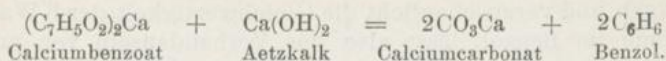
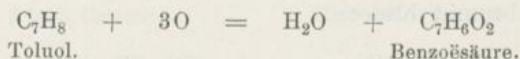




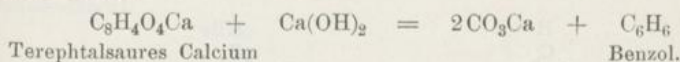
Unterwirft man das Calciumsalz der Benzoësäure der Destillation mit Aetzkalk, so erhält man *Benzol*,  $C_6H_6$  (Hexan ist  $C_6H_{14}$ ):



Das Toluol liefert bei der Oxydation Benzoësäure, aus der man durch die Kalkdestillation Benzol gewinnen kann:

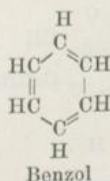
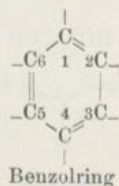


Oxydiert man Cymol, so erhält man die zweibasische *Terephtalsäure*,  $C_8H_6O_4$ , welche bei der Kalkdestillation ebenfalls Benzol liefert:



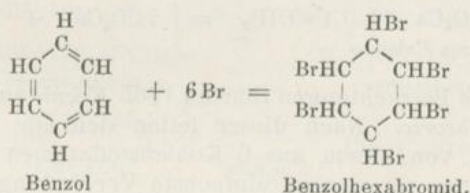
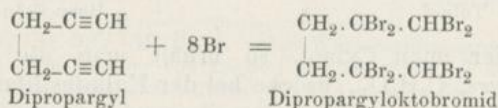
Derartige Betrachtungen führten 1865 *Kekulé* zur Aufstellung seiner *Benzoltheorie*. Nach dieser leiten sich alle aromatischen Verbindungen von einem aus 6 Kohlenstoffatomen bestehenden Kohlenstoffkerne ab, dessen einfachste Verbindung das Benzol,  $C_6H_6$ , ist. Aus dem Benzol entstehen die *Benzolderivate*, indem die Wasserstoffatome derselben durch andere Atome oder Atomgruppen, die sogenannten Seitengruppen, substituiert werden. Sie besitzen alle, zum Unterschiede von den Methanderivaten, den spezifischen Benzolcharakter.

Da sich Unterschiede im Verhalten der einzelnen Kohlenstoff- und Wasserstoffatome des Benzols nicht nachweisen lassen, da ferner nur je ein Monoderivat des Benzols, aber drei Diderivate, welche als Ortho-, Meta- und Paraverbindungen unterschieden werden, existieren, ist man zu der Annahme berechtigt, dass im Benzol jedes Kohlenstoffatom mit einem Wasserstoffatom zu einer CH-Gruppe verbunden ist und dass das Benzol symmetrisch konstituiert sein muss. *Kekulé* nimmt daher für das Benzol einen ringförmig geschlossenen Kohlenstoffkern an, in dem die Kohlenstoffatome abwechselnd in einfacher und doppelter Bindung sich befinden, bei dem die Kohlenstoffatome die Ecken eines regulären Sechsecks bilden:



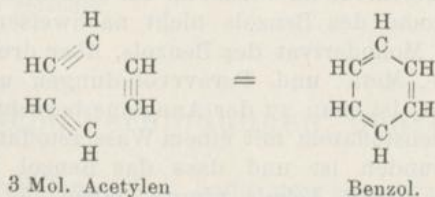


Die *Kekulé'sche* Benzolformel gibt eine einfache Erklärung für die Beständigkeit des Benzolkernes in den aromatischen Verbindungen und veranschaulicht die Gleichwertigkeit der 6 Wasserstoffatome im Benzol, lässt also das Vorhandensein von nur je einem Monoderivat voraussehen. Sie erklärt ferner, weshalb das Dipropargyl bei der Addition von Brom Dipropargyloktobromid liefert, während Benzol additiv nur 6 Bromatome aufnimmt und Benzolhexabromid bildet:

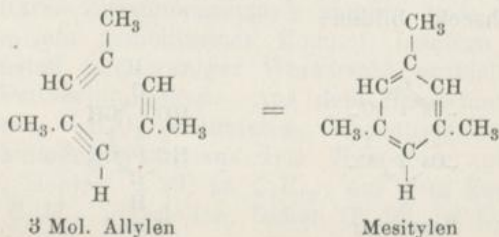


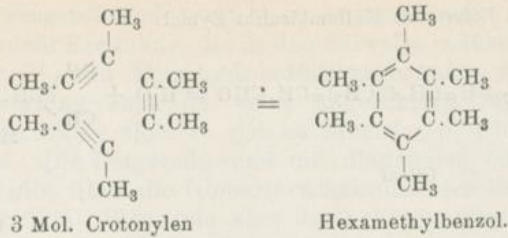
Sie steht ferner im Einklang mit einer Reihe von Reaktionen, welche zur Bildung von Benzol oder Benzolderivaten führen, z. B.:

1. Acetylen polymerisiert beim Durchleiten durch ein glühendes Rohr zu Benzol:

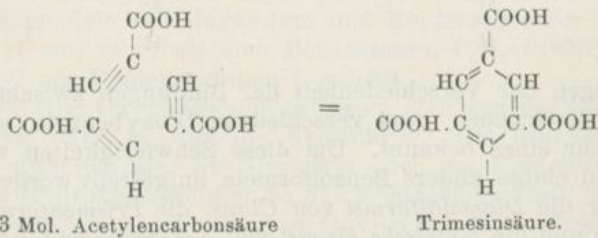
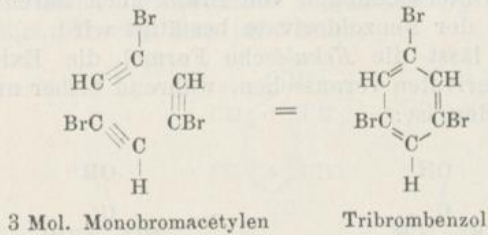


2. Allylen polymerisiert mit konzentrierter Schwefelsäure zu Mesitylen, Crotonylen zu Hexamethylbenzol:

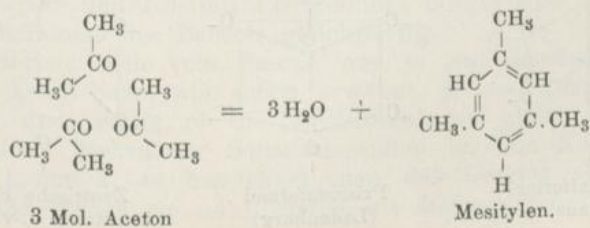




Aehnlich entsteht schon bei gewöhnlicher Temperatur aus flüssigem Monobromacetylen Tribrombenzol, aus Acetylen-carbonsäure, Propiolsäure, Trimesinsäure:

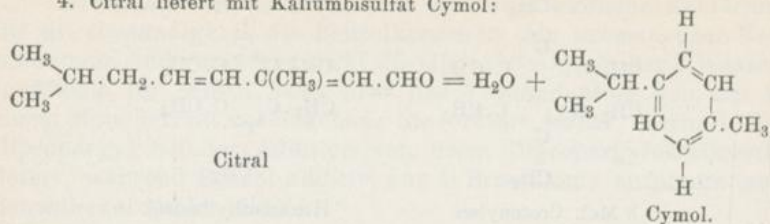


3. Aceton gibt mit Schwefelsäure Mesitylen:



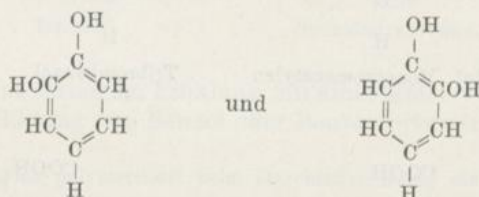


4. Citral liefert mit Kaliumbisulfat Cymol:

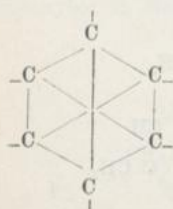


Die Addition von Brom an Benzol erfolgt viel langsamer, als dies bei Olefinen, Diolefinen und Acetylenen der Fall ist. Immerhin beweist die Möglichkeit, 6 Atome Halogen an Benzol anzulagern, das Vorhandensein von 3 Aethylenbindungen  $-\text{C}=\text{C}-$ , das nach den Untersuchungen von *Brühl* auch durch die Molekularrefraktion der Benzolderivate bestätigt wird.

