lös. reduziert gibt es Anthrahydrochinon,



ersteres gibt mit Alkalilauge eine rote Lös., die beim Schütteln mit Luft, durch Bild. von Anthrachinon, farblos wird (Reakt. auf Anthrachinon).

In saurer Lös. reduziert gibt es das Keton Anthron, das mit Basen erhitzt, sich zu dem tantomeren fluorezierenden Phenol Anthranol umlagert:



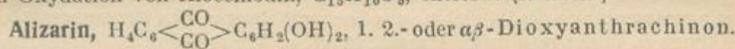
Anthracen.

Dioxyanthranol, $\text{C}_{14}\text{H}_7(\text{OH})_2$, findet med. Anw. als Cignolin, u. sein Isomeres, durch Redukt. von Alizarin entstehend, als Anthrarobin.

Methyldioxyanthron, $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_2$, *Chrysarobinum, Gaspulver, im Stamm von Andira Araroba abgelagert, bildet gelbe Krist., deren Lös. in Alkalilauge beim Schütteln mit Luft rot wird, infolge von Oxydation zu Chrysophansäure, $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_4$ (s. unten).

Dioxyanthrachinone, $\text{C}_{14}\text{H}_6(\text{OH})_2\text{O}_2$ bilden gelbe oder rote Krist. 1,2 Verb. Alizarin (s. unten), die 1,3-Verb. Purpuroxanthin, die 1,4-Verb. Chinizarin, die 1,5-Verb. Anthrarufin u. die 1,8-Verb. Istizin (med. Anw. findend) sind die wichtigsten der 10 Isomeren.

Ein Derivat ist das Rhein, $\text{C}_{15}\text{H}_8\text{O}_6$, in der *Radix Rhei, das auch durch Oxydation von Aloeemodin, $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_5$, entsteht (s. unten).



Vork. Als Glykosid in der Krappwurzel (von Rubia Tinctorum); es soll als Bestandteil des Panzers der Krabbe bei deren Kochen Türkischrot bilden.

Darst. Früher aus der Krappwurzel, deren Glykosid Rubierythrin säure durch Gärung oder Hydrolyse Alizarin abscheidet (S. 467), jetzt nur durch Oxydation einer Lös. von Anthrachinon in Alkalilauge, oder (statt direkt aus der teureren Anthrachinondisulfonsäure) durch Schmelzen von Anthrachinonmonosulfonsäure mit Alkalihydroxyd u. einem Oxydationsmittel: $\text{C}_{14}\text{H}_7(\text{SO}_3\text{H})\text{O}_2 + 4\text{NaOH} + \text{O} = \text{C}_{14}\text{H}_6(\text{O-Na})_2\text{O}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_3 + 3\text{HOH}$, worauf man aus dieser Na-Verb. das Alizarin mit Säuren abscheidet.

Eigensch. Techn. Alizarin bildet einen braunen Teig, reines Alizarin rote Nadeln, bei 289° schm., unl. in W., leichtl. in Wg. u. Ä. mit gelber, in Alkalilauge mit roter Farbe; Nitroalizarin bildet den Farbstoff Alizarinorange.

Aus den Lös. des Alizarins fallen Aluminiumsalze rote, Stannisalze rosa, Chromsalze braune, Ferrisalze schwarzviolette Alizarinmetallverb. (Krapplacke, s. S. 542) u. dienen dementspr. als Beizen; beizt man Gewebe mit Türkischrotöl oder ranzigem Fett, so erzeugt Alizarin darauf das schöne Türkischrot (S. 490).

In der Zeugdruckerei (S. 542) werden Muster mit vorerwähnten Metallsalzen auf das Gewebe gedruckt u. dieses in W. getaucht, in welchem Alizarin suspendiert ist, worauf sich der entspr. Krapplack auf der gebeizten Stelle beim Erhitzen niederschlägt.

Methyldioxyanthrachinone, $\text{C}_{14}\text{H}_8(\text{CH}_3)(\text{OH})_2\text{O}_2$. Ein solches ist Chrysophansäure (Chrysophanol); sie entsteht aus Chrysarobin (s. oben), findet sich in Rumexarten, Senesblättern, Rhabarberwurzeln, einigen Flechten, bildet gelbe Nadeln, in Alkalilauge purpurrot lösl., bei 196° schm.

Trioxyanthrachinone, $\text{C}_{14}\text{H}_6(\text{OH})_3\text{O}_2$, sind die synth. Farbstoffe Flavoo-, Iso-, Anthrapurpurin, Anthragallol (Alizarin- oder Anthracenbraun) u. Purpurin, neben Alizarin in den Krappwurzeln, aus Alizarin durch Oxydation entstehend; alle werden ähnlich wie Alizarin verwendet.

Diacetyltrioxyanthrachinon dient med. als Purgatol, Purgatin.

Methyltrioxyanthrachinone, $\text{C}_{14}\text{H}_4(\text{OH})_3(\text{CH}_3)\text{O}_2$, sind die isomeren, gelben, abführenden Emodine, $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_5$, frei oder als Glykoside in *Rhabarberwurzel, *Aloe, *Faulbaumrinde, Cascararinde, *Senesblättern.

Derivate sind Kapaloin, $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_7$, Nataloin, $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_7$, in der *Aloë, u. Quassiin, $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{O}_5$, in *Lignum Quassiae.

Anthrachinonfarbstoffe, unrichtig Alizarinfarbstoffe genannt, sind nur solche Oxyanthrachinone, welche wie Alizarin zwei HO-Gruppen in Ortho-

stellung enthalten; außer vorerwähnten Di- u. Trioxyanthrachinonen gehören hierher die synth. erhaltenen Farbstoffe, die

Tetraoxyanthrachinone Chinalizarin (Alizarinbordeaux), Anthrachryson, Ruffiopin usw., welche Beizenfarbstoffe sind, u. ebenso die

Penta- u. Hexaoxyanthrachinone Alizarincyanin, Anthrazenblau u. braune Ruffigallussäure, aus Gallussäure mit H_2SO_4 entstehend; ihr Diacetyl-tetramethyläther findet als Exodin med. Anw.

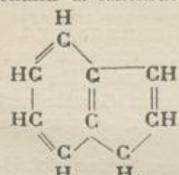
Durch Eintritt von Arylamino- u. Alkylaminogruppen in Oxyanthrachinone entstehen weitere Farbstoffe, z. B. Alizarinblau, -indigoblau u. -grün.

Farbstoffe mit kondens. Azin- u. Anthrachinonringen (oder Oxy- u. Polyoxyanthrachinonringen), sowie mit durch NH -Gruppen verketteten Anthrachinonringen sind die blauen, gelben u. roten Indanthrenfarben, welche Küpenfarbstoffe sind, z. B. Indanthren gelb (Flavanthren), Algolorange, Anthrachinongrün, Chinizarin grün, Cyananthrol, Saphirolgrün; Azoderivate des Anthrachinons finden keine Anw. als Farbstoffe.

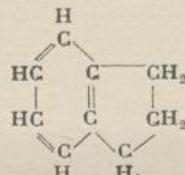
Oxyanthrachinonderivate sind auch die Farbstoffe der Alkannawurzel, $C_{15}H_{14}O_4$ (Alkannin, Alkannarot, Anchusasäure), der orangerote Farbstoff der Kermesschildlaus, die Kermessäure, $C_{18}H_{12}O_9$, der rote Farbstoff der Stocklacklaus, die Laccinsäure, $C_{20}H_{14}O_{10}$, ferner die Carminsäure, $C_{22}H_{20}O_{13}$ (Carminrot); sie findet sich in der Cochenillelaus u. den Blüten von *Monarda didyma* u. bildet rote krist. Massen, in W. u. Wg. gelbrot, bei Gegenwart von Alkalien karmoisinrot lösl. Carmin des Handels ist ein Tonerdelack (S. 540) der Carminsäure.

3. Kondens. Kohlenwasserstoffe mit Benzolringen nebst fünfgliedrigen C-Ringen u. deren Derivate.

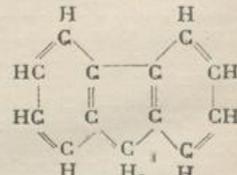
Hierher gehören Inden, C_9H_8 , u. Fluoren, $C_{13}H_{10}$, ferner Picenfluoren, $C_{21}H_{14}$, aus zwei Naphthalinringen u. einem fünfgliedrigen C-Ring gebildet, sowie Chrysenfluoren, $C_{17}H_{12}$, aus einem Benzol- u. einem Naphthalinring u. einem fünfgliedrigen C-Ring gebildet; dieselben geben alle Derivate wie Naphthalin u. Anthracen.



Inden, C_9H_8



Hydrinden, C_9H_{10}



Fluoren, $C_{13}H_{10}$

Inden, C_9H_8 , im Steinkohlenteer, bei 182° sied., hat Naphthalingeruch, polymerisiert sich mit H_2SO_4 zu harzartigen Stoffen (Indenharze), wird von HNO_3 zu Phthalsäure $C_6H_4(COOH)_2$ oxydiert; durch Substitution einer CH_2 -Gruppe durch NH entsteht Indol C_8H_7N (daher sein Name).

Hydrinden, C_9H_{10} , Begleiter des Pseudocumols (S. 505) u. Baustein der Cholesterine u. Cholansäuren, entsteht durch nasz. H auf Inden, siedet bei 177° . Diketohydrindendihydroxyd, $C_9H_8(OH)_2O_2$, dient als Ninhydrin zur Eiweißerkennung.

Fluoren, $C_{13}H_{10}$, Diphenylenmethan, neben Hexahydrofluoren, $C_{13}H_{16}$, im Steinkohlenteer, bildet bei 113° schmelz., fluoreszierende Blättchen; es gibt oxydiert durch Austausch seiner zwei mittelständigen H-Atome sein Keton Fluorenon, $C_{13}H_8O$, mit HNO_3 Nitrofluoren, $C_{13}H_9NO_2$.

Hydroisozykl. Kohlenwasserstoffe u. deren Derivate.

Hydroisozykl. Verb. heißen die H-Additionsprodukte der zykl. Verb., welche aus diesen entstehen, indem vorhandene Doppelbindungen der C-Atome des Rings zum Teil oder insgesamt in einfache Bindungen über-

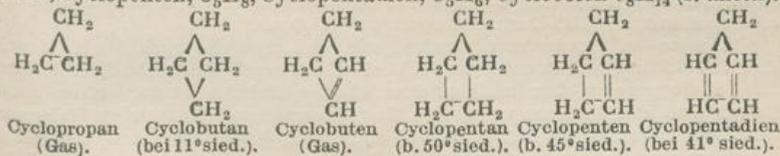
gehen; wie alle Verb. mit weniger wie 3 Doppelbindungen der C-Atome gehören sie nach ihren Eigensch. zu den alizykl. Verb. (S. 357); die meisten wurden bei den entspr. zykl. bzw. aliph. Verb. betrachtet.

Entspr. ihrer Struktur können sie sek. Alkohole (Ringalkohole S. 509) bilden.

Alle gefärbten zykl. Verb. gehen durch nasz. H in farblose Verb. über, was einerseits auf der Bild. hydrozykl. Verb. (Leukoverb.) beruht, andererseits bei Nitroverb. auf Bild. von Aminoverb., bei Azoverb. auf Bild. von Hydrazoverb. u. dann von Aminoverb. (S. 571).

Zu den hydrozykl. Verb. gehören auch die einfachst konstituierten Verb. mit C-Ringen, nämlich die aus 3 bis 9 Methylengruppen CH_2 bestehenden, meist synth. erhaltenen Polymethylene; dieselben sind den Olefinen C_nH_{2n} isomer u. enthalten die C-Atome des Rings nur mit je einer Wertigkeit verkettet, z. B. Trimethylen, C_3H_6 (Cyclopropan), Tetramethylen, C_4H_8 (Cyclobutan), Pentamethylen, C_5H_{10} (Cyclopentan), Hexamethylen, C_6H_{12} (Cyclohexan, Hexahydrobenzol), Octomethylen, C_8H_{16} (Cyclooctan), Nonomethylen, C_9H_{18} (Cyclononan).

Verb. mit Doppelbindungen der C-Atome des Rings sind, z. B. Cyclobuten, Cyclopenten, C_5H_8 , Cyclopentadien, C_5H_6 , Cycloocten C_8H_{14} (s. unten).



Vork. Penta- u. Hexamethylen, sowie Homologe desselben, bilden den Hauptteil des Naphtha genannten galiz. u. kaukas. Petroleums u. heißen daher Naphthene; auch Säuren dieser K.W. finden sich im betr. Petroleum als Naphthen- oder Petrolsäuren, z. B. $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)(\text{COOH})(\text{H})_6$; diese sind den unges. Ölsäuren isomer, aber nicht wie diese in ges. Säuren überführbar (S. 489₃); sie haben niedere Schmelzpunkte u. finden techn. Anw., z. B. ihre Alkalisalze als Seifenersatz.

Im Braunkohlen- u. Schieferter, sowie im Destillat des Colophoniumharzes (dem Harzöl) kommen ebenfalls Naphthene vor.

Dihydrocymole (S. 551) u. eigenartig kondens. isomere Verb. derselben sind die im Pflanzenreich verbreiteten Terpene $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ usw., sowie deren Ringalkohole oder Ringketone, die Campher!

Die getrockneten, techn. wichtigen Pflanzenmilchsäfte Kautschuk u. Guttapercha, beide $(\text{C}_{10}\text{H}_{16})_x$, enthalten anscheinend einen hydrierten Ring mit 20 C-Atomen u. werden auch synthet. erhalten.

Tetrahydrobenzolderivate sind der Riechstoff Iron der Veilchen u. des Irisrhizoms, sowie das synth. Veilchenparfüm Ionon.

Cyclohexanole finden sich in der Natur als Inosit, $\text{C}_6(\text{OH})_6\text{H}_6$, Hydrobenzoesäurederivate als Chinasäure u. Naphthensäuren (s. oben), Hydrophthalsäurederivate als Cantharidin u. Anemonin (S. 524).

Benennung. Hydrozykl. K.W. ohne Doppelbind. der C-Atome heißen wegen der Ähnlichkeit ihres chem. Verhaltens mit den entspr. aliph. K.W. Cycloparaffine oder Cyclane, oder nach der Zahl der vorhandenen

Methylengruppen Trimethylene usw., z. B. C_5H_{10} Cyclopentan oder Pentamethylen; dementspr. heißen hydrozykl. K.W. mit einer Doppelbindung Cycloolefine oder Cyclene, z. B. C_5H_8 Cyclopenten, mit zwei Doppelbindungen Cycloolefine oder Cyclodiene, z. B. C_6H_8 Cyclopentadien, Benzol $C_6H_6 =$ Cyclohexatrien; Hydroderivate des Benzols werden meist nach diesem benannt, z. B. Cyclohexan, C_6H_{12} , als Hexahydrobenzol.

Isomeren. Außer den Isomeren der Benzolderivate treten noch solche auf, die durch versch. Stellung der Doppelbind. der C-Atome in der Mol. bewirkt werden; man bezeichnet dieselben mit Δ (delta) u. der Nummer der C-Atome von denen die Doppelbind. ausgeht (S. 373).

Eigensch. Teilweise hydrierte K.W. haben den Charakter der Olefine, ganz hydrierte den der Paraffine; letztere unterscheiden sich von den isomeren Olefinen durch Fehlen des Additionsvermögens u. ihre Beständigkeit gegen Kaliumpermanganatlös., welche sie nicht entfärben. Oxydation führt Cyclohexane usw. in entspr. zykl. Verb. über, Ringe mit mehr oder weniger wie 6 C-Atomen werden gesprengt u. es entstehen aliph. Verb.

Schwefel- u. Salpetersäure wirken versch. ein, je nachdem noch Doppelbind. der C-Atome vorhanden sind oder nicht; z. B. wird Cyclohexan von beiden nicht angegriffen; entspr. dem mehr aliph. Charakter der hydrozykl. Verb. sind deren Sulfonsäure- u. Nitroderivate nur vereinzelt direkt darstellbar, u. sind daher von geringer Bedeutung für Synthesen.

HNO_3 wirkt meist verharzend, oder spaltet angelagerte H-Atome durch Oxydation ab u. nitriert dann die entstandene zykl. Verb. oder nitriert die aliph. Seitenketten usw.; H_2SO_4 wirkt meist polymerisierend oder umlagernd oder spaltend; aus HO-Derivaten spaltet sie H_2O ab.

Amino- u. Azoderivate werden, wie andere hydrozykl. Verb., durch direkte Addition aus den entspr. zykl. Verb. erhalten; sie sind nicht diazotierbar.

Halogene wirken addierend u. ebenso Halogensäuren, sofern noch Doppelbind. der C-Atome vorhanden sind; im anderen Falle wirken Halogene substituierend; Jod spaltet H als HJ ab; die Halogenatome sind, außer bei den Terpenen, schwer austauschbar; die Einw. von Halogenen oder HNO_3 kann zur Entzündung heterozykl. Verb. führen; alkoh. Alkalilauge spaltet aus Halogenverb. Halogenwasserstoff ab, wodurch zykl. Verb. entstehen können, z. B. $C_6H_5Cl_2 = 2HCl + C_6H_6$.

Metallderivate bildet Cyclopentadien, auch kennt man Cyclohexylenmagnesiumhalide, z. B. $C_6H_{11}MgCl$, aus denen entspr. Ring- u. Seitenkettenalkohole darstellbar sind (S. 395, 6).

Darst. 1. Aus zykl. K.W. u. deren Derivaten beim Leiten ihrer mit H gemischten Dämpfe über erhitztes Nickelpulver (S. 351).

2. Aus aliph. Alkylenbromiden durch Erhitzen mit Natrium (S. 00), z. B. $C_3H_5Br_2 + 2Na = 2NaBr + C_3H_6$ (Cyclopropan. Struktur S. 549).

3. Aus aliph. Dicarbonsäuren; diese geben bei der Dest. ihrer Ca-Salze hydrozykl. Monoketone (deren zykl. Stammketone unbekannt sind), die über die entspr. Ringalkohole in hydrozykl. K.W. überführbar sind; z. B. gibt das Ca-Salz der Suberinsäure Cycloheptanon, $C_7H_{12}O$ (S. 425) u. dieses gibt mit nasz. H Cycloheptanol $C_7H_{13}OH$ (Suberon), welches mit HJ den Ester $C_7H_{13}J$ bildet, der zu Cycloheptan C_7H_{14} reduzierbar ist.

Ein Gemenge von Cycloketonen findet als Negu von med. Anw.

4. Aus Alkylenhaliden mit Malonsäureestern entstehen Derivate der Polymethylene (S. 427).

Cyclopentadien, C_5H_6 , kommt im Steinkohlenteer vor, siedet bei 41° ; die H-Atome seiner CH_2 -Gruppe sind durch Metalle ersetzbar, auch zeigt es ähnliche Reaktionsfähigkeit, wie die der β -Ketonsäureester (S. 417); z. B. B_4 bildet es mit Ketonen oder Aldehyden den Alkylbenzolen isomere K.W., die im Gegensatz zu anderen K.W. gefärbt sind u. daher Fulvene (fulvus rotgelb) heißen, z. B. Fulven, $C_5H_5=CH_2$, Dimethylfulven, $C_5H_4=CH(CH_3)_2$.

Cyclohexan, C_6H_{12} , Hexamethylen, Hexahydrobenzol, Vork. S. 549, Darst. s. oben, siedet bei 81° , riecht nach Petroleum.

Kautschuk, $(C_{10}H_{16})_x$, Federharz, Gummielastium, ist eine hydro-

zykl. Verb., anscheinend mit einem Ring aus 20 C-Atomen, der durch Umlagerung von vier aus Isopren, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$, gebildeten Resten $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CH}_2-$ besteht, da Kautschuk bei der trocknen Dest. Isopren liefert u. bei der Behandlung mit Ozon ein Diozonid, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}(\text{O}_3)_2$, das mit W. 2 Mol. Laevulinaldehyd, $\text{CH}_3\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CHO}$ abspaltet (S. 350).

Rohkautschuk ist der eingetrocknete Milchsaft tropischer Euphorbiaceen, Apocynen usw.; durch Einweichen u. Kneten in W. wird er von größeren Beimengungen gereinigt u. bildet dunkle, amorphe, elastische Massen (techn. Kautschuk, *Cautschuc), unl. in Wg., Ä., W., lösl. in C_6H_6 , CS_2 , CCl_4 , Chloroform; über 30° wird er klebend, unter 0° spröde.

Um techn. Kautschuk verwendbar zu machen, d. h. ihn elastisch zu erhalten, die Eigensch. des Klebens zu nehmen u. chem. Angriffe zu mindern, wird er vulkanisiert, d. h. mit Schwefel unter Erwärmen u. Druck innig gemengt oder kurze Zeit in Schwefelchlorid gelegt; bei Anw. von 4–15 Proz. Schwefel entsteht Weichgummi, von 40 Proz. Schwefel unter Zusatz von Gips, Kreide usw. Hartgummi; (Ebonit); rote Gummiwaren enthalten auch noch rotes Schwefelantimon (S. 222); Rädiergummi enthält Bimsteinpulver.

Die Vulkanisation ist ein Adsorptionsvorgang, bei längerer Dauer derselben wird aber der Schwefel auch zum Teil chem. gebunden.

Techn. Kautschuk enthält noch Harze, Eiweißstoffe, anorg. Salze usw., die für seine Vulkanisation unentbehrlich sind, weshalb synth. Kautschuk solche Zusätze erhalten muß.

Synth. Kautschuk bildet gelbliche, amorphe, durchsichtige Massen u. wird erhalten aus den aliph. unges. K.W. Butandien, C_4H_6 oder dessen Methylderivaten Isopren, $\text{C}_4\text{H}_7-\text{CH}_2$, u. Dimethylbutandien, $\text{C}_4\text{H}_8(\text{CH}_3)_2$ (s. S. 486); dem Kautschuk ähnlich konstit. Verb. finden als „künstlicher Kautschuk Anw.; Kautschuksurrogate, durch Vulkanisieren von trocknenden Ölen erhalten, heißen Faktis. Alter u. frischer Naturkautschuk u. aus diesem hergestellter Isokautschuk, regen. Altkautschuk u. aus Dimethylbutadien enthaltener synth. sog. Methylkautschuk haben mehr oder minder versch. Eigensch., was auf versch. Polymerisationsvorgängen beruht.

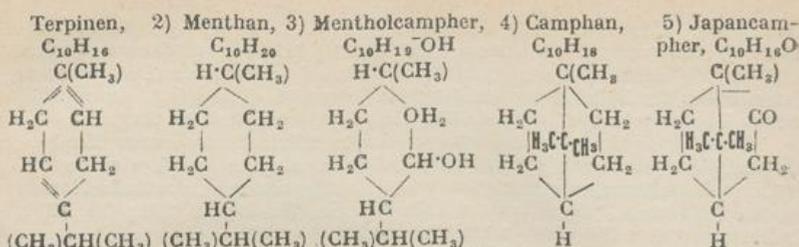
Guttapercha, $(\text{C}_{10}\text{H}_{16})_x$, ebenfalls ein wenig gekanntes Ringpolymeres des Isoprens, ist der getrocknete Milchsaft trop. Sapotaceen (Rohguttapercha) u. liefert, wie Kautschuk gereinigt, die techn. Guttapercha. Diese bildet gelbe, amorphe, wenig elast. Massen, erwärmt weich u. formbar, in der Kälte hart, unl. in W., Wg., Ä., lösl. in C_6H_6 , CS_2 , CCl_4 , *Traumaticinum ist eine Lös. in Chloroform.

Guttapercha dient zur Umhüllung von Telegraphenkabeln, gemengt mit MgO , CaCO_3 usw., als künstliches Elfenbein, gemengt mit Harzen als Kittsubstanz (Hufkitt) usw.; gewalzte Guttapercha heißt Guttaperchapapier (*Percha lamellata); reine Guttapercha (Guttapercha depurata) ist weiß u. meist in Stangen geformt.

Hydroisozykl. Kohlenwasserstoffe der Terpengruppe u. deren Derivate.

Terpene oder Monoterpene, heißen isomere Dihydroderivate $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ des Cymols oder p-Isopropylmethylbenzols $\text{C}_{10}\text{H}_{14}$ oder $\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ (Struktur s. S. 554), welche wie dieses entweder nur einen Benzolring enthalten (z. B. Terpinen, Terpinolen, Limonen) oder noch einen zweiten, mit diesem kondensierten C-Ring, welcher durch Verschiebung der Isopropylgruppe in das Innere des Benzolrings, unter Umlagerung ihres H-Atoms entsteht (z. B. Caren, Pinen, Bornylen).

Sie bilden nebst ihren Ringalkoholen u. Ringketonen, den Camphern, welche sich aber fast alle nur von den durch H-Addition aus den Dihydrocymolen erhaltenen Tetracymolen $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$ (z. B. von Camphan) u. Hexahydrocymolen $\text{C}_{10}\text{H}_{20}$ (z. B. vom Menthan) ableiten, die Terpengruppe.



Durch die versch. Lage der Doppelbindungen der C-Atome (s. oben Fig. 1 u. Fig. 2, 3, 4, 5 S. 544), sowie durch die versch. Bindung des Isopropylrestes $(CH_3 \cdot C \cdot CH_3)$ im Innern des Benzolrings (s. Figuren S. 555) entstehen weitere Isomerien, wozu bei Derivaten die Ortsisomerien kommen.

Außerdem treten, infolge meist vorhandener asym. C-Atome, Stereoisomerien (namentlich opt. Isomerien) auf.

Zur Terpenegruppe zählt man auch die prozentig ebenso zusammengesetzten Sesquiterpene, $C_{15}H_{25}$, u. Polyterpene, $(C_{10}H_{16})_x$, deren Konstit. meist noch unbekannt ist; dieselben können durch Polymerisation der Monoterpene entstehen oder durch Eintritt aliph. Seitengruppen in dieselben; aber sie können auch Derivate des Naphthalins, Anthracens usw. sein, sowie Polymere des Isoprens, C_5H_8 , z. B. Kautschuk u. Guttapercha, die dann nur der Formel nach zu den Terpenen gehören.

Monoterpene, $C_{10}H_{16}$, zuerst im Terpentinöl gefunden u. darnach benannt, sind fast alle flüchtig u. finden sich als Gemenge, meist mit noch anderen Verb., zuweilen auch mit Sesquiterpenen in vielen äth. Ölen.

Pinen bildet das Terpentinöl, welches das Destillat der Harzbalsame der Nadelhölzer (Pinusarten) ist, u. findet sich auch in vielen äth. Ölen; mit HCl bildet es krist. Pinenhydrochlorid, $C_{10}H_{16} \cdot HCl$, wegen seines Geruchs fälschlich künstlicher Campher genannt (synth. Campher s. S. 557).

Terpinen, nach Zitronen riechend, findet sich in versch. äth. Ölen u. entsteht beim Kochen der meisten Terpene mit verd. H_2SO_4 .

Sesqui- u. Polyterpene, $C_{15}H_{24}$ u. $(C_{10}H_{16})_x$, finden sich nur selten in äth. Ölen, hingegen in vielen Harzbalsamen sowie Harzen u. bilden dicke Flüss. Ringalkohole derselben bilden versch. äth. Öle.

Alle Terpene riechen charakt. schwach, meist nicht angenehm; der charakt. Geruch der äth. Öle rührt fast nur von anderen, neben Terpenen in ihnen enthaltenen, namentlich zykl. Verb. her.

Campher, $C_{10}H_{16}O$, $C_{10}H_{18}O$, $C_{10}H_{20}O$ usw. (S. 555), finden sich namentlich gelöst in Terpenen als äth. Öle in vielen Pflanzen, meist deren Geruch bedingend; sind kristallisiert, selten flüchtig.

Japancampher, $C_{10}H_{16}O$ (Struktur s. oben), der Campher der Apotheken, ist das Keton eines ges. Ringalkohols, des Borneolcamphers, $C_{10}H_{17}OH$; er wird durch Sublimation aus dem Holz des tropischen Campherbaums als opt. akt. Modif. erhalten oder synth., als opt. inakt. Modif., aus Terpentinöl, bzw. aus dessen Pinen (s. oben).

Mentholcampher, $C_{10}H_{19}OH$, Menthol, ist der Riechstoff des Pfefferminzkrants (*Mentha piperita*).

Ätherische Öle heißen aus vielen Phanerogamen u. Harzen durch Dest. mit W. abscheidbare flüss., flüchtige. in W. fast unl., Gemenge org. Verb., welche den Geruch u. Geschmack der betr. Pflanzenteile besitzen.

Zu den eigentlichen Ölen haben sie keine Beziehungen, u. bilden, mit Ausnahme der wenigen, aus zykl. oder olefinischen Terpenen, bzw. Camphern, bestehenden äth. Öle, keine chem. zusammengehörige Gruppe, enthalten aber fast alle auch ein oder mehrere Terpene beigemengt.

Harzbalsame heißen dicke Lös. von Harzen in äth. Ölen, die aus Verletzungen best. Pflanzen austreten; echte Balsame, z. B. Peru-, Styrax-, Tolubalsam sind Gemenge zykl. Säuren u. Alkohole u. deren Estern.

Harze heißen amorphe, spröde, schmelzbare, meist gelb bis braun gefärbte Pflanzensekrete, welche nur C, H, O, enthalten, den Terpenen in der Mehrzahl nahe stehen, die beim Ausfließen unter Oxydation eintrocknen; sie bestehen nur aus C, H, O, stehen den Terpenen chem. nahe u. enthalten Alkohole, Säuren u. Ester von meist noch unbekannter Konstit.; sie können auch in Terpentinöl, äth. Ölen gelöst als Harzbalsame auftreten, u. dann bei deren Dest. zurückbleiben. Sie finden Anw. zur Darst. von Lacken (S. 448), Seifen (S. 448) u. Arzneistoffen.

1. Allgemeines über Terpene.

Eigensch. Monoterpene sind (außer Camphen, Camphan u. Bornylen) flüssig, zwischen 160° u. 190° sied., charakt. riechend, opt. aktiv, oder in opt. aktive Modif. spaltbar. Schütteln mit etwas konz. H₂SO₄ oder wiederholtes Destillieren macht aktive Terpene inaktiv oder polymerisiert sie.

Sesquiterpene sind dicke, gelbliche Flüss., bei 250°–280° sied., Polyterpene (Di-, Triterpene usw.) sind dicke gelbe Flüss., über 300° sied.

Durch Anlagerung von zwei, bzw. 4 Halogenatomen entstehende Derivate (S. 554) tauschen die Halogenatome leicht gegen HO-Gruppen um u. andererseits geben die so entstandenen Alkohole mit Halogensäuren wieder Halogenester (s. i-Campher, S. 557).

Gegen H₂SO₄ u. HNO₃ verhalten sich Terpene analog anderen hydrozykl. K.W. (S. 550); beim Erhitzen mit Jod bilden viele Terpene Cymol: C₁₀H₁₆ + 2J = C₁₀H₁₄ + 2HJ; bei bitykl. Terpenen beruht dies darauf, daß eine der beiden Bindungen der Isopropylgruppe wieder vom Benzolring getrennt wird (Fig. 1 u. 6, 7, 8 S. 554 u. 555).

Schon beim langen Stehen an der Luft oxydieren sie sich zu den natürl. Harzen ähnlichen festen Verb. (Anw. zur Darst. von Lacken, S. 559).

Vorsichtig oxydiert geben viele Terpene p-Toluylsäure C₆H₄(CH₃)(COOH), oder Terephthalsäure, C₆H₄(COOH)₂, welche auch bei der Oxydation von Cymol entstehen; durch Einw. von Ozon entstehen Ozonide, deren Spaltprodukte auf die Konstitution der Terpene schließen lassen (s. S. 350).

Campher, Vork. S. 552, verursachen meistens den Geruch der betr. Pflanzen, bilden Krist., selten Flüss., sind opt. aktiv, bzw. durch Vereinigung der beiden opt. aktiven Modif. racemisch, u. haben abgesehen von ihrem Charakter als Ringketone oder Ringalkohole, das chem. Verhalten der Terpene.

Alkoholcampher lassen ihre HO-Gruppe durch Cl ersetzen u. diese Chlorderivate sind durch alkoholische Alkalilauge unter HCl-Abspaltung in Terpene überführbar; ferner ist ihre HO-Gruppe durch NH₂ ersetzbar, wodurch Aminbasen entstehen; Ketoncampher gehen mit nasz. H in Alkoholcampher über, die bei der Oxydation wieder Ketoncampher geben.

Darst. Aus den betr. äth. Ölen durch frakt. Dest.; aber ihre naheliegenden Siedepunkte gestatten oft keine Trennung, so daß man Gemenge der betr. Terpene erhält; die Trennung derselben erfolgt dann durch ihre Eigensch. mit Halogenatomen, bzw. Halogensäuren (s. oben), sowie auch mit Nitrosyl-

chlorid, z. B. $C_{10}H_{16}(NO)Cl$, gut krist. Verb. von versch. Schmelzpunkt zu bilden, die sich leicht trennen u. in die entspr. reinen Terpene überführen lassen.

Vereinzelte Terpene wurden synth. aus zykl. u. aliph. Verb. erhalten, namentlich aus olefin. Terpenen u. olefin. Terpenalkoholen (S. 492).

Campher gewinnt man durch Dest. mit Wasserdampf aus den entspr. Pflanzen, bzw. durch Abkühlen ihrer dabei als äth. Öle erhaltenen Lös. in Terpenen usw. Alkoholcampher lassen sich auch darstellen durch Addition von Halogenwasserstoff an Terpene u. Austausch des Halogens gegen HO, Ketoncampher durch Oxydation von Terpenen (s. Campher, S. 551).

Benennung. Da alle Monoterpene die Formel $C_{10}H_{16}$ haben, so handelt es sich bei deren wissenschaftlicher Benennung nur um eine solche der zahlreichen Isomeren (s. unten), die bei den Sesqui- u. Polyterpenen, da deren Konstit. meist unbekannt ist, noch nicht möglich ist, weshalb diese gewöhnlich, wie auch die natürlichen Monoterpene, empirische Namen, nach den Pflanzen in denen sie vorkommen, führen, z. B. Cineol nach *Artemisia cina*.

2. Isomeren der Terpene.

Aliph. Isomere $C_{10}H_{16}$ sind die unges. vierwert. K.W., welche wegen ihrer ähnlichen Eigensch. auch olefinische Terpene heißen (z. B. Myrcen $C_{10}H_{16}$, Linaloolen, $C_{10}H_{16}$), sowie deren den Camphern isomere olefin. Terpenalkohole usw. (z. B. Linalool, $C_{10}H_{17}OH$); dieselben gehen leicht in Terpene über u. finden sich mit diesen als Riechstoffe in vielen äth. Ölen (s. S. 558).