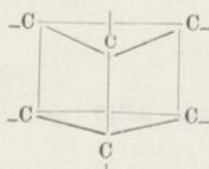
Dagegen lässt die *Kekulé'sche* Formel die Existenz von zwei Ortho-Derivaten voraussehen, während bisher nur je eines bekannt geworden ist:



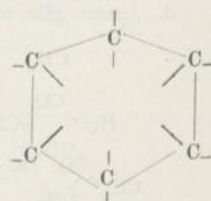
sollten wegen der Verschiedenheit der Bindungen zwischen den beiden COH-Gruppen zwei verschiedene Dioxybenzole sein, es ist aber nur eines bekannt. Um diese Schwierigkeiten zu umgehen, sind einige andere Benzolformeln aufgestellt worden, von denen hier die *Diagonalformel* von *Claus*, die *Prismenformel* von *Ladenburg* und die *zentrische Formel* von *Armstrong* und *v. Baeyer* erwähnt seien.



Diagonalformel  
(Claus)



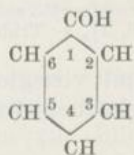
Prismenformel  
(Ladenburg)



Zentrische Formel  
(Armstrong u. v. Baeyer).

Die Prismenformel trägt dem Vorhandensein von Doppelbindungen nicht Rechnung, die in den teilweise reduzierten Benzolkernen der Di- und Tetrahydroadditionsprodukte nachgewiesen sind und vermag auch die oben angeführten Bildungsweisen von Benzolderivaten nicht so gut zu illustrieren, wie die *Kekulé*-sche Formel. Die Diagonalformel mit diagonalen oder zentralen Bindungen gibt über die Isomerieverhältnisse der Benzolderivate guten Aufschluss. Wenn sie aber das beliebige Stattfinden para- und orthoständiger Additionen erläutern soll, so geht sie tatsächlich damit in die zentrische Formel über, bei der die vierten Valenzen als zentral gerichtet gedacht werden, ohne dass eine direkte zentrische Bindung angenommen wird.

Den experimentellen Nachweis der Gleichwertigkeit der 6 Wasserstoffatome des Benzols hat *Ladenburg* auf folgendem Wege geführt. Ersetzt man im Phenol,



welches das Hydroxyl am Kohlenstoffatom 1 enthalten soll, dieses durch Einwirkung von Bromphosphor durch Brom, und führt man durch Behandeln mit Magnesium und Kohlensäure für das Brom Carboxyl ein, so erhält man Benzoësäure,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{COOH}$ , die das Carboxyl am Kohlenstoffatom 1 enthält.

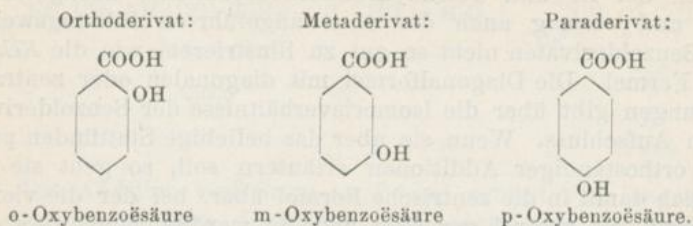
Die drei Oxybenzoësäuren lassen sich aus der Benzoësäure herstellen oder in dieselbe überführen. Die drei Oxybenzoësäuren enthalten also das Carboxyl auch am Kohlenstoffatom 1, und das Hydroxyl bezüglich an den Kohlenstoffatomen 2, 3 und 4.

Spaltet man aus den drei Oxybenzoësäuren Kohlendioxyd ab, so liefern alle drei dasselbe Phenol, es ist also gleichgültig, ob das Hydroxyl beim Phenol am Kohlenstoffatom 1, 2, 3 oder 4 steht, oder mit andern Worten die Kohlenstoffatome 1, 2, 3 und 4 sind chemisch gleichwertig. Nun ist aber 1,2-Stellung identisch mit 1,6- und 1,3- mit 1,5-Stellung, mithin sind alle sechs Wasserstoffatome des Benzols gleichwertig.

Während sich vom Benzol nur je *eine Monoverbindung* ableitet, kennt man, wie schon erwähnt, je *drei Disubstitutionsprodukte*, gleichgültig, ob die Substituierenden gleich oder ungleich sind. Stehen die Substituierenden an den Kohlenstoffatomen 1 und 2, so bezeichnet man das Derivat als *Orthoverbindung*, stehen sie an 1 und 3, als *Metaverbindung*, stehen



sie an 1 und 4, als *Paraverbindung*. 1,2 ist identisch mit 1,6 und 1,3 mit 1,5 Stellung.



Bei drei gleichen substituierenden sind ebenfalls drei Derivate möglich, welche man als

benachbarte,	[1, 2, 3], v- oder vicinale,
unsymmetrische,	[1, 2, 4], as- „ asymmetrische,
symmetrische,	[1, 3, 5], s- Triderivate bezeichnet.

Für die Tetraderivate mit vier gleichen Substituierenden sind ebenfalls 3, bei 5 oder 6 gleichen Gruppen nur je ein Isomeres möglich.

Sind die substituierenden Gruppen ungleich, so wächst die Zahl der möglichen Isomeren, sie beträgt z. B. bei zwei gleichen und einem dritten ungleichen Substituierenden sechs. Ebenso kann durch das Vorhandensein von Fettseitenketten die Zahl der möglichen Isomeren vermehrt werden.

Die *Ortsbestimmungen* in Benzolderivaten führt man dadurch aus, dass man die Verbindung durch möglichst glatt verlaufende Reaktionen in eine Verbindung von bekannter Konstitution überführt.

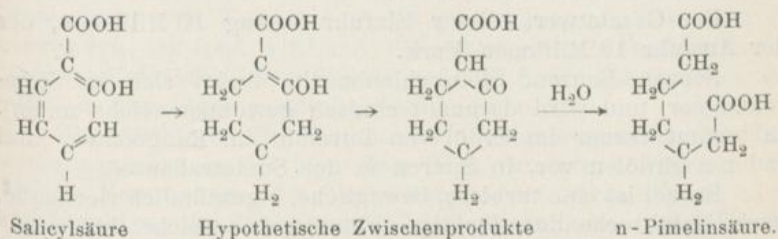
Beispielsweise ist die Konstitution der drei Phtalsäuren,  $C_6H_4(COOH)_2$ , bekannt. Die Phtalsäure enthält die beiden Carboxylgruppen in Orthostellung, wegen ihrer Bildung aus dem Naphtalin (siehe daselbst), die Isophtalsäure besitzt sie in der Metastellung, weil sie aus dem Mesitylen entsteht, für die Terephtalsäure bleibt nur die Parastellung über.

Gelingt es nun, ein Diderivat durch glatt verlaufende, molekulare Umlagerungen ausschliessende Reaktionen in eine der drei Phtalsäuren überzuführen, so ist damit die Ortsbestimmung erfolgt. Andere für diesen Zweck benutzte Diderivate sind zum Beispiel:

<i>Ortho-</i> Salicylsäure, Brenzcatechin, o-Xylol,	<i>Meta-</i> m-Oxybenzoësäure, Resorcin, Isoxylol,	<i>Paraderivat,</i> p-Oxybenzoësäure, Hydrochinon, p-Xylol.
--	---	--

Die Benzolderivate zeichnen sich, wie schon erwähnt, durch eine grosse Beständigkeit des Benzolringes aus. Wird durch

energische Eingriffe der Benzolring aufgespalten, so entstehen meist Produkte, welche, wie Kohlensäure, Ameisensäure, Oxalsäure, nur ein oder zwei Atome Kohlenstoff im Molekül enthalten. Eine glatte Aufspaltung des Benzolkernes zu einer Fettverbindung haben beispielsweise *Einhorn* und *Willstätter* bei der Salicylsäure realisiert, welche sie durch Reduktion mit Natrium in Amylalkohollösung in n-Pimelinsäure überführten:



Der grossen Beständigkeit entspricht auf der anderen Seite die grosse Reaktionsfähigkeit des Benzolkernes, welche die aromatischen Verbindungen zur Bildung von Halogen-, Nitro-, Amido-, Azo- und Diazoderivaten, von Sulfosäuren, Phenolen u. s. w. befähigt.

## I. Benzolderivate mit einem Benzolkern.

### a) Kohlenwasserstoffe.

#### Benzol, $\text{C}_6\text{H}_6$ .

Molekulargewicht = 78,06.