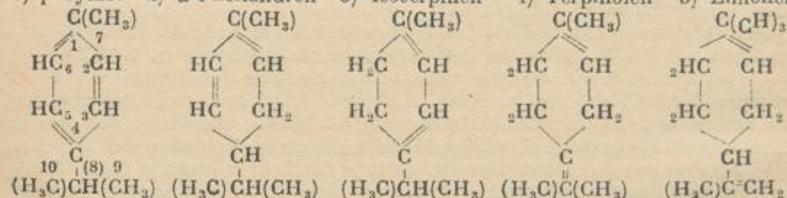
Sesquiterpenen isomere Hydronaphthalinderivate finden sich ebenfalls als Riechstoffe in äth. Ölen, z. B. Santalen u. Cedren (S. 558).

Ortsisomeren der Terpenderivate (z. B. der Campher) werden durch Zahlen vor den Substituenten bezeichnet; z. B. steht beim 3-Menthanol (3 Menthol) $C_{10}H_{19}OH$ die OH -Gruppe am C-Atom 3 (s. Fig. 3, S. 552), im 2-Camphanol (Borneol) am C-Atom 2 (s. Fig. 4, S. 552).

Einringige Monoterpene $C_{10}H_{16}$ können noch vier andere einwert. Atome usw. addieren, enthalten also zwei Doppelbindungen der C-Atome in der Mol.; ihre Isomeren werden dadurch bedingt, daß sich die Doppelbind. an versch. C-Atomen befinden, wobei diese Verschiedenheit durch die relative Lage der Doppelbind. zu den Seitengruppen CH_2 u. CH_3CHCH_2 entsteht (s. Figur 1—5 unten). Versch. Stellung der Seitenketten gibt *o*-, *m*-, *p*-Isomeren.

Man nennt die ges. Tetrahydroterpene $C_{10}H_{20}$ als gesätt. Verb. Menthane u. dementspr. die Dihydroterpene $C_{10}H_{18}$, da sie eine Doppelbind. enthalten, Menthene u. die Monoterpene $C_{10}H_{16}$, da sie zwei Doppelbind. enthalten, Menthadiene (s. S. 374) u. bezeichnet die Lage der Doppelbindungen mit Δ unter Anfügung der Nummer des C-Atoms, von dem die Doppelbindung ausgeht (s. S. 494); dementspr. heißt Terpinen (Fig. 1, S. 552) $\Delta 1,4$ Menthadien, Isoterpinen (s. unten, Fig. 2) $\Delta 1,3$ -Menthadien, Limonen (s. unten, Fig. 5) $\Delta 1,8(9)$ -Menthadien, Sylvestren (S. 555) *m*-1,8(9)-Menthadien.

1) *p*-Cymol 2) α -Phellandren 3) Isoterpinen 4) Terpinolen 5) Limonen

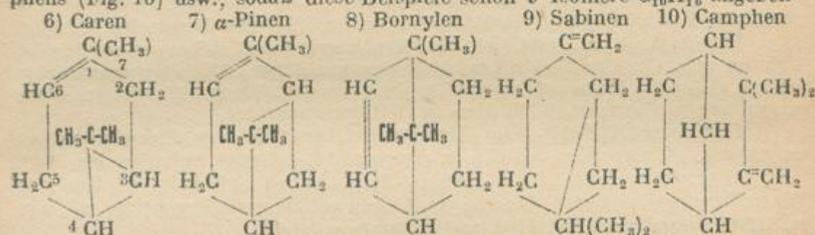


Zweiringige Monoterpene $C_{10}H_{16}$ (S. 551) können noch zwei einwert. Atome usw. addieren, enthalten also nur noch eine Doppelbindung der C-Atome, da die beiden C-Ringen gemeinsame Doppelbind. nicht in Betracht kommt.

Die Bild. kondens. Cymolringe aus einfachen erfolgt meist, indem die Isopropylgruppe unter Abstoßung eines H-Atoms, in das Innere des Benzolrings umklappt u. dort durch Verknüpfung mit einem zweiten C-Atom des Benzolrings noch einen Ring bildet (s. Fig. 6, 7, 8, S. 555).

Solche kondensierte Ringe, in denen mehr wie zwei gemeinsame Atome auftreten, nennt man **Brückenringe** u. die gemeinsamen Atome **Brückenatome** (S. 542).

Die Isomerien (S. 554) entstehen hier dadurch, daß die durch den Isopropylrest $-(CH_2)C(CH_3)-$ verketteten beiden Ring-C-Atome zueinander in Ortho-, oder Meta- oder Parastellung stehen können, woraus sich dreierlei Isomerien ergeben, nämlich Kondens. eines sechsgliedrigen mit einem dreigliedrigen C-Ring (Fig. 6), oder mit einem viergliedrigen C-Ring (Fig. 7) oder Kondens. zweier fünfgliedriger C-Ringe (Fig. 8); hierzu kommt noch die Isomerie, welche bei Kondens. eines fünfgliedrigen mit einem dreigliedrigen C-Ring durch die Diagonalstellung der einen C-Bindung erfolgt (Fig. 9), die Isomerie des Camphens (Fig. 10) usw., sodaß diese Beispiele schon 9 Isomere $C_{10}H_{16}$ angeben.



Man unterscheidet die bitykl. Monoterpene, d. h. die zweiringigen, nach der Struktur, ausgehend von dem Namen ihrer gesätt. Verb. auch als Carane, Pinane, Camphane (Bornylane), Sabinane u. spricht von Caran-, Pinanstruktur usw. (s. Menthan usw. S. 554).

3. Monoterpene mit einem Benzolring.

Sylvestren, $C_{10}H_{16}$, bei 176° sied., hat m-Limonenstruktur. d-Sylvestren kommt im russ. u. schwed. Terpentinöl vor, r-Sylvestren heißt Carvestren. Limonen (S. 554) hat p-Struktur, d. h. die Substit. stehen 1:4.

Terpinolen, $C_{10}H_{16}$, Struktur S. 554, siedet bei 185° , entsteht beim Kochen von Terpeneol, Cineol, Terpin mit verd. H_2SO_4 , von Pinen mit konz. H_2SO_4 .

Terpinen, $C_{10}H_{16}$, Struktur S. 552, entsteht beim Kochen der meisten Terpene mit verd. H_2SO_4 , siedet bei 180° , riecht nach Citronen-i-Terpinen, findet sich mit i-Isoterpinen in äth. Kardamomen-, Koriander-, Ajowanöl.

Limonen, $C_{10}H_{16}$, Struktur S. 554, riecht nach Citronen, siedet bei 175° . d-Limonen, Citren, Carven, Cajeputen, Hesperiden, ist der Hauptteil des äth. Dill-, Pomeranzenschalen-, Kümmel-, Bergamott-, Citronenöls. l-Limonen ist im äth. Edeltannen- u. Fichtennadelöle enthalten, r-Limonen, Dipenten, Cinen, findet sich im schwed. u. russ. Terpentinöl neben Sylvestren, im äth. Öle des Camphers, Wurmsamens usw. u. entsteht beim Erhitzen der akt. Limonene u. bei der Dest. des Kautschuks (S. 551).

Phellandren, $C_{10}H_{16}$ (Struktur S. 554), findet sich als 5,7-Menthadien (β -Phellandren) im äth. Öle des Wasserfenchels (Oenanthe Phellandrium), als 1,5-Menthadien (α -Phellandren) im äth. Bay-, Fenchel-, Elemi-, Eucalyptusöl.

Pinocarveol, $C_{10}H_{15}OH$, im äth. Eucalyptusöl, siedet bei 218° .

Menthol, $C_{10}H_{19}OH$, 3-Menthanol, ist ein ges. Ringalkohol (Struktur S. 552), bei 43° schm. l-Menthol, *Mentholum, Mentholcampher, bildet den Riechstoff des äther. Pfefferminzöls, aus dem es bei Abkühlung auskrist.

Oxydiert gibt es Menthon (s. unten), durch H_2O -Abspaltung Menthen, $C_{10}H_{18}$, das leicht in ges. Menthan, $C_{10}H_{20}$, überführbar ist (Struktur S. 552). Menthol bildet die Migränestifte; valeriansaures Menthol findet med. Anw. als Validol, Chlormethylmenthol als Forman, äthylglykolsaures Menthol als Coryfin u. Rhenovalin, borsaures Menthol als Estoral, salicylsaures Menthol als Salimenthol, dessen Acetylderivat als Mentholspirin, ferner Mentholthymol als Mentholthymat.

l-Menthon, $C_{10}H_{18}O$, Menthanon, das Keton des Menthols, neben diesem im äth. Pfefferminzöl, siedet bei 207° , riecht schwach.

l-Pulegon, $C_{10}H_{16}O$, ein Menthenketon, findet sich im äth. Poleiöle (von *Mentha pulegium*), gibt wie Menthon mit nasz. H Menthol, siedet bei 221° .

Carvon, $C_{10}H_{14}O$, (Carvol), ein Menthadienketon, siedet bei 230° , riecht nach Kümmel, ist leicht in isomeres Carvacrol (S. 513) überführbar.

l-Carvon findet sich im äth. Krauseminzöle, **d-Carvon** im äth. Dill- u. Kümmelöl neben Dihydrocarvon, $C_{10}H_{16}O$; letzteres lagert sich leicht um in isomeres Carvenon (Carveol, ein Menthenketon), bei 232° sied.

Dihydrocarvenon, $C_{10}H_{17}OH$, ein sek. Ringalkohol, riecht nach Flieder, findet sich im äth. Kümmelöl (aus *Carum Carvi*).

Cineol, $C_{10}H_{18}O$, Eucalyptol, Cajeputol, ein ges. inneres Anhydrid des Terpins, $C_{10}H_{20}O_2$ (s. unten), ist opt. inaktiv, findet sich im äth. Eucalyptus-, Cajeput-, Salbei-, Wurmsamenöl usw., bildet charakt., campherartig riechende Krist. u. spaltet leicht H_2O ab unter Bild. von Terpinolen (S. 555).

Terpineol, $C_{10}H_{17}OH$, ist ein Menthenalkohol, **d-Terpineol** findet sich im äth. Öle der *Radix Levistici*, Orangenblüten, *Kardamomenfrüchte im äth. Cajeput-, Majoranöl usw., **l-Terpineol** im äth. Citronenöl; ersteres dient wegen seines Geruchs als Flieder- u. Maiblumenparfüm.

Terpin, $C_{10}H_{18}(OH)_2$, ein Menthandiol, entsteht aus Terpinhydrat (s. unten), ist geruchlos, als Cis- u. Transmodif. bekannt, schmilzt bei 104° .

*Terpinhydrat, $C_{10}H_{18}(OH)_2 + H_2O$, bildet sich beim Stehen von Pinen, Terpeneol mit verd. Säuren, von Terpin mit W., von Terpinöl mit Wg. u. HNO_3 ; es schmilzt bei 116° , wobei Terpin entsteht.

4. Monoterpene mit zwei kondens. C-Ringen.

Pinen, $C_{10}H_{16}$ (Struktur S. 555), bei 156° sied., bedingt den Geruch des Terpinöls u. dient zur Darst. des synth. Camphers u. des wegen seines Geruchs künstl. Campher genannten, krist. Bornylchlorids (s. unten).

l-Pinen, Terebenten, bildet das franz. Terpinöl, u. findet sich in vielen anderen äth. Ölen, Canadabalsam, Weihrauch. **d-Pinen**, Australen, bildet das amerik. u. deutsche Terpinöl, findet sich in vielen äth. Ölen.

Durch Einw. von HCl-Gas auf abgekühltes Pinen entsteht flüss. Pinenhydrochlorid, $C_{10}H_{16}HCl$, das sich bei höherer Temp. leicht in isomeres festes Bornylchlorid umlagert; **d-Pinen** gibt dabei **i-Pinenhydrochlorid**; mit Alkalilauge geht Pinenhydrochlorid, unter molek. Umlagerung, in Bornylchlorid u. dann in Camphen über.

Salven u. Sabinen, $C_{10}H_{16}$, haben Sabinanstruktur (S. 555).

l-Salven findet sich im äth. Öl der **Folia Salviae*,

l-Sabinen neben Sabinol (S. 557) in den Sumitates Sabiniae u. Kardamomen.

Camphen, $C_{10}H_{16}$ (Struktur S. 555), ist der einzige natürliche feste Terpen-K.W., schmilzt bei 45° , riecht campherartig u. gibt oxydiert Campher, $C_{10}H_{16}O$; es entsteht durch H_2O -Abspaltung aus Borneol, $C_{10}H_{18}O$, u. durch HCl-Abspaltung aus Pinenhydrochlorid, $C_{10}H_{16}HCl$; durch Einw. von HCl-Gas auf seine Lös. in Ä. entsteht Camphenchlorid, $C_{10}H_{14}HCl$ (Fig. 7 u. 10 S. 555).

Mit 2H bildet es, unter molek. Umlagerung, Dihydrobornylen, $C_{10}H_{16}$, welches daher irreführend Camphan, klarer Nor(mal)camphan oder Bornylan heißt (Fig. 4 S. 552).

d-Camphen findet sich im äth. Rosmarin-, Spik-, Ingweröl u. franz. Terpinen usw., **l-Camphen** im äth. Campher-, Citronell- u. Baldrianöl.

Bornylen, $C_{10}H_{16}$ (Struktur S. 555); schmilzt bei 113° , entsteht aus Camphan (s. Camphen) durch gelinde Oxydation, aus Bornylchlorid, $C_{10}H_{16}HCl$ (s. Pinen) mit alkal. Alkalilauge (S. 487) u. gibt oxydiert Camphersäure (S. 557).

Borneol, $C_{10}H_{17}OH$, Bornylalkohol, ein sek. Alkohol des Dihydrobornylens (Camphans, S. 552), mit benachbarter $=C(CH_3)$ u. $CH(OH)$ -Gruppe (s. S. 552 Fig. 5), schmilzt bei 204° u. bildet eine **d-** u. **l-**Modif., die aus den entspr. Ketonen, den Camphern, durch nasz. H entstehen (s. unten) u. in der Natur vorkommen, sowie eine synth. erhaltene **r-** u. **i-**Modif.

Oxydation führt es über in Campher, bzw. Camphersäure (s. unten), Reduktion in Camphan, welches kein asym. C-Atom mehr hat.

d-Borneol, Borneocampher, findet sich in dem Baume Dryobalanops Camphora, im äth. Rosmarin- u. Spiköl, riecht campherähnlich.

Isovaleriansaures d-Borneol findet als Bornyval med. Anw., salicylsaures Borneol als Salit, bromisovaleriansaures Borneol als Valisan, isovaleriansaures Isoborneol als Gynoval.

l-Borneol neben i-Borneol u. als Valeriansäureester im äth. Baldrianöl, dessen Geruch, u. als Essigsäureester den Kieferngeruch bedingend.

Isoborneol, bei 212° schm., ist dem Borneol stereoisomer u. entsteht in versch. Modif. neben Borneol bei der Reduktion der entspr. Modif. des Camphers, in die es bei Oxydation wieder übergeht.

Campher, $C_{10}H_{16}O$, das Keton des Borneols (Struktur S. 552) bildet krist. Massen, charakt. riechend, bei gew. Temp. flüchtig, bei 174° schmelz., unl. in W., leichtl. in Wg., Äther, Chloroform, Fetten.

Erwärmt man eine Lös. des Camphers mit Na, so bildet sich Natriumcampher u. Natriumborneol: $2C_{10}H_{16}O + 2Na = C_{10}H_{15}NaO + C_{10}H_{15}NaO$, welche mit W. Campher u. d-Borneol, $C_{10}H_{16}O$, abspalten.

Durch wasserentziehende Substanzen (P_2O_5 , $ZnCl_2$) wird Campher in Cymol verwandelt: $C_{10}H_{16}O = C_{10}H_{14} + H_2O$, mit Jod erhitzt, in das Cymolphenol Carvacrol, $C_{10}H_{14}O$ (S. 513): $C_{10}H_{16}O + 2J = C_{10}H_{14}O + 2HJ$.

d-Campher, Japan- oder Laurineencampher, *Camphora, Kampher, entsteht durch Oxydation aus seinem Alkohol, dem Borneol.

Er wird aus den Blättern u. Zweigen des Baumes Cinnamomum Camphora durch Sublimation gewonnen. Med. Anw. findet seine Lös. in Wg. (*Spiritus camphoratus), in Olivenöl (*Oleum camphoratum u. *Oleum camphoratum forte); seine Emulsion mit Weißwein (*Vinum camphoratum), ferner Monobromcampher, $C_{10}H_{15}BrO$, u. Oxycampher, $C_{10}H_{15}(OH)O$ (Oxaphor) u. desoxycholsaurer Campher als Cadechol u. Camphochol.

l-Campher, Matricariacampher, im äth. Öle von Matricaria Parthenium u. Tanacetum entsteht durch Oxydation von l-Borneol.

i-Campher wird im großen synth. dargestellt, als Ersatz des Japancamphers, aus Terpentinöl, bzw. aus darin enthaltenen Pinen.

Wird Terpentingöl mit Oxal- oder Salicylsäure erhitzt, so entstehen die betr. Bornylester, welche verseift i-Isoborneol liefern; wird aus Pinen erhaltenes Bornylchlorid verseift (s. oben) entsteht ebenfalls i-Isoborneol, welches dann, gelinde oxydiert, i-Campher liefert.

Camphersäure, $C_{10}H_{16}O_4$ oder $C_8H_{14}(COOH)_2$, enthält nur einen C-Atomring, da die benachbarten Gruppen $-CH_2-$ u. $-CO-$ des einen Campherringes in $-COOH$ -Gruppen übergehen (s. S. 552, Fig. 5), ferner enthält sie 2 asym. C-Atome in einer asym. Mol. (S. 337) u. bildet dementspr. 4 opt. akt. u. 2 r-Modif., alle geruchlos, schwerl. in W., bei 186° schm.; d-Camphersäure, *Acidum camphoricum, entsteht bei Oxydation von d-Campher mit HNO_3 , schmilzt bei 186°, u. gibt bei längerer Einw. von HNO_3 Campheronsäure, $C_8H_{14}O_6$; eine Trimethylpropantricarbonsäure.

Fenchon, $C_{10}H_{16}O$, ein Keton von Camphanstruktur (S. 555), siedet bei 193°, findet als Terpacid med. Anw. u. bildet leicht Fenchon, $C_{10}H_{16}$, d-Fenchon ist im äth. Fenchelöle, l-Fenchon im äth. Thujaöle enthalten.

Caron, $C_{10}H_{16}O$, ein ges. Keton von Caranstruktur (S. 555), entsteht durch HBr-Abspaltung aus Hydrobromdihydrocarvon, $C_{10}H_{17}BrO$ (S. 556).

Thujon, $C_{10}H_{16}O$, ein ges. Keton von Sabinanstruktur (S. 555), siedet bei 200°, riecht nach Salbei, findet sich im äth. Thujaöl, als Salveol im äth. Salbeiöl, als Tanacetum im äth. Rainfarnöl (aus Tanacetumarten), als Absinthol (Wermutcampher, aus Artemisia absinthium) im äth. Wermutöl.

Sabinol, $C_{10}H_{15}OH$, ein sek. Alkohol von Sabinanstruktur (S. 535), siedet bei 208°, ist der Riechstoff des äth. Sadebaumöles. Isomer ist Alantol (Alantcampher (S. 545) in der Alantwurzel u. Myristicol in der Muskatnuß.

Teresantalol, $C_{10}H_{15}OH$, ein sek. Alkohol von Camphanstruktur, findet sich im äth. Öle des Sandelholzes nebst Teresantalsäure, $C_{10}H_{14}O_2$, usw.

Ascaridol, $C_{10}H_{16}O_2$, hat Peroxydstruktur u. findet sich im äth. Wurm-samenöl von Chenopodiumarten, dient gegen Spulwürmer (Ascariden).

5. Terpene unbekannter Konstitution.

Sesquiterpene, $C_{15}H_{24}$, Eigensch. s. S. 553. Cadinen findet sich im äth. Öle der Juniperusarten, des Wermut, Patschuli- u. Pfefferminzkrautes, im Ylang-Ylangöl usw., Caryophyllen im äth. Öle der Hopfenblüten (als Humulen), der Nelkenblüten u. des Nelkengewürzes, Zingiberen im äth. Ingweröl, α - u. β -Santalol im Santelholz, Cedren im Zedernholz (S. 554).

Sesquiterpenalkohole, $C_{15}H_{23}(OH)$, sind Betulol im äth. Öle der Birkenknospen, Farnesol, in Linden- u. Akaziablüten, im Kassaöl, dient als Parfüm. Zingiberon, ein Keton, findet sich im äth. Ingweröl. d - und l -Santalol, nebst ihrem Keton Santalol im äth. Öle des Sandelholzes (*Oleum Santali, Gonorol); der Salicylsäureester des Santalols findet med. Anw. als Santyl, der Allophansäureester als Allosan, der Kohlensäureester als Bienal, der Methyläther als Thyresol, die Verb. mit Hexamethylentetramin als Urogosan, mit Kawakaharz als Gonosan.

Sesquiterpendihydroalkohole, $C_{15}H_{25}(OH)$, sind Cedrol, im äth. Zedernöl, Cubeben-, Patschuli-, Ledumalkohol, Amyrol in den entspr. äth. Ölen, Daucol, $C_{15}H_{24}(OH)_2$, im äth. Öle von Daucus carota.

Diterpene, $C_{20}H_{32}$ (s. S. 553), sind Copaiven im *Copaivabalsam, u. Colophen (Retinol) bei der Dest. des Kolophoniums entstehend.

Triterpene, $C_{30}H_{48}$ (s. S. 553). $C_{30}H_{47}(OH)$ findet sich als Amyrin im Elemiharze, Urson, $C_{30}H_{48}O_2 + 2H_2O$, in den *Folia Uvae Ursi.

Carotene, $C_{40}H_{56}$, Carotine, heißen krist., gelbrote K.W., von denen der erste in Daucus carota gefunden u. Carotin genannt wurde; sie sind opt. aktiv, unl. in W., Säuren, Basen, u. anscheinend kondens. Terpene.

Zu ihnen gehören fast alle gelben u. roten Farbstoffe der Blumen u. Früchte (s. Anthocyane), des Safrans (*Crocus), hier Crocin oder Polychroit genannt, der Tomaten, hier Lycopin genannt, das auch das Chlorophyll stets begleitet, das Fucoxanthin der Baumalgen, der Farbstoff der Corpora lutea.

Lipochrome (Luteine, Fettfarbstoffe) sind Lös. der Carotene in Fetten; sie werden mit diesen gemengt erhalten aus den Corpora lutea, den Federn, der gelben Fußhaut der Vögel, dem Seh epithel der Vögel u. Reptilien (hier Chromophan u. je nach der Farbe Chloro-, Xantho- u. Rhodophan genannt), den Maiskörnern, vielen Staubfäden, Blüten usw.

Xanthophyll, $C_{40}H_{56}O_2$ (Xanthocarotin, Chrysophyll, Dioxycaroten), der das Chlorophyll begleitende Farbstoff, der nach dessen Zerstörung erscheint (Herbstfärbung der Blätter), bildet rote Krist., isomeres Lutein, $C_{40}H_{56}O_2$, der Farbstoff des Eigelbs, bildet gelbe Krist.

6. Allgemeines über äth. Öle, Riechstoffe, Harze.

Ätherische Öle (S. 553) werden infolge ihrer Flüchtigkeit u. geringen Lösl. in W. durch Dest. der Pflanzenteile mit Wasser erhalten (S. 163 u. 553), seltener durch Auspressen der Pflanzenteile, Ausziehen derselben mit Lösungsmitteln u. Verdunsten derselben, Ausziehen mit Fetten, welche die äth. Öle lösen u. mit kaltem Wg. dieser Lös. entzogen werden.

Fast alle äth. Öle sind opt. aktiv u. machen Papier vorübergehend durchscheinend; von letzterer Eigensch. u. von ihrer häufig ölartigen Konsistenz haben sie den Namen Öle, von ihrer Flüchtigkeit den Namen ätherisch.

Sie sind leichtl. in Wg., Ä., Chloroform, fetten Ölen, an der Luft nehmen sie O auf u. verdicken sich zu Harzen oder oxydieren sich, wenn sie Alkohole oder Aldehyde sind, zu Säuren; die aus den äth. Ölen beim Abkühlen sich ausscheidenden festen Bestandteile heißen früher Stearoptene.

Sie finden Anw. in der Parfümerie, Likördarst. u. Medizin; in letzterer namentlich Verreibungen mit Zucker als Ölzucker (*Elaeosacchara).

Äth. Öle, fast nur aus Monoterpenen bestehend, sind Kiefernadelöl, Latschenkieferöl, Terpentinöl, Wachholderöl (*Ol. Juniperi).

Als Riechstoffe enthalten, außer Terpenen, noch andere Terpenivate folgende äth. Öle: Rosmarinöl Cineol u. Borneol, Santelholzlöl (*Ol. Santali) Santalol u. Teresantol, Eucalyptusöl Cineol, Cajepütöl Cineol u. Terpeneol,

Sadebaumöl Sabinol, Salbeiöl Thujon, Cineol u. Borneol, Baldrianöl enthält Borneolester der Ameisen- u. Valeriansäure, Wermutöl Thujon.

Terpentinöl, *Oleum Terebinthinae, durch Dest. des aus Nadelhölzern fließenden Terpentins (*Terebinthina) mit W. gewonnen, siedet bei 160°, löst S, P, Harze, Kautschuk; durch Dest. mit Kalkwasser erhält man es säure- u. harzfrei als *Oleum Terebinthinae rectificatum; an der Luft nimmt es O auf u. verharzt (Anw. zu Lacken usw.).

Tereben, ein Gemenge inaktiver Terpene, durch Dest. von Terpentinöl mit wenig H_2SO_4 erhalten, findet med. Anw.

Äth. Öle aus Mono- u. Polyterpenen bestehend s. S. 558.

Äth. Öle aus Gemengen von Terpenen mit zykl. Verb. als Riechstoffen bestehend, sind Bittermandelöl (Ol. Amygdalarum amararum), enthält Benzaldehyd; Zimtöl (*Ol. Cinnamomi) enthält Zimt-aldehyd, Gaultheriöl Salicylsäuremethylester, Muskatnußöl Myristicin.

Anisöl (*Ol. Anisi) enthält Anethol, Fenchelöl (*Ol. Foeniculi) Anethol u. Fenchon, $C_{10}H_{16}O$, Muskatnußöl (*Ol. Macidis) enthält Myristicin, $C_{16}H_{18}O$, Kümmelöl (*Ol. Carvi) enthält Carvol, $C_{10}H_{14}O$, Nelkenöl (*Ol. Caryophyllorum) enthält Eugenol, Pfefferminzöl (*Ol. Menthae piperitae) Menthol, Thymianöl (*Ol. Thymi) enthält Thymol, Ylangöl enthält Isoeugenol, Petersilienöl Apiol, Kalmusöl Eugenol u. Asaron, Sassafrasöl enthält Safrol, das äth. Öl der Satureja- u. Origanumpflanzen enthält Carvacrol.

Äth. Öle aus Gemengen von Monoterpenen mit aliph. Terpenen bestehend (S. 492) u. als Riechstoffe dienend, sind Rosenöl (*Ol. Rosae), das Geraniol enthält, Citronenöl (*Ol. Citri), das Linalool, Citral u. Citronellal enthält, Bergamottöl u. Lavendelöl, die Linaloolacetat enthalten, Pomeranzenschalenöl, das Citral u. Citronellal enthält, Rautenöl enthält Methylonylketon, Orangenblütenöl enthält Nerol, Geraniol, Indol.

Schwefelhaltige äth. Öle sind Isosulfocyanallyle, z. B. Senföl (*Ol. Sinapis) u. Meerrettigöl, oder Allylsulfide, z. B. Knoblauch- u. Zwiebelöl.

Riechstoffe heißen solche riechende Verb., welche wegen ihres Geruchs angewendet werden; die Mehrzahl der riechenden Verb. u. Riechstoffe findet sich als Bestandteile der äth. Öle; die Träger des Geruchs sind aliph. u. zykl. Alkohole, Aldehyde, Säuren, Ester, Sulfide, Nitrile, ferner Phenoläther u. einige heterozykl. Verb. (Skatol u. Indol); Terpene sind nur vereinzelt eigentliche Riechstoffe, hingegen ihre Alkohole u. Ketone, die Campherarten.

Da Terpene oft den Wohlgeruch der äther. Öle stören, so werden die Riechstoffe von ihnen häufig durch frakt. Dest. getrennt u. fast rein als Parfume in den Handel gebracht.

Während früher als Riechstoffe dienende äth. Öle fast nur aus Pflanzen südlicher Länder gewonnen wurden, stellt man sie jetzt, nachdem ihre Zusammensetzung genau erforscht ist, namentlich in Deutschland, durch Mischen ihrer synthet. erhaltenen Bestandteile, im großen her.

Harze (S. 553) bestehen (abgesehen von Beimengungen aus Gummi, Enzymen, Pflanzenschleim, Bitterstoffen, äth. Ölen usw.) aus Gemengen versch. Harze, die schwer trennbar u. nicht unzersetzt destillierbar sind.

Sie sind unl. in W. u. Säuren, lösl. in Wg., Ä., äth. Ölen (Darst. von Lacken); sie lösen sich, infolge ihres Gehalts an Harzsäuren, in Alkalilauge zu sog. Harzseifen, welche wie Seifen schäumen u. als Seifenbeimengungen sowie zum Leimen von Papier Anw. finden (S. 448); harzsaures Blei, Mangan, Kobalt, als sog. Resinate durch Fällen der Lös. der Harzseifen mit den betr. Metallsalzlös., oder Schmelzen der Harze mit den betr. Metalloxyden erhalten, lösen sich in fetten Ölen u. finden Anw. als Sikkative (S. 309); Mischungen von Harzen mit Leinölfirnis oder Terpentinöl, nebst Zusätzen von Schwefel, Bimsstein usw., dienen als Kitte (Harzkitte).

Beim Schmelzen mit Ätzalkalien bilden viele Harze Protocatechusäure, Phloroglucin, Oxybenzoesäure, Brenzcatechin, Orcin, Resorcin, flüchtige Fettsäuren; mit heißer HNO_3 geben sie Trinitroresorcin, Pikrinsäure, Phthalsäure u. zuletzt Oxalsäure; beim Destillieren mit Reduktionsmitteln entstehen Toluol, Xylol, Methylantracen usw., bei der trocknen Dest. Harzöle (S. 354).

Als Hauptbestandteile der gereinigten Harze unterscheidet man nachfolgende Gruppen von Verb. meist wenig gekannter Konstit.

Resinosäuren, Harzsäuren, sind zum Teil Derivate des Retens (S. 546), z. B. Abietinsäure, $C_{20}H_{30}O_2$, der Hauptbestandteil der Harze der Nadelhölzer, Pimarsäuren, $C_{20}H_{30}O_2$, u. isomere Colophen- u. Sapinsäuren, Pimarolsäure, $C_{16}H_{26}O_2$, usw.

Sie finden sich meist frei, z. B. im Bernstein, Kolophonium (Geigenharz), *Podophyllin, Kopal, *Copaivabalsam (Copaiva- u. Illurinsäure), Fichtenharz, Canadabalsam (Canadin- u. Canadolsäure), Sandarak, *Terpentin.

Resinole sind C-reiche, zykl. Alkohole oder Phenole (s. Amyrin S. 558 u. Phytosterine S. 561); sie treten teils frei, teils als Ester auf u. finden sich im Bernstein (als Ester der Bernsteinsäure, S. 427). Guajakharz, Stocklack (Schellack), Thapsiaharz, Gummigutt, Japanlack, Jalapenharz, Euphorbium.

Resinotannole sind Resinole von Gerbstoffcharakter u. finden sich als Ester (Tanno-resine) im Ammoniakharz, Acaroid- u. Aloecharz, Galbanum-, Asa foetida-, Benzoecharz, im Peru- u. Tolubalsam, Opopanax, Stryax.

Resine sind Ester der Resinole mit Harz-, Benzoe-, Zimtsäure usw. u. bilden den Hauptbestandteil des Perubalsams (*Bals. peruvianum), Tolu-balsams (*Bals. toluatanum), Stryax (Storax) u. des Bernsteins; Glukoresine, z. B. Convolvulin, spalten Zucker ab.

Resene sind indifferentere sauerstoffarme Terpenderivate, unl. in Alkali-lauge; sie finden sich im Myrrhen-, Weihrauch-, Mastix-, Dammarharz, Bdellium, Gurjunbalsam, Elemiharz, Canadabalsam, Terpentin usw., Croton-harz, $C_{13}H_{18}O_4$, bedingt die Wirkung des Crotonöles.

Im Handel unterscheidet man die Rohharze als **Weichharze** (Harzbalsame); dieselben sind weiche oder halbflüssige Gemenge von äth. Ölen u. Harz, unl. in W., lösl. in Wg. oder Ä.; da äth. Öle O aufnehmen (verharzen), so erhärten sie allmählich.

Gummiharze (Schleimharze, Gummi-Resinae), amorphe Gemenge von Gummi, Pflanzenschleim, Harz u. äth. Ölen, sind in W. (das Gummi) u. im Wg. (das Harz) nur zum Teil lösl., z. B. *Galbanum, *Myrrha.

Fossile Harze sind Bernstein, Erdwachs u. Asphalt (Erdpech); letzterer jedenfalls durch allmähl. Oxydation von Petroleum entstanden.

Hartharze (Resinae) sind amorph, meistens hart u. spröde, wenig oder gar kein äth. Öl enthaltend, unlösl. in W., lösl. in Wg., meist auch in Ä. u. äth. Ölen, z. B. Gummilack (Schellack), *Dammarharz.

Kunsthharze aus Terpenen, Phenolen, Cumaron, Inden usw. durch Kondensation mit Formaldehyd, H_2SO_4 usw. in flüss., fester u. harter Form darstellbar, finden als Bakelit, Resinit, Kunstmastix usw. techn. Anw.

Hydroisozykl. Kohlenwasserstoffe der Cholestan- gruppe u. deren Derivate.

Cholestan, $C_{27}H_{48}$, aus den Cholesterinen, $C_{27}H_{46}O$, usw. erhaltbar, sowie die aus beiden durch Oxydation entstehenden Cholansäuren, $C_{24}H_{40}O_2$, usw. enthalten einen Hydronaphthalinring mit einem Hydroindenring kondensiert, also vier kondens. C-Ringe (S. 548).

Cholesterine oder Sterine sind einwert. unges. Ringalkohole mit 24 u. mehr C-Atomen; sie bilden opt.-aktive Krist. u. finden sich verbreitet im Pflanzen- u. Tierreich, namentlich in der Galle (cholos Galle, stereos fest); ihre Palmitin- u. Stearinsäureester kommen vor in den Hautgebilden, namentlich in der Wolle, u. finden als Wollfett, ferner dieses gemengt mit W. als Lanolin, med. Anw.