**Geschichtliches** Das Benzol wurde von *Faraday* 1825 im komprimierten Oelgase entdeckt. *Mitscherlich* erhielt es 1834 durch Destillation von Benzoesäure mit Aetzkalk. 1815 zeigte *Accum*, dass bei der Destillation des Steinkohlenteers ein als Ersatz von Terpentinöl brauchbares Oel gewonnen werden kann. Vor 1846 destillierte *Brønner* in Frankfurt a./M. Teer und benutzte das Leichtöl als Fleckwasser, das Schweröl zum Imprägnieren von Eisenbahnschwellen, wozu in England Teerdestillate schon seit 1838 Anwendung fanden. Die Anwesenheit des Benzols im Steinkohlenteer entdeckte 1845 *A. W. Hofmann*, in dessen Laboratorium dann *Mansfield* die Methode zur fabrikmässigen Darstellung dieses Stoffes und seiner nächsten Homologen ausarbeitete.



Statistisches. Im Jahre 1900 betrug in Deutschland an Teer und Teerdestillaten die

	Einfuhr:	Ausfuhr:
von Teer . . . . .	355 535 hk	324 368 hk
„ Steinkohlenteerölen (leichte) . . . . .	72 104 „	29 942 „
„ „ (schwere) . . . . .	32 865 „	105 057 „
„ Anilinöl und Anilinsalzen . . . . .	12 410 „	126 132 „
„ Anthracen . . . . .	38 940 „	5 „
„ Karbolsäure . . . . .	42 250 „	24 523 „
„ Naphtalin . . . . .	98 025 „	12 736 „

Der Gesamtwert dieser Einfuhr betrug 10 Millionen, der der Ausfuhr 18 Millionen Mark.

Benzol, Benzen, Steinkohlenbenzin, findet sich im Steinkohlenteer und wird daraus technisch gewonnen (siehe unten). Es kommt ferner im Erdöl von Burmah, im Rangoonteer und anderen Erdölen vor, in Spuren in der Sumatrabenzol.

Benzol ist eine farblose, bewegliche, eigentümlich riechende, stark lichtbrechende, flüchtige Flüssigkeit, welche bei  $80,4^{\circ}$  siedet, beim Abkühlen krystallinisch erstarrt und bei  $+5,4^{\circ}$  wieder schmilzt. Es brennt mit leuchtender Flamme. In Wasser ist es unlöslich, mit absolutem Alkohol und Aether ist es mischbar; es löst Harze, Fette, viele Kohlenstoffverbindungen, Schwefel, Jod und Phosphor.

Beim Durchleiten durch ein glühendes Rohr liefert Benzol Diphenyl. Gegen Oxydationsmittel ist es ziemlich beständig. Ozon führt es in explosibles *Ozonbenzol*,  $C_6H_6O_6$ , über. Halogene können substituierend und addierend auf Benzol einwirken, Salpetersäure erzeugt Nitrobenzol, Schwefelsäure Benzolsulfosäure.

**Benzol, Benzolum**, das Reagens des D. A. B. soll zwischen  $80$  und  $82^{\circ}$  siedend und das spez. Gewicht  $0,88-0,89$  besitzen. Von Petroleumbenzin lässt es sich durch die Nitrobenzolreaktion unterscheiden: In rauchender Salpetersäure löst es sich unter Entwicklung nitroser Gase; auf Zusatz von vielem Wasser scheidet sich Nitrobenzol als gelbliches, dem Bittermandelöl ähnlich riechendes Oel ab.

Rohbenzol enthält oft Thiophen,  $C_4H_4S$ , und liefert daher mit Isatin und Schwefelsäure Blaufärbung.

Der zur fabrikmässigen Gewinnung des Benzols dienende Steinkohlenteer wird teils bei der *Leuchtgasfabrikation*, teils beim *Kokereibetriebe* gewonnen.

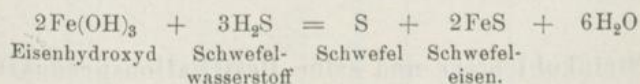
### Leuchtgasfabrikation.

Die Fabrikation des Leuchtgases geschieht durch trockene Destillation von Steinkohlen aus Retorten von feuerfestem Ton, welche in drei Etagen übereinander in einem durch Gasfeuerung

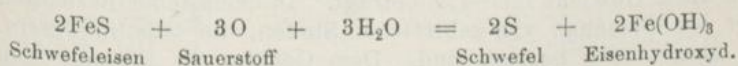


auf beginnende Weissglut erhitztem Ofen liegen. Das zum Heizen des Gasofens dienende Gas wird aus einem Teil des bei der Leuchtgasfabrikation entstehenden Koks in Generatoren gewonnen, tritt aus denselben noch heiss unter die Retorten und wird mit vorgewärmter Luft verbrannt. Zum Vorwärmen der Luft benutzt man die Hitze der den Gasofen verlassenden Verbrennungsgase. Ausser dem Leuchtgase entsteht noch Teer, Ammoniakwasser und Koks, der in der Retorte zurückbleibt. Dieser wird zum Teil noch heiss zur Füllung der Generatoren verwendet, der Rest wird mit Wasser abgelöscht und verkauft oder zur Fabrikation von Wassergas (I. T. S. 25) benutzt, welches mit dem Leuchtgas gemischt werden kann.

Die flüchtigen Destillationsprodukte gelangen aus den Retorten zunächst in die über dem Ofen verlaufende *Vorlage*, in der die Hauptmenge des Teers kondensiert wird. Dann wird das Leuchtgas in Rohrleitungen und besonderen, mit Wasser berieselten Apparaten vollends gekühlt, wobei weitere Mengen Teer und Ammoniakwasser gewonnen werden; der Rest des Ammoniaks wird dem Gase durch Waschen mit Wasser entzogen. Darauf wird das Gas zweckmässig nach dem *Buebschen* Verfahren mit einer Eisensalzlösung gewaschen, um die Cyanverbindungen daraus zu gewinnen (S. 311) und muss nun noch entschwefelt werden. Der Schwefel ist in dem Leuchtgas hauptsächlich in Form von Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff enthalten und wird dem Gase jetzt meist mit Hilfe von Eisenhydroxyd entzogen, das, auf Hürden ausgebreitet, in breiten, flachen Eisenkästen in den Gasstrom eingeschaltet wird. Das Eisenhydroxyd oxydiert den Schwefelwasserstoff und geht allmählich in Schwefeleisen über:



Lässt man die feuchte Gasreinigungsmasse an der Luft liegen, so wird sie regeneriert:



Die Gasreinigungsmasse kann mithin wiederholt benutzt werden; hat sie sich genügend an Schwefel angereichert, so wird sie entweder zur Fabrikation von Schwefelsäure oder zur Gewinnung von Schwefel durch Extrahieren mit Schwefelkohlenstoff benutzt.

Partheil, Organische Chemie.

25

Als *Wassergas* begreift man ein Produkt, das etwa zur Hälfte aus H besteht, außerdem etwa 45% CO, sowie kleine Mengen CO<sup>2</sup>, CH<sup>4</sup> u. N. Enthält das *Wassergas* wird im Schachtöfen erzeugt, in denen Kohle zum Glühen erhitzt ist u. in welche man abwechselnd Wasserdampf und Luft einbläst. (v. P. S. 25)



Das gereinigte Leuchtgas sammelt man in Gasometern über Wasser und führt es von da in die Gasleitungen. Das Leuchtgas besteht aus etwa

46	o/10	Wasserstoff,
38	"	Methan,
11	"	Kohlenoxyd,
3	"	Aethylen, Benzol und anderen Kohlenwasserstoffen,
2	"	Stickstoff und Kohlensäure.

Zum Betrieb von Gasmotoren, als Heizgas und zur Speisung von Auerbrennern kann das Leuchtgas mit Wassergas gemischt verwendet werden, will man es in Schmetterlingsbrennern direkt als Leuchtgas benutzen, so muss das gemischte Gas mit rohem Benzol *karburiert* werden.

### Kokerei.

Der Kokereibetrieb ist die zweite Quelle zur Gewinnung von Teer. Im Gegensatz zur Leuchtgasfabrikation ist bei der Kokerei die Gewinnung von Koks die Hauptsache. Die den Koksofen verlassenden Gase werden in Rohrleitungen gesammelt, in den bei der Gasfabrikation benutzten ähnlichen, dem grösseren Betriebe entsprechend konstruierten Apparaten gekühlt und von ihrem Gehalt an Teer, Ammoniak, vielfach auch an Benzol befreit, dann den Oefen wieder zugeführt und dort mit zuvor erhitzter Luft behufs Heizung der Koksöfen verbrannt. Manche Kohlen geben mehr Gas, als zur Heizung der Koksöfen erforderlich ist, der Ueberschuss wird als Leuchtgas oder zum Betriebe von Gasmotoren verwendet.

Deutschland produziert jährlich etwa 13 Millionen Tonnen Koks.

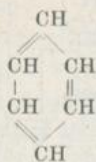
### Der Steinkohlenteer und seine Destillationsprodukte.