Oxycholansäuren sind vierwert. einbas. unges. Säuren mit 24 C-Atomen, welche nebst den Choleinsäuren gebunden an Glykokoll oder an Taurin die versch. Gallensäuren bilden.

Choleinsäuren sind Verb. von Dioxycholensäure, $C_{24}H_{40}O_4$, mit 8 Mol. höherer Fettsäuren; auch alle anderen Fettsäuren u. viele zykl. in W. unl. Verb. geben mit Dioxycholensäure Molekelverb., deren Alkalisalze leichtl. in W. sind. **Cholesterine**, Cholestearine sind geruch- u. geschmacklose Krist., unl. in W., verd. Säuren u. selbst konz. Alkallilauge, lösl. in Ä., Fetten u. sied. Wg.; mit giftigen Saponinen u. Toxinen bilden sie ungiftige Verb.

Tiercholesterine schmelzen bei 145° – 146° , Pflanzencholesterine bei 136° – 137° (Nachweis von Tierfetten neben Pflanzenfetten durch Isolierung ihrer Cholesterine).

Die Lös. der Cholesterinverb. in Chloroform auf H_2SO_4 geschichtet gibt eine rote Zone u. die H_2SO_4 fluoresziert grünlichgelb; verdunstet man die rote Chloroformlös., so wird sie blau, grün u. gelb (Salkowskis Reaktion).

Die Lös. der Cholesterinverb. in Essigsäureanhydrid wird durch konz. H_2SO_4 violett u. dann tiefgrün (Liebermanns Reaktion).

Tiercholesterine. 1-Cholesterin, $C_{27}H_{46}(OH)$, findet sich gelöst in geringer Menge in allen Fetten, im Blute, in fast allen tierischen Flüss., in den Fäzes, selten im Harn, reichlich im Gehirn, Eidotter, in der Nervensubstanz u. in der Galle; die meisten Gallensteine der Menschen bestehen daraus.

Oxycholesterin, $C_{27}H_{46}O_2$, ist ein steter Begleiter des 1-Cholesterins.

Isocholesterin, $C_{27}H_{46}O$, findet sich ebenfalls im Wollfett, Koprosterin, $C_{27}H_{46}O$, u. isomeres Cholestanol in den Fäzes der Menschen usw., Bufonin, $C_{34}H_{54}O_2$, u. Bufotalin, $C_{34}H_{54}O_{10}$, die Gifte des Krötenhautsekrets, stehen dem Isocholesterin nahe.

Cholesterinester der Palmitin-, Stearin- u. Hyänasäure ($C_{25}H_{50}O_2$) nebst Cerylerotinat finden sich in den Hautgebilden (Haaren, Hufen, Haut usw.) u. bilden das beim Waschen der Schafwolle erhaltene Wollfett.

Sie dienen gereinigt, da sie nicht ranzig werden u. viel W. binden, als die Salbengrundlage *Adeps Lanae anhydricus, Alapurin, Vellolin, gemischt mit Paraffin u. W. als Lanolinum; Thilalanin ist eine S-Verb. des Wollfetts, Eucerin ist Paraffinsalbe gemischt mit Oxycholesterin.

Pflanzencholesterine, Phytosterine, finden sich frei in geringer Menge in allen Pflanzenteilen u. Pflanzenfetten.

Zu erwähnen sind Paracholesterin $C_{26}H_{44}O$, in der Gerberlohe, Caulosterin, $C_{26}H_{44}O_2$, in den Lupinenkeimen, Onocerin (Onocol), $C_{26}H_{44}O_2$, in der *Rad. Ononidis, Sitosterin, $C_{26}H_{44}O$, in den Weizen- u. Roggenkeimen.

Ferner Betasterin, $C_{26}H_{44}O$, in der Runkelrübe, Hefecholesterin, $C_{25}H_{44}O$, Euphorbon, $C_{30}H_{48}O$, im *Euphorbium, Ergosterin, $C_{24}H_{40}O$, im *Secale cornutum, Phytosterin, $C_{24}H_{44}O$, im Gries usw.

Auch andere C-reiche, in Pflanzen vorkommende Alkohole werden wegen ihrer Farbenreaktionen (s. oben), trotz ihrer abweichenden Zusammensetzung, zu den Phytosterinen gezählt, z. B. Angelicin, $C_{26}H_{40}O_2$ (Hydrocarotin), in der Engelwurzel (*Radix Angelicae) u. in der Mohrrübe, Quebrachol, Cupreol, Cinchol, alle $C_{20}H_{34}O$, in der Chinarinde, Cannabinol, $C_{19}H_{28}O_2$ in Cannabis sativa, Viscol, $C_{21}H_{38}O$, in Viscum album, Avenol, $C_{26}H_{42}O$, in Avena sativa, Lupeol, $C_{26}H_{42}O$, in Lupinus luteus, ferner viele Harzalkohole (Resinole, S. 560) usw.

Oxycholensäuren, nämlich die Monooxycholensäure, $C_{24}H_{40}O_3$ (Lithocholsäure), die Dioxycholensäure, $C_{24}H_{40}O_4$ (Desoxycholensäure) u. die Trioxycholensäure $C_{24}H_{40}O_5$ (Cholsäure), finden sich neben Choleinsäuren im Tierreich als Bestandteil der Gallensäuren, frei im Kot, bei Gelbsucht im Harn.

Sie bilden bittere Krist., schwerl. in W. u. Ä., leichtl. in Wg., in der Lös. rechtsdrehend u. unterscheiden sich namentlich durch ihre versch. Schmelzpunkte; beim Kochen mit Säuren, bei der Fäulnis oder beim Erhitzen verlieren sie W. u. bilden amorphe, in W. u. Alkalien unl. Anhydride (Choloidinsäuren, Dyslysine usw.); alle geben die Pettenkofersche Reaktion (s. unten).

Cholsaures Quecksilber findet als Mergal med. Anw., cholsaures Strontium als Agobilin, tauro- u. glycocholsaures Natrium (gereinigte Ochsen-galle) als Natrium choleinicum, choleinsaures Silber als Choleval.

Gallensäuren sind Verb. der Oxycholan- u. Choleinsäuren mit Glykokoll, $\text{CH}_2(\text{NH}_2)\text{COOH}$, oder mit Taurin, $\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)^-\text{SO}_3\text{H}$ unter H_2O -Abspaltung entstanden u. durch Basen wieder in dieselben spaltbar; sie bilden Krist. u. finden sich als Natriumsalze in der Galle, pathologisch auch im Harn u. serösen Flüssigkeiten (Gallenfarbstoffe s. Pyrrolverb.).

Cholan-, Cholein- u. Gallensäuren geben die Pettenkofersche Reaktion; Mischt man ihre Lös. mit H_2SO_4 u. dann mit Spuren von Rohrzucker oder Furol, so entsteht violette Färbung.

Glykocholeinsäure, $\text{C}_{26}\text{H}_{43}\text{NO}_6$, in Rinder- u. Menschengalle.

Glykocholeinsäure, $(\text{C}_{26}\text{H}_{43}\text{NO}_6)_x$, in der Menschen- u. Rindergalle.

Glykocholeinsäure, $\text{C}_{27}\text{H}_{43}\text{NO}_6$, in der Schweinegalle, ist spaltbar in Glykokoll u. Hyocholsäure, $\text{C}_{25}\text{H}_{40}\text{O}_4$.

Taurocholeinsäure, $\text{C}_{26}\text{H}_{45}\text{NO}_7\text{S}$, in der Rinder- u. Menschengalle.

Taurocholeinsäure, $\text{C}_{26}\text{H}_{45}\text{NO}_6\text{S}$ in der Hunde- u. Rindergalle.

Taurochenocholsäure, $\text{C}_{28}\text{H}_{49}\text{NO}_6\text{S}$, in der Gänsegalle, ist spaltbar in Taurin u. Chenocholsäure, $\text{C}_{27}\text{H}_{44}\text{O}_4$.

Isozykl. u. hydroisozykl. Kohlenwasserstoffe mit Metallatomen als Substituenten.

Organometalle entsprechen den aliph. (S. 467) u. sind Verb. von Metallatomen mit Arylen oder mit Arylen nebst Alkylen oder mit Arylen nebst Halogenatomen; Verb. mit direkter Bindung der Metallatome an mehrwert. K.W.-Radikale, z. B. $\text{Mg}^-\text{C}_6\text{H}_5$, sind nicht bekannt.

Sie entstehen entweder durch Substit. von einem H-Atom in je einer aliph. Seitenkette, z. B. Phenylacetylenkupfer $\text{C}_6\text{H}_5^-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Cu}$, Phenylmagnesiumchlorid $\text{C}_6\text{H}_5^-\text{Mg}^-\text{Cl}$, oder durch Substit. von einem H-Atom in je einer Benzolmol. usw., z. B. Diphenylquecksilber $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Hg}$, Naphthylwismut $(\text{C}_{10}\text{H}_7)_2\text{Bi}$, Naphthylmagnesiumbromid $\text{C}_{10}\text{H}_7^-\text{Mg}^-\text{Br}$, Ditolulylzinn, $(\text{C}_6\text{H}_4^-\text{CH}_3)_2\text{Sn}$, Triäthylphenylblei $(\text{CH}_3)_3\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_5)$.

Durch Addition, unter Lös. von Doppelbindungen der C-Atome, gebildete Derivate sind ebenfalls bekannt, z. B. Anthracennatrium, $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{Na}_2$, Stilbennatrium, $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{Na}_2$; einige Zinn- u. Bleiaryle haben gelbe bis braune Farbe.

Bei Cyclomethylenen (S. 549) sind ferner Derivate bekannt, welche im C-Ring selbst, an Stelle einer $^-\text{CH}_2$ -Gruppe ein zweiwert. Metallalkyl, z. B. $>\text{Bi}(\text{CH}_3)_2$ oder $>\text{Pb}(\text{CH}_3)_2$ enthalten u. dementspr. heterozykl. Verb. sind.

Sie werden wie die aliph. Organometalle erhalten u. sind ebenso reaktionsfähig, weshalb sie gleichfalls Anw. zu Synthesen finden.

Isozykl. u. hydroisozykl. Kohlenwasserstoffe mit drei- u. höherwert. Metalloidatomen, bzw. mit Resten von deren H-Verb., als Substituenten.

Metalloiderivate entstehen entweder durch Substit. von H-Atomen in der aliph. Seitenkette u. entsprechen dann den aliph. Metalloiderivaten, z. B. Xylylamin $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{NH}_2)$, Tribenzylphosphin $(\text{C}_6\text{H}_5^-\text{CH}_2)_3\text{P}$, oder durch Substit. von H-Atomen am Benzolring, z. B. Phenylamin $\text{C}_6\text{H}_5^-\text{NH}_2$, Triphenylamin $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{N}$, Tritolulylphosphin $(\text{C}_6\text{H}_4^-\text{CH}_3)_3\text{P}$, Diaminodioxyarsobenzol oder Salvarsan $(\text{NH}_2)(\text{HO})\text{H}_3\text{C}_6^-\text{As}^-\text{As}^-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})(\text{NH}_2)$, das med. Anw. findet gebunden an HCl als an der Luft bald zersetzliche Krist.

Auch Verb. mit mehreren höherwert. Metalloidatomen in der Mol. sind bekannt, z. B. Phosphazine wie $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}^-\text{N}^-\text{N}^-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, Phosphinimine wie $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}^-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, Arsinstibine wie $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{As}^-\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)$.

Eine Verb., in der alle fünf Wertigkeiten des N-Atoms an C-Atome gebunden sind, ist das Triphenylmethyltetramethylammonium $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}^-\text{N}(\text{CH}_3)_4$ zu den wenigen Verb. in denen das N-Atom zwei-, bzw. vierwertig auftritt, gehört der Diphenylstickstoff $\text{C}_6\text{H}_5^-\text{N}^-\text{C}_6\text{H}_5$ u. das Diphenyloxyd $(\text{C}_6\text{H}_5)_2^-\text{N}^-\text{O}$.

Verb., welche ein mehrwert. Metalloidatom an mehreren C-Atomen einer Benzolmol. enthalten, z. B. $C_6H_5^+O^-$ oder $C_6H_5^+N^-$, sind nicht bekannt; hingegen kennt man Cyclomethylene (S. 549), welche im C-Ring selbst an Stelle einer $-CH_2-$ Gruppe ein zweiwert. Metalloidalkyl $>P(CH_3)$, $>Sb(C_2H_5)$ usw. enthalten, also heterozykl. Verb. sind, z. B. Cyclopentylensarsinmethyl (C_5H_{10}) $>As^-CH_3$, sowie die wichtigsten Stammverb. aller heterozykl. Verb., welche entstehen, wenn $-CH-$ Gruppen im Benzolring selbst durch N^- Atome oder $-CH_2-$ Gruppen im Cyclopentadienring durch $-O^-$, $-S^-$, $-NH^-$ ersetzt werden.

1. Stickstoff als Cyangruppe enth. Kohlenwasserstoffe.

Zykl. Nitrile oder Arylcyanide, z. B. Benzonitril, $H_5C_6^-CN$, werden wie die entspr. aliph. Nitrile erhalten u. ihre aliph. Derivate haben deren Eigensch. neben denen der zykl. Nitrile.

Darst. aus Sulfonsäuren s. S. 508, aus Diazoverb. S. 570, durch Anlagerung von Blausäure, HCN, an die Aldehyde u. Ketone S. 395 u. S. 397.

Zykl. Nitrile mit der Gruppe $-CN$ in der aliph. Seitenkette, z. B. Benzylcyanid $C_6H_5^-CH_2^-CN$, entstehen aus den entspr. Halogenverb. mit KCN.

Zykl. Isonitrile, Arylcarbylamine oder Isoarylcyanide, entstehen aus prim. zykl. Aminen mit Chloroform u. alkohol. Alkalilauge, z. B. $C_6H_5^-NH_2 + CHCl_3 = 3HCl + C_6H_5^-NC$ (Phenylisocyanid, s. unten).

Zykl. Isonitrile mit der Gruppe $-NC$ in der aliph. Seitenkette entstehen aus den entspr. Halogenverb. durch $AgNC$ (statt KCN, s. oben u. S. 474, 2).

Benzonitril, $C_6H_5^-CN$, Cyanbenzol, findet sich im Steinkohlenteer, riecht nach äth. Bittermandelöl, schmilzt bei 37° .

Phenylacetnitril, $C_6H_5^-CH_2^-CN$, Benzylcyanid, bildet das äth. Öl der Kapuziner- u. Gartenkresse, neben Benzylisocyanid, $C_6H_5^-CH_2^-NCS$ (Benzylisocyanid, S. 474); es riecht angenehm, siedet bei 232° .

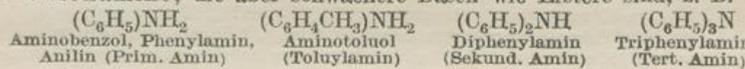
Phenylpropionitril, $C_6H_5^-CH_2^-CH_2^-CN$, Phenylpropylcyanid, im äth. Öl der Brunnenkresse, siedet bei 231° .

Phenylisonitril, $C_6H_5^-NC$, Phenylcarbylamin, Darst. s. oben, riecht unerträglich, siedet bei 166° , lagert sich beim Erhitzen unter Druck um in Benzonitril, dient zum Nachweis von Chloroform u. prim. Aminen, S. 474).

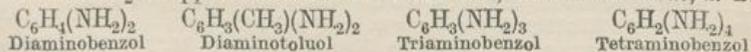
2. Stickstoff als Ammoniakrest enth. Kohlenwasserstoffe.

Während man aliph. Amine am besten als Derivate des Ammoniaks betrachtet, ist dies bei den zykl. Aminen nicht allgemein durchführbar, da z. B. auch Di- u. Polyamine auftreten, welche alle NH_2 -Gruppen in einer K.W.-Mol. besitzen (s. unten u. Isomerien S. 565).

Durch Ersatz von H-Atomen in einer Mol. NH_3 durch Aryle oder Aryle u. Alkyle, entstehen den aliph. Aminen entspr. prim., sek. oder tert. Monamine, die aber schwächere Basen wie Erstere sind, z. B.



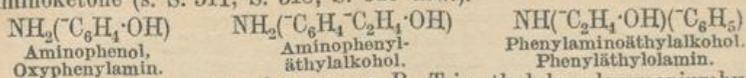
Durch Ersatz von H-Atomen im Benzolring durch zwei oder mehr NH_2 -Gruppen entstehen die Diamine, Triamine usw., z. B.



Durch Ersatz von H-Atomen in aliph. Seitenketten durch NH_2 -Gruppen entstehen Amine von rein aliph. Eigensch., also nicht diazotierbar (S. 569), z. B. Benzylamin, $C_6H_5^-CH_2^-NH_2$.

Außer gemischten Aminen, d. h. solchen mit zykl. u. aliph. Radikalen, sind auch Amine mit noch anderen Substituenten bekannt, welche entweder H-Atome des Benzolrings oder der aliph. Seitengruppe oder des Ammoniakrestes ersetzt haben; diese Derivate wurden bereits bei den

entspr. Stammverb. betrachtet, z. B. die Aminophenole, Aminoalkohole, Aminoketone (s. S. 511, S. 518, S. 526 usw.).



Auch Ammoniumbasen, z. B. Trimethylphenylammoniumhydroxyd $\text{N}(\text{CH}_3)_3(\text{C}_6\text{H}_5)\text{-OH}$, u. deren Salze sind bekannt.

Anilin, $\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}_2$ (Phenylamin) findet sich im Steinkohlen- u. Knochenteer, die anderen Amine werden synth. erhalten; es entsteht durch Reduktion von Nitrobenzol, $\text{C}_6\text{H}_5\text{-NO}_2$, als giftige Flüss., die farblose Salze bildet u. ausgedehnte Anw. zur Darst. der sog. Anilin- sowie der Azofarbstoffe u. vieler Arzneistoffe findet.

Durch Eintritt von Säureradikalen in die NH_2 -Gruppe des Anilins entstehen die den Amidan analogen Anilide, z. B. die Arzneistoffe Acetanilid (Antifebrin), $\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}(\text{CH}_3\text{-CO})$, u. Äthoxylacetanilid (Phenacetin) $\text{C}_6\text{H}_4(\text{O-C}_2\text{H}_5)\text{-NH}(\text{CH}_3\text{-CO})$.

Gemenge von Anilinen (s. unten) mit Toluidin, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{-NH}_2$, geben oxydiert die Rosaniline, die Ausgangsstoffe der sog. Anilinfarben.

Salpetrige Säure führt bei niederer Temp. die Salze prim. Aniline in explosive Diazoverb. über, aus denen mit Phenolen oder cykl. Aminen die wertvollen Azofarbstoffe entstehen, indem sich die Gruppe =N=N in -N=N- umlagert (S. 571).

Diphenylamin, $\text{H}_5\text{C}_6\text{-NH-C}_6\text{H}_5$, wird in H_2SO_4 gelöst durch Oxydationsmittel tiefblau (Nachweis von HNO_3 usw.).

Benennung. Dieselbe ergibt sich, sofern sie aliph. Aminen analog konstituiert sind, aus vorstehenden Beispielen; Amine mit aliph. Radikalen usw. in der NH_2 -Gruppe benennt man meist als substituierte aliph. Ammoniakderivate, z. B. $\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}(\text{CH}_2\text{-CHO})$ Aminophenylacetaldehyd, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)\text{-NH}(\text{CH}_3\text{-CO})$ Aminophenylacetamid (s. ferner S. 567).

Zyklische Monamine mit K.W.-Radikalen in der NH_2 -Gruppe benennt man wie aliph. Amine, meist aber als Aniline, d. h. als substituiertes Anilin, $\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}_2$, z. B. $\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}(\text{CH}_3)$ Phenylmethylamin oder Methylanilin. Homologe cykl. Monamine, also kernsubstituierte Derivate des Anilins, $\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}_2$, heißen gemeinsam Aminoalkylbenzole oder Anilidine u. dementspr. speziell

die Methylaminobenzole $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{-NH}_2$ Toluidine,
die Dimethylaminobenzole $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2\text{-NH}_2$ Xylidine,
die Trimethylaminobenzole $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3\text{-NH}_2$ Mesidine usw.

Eigensch. Monamine sind farbl. Flüss. oder Krist. von aromat. Geruch, schwerl. in W., mit Wasserdämpfen flüchtig.

Di- u. Polyamine bilden Krist., leichtl. in W., an der Luft sich unter Bräunung oxydierend, mit FeCl_3 oft charakt. Färbungen gebend, mit Wasserdämpfen nicht flüchtig; Triamine usw. sind unbeständig.

! Amine kondens. K.W., z. B. Naphthylamin $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{-NH}_2$ usw. (S. 545) u. Anthramine $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{-NH}_2$ usw. (S. 546) schließen sich in Eigensch. u. Darst. den anderen Aminen an.

Alle Amine sind im Gegensatz zu den aliph. Aminen nur schwache Basen u. bilden diesen analoge Verb. Mit verd. Säuren verbinden sie sich, analog dem NH_3 , direkt zu Arylammoniumsalzen, z. B. zu $\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}_2\cdot\text{H}\cdot\text{Cl}$ Phenylammoniumchlorid; die Salze der HCl werden oft, wie auch die entspr. Salze anderer bas. org. Verb. Hydrochloride u. irreführend Chlorhydrate genannt, also vorstehende Verb. Phenylaminhydrochlorid oder Phenylaminchlorhydrat (Hydrate sind Verb. von H_2O mit Salzen oder Oxyden, s. S. 187).

Alkalimetalle substituieren in der Hitze H-Atome der Aniline, z. B. $C_6H_5^-NHK$; W. zersetzt diese Derivate.

Halogene substituieren die H-Atome des Benzolrings u. zwar leichter wie im Benzol; zuweilen wirken sie so heftig ein, daß ihre Derivate nur aus geschützten Aminen entstehen (s. unten).

H_2SO_4 führt Amine in Aminosulfonsäuren, also in kernsubstituierte Verb. über, die meist durch Alkalihydroxyde nicht in Aminophenole überföhrbar sind (S. 510,3); z. B. Aminobenzolsulfonsäure (Anilinsulfonsäure) $C_6H_4(SO_3H)(NH_2)$ isomer der Phenylsulfamidsäure, $C_6H_5^-NH(SO_3H)$.

HNO_3 wirkt meist heftiger ein wie auf andere zykl. Verb., weshalb man die Aminogruppe schützt, d. h. Säureradikale in dieselbe einföhrt u. dann erst nitriert, oder man unterwirft Polynitrobenzole einer gemäßigten Reduktion, z. B. $C_6H_4(NO_2)_2 + 4H = 2H_2O + C_6H_4(NH_2)(NO_2)$; diese Nitroaniline sind isomer den Phenylnitraminen, z. B. $C_6H_5^-NH(NO_2)$ u. ebenso die Nitrosoaniline, z. B. $C_6H_4(NH_2)(NO)$, isomer den Phenylnitrosaminen z. B. $C_6H_5^-NH(NO)$; Phenylnitramin wird auch als Diazobenzolsäure, $C_6H_5^-N^+NO(OH)$ betrachtet (S. 570,2).

Darst. 1. Primäre Amine werden aus der entspr. Nitroverb. durch Reduktion (Aminierung), jedoch nur in saurer Lös. (s. Azoverb.), erhalten.

2. Sek. u. tert. Amine entstehen durch Erhitzen prim. Amine mit deren Salzen, z. B. $C_6H_5^-NH_2 + C_6H_5^-NH_2(HCl) = (C_6H_5)_2NH + NH_4Cl$. Sek. u. tert. Monamine, welche zugleich Alkyle enthalten, entstehen durch Einw. von Alkyljodiden auf primäre, zykl. Amine, z. B. $C_6H_5^-NH + CH_3J = C_6H_5^-NH^+CH_3 + HJ$.

3. Di- u. Polyamine entstehen durch Reduktion zykl. Di- u. Polynitro-K.W. oder Nitroamine, z. B. $C_6H_3(NO_2)_2(NH_2) + 12H = C_6H_3(NH_2)_3 + 4H_2O$.

a. Isomerien der Amine u. Unterscheidung derselben.

Isomerien der Amine sind in großer Zahl bekannt u. entsprechen denen der aliph. Amine; dazu kommen noch Ortsisomerien, z. B. von $C_6H_4(NH_2)_2$, als o-, m- u. p-Diphenylamin, sowie die Isomerien, welche entstehen durch Eintritt der NH_2 -Gruppe am Benzolring oder an der aliph. Seitenkette oder an beiden, deren Benennungen sich aus nachstehenden Beispielen ergeben:

$C_6H_4(CH_3)(NH_2)$ Aminomethyl-Benzol.	$C_6H_5^-CH_2(NH_2)$ Phenylmethylamin.	$C_6H_4(NH_2)^-CH_2(NH_2)$ Aminobenzylamin.
Methylphenylamin.	Benzylamin.	Aminophenylmethylamin.
Toluyamin.	Phenylaminomethan.	

Dazu kommen ferner die Isomerien, welche aus diesen Verb. entstehen durch Substit. von H-Atomen entweder am Benzolring oder an der aliph. Seitengruppe oder in der NH_2 -Gruppe, z. B.

$C_6H_3Cl(CH_3)(NH_2)$ Aminomethylchlorbenzol.	$C_6H_4(CH_2Cl)(NH_2)$ Amino-chlor-methylbenzol.	$C_6H_3(CH_3)(NHCl)$ Chloramino-methylbenzol.
---	---	--

Unterscheidung isomerer Amine erfolgt durch HNO_2 .

Prim. zykl. Amine geben mit HNO_2 in der Kälte Diazoaminoverb. (S. 571), ihre Salze hingegen Diazoniumsalze (S. 569), während in der Wärme prim. Amine u. deren Salze Phenole bilden; prim. Amine mit der NH_2 -Gruppe in der aliph. Seitenkette, bilden mit HNO_2 sofort Alkohole (s. S. 417).

Sek. zykl. Amine geben, wie sek. aliph. Amine, mit HNO_2 Nitrosamine, welche die NO-Gruppe am N-Atom enthalten, z. B. Phenyläthyl-nitrosamin, $(C_6H_5)(C_2H_5)^-N^+NO$.

Tert. zykl. Amine geben mit HNO_2 Nitrosoverb. (isomer den Nitrosaminen), welche die NO-Gruppe am Benzolkern enthalten u. Nitrosoaniline heißen (s. oben), z. B. Nitrosodimethylanilin, $C_6H_4(NO)^-N(CH_3)_2$; tert. aliph. Amine werden nicht angegriffen.

o-Diamine geben mit HNO_2 farblose Aziminoverb., z. B. $C_6H_4^-(NH_2)_2 + HNO_2 = 2H_2O + C_6H_4^-(N^+N^-NH)$ Aziminobenzol, m-Diamine geben braune Azofarbstoffe (Vesuvium, Bismarckbraun usw. S. 572).

p-Diamine werden von HNO_2 nicht angegriffen.

o-Diamine geben mit Aldehyd unter Austritt von W. heterozykl. Benzo-

diazole, mit Dialdehyden heterozykl. Benzodiazine, während diese Verb. der m- u. p-Diamine unbeständig sind (s. S. 581).

Prim. zykl. Amine geben wie aliph. prim. Amine mit Chloroform Alkalilauge Carbylamine (S. 574); mit CS_2 geben sie disubstit. Sulfoharnstoffe, z. B. $CS_2 + 2NH_2 \cdot C_6H_5 = CS(NH \cdot C_6H_5)_2 + H_2S$, die mit Säuren zykl. Senföle (S. 474) abspalten, z. B. $CS(NH \cdot C_6H_5)_2 = CSN \cdot C_6H_5 + NH_2 \cdot C_6H_5$.

b. Monamine u. Diamine.

Anilin, $C_6H_5 \cdot NH_2$, Aminobenzol, Phenylamin, Aminophenyl.

Bild. Bei der trocknen Dest. vieler org. Verb., z. B. der Steinkohlen, Knochen, des Indigos (Indigo = Anil), daher im Steinkohlenteer usw.

Darst. Durch Reduktion von Nitrobenzol in saurer Lös. (s. Azoverb.), indem man dasselbe mit Eisen oder Zink + HCl erwärmt, u. aus dem entstehenden Anilinhydrochlorid durch Dest. mit Ätzkalk das Anilin freimacht; auch Schwefelammonium reduziert, wobei dessen H_2S wirkt.



Eigensch. Giftige Flüss., charakt. riechend, bei 184° sied., sich an der Luft bräunend, wenigl. in W., leichtl. in Wg. u. Ä.; es löst viele sonst schwerl. Stoffe, z. B. Indigo, Schwefel; es reagiert neutral, verbindet sich aber, wie alle Aminbasen, direkt mit Säuren zu farblosen Salzen, z. B. $(C_6H_5 \cdot NH_2) \cdot H \cdot NO_2$, $(C_6H_5 \cdot NH_2)_2 \cdot H_2 \cdot SO_4$, aus denen Alkalilauge wieder Anilin abscheidet.

Selbst in sehr verd. Lös. läßt es sich nachweisen durch Violettfärbung mit Chlorkalklös. (Indophenolbild.), sowie durch Blaufärbung mit Kaliumdichromat + H_2SO_4 (Indophenol- u. Anilinschwarzbild.); mit Formaldehyd bildet es Anhydroformaldehydanilin, $(C_6H_5 \cdot N = CH_2)_2$, das bei 40° schmilzt u. zum Nachweis von Formaldehyd u. Anilin dienen kann (S. 395).

Oxydiert gibt es Anilinschwarz (S. 545), dann Chinone (S. 516) u. zuletzt Nitrobenzol (S. 509); Halogen- u. Nitroverb. des Anilins s. S. 565, Arsin- u. Stibinsäureverb. s. S. 508, Arsoverb. S. 573, Anilinfarben S. 539.

p-Aminobenzolsulfonsäure, $C_6H_4(SO_3H)(NH_2)$, Sulfanilsäure, wird nach S. 508 oder durch Erhitzen von Anilinhydrosulfat erhalten; $C_6H_5 \cdot NH_2 \cdot H_2SO_4 = H_2O + C_6H_4(NH_2)(SO_3H)$, u. dient zur Darst. von Diazobenzolsulfonsäure für die Farbenindustrie (S. 570); es krist. mit 1 Mol. H_2O , hat alle Eigensch. der Amine, gibt mit Alkalihydroxyd nicht Aminophenol sondern Anilin; sulfanilsaures Zink findet als Nizin med. Anw.

In verd. HCl nebst einer Spur Alkalinitrit gelöst, gibt sie beim Mischen mit manchen Harnen, nach dem Zusatz von NH_3 rote Färbung, anscheinend durch Histidin u. zykl. Dioxysäuren bewirkt (Ehrlichs Diazoreaktion).

Aminotoluole, $C_6H_4(CH_3)(NH_2)$, Toluidine, isomer dem Methylanilin, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_3$, entstehen durch Reduktion der drei Nitrotoluole; o- u. p-Toluidin dienen wie Anilin zur Darst. der Fuchsin- u. Safraninfarben usw.

Aminoxylole, $C_6H_3(CH_3)_2(NH_2)$, Xylidine, isomer dem Dimethylanilin, $C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2$, sind sechs krist. Isomere möglich u. bekannt.

Benzylamin, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH_2$, isomer den Aminotoluolen, entsteht durch Erhitzen von Benzylchlorid mit NH_3 als alkalische Flüss., bei 187° sied.

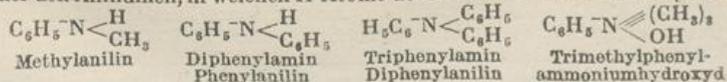
Phenylendiamine, $H_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$, Diaminobenzole (Darst. S. 565₃). Die giftige m-Verb. dient zum Nachweis der Nitrite durch Bild. der Azoverb. Bismarckbraun (S. 202₅); ihr HCl-Salz findet als Lentin med. Anw.

Die giftige p-Verb. dient als Ursol zum Schwarzfärben von Haaren (Pelzwaren) u. ebenso deren ungiftiges sulfonsaures Natriumsalz als Eugatol.

p-Aminodimethylanilin, $H_2N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$, bildet mit $FeCl_3$ -Lös. u. H_2S den Thioninfarbstoff Methylenblau (Reaktion auf Spuren von H_2S).

c. Alkyl- und Arylderivate der Monamine.

Werden im Anilin u. seinen Homologen die H-Atome der NH_2 -Gruppe durch Alkyle oder Aryle ersetzt, so entstehen die sek. u. tertiären Aniline, isomer den Anilindinen, in welchen H-Atome des Benzols substituiert sind (S. 564).



Diese Verb. entsprechen im Verhalten u. der Darst. den aliph. Aminen, wobei die Alkyle, bzw. Aryle, ihren aliph. bzw. zykl. Charakter behalten.

Diphenylamin, $\text{H}_5\text{C}_6\text{-NH-C}_6\text{H}_5$, Darst. S. 565, 2, blumenartig riechend, bei 54° schm., ist kaum lösl. in W., leichtl. in Wg. u. Ae., überhitzt bilden seine Dämpfe Dibenzopyrrol (S. 599); die Lös. in konz. H_2SO_4 wird durch Oxydationsmittel tiefblau, durch Bild. von Salzen des Diphenylbenzidins (S. 206, 1 u. S. 536); konz. HNO_3 führt es in Hexanitrodiphenylamin über; mit Thymolbenzoat kondensiert findet es med. Anw. als Arhovin.

Amino- u. Oxyderivate des Diphenylamins sind die Stammverb. versch. Farbstoffe, welche sich von den Chinonen ableiten u. bei diesen betrachtet wurden (S. 517); Oxythiodiphenylamin findet als Sulfaminol med. Anw.

Arylammoniumhydroxyde sind nur mit Alkylen zugleich bekannt, z. B. $\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{OH})$, Diphenyldiäthylammoniumhydroxyd; dieselben entsprechen in Eigensch. u. Darst. den betr. Alkyllammoniumverb. (S. 479).

Aryllammoniumbasen mit vier versch. Radikalen haben ein asym. N-Atom u. sind in eine d- u. l-Modifik. spaltbar (S. 538, 4).

d. Derivate org. Säuren der Monamine.

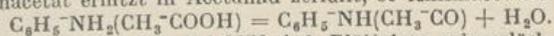
Durch Vertretung der H-Atome am Benzolring der Monamine durch org. Säureradikale entstehende Derivate sind nur vereinzelt bekannt, z. B. Acetylphenylamin, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3\text{-CO})(\text{NH}_2)$; als Derivate mit Säureresten kann man alle zykl. Aminosäuren betrachten, z. B. Aminobenzoessäure, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})(\text{NH}_2)$.