Der auf die eine oder andere Art gewonnene *Steinkohlenteer* ist eine schwarze, ölige, eigentümlich riechende Flüssigkeit, deren spez. Gewicht 1,1—1,3 beträgt. In chemischer Beziehung ist er ein Gemenge von zahlreichen Stoffen, die teils indifferent, teils sauer, teils basisch sind. Dem Gehalte an aromatischen Kohlenwasserstoffen, dem Benzol und seinen Homologen, dem Naphtalin und dem Anthracen, verdankt der Steinkohlenteer in erster Linie seine industrielle Bedeutung. Neben diesen kommen von indifferenten Stoffen kleine Mengen von Kohlenwasserstoffen der Fettreihe, indifferente sauerstoff-, schwefel- und stickstoffhaltige Stoffe vor. Die basischen Bestandteile des Steinkohlenteers

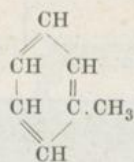
(Zu S. 385 Anm.) Die Temperaturen unter  $600^{\circ}$  wirkt der Wasserdampf auf den glühenden Koks;  $C + 2H_2O = CO_2 + 4H$ . Steigert man die  $T$  über  $800^{\circ}$  so wirkt der Kohlenstoff auf das Kohlendioxid;  $C + CO_2 = 2CO$ . Da man technisch bei  $1000-1200^{\circ}$  arbeitet, so verläuft die Reaction wesentlich nach der Formel;  $C + H_2O = CO + 2H$ . — Carburiertes Wasserstoff, d. h. mit leicht flüchtigen Kohlenwasserstoffen (Wasserdampf)



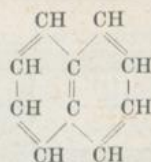
gehören der Pyridin- und Chinolinreihe an, die saueren Bestandteile sind wesentlich Phenole.



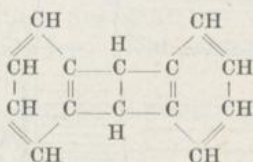
Benzol,  $C_6H_6$ .  
Siedep. 80-81°.



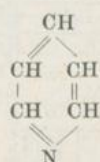
Toluol,  $C_7H_8$ .  
Siedep. 111°.



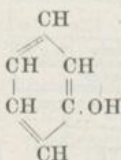
Naphtalin,  $C_{10}H_8$ .  
Siedep. 218°.  
Schmp. 79°.



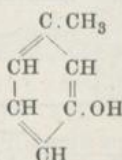
Anthracen,  $C_{14}H_{10}$ .  
Siedep. 351°.  
Schmp. 213°.



Pyridin,  $C_5H_5N$ .  
Siedep. 115°.



Phenol,  $C_6H_5.OH$ .  
Siedep. 183°.  
Schmp. 43°.



m-Kresol,  $C_7H_7.OH$ ,  
bildet mit den beiden Isomeren und einigen  
Homologen das Kresol des Handels.

Steinkohlenteer findet in geringem Umfange Verwendung zum Anstrich, Imprägnieren, zur Herstellung von Dachpappe, zur Russ- und Brikettfabrikation, auch wohl zu Heizungszwecken, besonders aber zur Darstellung des basischen Futters für Konverter bei der Flusseisenfabrikation (S. I. T. S. 479). Die Hauptmenge des Steinkohlenteers wird der Destillation unterworfen, um die Zwischenprodukte zur Herstellung von künstlichen Farbstoffen, Arzneimitteln u. s. w. zu gewinnen. Dabei fallen Produkte ab, welche für die meisten der erwähnten Verwendungsweisen geeigneter sind, als dieser selbst.

Der Teer muss für die Destillation durch längeres Lagern, nötigenfalls auch durch schwaches Erwärmen, möglichst vollständig entwässert werden, dann wird er in die Blasen (Fig. 20)

*Simphos W. für dient als Gas mischte auch für Belüchtungszwecke, besonders im Gemisch mit Leuchtgas. Flüssigen entfällt in flüss. Zustand und ist daher frei von Schlacken. Man unterzieht die C-reichen härteren Sorten als Flüssigkeit von dem C-armen nicht härteren Flüssigkeitssteifen oder kurz Flüssigen. (s. f. d. l. l. l. l.)*

*(Carbo-  
lineum)*



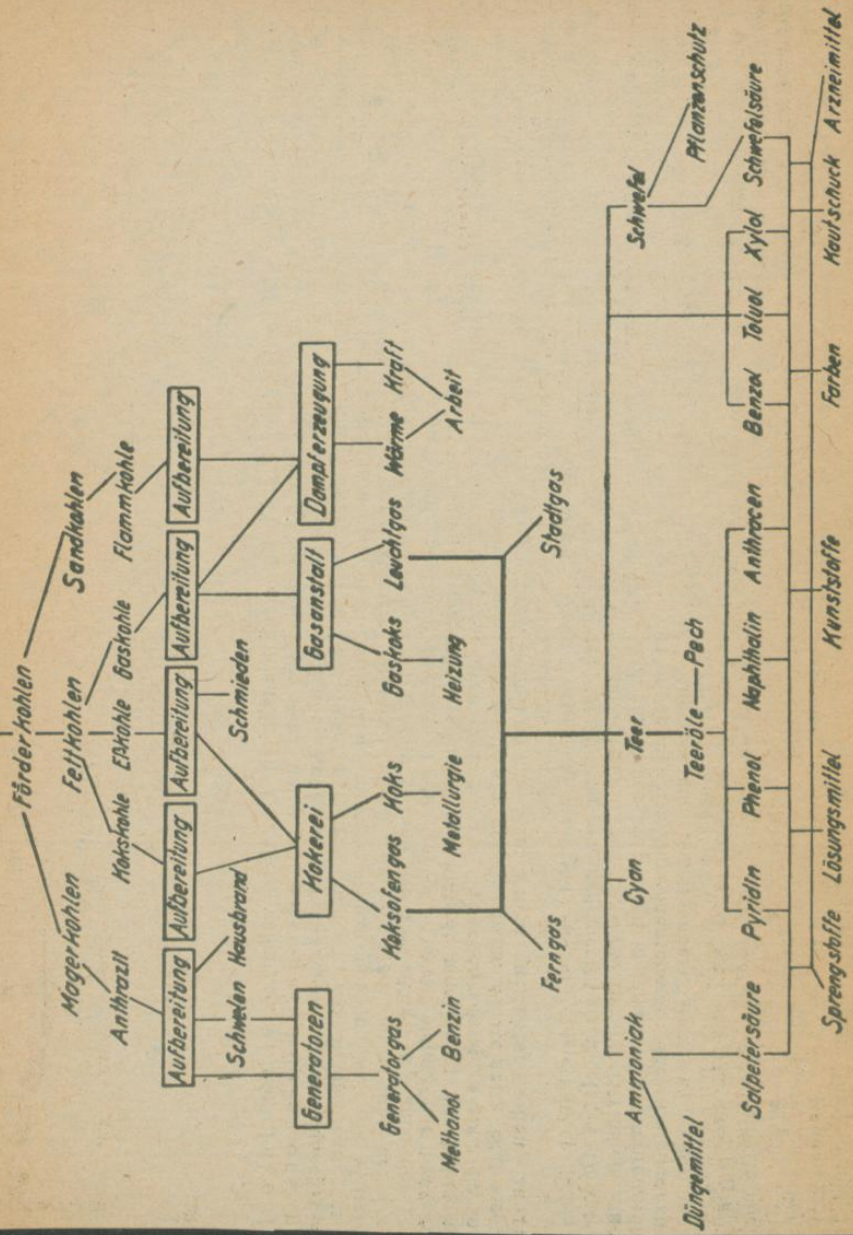








# Bergbau



Stammbaum der Steinkohleveredelung

u verfolgen sind. Sehr wichtig ist dann das Vorkommen  
es sog. Wurzelbodens unter den Flözen, der größtenteils  
aus einem grauen, ungeschichteten, nach allen Richtungen  
zu zahlreichen Wurzelanhängeln durchzogenen Ton-  
stein besteht. Verfolgt man solche feineren schlauch-  
artigen Wurzeln im Gestein weiter, so ist zu erkennen,  
daß sie, strahlenförmig zusammenlaufend, in stärkere Wur-  
eln einmünden. Als weitere Vereinigung der nunmehr  
armstarken Wurzeln treten oft versteinerte Baumstümpfe  
auf, die noch heute aufrechtstehend in ihrem ursprüng-  
lichen Untergrunde haften. Fast als lenkte man seine  
Schritte noch einmal durch die Sumpfwälder jener  
langst vergangenen Zeiten, so eng drängen sich oft die zu  
stein gewordenen Stämme zusammen. Alle diese Be-  
obachtungen finden ihre zwanglose Erklärung durch die  
völlig vollständige Entstehung in ehemaligen Wald-  
mooren, deren ursprünglicher Inhalt heute als Steinkohle  
vorliegt.