Durch Vertretung der H-Atome in der NH_2 -Gruppe durch org. Säureradikale entstehende Derivate entsprechen den aliph. Amiden u. heißen Anilide oder Arylamide, z. B. Acetylanilid (Acetanilid oder Phenylacetamid), $\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}(\text{CH}_3\text{-CO})$, entspricht dem Acetamid, $\text{NH}_2(\text{CH}_3\text{-CO})$, Oxanilid (Diphenyloxamid), $\text{H}_5\text{C}_6\text{-NH-CO-CO-NH-C}_6\text{H}_5$, entspricht dem Oxamid, $\text{H}_2\text{N-CO-CO-NH}_2$.

Derivate mit org. Säureresten (also von Säurecharakter), welche den aliph. Aminosäuren entsprechen, heißen Anilino- oder Anilidosäuren, z. B. Anilinoessigsäure, $\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH-CH}_2\text{-COOH}$, entspricht der Aminoessigsäure, $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$;

Derivate mit org. Säureresten, welche den Amidsäuren entsprechen, heißen Anilsäuren, z. B. Oxanilsäure, $\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH-CO-COOH}$, entspricht der Oxamidsäure $\text{H}_2\text{N-CO-COOH}$.

Acetanilid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}(\text{CH}_3\text{-CO})$, Antifebrinum, *Acetanilidum. Wie Ammoniumacetat erhitzt in Acetamid zerfällt, so Anilinacetat in Acetanilid:



Es bildet bei 113° schmelz., bei 295° sied. Blättchen, schwerlösl. in W.

Als primäres Amin gibt es die Isonitrilreaktion (S. 474); wird es oder seine Derivate mit HCl gekocht u. mit Phenollös. versetzt, so gibt Chlorkalklös. violettblaue Färbung, welche durch NH_3 blau wird (Indophenolbildung).

Außer Acetanilid finden noch andere Anilide med. Anw., z. B.

Bromacetanilid,	$\text{C}_6\text{H}_4\text{Br-NH}(\text{CH}_3\text{-CO})$, als Antiseptin u.
Äthylkohlenensäureanilid,	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}(\text{CO-O-C}_2\text{H}_5)$ als Euphorin,
Methylacetanilid,	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-N}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3\text{-CO})$, als Exalgin,
Formanilid,	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}(\text{H-CO})$, als Phenylformamid,
Gallussäureanilid,	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH-CO-C}_6\text{H}_2(\text{OH})_3$, als Gallanol,
Kohlensäureanilid,	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH-CO-NH-C}_6\text{H}_5$, Diphenylharnstoff.

e. Methoxyl- und Äthoxylderivate der Monamine.

Wird im Anilin oder in seinen Homologen ein H-Atom des Benzolrings durch $-\text{OCH}_3$ ersetzt, so entstehen die Anisidine oder Methoxyaniline, tritt $-\text{OC}_2\text{H}_5$ ein, so entstehen die Phenetidine oder Äthoxyaniline (S. 412); in diesen Verb. sind die H-Atome der NH_2 -Gruppe ebenfalls durch Alkyle, Acyle usw. ersetzbar.

p-Phenetidin, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{O-C}_2\text{H}_5)\text{-NH}_2$ siedet bei 242°. Derivate finden med. Anw., z. B. Phenetidincitrat als Citrophen, Phenetidintartrat als Vino-

pyrin, Bromisovalerianylphenetidin als Phenoval, Salicylphenetidin als Malakin, Acetophenonphenetidin als Malarin, Methylglykolyphenetidin als Kryofin, Aconitylphenetidin als Apolysin, Propionylphenetidin als Triphenin, Salicylsäurephenetidin als Phenosal.

p-Acetylphenetidin, $C_6H_4(O \cdot C_2H_5)NH(CH_3 \cdot CO)$, *Phenacetinum, p-Acetphenetidinum, durch Kochen von p-Aminophenetidin mit Essigsäure erhalten, schmilzt bei 135° , ist fast unl. in W., leichtl. in Wg., wird beim Schütteln mit HNO_3 gelb; Phenacetinurethan findet als med. Anw. als Thermodin, Aminophenacetin als Phenocoll (Phenamin), dessen Salicylat als Salokoll, Trijoddiphenacetin als Jodophenin.

***Lactylphenetidin**, $C_6H_4(O \cdot C_2H_5)NH(CH_3 \cdot CHOH \cdot CO)$, Phenetidinum lactylatum, Lactophenin, schmilzt bei 117° , ist wenigl. in W., leichtl. in Wg., wird mit HNO_3 wie Phenacetin gelb.

Acotin, $(H_3C \cdot O \cdot C_6H_4)HN^+C(N^+C_6H_4 \cdot OC_2H_5)NH(C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3)$, Phenetyltyldianisylguanidin, ein trisubstit. Guanidin $H_2N^+C(NH)NH_2$, u.

Holokain, $H_3C^+C(N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5)(NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5)$, ein Äthan mit 2 versch. Phenetidinradikalen, finden als HCl-Verb. med. Anw. wie Cocain.

3. Stickstoff als Hydrazin- u. Hydroxylaminreste enth. Kohlenwasserstoffe.

Zykl. Hydrazine, Arylhydrazine, sind Alkylhydrazinen ähnlich, aber weniger bas.; sie reduzieren wie diese, sind leicht oxydierbar zu K.W. bzw. sek. Aminen, aber gegen Reduktionsmittel beständig.

Sie verbinden sich direkt mit Säuren zu Salzen, ferner unter H_2O -Austritt mit Aldehyden u. Ketonen (daher auch mit den Zuckerarten) zu krist. Hydrazonen (S. 480), bzw. zu Dihydrazonen (Osazonen, S. 456 u. 480).

Phenylhydrazone zeichnen sich aus durch ihre Fähigkeit durch innere Kondensation heterozykl. Verb. zu bilden.

Nach der Anzahl der durch Aryle oder Alkyle ersetzten H-Atome unterscheidet man wie bei Aminen primäre, sekundäre Hydrazine usw., ferner gemischte Hydrazine, z. B. unsym. Phenyläthylhydrazin, $(C_6H_5)(C_2H_5)N^+NH_2$, u. sym. Phenyläthylhydrazin, $C_6H_5NH^+NH^+C_2H_5$.

Zykl. Hydrazine entstehen durch Reduktion aus Nitrosamin- u. Diazoverb. z. B. Diazobenzolchlorid, $(C_6H_5)(Cl)N=N + 4H = HCl + C_6H_5HN^+NH_2$; erhitzt lagern sie sich leicht zu isomeren Phenylendiaminen um (S. 566).

Zykl. Hydrazide, den Amiden entspr. (S. 372) entstehen durch Eintritt von Säureradikalen in den Hydrazinrest; durch Eintritt von Säureresten (mit COOH-Gruppen) entstehen die den Aminosäuren entspr. Hydrazinsäuren, z. B. $C_6H_5NH^+NH^+CH_2COOH$, Phenylhydrazinoessigsäure.

Hydrazoverb. heißen die Derivate des sym. Diphenylhydrazins (Hydrazobenzols) $H_5C_6NH^+NH^+C_6H_5$, da sie durch Reduktion der Azoverb. (u. auch der Nitroverb.) entstehen, denen sie auch mehr gleichen, wie den anderen Arylhydrazinen (s. S. 571); stärkere Reduktionsmittel, z. B. Natriumamalgam, verwandeln sie in Aminoverb.; oxydiert geben sie wieder Azoverb.

Mit starken Säuren lagern sie sich zu Diaminodiphenylverb. um, z. B. (Hydrazobenzol) $H_5C_6NH^+NH^+C_6H_5 = H_2N \cdot H_4C_6^+C_6H_4^+NH_2$ (Benzidin), weshalb durch Reduktion der Azo-, bzw. Nitroverb. in saurer Lös. ebenfalls diese Verb. entstehen; diese für die Azofarbstoffdarst. wichtige Umlagerung der Hydrazoverb. heißt Benzidinumlagerung.

Phenylhydrazin, $C_6H_5HN^+NH_2$, Darst. oben, bei 23° schmelz., giftige Krist., an der Luft dunkel werdend, dient zum Abscheiden u. Erkennen von Aldehyden, Ketonen u. Zuckerarten (s. S. 398, 5 u. 455, 6).

Diphenylhydrazin, $(C_6H_5)_2N^+N^+NH_2$, ist isomer dem Hydrazobenzol, $C_6H_5NH^+NH^+C_6H_5$; Tetraphenylhydrazin, $(C_6H_5)_2N^+N^+(C_6H_5)_2$ entsteht durch Oxydation von Diphenylamin u. wird durch Säuren blau durch Bild. von Diphenylbenzidin (s. oben u. Diphenylamin S. 567).

Phenylacetylhydrazid, $(C_6H_5)HN^+NH(CH_3 \cdot CO)$, Hydracetin, Pyrolin, **Toluyicarbaminsäurehydrazid**, $(C_6H_4 \cdot CH_3)HN^+NH(CO \cdot NH_2)$, Maretin,

Phenylmethyalsalicylhydrazid, $(C_6H_5)(CH_3)N=NCH-C_6H_4-OH$, Agathin, u. **Phenylhydrazinlävulinsäure**, $C_6H_5HN=NCH(CH_3)CH_2COOH$, Antithermin, finden med. Anw. u. bilden in W. schwerl. Kristalle.

Phenylhydroxylamin, $C_6H_5NH\cdot OH$, entsteht bei gemäßigter Reduktion von Nitrobenzol (S. 571) oder Oxydation von Anilin u. geht leicht in isomeres Aminophenol, $C_6H_4(OH)NH_2$, über; bei weiterer Oxydation entsteht Azoxybenzol, $C_6H_5N(O)N\cdot C_6H_5$ (S. 571), u. dann Nitrosobenzol, C_6H_5NO .

4. Stickstoff als Diazogruppe enth. Kohlenwasserstoffe.

Diazoverb. enthalten die aus einem drei- u. einem fünfwertigen N-Atom gebildete, zweiwertige Gruppe $=N=N$, in welcher das eine N-Atom mit einer Wertigkeit an das C-Atom eines einwert. zykl. Radikals gebunden ist, mit der anderen aber an einen einwert. organ. oder anorg. Säurerest, z. B. an Halogene, $\cdot O\cdot NO_2$, $\cdot O\cdot SO_2\cdot OH$, $\cdot CN$ usw., also an ein Anion, z. B. Diazobenzolnitrat, $(C_6H_5)(NO_3)N=N$.

Da zykl. Diazoverb., im Gegensatz zu aliph. Diazoverb., sich den quaternären org. Ammoniumsalzen ähnlich verhalten, nimmt man auch in ihnen ein fünfwert. N-Atom an u. nennt sie auch Diazoniumsalze.

Im Gegensatz zu den quaternären org. Ammoniumhydroxyden, z. B. zu $(HO)(C_6H_5)N\equiv(CH_3)_3$, sind aber die salzbildenden Diazoniumhydroxyde, z. B. $(HO)(C_6H_5)N=N$, frei unbeständig u. daher wenig gekannt; auch unbeständige Äther, z. B. $(H_3C\cdot O)(C_6H_5)N=N$, sowie Alkalisalze (die Diazotate), z. B. $(KO)(C_6H_5)N=N$, leiten sich von den Hydroxyden ab.

Darst. Während prim. aliph. Amine u. deren Salze bei Einw. von HNO_2 stets ihre NH_2 -Gruppe gegen eine HO-Gruppe austauschen u. so Alkohole bilden (S. 477), gelingt es bei Salzen primärer zykl. Amine, als Zwischenprodukte Diazoverb. zu gewinnen, wenn man salpetrige Säure (oder KNO_2 + Säure) unter Abkühlung einwirken läßt (sog. Diazotierung), indem die drei H-Atome am Stickstoff durch das N-Atom der salpetrigen Säure ersetzt werden, z. B. $C_6H_5NH_2(HCl) + HNO_2 = 2H_2O + (C_6H_5)(Cl)N=N$ (Diazobenzolehlorid).

Bei höherer Temp. hingegen entstehen sofort HO-Verb., nämlich Phenole; z. B. $C_6H_5NH_2(HCl) + HNO_2 = H_2O + HCl + 2N + C_6H_5OH$.

Läßt man salpetrige Säure auf freie prim. zykl. Amine bei Abwesenheit anderer Säuren unter Abkühlung einwirken, so entstehen Diazaminoverb.: $2C_6H_5NH_2 + HNO_2 = C_6H_5N=N\cdot NH(C_6H_5) + 2H_2O$.

Eigensch. Sie sind kristallin., meist farblos, schwerl. in Wg., unl. in Ä., u. explodieren meist durch Schlag oder Erhitzen.

Sie gehören zu den reaktionsfähigsten org. Verb. und finden daher ausgedehnte Anw. zu Synthesen u. zur Darst. der Azofarbstoffe (S. 572), wozu sie aus ihren beständigen, wäss. Lös. nicht isoliert zu werden brauchen.

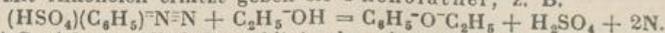
Ihre Reaktionsfähigkeit beruht einerseits auf der Eigensch. die Diazogruppe $=N=N$ gegen H , $\cdot OH$, $\cdot SH$, $\cdot CN$, $\cdot SCN$, $\cdot OCN$, $\cdot Cl$, $\cdot Br$, $\cdot J$ leicht auszutauschen, wobei ihr Säurerest u. die beiden N-Atome abgespalten werden (Gries'sche Reaktion), andererseits darauf, daß sich die Diazogruppe $=N=N$ mit Phenolen, Aminen usw. umlagert u. so Azo-, Isodiazaminoverb. usw. mit der Gruppe $=N=N$ entstehen.

1. Reduziert (z. B. mit $SnCl_2$) geben sie Hydrazine, z. B. $(C_6H_5)(Cl)N=N + 4H = HCl + (C_6H_5)HN\cdot NH_2$ (Phenylhydrazin).

2. Oxydiert geben sie Nitrosoverb., z. B. C_6H_5NO (Nitrosobenzol) oder Nitrosamine, z. B. $(C_6H_5)(CH_3)NNO$ (Phenylmethylnitrosamin) od. Diazobenzolsäuren, z. B. $C_6H_5N=NO\cdot OH$ (tautomer den Nitroaminen S. 565), die sich mit Säuren umlagern zu Nitroanilinen, z. B. zu $C_6H_4(NO_2)(NH_2)$.

3. Mit H_2O erhitzt geben sie einwert. Phenole, z. B. $(Cl)(C_6H_5)N=N+HOH = C_6H_5OH + HCl + 2N$.

4. Mit Alkoholen erhitzt geben sie Phenoläther, z. B.

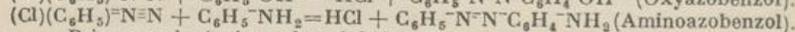
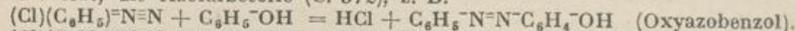


Mit C-reicheren Alkoholen erhitzt geben sie zykl. K.W., wobei die Alkohole zu Aldehyden reduziert werden, z. B. $(Cl)(C_6H_5)N=N + C_6H_{11}OH = C_6H_5 + C_5H_{10}O + HCl + 2N$ (S. 504,3).

5. Mit Cuprohaliden oder Cuprocyaniden erhitzt geben sie Halide oder Cyanide (Sandmeyers Reaktion), z. B. $(NO_2)(C_6H_5)N=N + CuBr = C_6H_5Br + CuNO_2 + 2N$; so erhaltene Cyanide dienen weiter zur Synth. zykl. Säuren (S. 520,2); mit HNO_2 bei Gegenwart von Cu_2O entst. Nitroverb.

6. Mit Halogensäuren entstehen Halogenverb., z. B. $(HO_2S)(C_6H_5)N=N + HJ = C_6H_5J + H_2SO_4 + 2N$ (namentlich bei Gegenwart von Cu-Pulver).

7. Mit Phenolen, bzw. zykl. oder gemischten Aminen, erhitzt (sog. Kuppeln) entstehen hydroxylierte, bzw. amidierte (also saure, bzw. bas.) Azoverb., die Azofarbstoffe (S. 572), z. B.



Prim. u. sek. Amine geben dabei als Zwischenprodukte die unbeständigen Diazoaminoverb., tert. Amine geben sofort Aminoazoverb. (S. 571,c).

8. Mit Alkalilauge entstehen Alkalisalze, die Diazotate (S. 511), welche erhitzt Isodiazotate bilden, z. B. $(Cl)(C_6H_5)N=N + 2KOH = KCl + HOH + (KO)(C_6H_5)N=N = KO\cdot N=N\cdot C_6H_5$.

Benzoldiazoniumchlorid, $(Cl)(C_6H_5)N=N$, Diazobenzolchlorid, bildet farblose Nadeln, gibt mit feuchtem Ag_2O

Benzoldiazoniumhydroxyd $(HO)(C_6H_5)N=N$, das nur in wäss. Lös. bekannt u. daraus als Ka-Salz abscheidbar ist (S. 569); ihre Sulfonsäure, die sog. Diazobenzolsulfonsäure, aus Aminobenzolsulfonsäure durch Diazotierung erhalten, explodiert nicht u. dient daher zur Darst. von Azofarben (S. 572).

5. Stickstoff als Azogruppe usw. enth. Kohlenwasserstoffe.

Azoverb. enthalten wie die Diazoverb. die zweiwert. Stickstoffgruppe N_2 , aber diese besteht als Azogruppe aus zwei dreiwert. N-Atomen $N=N$, so daß an jedem der N-Atome noch Anlagerung erfolgen kann.

Man kennt aber nicht nur Verb. mit zwei verketteten N-Atomen, wie in der Hydrazin-, Diazo- u. Azogruppe, sondern auch Verb. mit drei u. vier verketteten N-Atomen; solche Verb. leitet man ab von den hypothetischen Stickstoffwasserstoffen Triazan $H_2N\cdot NH\cdot NH_2$, u. Triazen $H_2N\cdot N\cdot NH$, ferner vom Tetrazen (Hydrotetrazen) $H_2N\cdot NH\cdot NH\cdot NH_2$ u. Tetrazen (Tetrazen) $H_2N\cdot N\cdot N\cdot NH_2$, u. benennt sie entsprechend.

Die Derivate des Hydrazins $H_2N\cdot NH_2$ kann man daher auch als Diazane (Hydrodiazone, Hydrazone) benennen u. die der hypoth. Verb. $HN\cdot NH$ statt Azoverb. als Diazene, wobei die Endung an auf einfach, die Endung en auf zweifach verkettete N-Atome in der Mol. hinweist (S. 374).

Triazene heißen, wegen ihrer Darst. aus Diazoverb. (s. oben 6), fälschlich auch Diazoaminoverb., trotzdem sie keine Diazogruppe $N=N$ enthalten.

Azine, Diazine, Azole, Diazole usw. sind Verb., welche n-Atome im C-Ring enthalten, also heterocarboykl. Verb. (s. diese).

a. Isodiazoderivate.

Isodiazoverbindungen leiten sich ab vom Isodiazoniumhydroxyd, $HO\cdot N=N\cdot C_6H_5$, isomer dem Diazoniumhydroxyd $(HO)(C_6H_5)N=N$, das wie dieses unbeständig, aber im Gegensatz zu ihm eine Säure ist.

Eigensch. Es lagert sich leicht in das isomere Phenylnitrosamin, $ON\cdot HN\cdot C_6H_5$, um (s. S. 565); versetzt man letzteres mit Alkalilauge, so entsteht durch Umlagerung wieder ein Isodiazotat, z. B. $KO\cdot N=N\cdot C_6H_5$.

Darst. Diazobenzolkalium (S. 570,₈) u. seine Derivate lagern sich mit Alkalilauge zu Isodiazotaten um, aus denen Säuren Isodiazoniumhydroxyd fällen.

b. Diazoaminoderivate.

Diazoaminoverb., richtiger Triazene oder Isodiazaminoverb. (S. 570), denn sie enthalten wie Azoverb. die Gruppe $\text{N}=\text{N}$, einerseits gebunden an das C-Atom eines zykl. Radikals, andererseits an das N-Atom eines Arylamin- oder Alkylaminrests; z. B. Diazoaminobenzol oder Diphenyltriazene, $\text{H}_5\text{C}_6\text{N}=\text{N}^-\text{NH}(\text{C}_6\text{H}_5)$; auch die einfachste Verb. Phenyltriazene, das Diazobenzol $\text{H}_5\text{C}_6\text{N}=\text{N}^-\text{NH}_2$ ist bekannt, aber leicht zersetzlich.

Darst. Aus Diazoniumsalzen durch Einw. prim. oder sekund. Amine (S. 570,₇) oder durch Einw. von salpetriger Säure auf freie zykl. Amine, da dann statt eines Diazoniumsalzes zuerst freies Diazoniumhydroxyd entsteht, welches sofort mit dem noch unzersetzten Amin reagiert, z. B. $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{HNO}_2 = \text{H}_2\text{O} + (\text{HO})(\text{C}_6\text{H}_5)\text{N}=\text{N}$; $(\text{HO})(\text{C}_6\text{H}_5)\text{N}=\text{N} + \text{H}_2\text{N}^-\text{C}_6\text{H}_5 = \text{H}_2\text{O} + \text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{N}^-\text{NH}^+\text{C}_6\text{H}_5$; bei Gegenwart noch einer anderen Säure geben zuerst entstandene Diazoaminoverb. sofort Diazoniumsalze, z. B. $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{N}^-\text{NH}(\text{C}_6\text{H}_5) + 2\text{HCl} + \text{HNO}_2 = 2(\text{Cl})(\text{C}_6\text{H}_5)\text{N}=\text{N} + 2\text{H}_2\text{O}$.

Eigensch. Sie bilden neutrale, gelbe Krist., wie Azoverb. beständig (explodieren erst beim Erhitzen) u. verbinden sich nicht mit Basen oder Säuren, stehen aber durch ihre Reaktionsfähigkeit den Diazoverb. nahe u. gehen mit HNO_2 in dieselben über; ihr Imidwasserstoff ist durch einwert. Metalle ersetzbar. Sie lagern sich in isomere bas. Aminoazoverb. um: $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{N}^-\text{NH}^+\text{C}_6\text{H}_5 = \text{C}_6\text{H}_5\text{N}^-\text{N}^+\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, beim Stehen, bzw. Erwärmen ihrer Lös., was kleine Mengen von Anilinsalzen beschleunigen.

Mit W. oder HCl erhitzt werden sie in Phenole u. Amine gespalten, z. B. $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{N}^-\text{NH}(\text{C}_6\text{H}_5) + \text{HOH} = 2\text{N} + \text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + \text{NH}_2(\text{C}_6\text{H}_5)$.

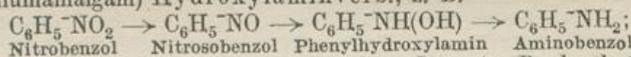
c. Azoderivate.

Azoverb. enthalten die aus zwei dreiwertigen N-Atomen gebildete zweiwertige Gruppe $\text{N}=\text{N}$, welche mit jeder ihrer beiden, verfügbaren Wertigkeiten an ein C-Atom eines zykl. Radikals oder eines zykl. u. eines aliph. Radikals gebunden ist, z. B. $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{N}^-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ Azophenyltoluyl, $\text{CH}_3\text{N}=\text{N}^-\text{C}_6\text{H}_5$ Azophenylmethyl; letztere Azoverb. heißen gemischte.

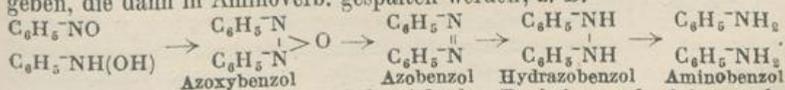
Während aliph. Nitroverb. bei der Reduktion direkt Amine geben, können bei zykl. Nitroverb. folgende Zwischenverb. erhalten werden:

durch Reduktion in saurer Lös. (z. B. durch Fe oder Zn + Säure) entstehen direkt Amine, z. B. $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 + 6\text{H} = 2\text{H}_2\text{O} + \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$;

durch Reduktion in neutraler Lös. (durch Zinkstaub u. W.) entstehen vor der Aminbild. Nitrosoverb. oder (durch Magnesium- oder Aluminiumamalgam) Hydroxylaminverb., z. B.



durch Reduktion in alkalischer Lös. (z. B. durch SnCl_2 + Alkalilauge) verbinden sich zuerst entstehende Nitroso- u. Hydroxylaminverb. zu Azoxyverb., welche bei weiterer Reduktion Azo- u. Hydrazoverb. geben, die dann in Aminoverb. gespalten werden; z. B.



Durch den elekt. Strom läßt sich der Reaktionsverlauf besser beherrschen wie chemisch; man kann durch Änderung der Stromdichte u. elekt. Spannung in der sauren Lös. der zykl. Nitroverb. die aus einer Mol.

derselben entstehenden Reduktionsprodukte, in alkalischer Lös. die aus zwei Mol. entstehenden Reduktionsprodukte, nacheinander darstellen (S. 128).

Azoxy- u. Azoverb. bilden gelbe oder rote Krist., Hydrazoverb. sind als Leukoverb. (S. 538) farblos; alle Verb. der drei Gruppen sind unl. oder wenig lösl. in W., leichtl. in Wg., u. indifferenten Natur.

Azoverb. entstehen durch Oxydation der Hydrazoverb. oder durch schwache Reduktion (z. B. mit Stannochlorid + Alkalilauge) von Nitro- oder Azoxyverb., oder durch Oxydation der zykl. Aminoazoverb., welche leicht aus Diazoverb. entstehen (S. 570); oxydiert geben sie Azoxy-, reduziert Hydrazo- u. dann Aminoverb. (S. 571); Halogene substituieren.

Azoxyverb. erhält man durch Reduktion der Nitro- oder Nitrosobenzole, sowie durch Oxydation der Azo-, Hydrazo- u. Aminoverb., zu denen sie sich leicht wieder reduzieren lassen; mit warmer konz. H_2SO_4 übergossen, lagern sie sich in Oxyazoverb. um (Struktur S. 570₇).

d. Azofarbstoffe.

Viele wichtige Farbstoffe sind Azoverb., die aus diesen indifferenten Verb. durch Eintritt von HO-Gruppen als Oxyazoverb., z. B. als Dioxyazobenzol, $C_6H_5-N=N-C_6H_3(OH)_2$, von Säurecharakter, oder durch Eintritt von NH_2 -Gruppen, als Aminoazoverb., z. B. als Aminoazobenzol, $C_6H_5-N=N-C_6H_4(NH_2)$, von Basencharakter, entstehen u. so durch die Auxochrome HO oder NH_2 die Eigensch. von Farbstoffen erhalten (S. 541).

Durch Einführung von Aryl- oder Alkylgruppen oder Vermehrung der Azogruppen in den erwähnten Verb. wird deren gelbe oder rote Farbe violett, blau oder schwarz.

In W. unl. Azofarbstoffe geben durch Einführung von SO_3H -Gruppen in W. lösl. Sulfonsäuren, die als Alkalisalze zum Färben dienen.

Azofarbstoffe, namentlich Dimethylaminoazobenzol u. Methylorange, finden auch Anw. als Indikatoren (S. 83); med. Anw. finden Trypanrot, Chrysoidin, Anilingelb, Scharlachrot u. dessen Acetylderivat als Pellidol.

Azofarbstoffe werden stets durch Einw. von zykl. Aminen oder Phenolen auf Lös. von Diazoverb. dargestellt (S. 570₇).

Benzoloxiazoverb. färben orange bis braun u. heißen Tropäoline, speziell Chrysoin (Tropäolin O), Resorcingelb, Äthylorange, Metanilgelb, Tartrazingelb, Orange 10 usw. (Bedeutung der Buchstaben u. Zahlen bei Farbstoffen s. unten).

Benzolaminoazoverb. färben orange bis braun u. heißen Echtgelb, Anilingelb (Aminoazobenzol), Chrysoidin (Diaminoazobenzol), Phenylenbraun (Bismarckbraun, Vesuvin), Manchesterbraun, Orangegelb, Metanilgelb usw.; Aminoazotoluol u. Aminoazotoluol-azo- β -naphthol heißen Scharlachrot.

Buchstaben hinter den Namen der Farbstoffe bedeuten deren Farben, also R = rot, G oder Y = gelb (yellow), O = Orange; die Anzahl der Buchstaben (bzw. die Zahlen) geben die Intensität der Färbung an.

Dimethylaminoazobenzol, $C_6H_5-N=N-C_6H_4-N(CH_3)_2$, sowie sein sulfonsaures Na-Salz (Methylorange, Helianthin, Orange III) dienen als Indikatoren, da ihre gelbe Lös. durch anorg. Säuren, nicht aber durch org. Säuren, H_2S , H_2CO_3 , rot wird (Titrieren von HCl im Magensaft).

Diaminoazobenzolcarbonsäure, $(HOOC)C_6H_4-N=N-C_6H_4-N(CH_3)_2$, Methylrot dient als Indikator für Basen, Diacetylaminoazotoluol, $C_6H_4(CH_3)-N=N-C_6H_3(CH_3)-N(CO-CH_3)_2$, gelbe, nichtfärbende Krist., findet med. Anw. als Pellidol, die Monoacetylverb. als Azodermin.

Naphthalinoxiazoverb. sind Orange II, Azorubin, Amarant, Scharlachrot, Sudan III, Ponceau, Echrot, Brillantschwarz, Palatin- u. Naphtholschwarz, Naphthalinblau, Naphtholorange, Scharlach- u. Eisrot.

Dis- u. Trisazofarbstoffe enthalten die Azogruppe $\text{N}=\text{N}$ zwei- u. dreifach, z. B. Biebricher- u. Croceinscharlach, Azoschwarz, Benzopurpurin, Benzograu, Brillantkongo, Benzobraun, Diamingrün.

Eine Verb. von Naphthylamindisulfonsäure mit Tetrakisazotoluidin findet als Trypanblau, mit Tetrakisazobenzidin als Trypanrot med. Anw.

Substantive Farbstoffe (S. 541) verdrängen adjekt. Farbstoffe immer mehr; sie sind Schwefelfarbstoffe (S. 541) oder Dis- (=Tetrazo-) u. Trisazoverb., die mehrere direkt verkettete C-Atomringe in der Mol. enthalten, z. B. Kongorot, $\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{NH}_2)\text{N}=\text{N}^-\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{N}=\text{N}^-\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{NH}_2)$, während z. B. die Disazoverb. Biebricher Scharlach, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{N}^-\text{C}_6\text{H}_4\text{N}=\text{N}^-\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{OH})$, nur mit Beizen färbt, da sie keine direkt verkettete C-Atomringe enthält.

Z. B. erhält man durch Diazotieren von Benzidin (S. 536), Dianisidin (S. 536) oder Diaminostilben, $\text{H}_2\text{N}^-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CH}^-\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ (S. 538), Disazoverb., welche beim Kuppeln (S. 570,7), namentlich mit Naphthalinverb., die entspr. substantiven Disazofarbstoffe geben u. Benzidinfarbstoffe heißen; hierher gehören z. B. Benzazurin, Kongorot, -gelb, -orange, Chrysamingelb, Diaminschwarz, -rot, -braun, Brillantgelb (Curcumein), Sambesirof.

6. Phosphor, Arsen usw. enth. Kohlenwasserstoffe.

Man kennt, wie bei aliph. Verb., nicht nur Verb. der Aryle mit den betr. Metalloiden, z. B. Triphenylarsin, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{As}$, Naphthyl-diäthylphosphin, $(\text{C}_{10}\text{H}_7)^-\text{P}^+(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, sondern auch Verb., welche Reste der H-Verb. der betr. Metalloide enthalten, z. B. Phenylphosphin, $\text{C}_6\text{H}_5\text{PH}_2$; $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{AsCl}$, ein Derivat von $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{AsH}$, fand als Kampfgas (Blaukreuzgas) Anw.

Auch Verb. der Aryle mit einem drei- oder fünfwert. Jodatom sowie mit einem vierwert. Schwefelatom sind bekannt (S. 482), z. B. Jodobenzol $\text{C}_6\text{H}_5\text{JO}_2$, Jodosobenzol $\text{C}_6\text{H}_5\text{JO}$, Diphenyljodoniumhydroxyd $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{J}^+\text{OH}^-$. Zykl. Ammoniumbasen analoge Verb. von P, As usw. sind nur als Salze bekannt, z. B. Tetraphenylphosphoniumjodid $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{PJ}$.

Außerdem gibt es eine Reihe von Verb., welche, analog den Azoverb. mit der Gruppe $\text{N}=\text{N}$ konstituiert, die Gruppen $\text{P}=\text{P}$, $\text{As}=\text{As}$ usw. (oder auch Gruppen wie $\text{As}=\text{Sb}$, $\text{As}=\text{Bi}$) enthalten, u. daher Phospho-, Arso- (Arseno-)verb. usw. heißen, z. B. Phosphobenzol, $\text{H}_5\text{C}_6\text{P}=\text{P}\text{C}_6\text{H}_5$, Arso-naphthalin, $\text{H}_2\text{C}_{10}\text{As}=\text{As}\text{C}_{10}\text{H}_7$. Sie bilden gelbe, braune oder schwarze Krist.

Arsodiaminodioxybenzol, $(\text{NH}_2)(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_3\text{As}=\text{As}\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})(\text{NH}_2)$. Das Hydrochlorid, Ehrlich-Hata 606, *Salvarsan, ist ein gelbes Pulver, lösl. in W. u. Wg., unl. in Äther, enthält 34 Proz. As; Neosalvarsan u. Sulf-oxylat, sind Verb. von Salvarsan mit Rongalit (S. 396), die sich schwerer oxydieren, Silbersalvarsan ist eine Verb. von 1 Mol. Ag_2O mit Dinatrium-salvarsan, Neosilbersalvars. enthält Silber- u. Neosalvars., Arsalyt ist Arso-methylaminodiphenylamin $(\text{CH}_3)\text{HN}^-\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2\text{As}=\text{As}\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_3)$.

Arsophenylaminoessigsäure, Arsophenylglycin (Arso s. oben), $\text{HOOC}\text{CH}_2\text{HN}^-\text{C}_6\text{H}_4\text{As}=\text{As}\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}^-\text{CH}_2\text{COOH}$, findet als Na-Salz (Spirarsyl) med. Anw. gegen Trypanomiasis.

III. Heterokarbozyklische Verbindungen.

Konstitution.

Heterokarbozykl. oder heterozykl. Verb. heißen alle Verb., deren Mol. eine ringförmige geschlossene Atomkette (Heteroring) enthält, die aus C-Atomen u. einem oder mehreren anderen Atomen gebildet ist (S. 331).

In solchen Heteroringen vorhandene Atome, welche keine C-Atome sind, heißen Heteroatome u. nach deren Zahl unterscheidet man mono-, di-, usw. -heteroatomige Ringe, nach der Zahl aller Ringatome aber drei-, vier-, usw. -gliedrige Ringe, bzw. heterozykl. Verb. oder Heteroverbindungen (s. Figuren S. 574).