#### Glanzkohle — Mattkohle — Faserkohle

Bei der Betrachtung eines solchen Kohlenstückes ist  
unächst eine feine Schichtung zu erkennen, indem sich  
einzelne durch ihren Glanz abhebende Lagen streifenartig  
bereinanderlegen. Die besonders glänzenden Streifen  
sind entsprechend Glanzkohlen genannt worden ge-  
nauer den Mattkohlen. Das Vorkommen dieser  
Streifenarten geht auf die verschiedene Entstehung  
auf. Sind die ersteren aus  
vorgegangen, so sind  
aktive Absätze in ab-

in pflanzlichen Urstoffes vollzogen. Diese Inkohlung  
wie man den Vorgang der Kohlewerdung  
zeichnet, geht auf vier Ursachen zurück. Zunächst k  
bei diesen der ursprünglichen Zusammensetzung der  
eine Bedeutung zu. Hinzu gesellen sich als weitere  
Faktoren; die Zeit, Temperatur und der Dr  
bei diesem sowohl der Belastungen, als auch der ge  
bildende Faltungsdruck. Die Inkohlung hat bewirkt  
die ursprünglichen pflanzlichen Bildner nur teilweise  
derzuerkennen sind. Ueber sie vermögen aber die so  
reichen Reste von Pflanzen, versteinerte Stämme,  
zeln und zu Stein gewordene Urfortknochen zu  
richten.

Besonders im Schiefer über den Flözen finden  
die Reste der ehemaligen Pflanzenwelt in Gestalt  
Stammrinden, Zweigen, Wedeln und Blättern, die  
kohlige Häute auf den Schichtflächen ausgebreitet  
Danach gehörte die Hauptmasse der Bäume zu  
Schuppen- und Siegelbäumen. Diese wie überhaupt  
Mehrzahl jener Gewächse waren Sporenpflan  
in unserer heutigen Flora verwandt mit dem Bärlapp  
Farnen und Schachtelhalm. Neben ihnen hatte noch  
Reihe von Nachtsamerfamilien eine Bedeutung, wie  
Farnsamer, die zwar äußerlich wie Farne aussahen,  
statt der Sporen Samen trugen. Auch Bäume gab  
dieser Gruppe, wie den Cordabaum, Blumen und B  
wie die Siegelbäume haben ausgedehnte Restän  
bildet, wie neuer  
lung der ursprün







lauge gewaschen, mit Wasserdampf übergeblasen und dann in gut wirkenden Kolonnenapparaten (Fig. 21) einer sorgfältigen fraktionierten Destillation unterworfen. Als Vorlauf erhält man dabei etwas Schwefelkohlenstoff, dann folgt das Benzol, das als *Krystallbenzol*, innerhalb eines Grades, zwischen 80 bis 81° übergehend und bei Winterkälte krystallinisch erstarrend, sowie als sog. 90er Benzol, zu 90% bis 100° siedend, in den Handel kommt.

Aus den höhersiedenden Anteilen des Benzolrohdestillates wird in ähnlicher Weise wie das Benzol, das Toluol hergestellt. Die zwischen 130—150° siedenden Rohxylole, sowie die um 150—200° siedenden Kohlenwasserstoffe, welche aus dem Mittelöl in grösserer Menge gewonnen werden, dienen als Lösungsmittel von Fetten und Harzen, die letzteren besonders auch zum *Auswaschen des Benzols* aus den *Koksofengasen*.

Mittelöl und Schweröl werden nochmals fraktioniert, wobei ausser einem zum Leichtöl gehenden Vorlauf und einem zum Anthracenöl gehenden Nachlauf zwei Fraktionen erhalten werden, das zwischen 180—200° siedende Karbolöl, welches das Phenol und die Kresole enthält, und das über 200° siedende, wesentlich aus Naphtalin bestehende Naphtalinöl. Ueber deren weitere Verarbeitung siehe S. 423.

Im Anschluss an den Steinkohlenteer sei noch einiges über arzneilich verwendete Holzteere mitgeteilt.

**Pix liquida, Holzteer**, der durch trockene Destillation aus dem Holze von Abietineen, vornehmlich der *Pinus sylvestris* und *Larix sibirica* gewonnene Holzteer, bildet eine dickflüssige, braunschwarze, durchscheinende, etwas körnige Flüssigkeit von eigentümlichem Geruche, in welcher sich bei mikroskopischer Betrachtung kleine Krystalle von Brenzcatechin,  $C_6H_4(OH)_2$ , erkennen lassen. Der Nadelholzteer enthält besonders zweiatomige Phenole und deren Abkömmlinge, wie Guajakol und dessen Homologe. In absolutem Alkohol ist er vollständig, in Terpentinöl zum Teil mit braungelber Farbe löslich. Holzteer sinkt in Wasser unter. Durch Schütteln von 1 T. Holzteer mit 10 T. Wasser erhält man eine gelbliche Flüssigkeit, welche nach Teer schmeckt und riecht, sauer reagiert, nach dem Verdünnen mit Wasser von Eisenchlorid grünbraun gefärbt wird und nach dem Zumischen des gleichen Raumteils Kalkwasser sich dunkelbraun färbt. Diese Reaktion beruht auf der durch den Luftsauerstoff eintretenden Oxydation der vorhandenen Phenole in alkalischer Lösung.

**Aqua Picis, Teerwasser**, 1 T. Holzteer wird mit 3 T. grob gepulvertem, zuvor mit Wasser ausgewaschenem und wieder getrocknetem Bimsstein gemischt. Von dieser Mischung werden 2 T. mit 5 T.

*treffen, aus dem das Eisen die erwähnten Eigenschaften bezieht*

Condit  
Abbl  
de  
Rue



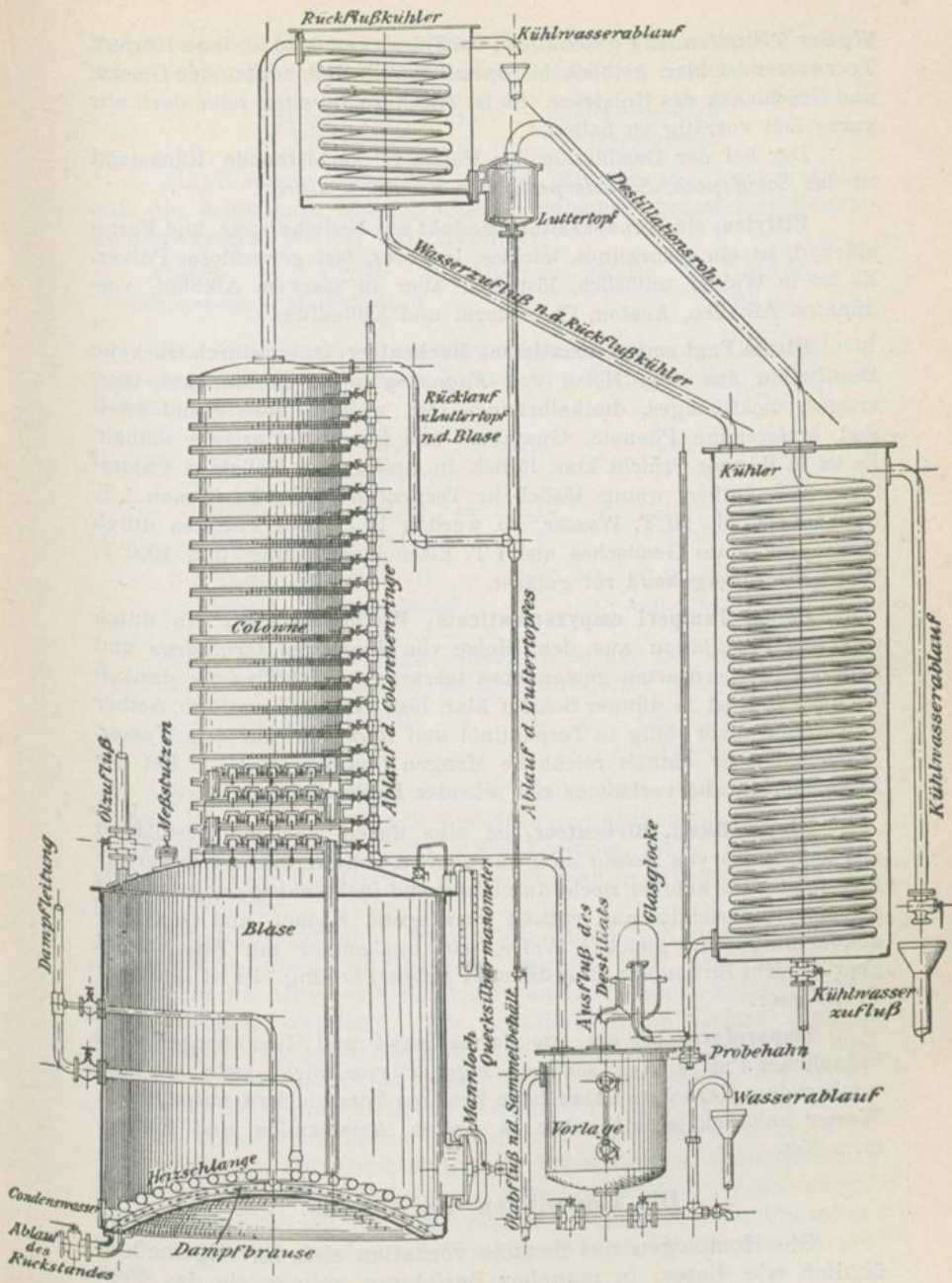


Fig. 21.



Wasser 5 Minuten lang geschüttelt; die Flüssigkeit wird alsdann filtriert. Teerwasser ist klar, gelblich bis bräunlichgelb und besitzt den Geruch und Geschmack des Holzteers. Es ist frisch zu bereiten oder doch nur kurze Zeit vorrätig zu halten.

Der bei der Destillation des Holzteers verbleibende Rückstand ist das *Schiffspech*, *Schusterpech*, *Pix navalis* s. *nigra*.

**Pittlyen**, ein Kondensationsprodukt aus Nadelholzteer und Formaldehyd, ist ein gelbraunes, leichtes, lockeres, fast geruchloses Pulver. Es ist in Wasser unlöslich, löst sich aber in starkem Alkohol, verdünnten Alkalien, Aceton, Chloroform und Kollodium.

**Oleum Fagi empyreumaticum, Buchenteer**, ist ein durch trockene Destillation aus dem Holze von *Fagus sylvatica* gewonnenes, teerartiges, dickflüssiges, dunkelbraunes Oel, welches vorwiegend zwei- und dreiatomige Phenole, Guajakol- und Pyrogallolderivate enthält. Es ist in dünner Schicht klar, löslich in Anilin, fast löslich in Chloroform und Aether, wenig löslich in Terpentinöl. Schüttelt man 1 T. Buchenteer mit 20 T. Wasser, so werden 10 cc des Filtrates durch 15 Tropfen eines Gemisches aus 1 T. Eisenchloridlösung und 1000 T. Wasser vorübergehend rot gefärbt.

**Oleum Juniperi empyreumaticum, Wachholderteer**, ein durch trockene Destillation aus dem Holze von *Juniperus Oxycedrus* und anderen Juniperusarten gewonnenes teerartiges, dickflüssiges, dunkelbraunes Oel, ist in dünner Schicht klar, löst sich in Chloroform, Aether und Anilin, nicht völlig in Terpentinöl und schwimmt auf dem Wasser. Wachholderteer enthält reichliche Mengen *Cadinen*,  $C_{15}H_{24}$ . Bei der Eisenchloridprobe verhält er sich wie der Buchenholzteer.

**Oleum Rusci, Birkenteer**, ist eine durch trockene Destillation aus dem Holze von *Betula alba* gewonnene, schwarzbraune, teerartige Flüssigkeit. Birkenteer riecht durchdringend juchtenartig, ist in dünner Schicht durchsichtig und enthält vorwiegend Phenol- und Guajakolabkömmlinge. In gleicher Weise, wie Buchenteer mit Eisenchlorid geprüft, gibt Birkenteer eine dauernd grüne Färbung. Er ist schwerer wie Wasser.

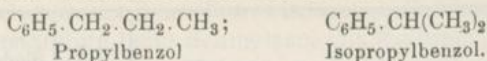
**Empyroform** ist ein aus Formaldehyd und Teer hergestelltes bräunliches Pulver, von schwach eigenartigem, nicht mehr an Teer erinnerndem Geruch, welches beim Erhitzen Formaldehyd abspaltet, in Wasser unlöslich ist, sich aber in Aceton, Aetzalkalien und Chloroform löst.

### Die Homologen des Benzols.

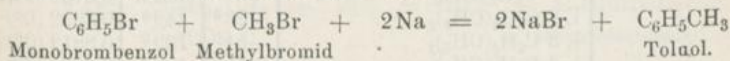
Die Homologen des Benzols verhalten sich im allgemeinen ähnlich wie dieses, in mancher Beziehung zeigen sie das Ver-



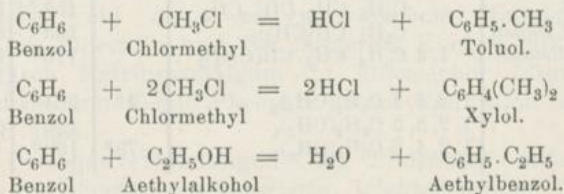
halten von Fettkörpern. Die Zahl der möglichen Isomeren wird durch das Vorhandensein von Fettseitenketten erhöht:



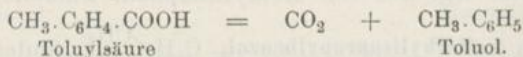
Alkylbenzole entstehen durch Einwirkung von Natrium auf die ätherische Lösung eines Gemisches bromierter Benzolkohlenwasserstoffe mit Alkylbromid:



Bei Gegenwart von Aluminiumchlorid oder Zinkchlorid entstehen Alkylbenzole aus Benzol und Halogenalkyl oder aus Benzol und Alkohol:



Homologe des Benzols entstehen ferner bei der trockenen Destillation von alkylierten Benzoë Säuren mit Aetzkalk:



Die Homologen des Benzols sind meist flüchtige Flüssigkeiten, Durol, Pentamethyl- und Hexamethylbenzol sowie Hexäthylbenzol sind feste Stoffe. Sie besitzen einen eigenartigen, nicht unangenehmen Geruch und lösen sich in Alkohol und Aether, nicht in Wasser.

Bei der Oxydation liefern die Monoalkylbenzole sämtlich Benzoë Säure, die Dialkylbenzole werden von verdünnter Salpetersäure zu Alkylbenzoë Säuren, von Chromsäure-Schwefelsäure zu Phtalsäuren oxydiert. Die Trialkylbenzole liefern Dialkylbenzoë Säuren, Alkylphtalsäuren und schliesslich Benzoltricarbonsäuren. Chlor und Brom substituieren in der Kälte bei Gegenwart von Halogenüberträgern Wasserstoff am Benzolkern, in der Wärme Wasserstoff in der Seitenkette. Konzentrierte Salpetersäure erzeugt Nitroverbindungen, konzentrierte Schwefelsäure Sulfosäuren. Durch Behandeln mit überhitztem Wasserdampf oder durch Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure oder Phosphorsäure auf 180° werden aus den Sulfosäuren die Kohlenwasserstoffe regeneriert.

Die wichtigeren Homologen des Benzols besitzen folgende Eigenschaften:

		Schmelzpunkt	Siedepunkt	Spez. Gewicht
Toluol . . . . .	$C_6H_5 \cdot CH_3$ . . . . .		110,3 <sup>0</sup>	0,8708 (13,1/4 <sup>0</sup> )
o-Xylol . . . . .	1, 2 $C_6H_4(CH_3)_2$ . . . . .	-28 <sup>0</sup>	142 <sup>0</sup>	0,8932 (0 <sup>0</sup> )
m-Xylol . . . . .	1, 3 $C_6H_4(CH_3)_2$ . . . . .	-54 <sup>0</sup>	139 <sup>0</sup>	0,8812 (0 <sup>0</sup> )
p-Xylol . . . . .	1, 4 $C_6H_4(CH_3)_2$ . . . . .	+15 <sup>0</sup>	138 <sup>0</sup>	0,8801 (0 <sup>0</sup> )
Aethylbenzol . . . . .	$C_6H_5 \cdot C_2H_5$ . . . . .		136 <sup>0</sup>	0,8832 (0 <sup>0</sup> )
Hemimellithol . . . . .	1, 2, 3 $C_6H_3(CH_3)_3$ . . . . .		175 <sup>0</sup>	
Pseudocumol . . . . .	1, 2, 4 $C_6H_3(CH_3)_3$ . . . . .		170 <sup>0</sup>	
Mesitylen . . . . .	1, 3, 5 $C_6H_3(CH_3)_3$ . . . . .		164,5 <sup>0</sup>	0,8694 (9,8/4 <sup>0</sup> )
n-Propylbenzol . . . . .	$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . . . . .		158,5 <sup>0</sup>	0,8810 (0 <sup>0</sup> )
Isopropylbenzol, Cumol . . . . .	$C_6H_5 \cdot CH(CH_3)_2$ . . . . .		153 <sup>0</sup>	0,8798 (0 <sup>0</sup> )
Methylisopropylbenzol . . . . .	1, 4 $C_6H_4 \cdot CH_3 \cdot CH(CH_3)_2$ . . . . .		175 <sup>0</sup>	0,8723 (0 <sup>0</sup> )
<i>Cymol</i> . . . . .				
Prehnitol . . . . .	1, 2, 3, 4 $C_6H_2(CH_3)_4$ . . . . .	-4 <sup>0</sup>	204 <sup>0</sup>	
Isodurolo . . . . .	1, 2, 3, 5 $C_6H_2(CH_3)_4$ . . . . .		196 <sup>0</sup>	0,8961 (0/4 <sup>0</sup> )
Durolo . . . . .	1, 2, 4, 5 $C_6H_2(CH_3)_4$ . . . . .	-79 <sup>0</sup>	190 <sup>0</sup>	

**Toluol**,  $C_6H_5 \cdot CH_3$ , entsteht bei der trocknen Destillation des Tolubalsams und hat daher den Namen. Im Steinkohlenteer findet es sich begleitet von Methylthiophen, Thiotolen.

**Cymol**, *p*-Methylisopropylbenzol,  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C}_3\text{H}_7 \end{matrix}$ , findet sich neben Cuminaldehyd im Römischkummelöl, sowie in den ätherischen Oelen von *Cicuta virosa*, *Thymus vulgaris*, *Eucalyptus globulus* und *Ptychotis ajowan*. Es entsteht aus Thymol, Carvacrol und Campher mittels Phosphorpentasulfid, aus Terpentinöl und anderen Terpenen durch Einwirkung von Jod sowie durch Erhitzen von Citral (Geranial) mit Kaliumbisulfat (S. 380).

### b) Halogenderivate des Benzols und seiner Homologen.

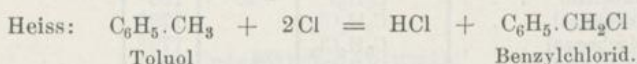
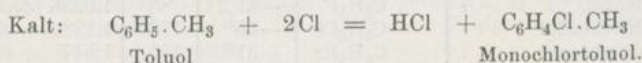
Im Benzol und seinen Homologen lässt sich Wasserstoff ungemein leicht durch Halogene ersetzen. Chlor und Brom substituieren bei direkter Einwirkung, besonders bei Gegenwart sogenannter Halogenüberträger, wie Jod, Eisenchlorid, Molybdänpentachlorid; die Substitution durch Jod erfolgt nur bei Gegenwart von Eisenchlorid oder Jodsäure.

*Xylol dient zum Reinigen der Gläser von Labmöl und Rosatälsams, sowie zum Abwischen der Zimmerschneisen auf der mit einem Rasen Umkehrung.*



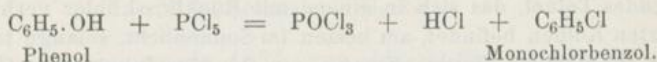
In der Kälte tritt das Halogen für Wasserstoff am Benzolkern ein, in der Wärme substituiert es Wasserstoff in der Seitenkette.

Das Halogen am Benzolkern ist gegen Kalilauge selbst bei Kochhitze beständig, beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd wird es durch Hydroxyl ersetzt. Halogen an Kohlenstoff der Seitenkette verhält sich wie Halogen in Fettkörpern, das heisst, es wird durch Behandeln mit Kalilauge leicht durch Hydroxyl ersetzt.

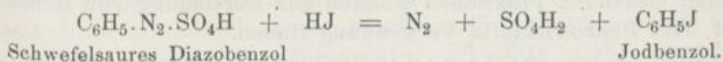


Halogen am Benzolkern reagiert nicht mit Ammoniak und Cyankalium, wohl aber mit metallischem Magnesium und Natrium, mit Piperidin und bei längerem Kochen mit Dimethylamin. Durch Natriumamalgam in ätherischer Lösung sowie durch Jodwasserstoff und Phosphor findet Reduktion zu Kohlenwasserstoff statt.

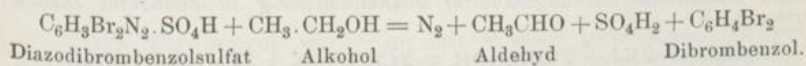
Die Halogenverbindungen des Phosphors ersetzen das Hydroxyl der Phenole nur schwierig, leichter erfolgt der Ersatz bei den Nitrophenolen:



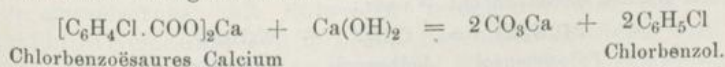
Kocht man die Salze der Diazoverbindungen mit Kupferchlorid, Kupferbromid, Flusssäure oder Jodwasserstoffsäure, so wird die Diazogruppe durch Halogen ersetzt:



Aus halogensubstituierten Nitro- oder Amidoverbindungen kann man Halogenderivate der Kohlenwasserstoffe erhalten, indem man dieselben in Diazoverbindungen überführt und dann durch Kochen mit absolutem Alkohol die Diazogruppe durch Wasserstoff ersetzt:



Halogensubstituierte Benzoësäuren liefern bei der Kalkdestillation Halogenbenzol:

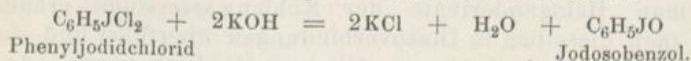


**Eigenschaften einiger Halogenderivate aromatischer Kohlenwasserstoffe.**

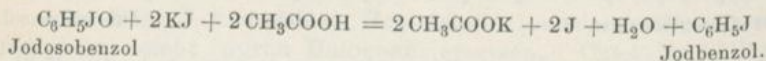
		Schmelzpunkt	Siedepunkt	Spez. Gewicht
Fluorbenzol . . . . .	$C_6H_5F$	-41,2°	85°	1,0236 (20/4°)
Monochlorbenzol . . . . .	$C_6H_5Cl$	-45°	132°	1,128 (0°)
Monobrombenzol . . . . .	$C_6H_5Br$	-31°	155°	1,517 (0°)
Monojodbenzol . . . . .	$C_6H_5J$	-30°	188°	
o-Dichlorbenzol . . . . .	$C_6H_4Cl_2$		179°	
m-Dichlorbenzol . . . . .	$C_6H_4Cl_2$		172°	
p-Dichlorbenzol . . . . .	$C_6H_4Cl_2$	+53°	172°	
o-Chlortoluol . . . . .	$CH_3 \cdot C_6H_4Cl$	-34°	156°	
m-Chlortoluol . . . . .	$CH_3 \cdot C_6H_4Cl$	-48°	150°	
p-Chlortoluol . . . . .	$CH_3 \cdot C_6H_4Cl$	+7°	163°	
Benzylchlorid . . . . .	$C_6H_5CH_2Cl$		176°	
Benzylbromid . . . . .	$C_6H_5CH_2Br$		210°	
Benzyljodid . . . . .	$C_6H_5CH_2J$	+24°		
	Benzalchlorid $C_6H_5CHCl_2$		204°	
	Benzotrichlorid $C_6H_5CCl_3$		213—215°	

Zur Darstellung von **Benzylchlorid**,  $C_6H_5CH_2Cl$ , leitet man in 100 gr siedendes Toluol, das sich in einem mit Rückflusskühler verbundenen tarierten Kolben befindet, am besten im Sonnenlicht, solange trockenes Chlor in ziemlich flottem Strome ein, bis der Inhalt eine Gewichtsvermehrung von 36—37 gr erfahren hat. Dabei färbt er sich schwach gelb, und es entweicht Chlorwasserstoff. Dann wird das Einwirkungsprodukt unter Anwendung einer *Wurtzschen* Siederöhre fraktioniert. Die höher siedenden Fraktionen können zur Darstellung von Benzalchlorid oder Benzotrichlorid Verwendung finden.

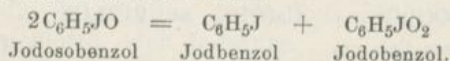
Leitet man in eine Lösung von Monojodbenzol in Chloroform Chlor ein, so entstehen die gelben Nadeln des *Phenyljodidchlorids*,  $C_6H_5JCl_2$ , welches mit Wasser und Alkali geschüttelt Jodosobenzol liefert:



**Jodosobenzol**, ein amorpher, gegen 210° explodierender Stoff, wird beim Behandeln mit angesäuerter Jodkaliumlösung in Jodbenzol zurückverwandelt:



**Jodobenzol**,  $C_6H_5JO_2$ , erhält man beim Erhitzen von Jodosobenzol oder beim Kochen desselben mit Wasser:







bestehende Nitriensäure unter beständigem Rühren so langsam einfließen, dass die Temperatur unter  $25^{\circ}$  bleibt. Erst zum Schluss stellt man das Kühlwasser ab, so dass die Temperatur auf 70 bis  $80^{\circ}$  steigt. Dann ist alles Benzol nitriert, die Salpetersäure fast vollständig verbraucht und das bei der Reaktion entstandene Wasser von der Schwefelsäure gebunden. Man lässt nun die Reaktionsflüssigkeit in ein tieferstehendes Gefäß abfließen, trennt das Nitrobenzol ab, wäscht es mit Wasser und destilliert es mit Wasserdampf, wobei kleine Mengen von Dinitrobenzol,  $C_6H_4(NO_2)_2$ , zurückbleiben.

**Nitrobenzol, Nitrobenzolum, Mirbanessenz, unechtes Bittermandelöl**, ist eine blassgelbe, lichtbrechende Flüssigkeit von bittermandelähnlichem Geruch und süßem Geschmack. Es ist giftig. Beim Abkühlen erstarrt es krystallinisch, schmilzt bei  $3^{\circ}$ , siedet bei  $209^{\circ}$  und besitzt das spez. Gewicht 1,186. In Wasser ist es unlöslich, leicht löst es sich in Weingeist und in Aether. Erwärmt man Nitrobenzol mit Eisen und verdünnter Schwefelsäure, so wird es zu Anilin reduziert. Macht man darauf mit Natronlauge alkalisch, schüttelt mit Aether aus und lässt die ätherische Lösung unter Zusatz von Schwefelsäure verdunsten, so gibt der Rückstand auf Zusatz von Chlorkalklösung purpurviolette, später schmutzige Färbung.

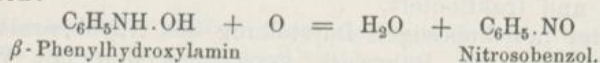
o-Dinitrobenzol,  $C_6H_4(NO_2)_2$ , schmilzt bei  $116^{\circ}$  und siedet bei  $319^{\circ}$ .  
 m-Dinitrobenzol,  $C_6H_4(NO_2)_2$ , " "  $90^{\circ}$  " "  $303^{\circ}$ .  
 p-Dinitrobenzol,  $C_6H_4(NO_2)_2$ , " "  $172^{\circ}$  " "  $299^{\circ}$ .

**Trinitro- $\psi$ -butyltoluol, künstlicher Moschus, Tonquinol**,

$C_6H$   $\left\{ \begin{array}{l} (1) \quad CH_3 \\ (3) \quad C_4H_9 \\ (2, 4, 6) (NO_2)_3 \end{array} \right.$ , wird in der Parfümerie benutzt.

Toluol und tertiäres Butylchlorid werden mit Hilfe von Ammoniumchlorid zu  $\psi$ -Butyltoluol kondensiert, dieses wird nitriert, mit Wasser abgeschieden und aus Alkohol umkrystallisiert. Es bildet gelbliche, bei  $96-97^{\circ}$  schmelzende Nadeln und intensivem Moschusgeruch.

**Mononitrosoderivate** der Benzolkohlenwasserstoffe entstehen durch Oxydation der entsprechenden  $\beta$ -Hydroxylaminderivate mit Chromsäure und Schwefelsäure, mit Eisenchlorid oder Luft-sauerstoff:



Sie entstehen ferner durch Oxydation der Aniline mit Sulfo-monopersäure. Sie bilden farblose, flüchtige Krystalle, die im



geschmolzenen oder gelösten Zustände grün gefärbt sind. Durch Oxydation gehen sie in Nitroderivate, durch Reduktion in Amino-derivate über.

Nitrosobenzol,	$C_6H_5 \cdot NO$ ,	schmilzt bei	$68^\circ$ .
o-Nitrosotoluol,	$CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NO$ ,	"	" $72^\circ$ .
m-Nitrosotoluol,	$CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NO$ ,	"	" $53^\circ$ .
p-Nitrosotoluol,	$CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NO$ ,	"	" $48^\circ$ .

Die  $\beta$ -Alphyl- oder Arylhydroxylamine — als *Alphyl* oder *Aryl* bezeichnet man aromatische Radikale, wie z. B.  $-CH_2 \cdot C_6H_5$ , Benzyl, — entstehen durch Reduktion der Nitrokörper mit Aluminiumamalgam oder auf elektrischem Wege.

$\beta$ -Phenylhydroxylamin,	$C_6H_5 \cdot NH \cdot OH$ ,	schmilzt bei	$81^\circ$ .
o-Tolylhydroxylamin,	$CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot OH$ ,	"	" $44^\circ$ .
m-Tolylhydroxylamin,	$CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot OH$ ,	"	" $68^\circ$ .
p-Tolylhydroxylamin,	$CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot OH$ ,	"	" $94^\circ$ .

#### d) Amidoderivate.

Die aromatischen Amidverbindungen leiten sich vom Benzol und seinen Homologen dadurch ab, dass in denselben Wasserstoff am Benzolkern durch Amidgruppen ersetzt wird:

$C_6H_5 \cdot NH_2$	$C_6H_4(NH_2)_2$	$C_6H_3(NH_2)_3$
Anilin, Amidobenzol	Diamidobenzol	Triamidobenzol.

Nach der Anzahl der vorhandenen Amidgruppen unterscheidet man *Monamine*, *Diamine*, *Triamine*. Man kann die aromatischen Amidverbindungen auch als Abkömmlinge des Ammoniaks auffassen, woraus das Vorhandensein *primärer*, *sekundärer* und *tertiärer* Amine folgt:

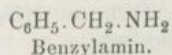
$C_6H_5 \cdot NH_2$	$(C_6H_5)_2NH$	$(C_6H_5)_3N$
Phenylamin	Diphenylamin	Triphenylamin.

Bei Verbindungen wie

$C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_3$	$C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2$
Methylanilin,	Dimethylanilin,

spricht man von *fettaromatischen* Aminen.

Führt man aber in den Homologen des Benzols für Wasserstoff der Seitenketten Amidgruppen ein, so entstehen Stoffe, welche sich ganz wie Amine der Fettreihe verhalten, z. B.



Die wichtigste Bildungsweise der *primären aromatischen Amine* beruht auf der Reduktion der Nitroverbindungen mit

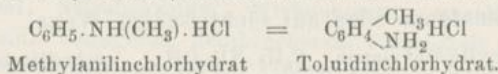
Zinn und Salzsäure, Eisen und Essigsäure, Schwefelwasserstoff, Schwefelammonium oder durch den elektrischen Strom.



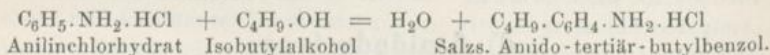
Aus sekundären und tertiären Aminen kann man durch Erhitzen mit Salzsäure, aus den Ammoniumbasen dadurch, dass man sie rasch für sich erhitzt, primäre Amine gewinnen:



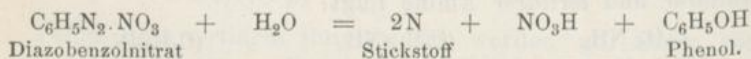
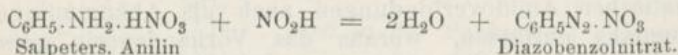
Erhitzt man Anilin mit Chlormethyl auf 340°, so wird am Benzolkern Wasserstoff durch Methyl ersetzt; intermediär entsteht salzsaures Methylanilin:



Homologe des Anilins erhält man auch durch Erhitzen der Salze primärer Basen mit Alkoholen auf 200° oder durch Erhitzen der freien Basen mit Alkoholen und Chlorzink:

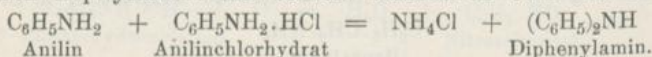


Die primären aromatischen Amine sind farblose, eigentümlich, aber nicht unangenehm riechende, destillierbare, in Wasser wenig lösliche Stoffe. Sie sind schwächere Basen, als die Alkylamine. Gegen Halogenalkyle verhalten sie sich wie die Alkylamine. Besonders charakteristisch im Vergleich mit den Alkylaminen (S. 283) ist ihr Verhalten gegen *salpetrige Säure*, mit der sie in der Kälte *Diazoverbindungen* liefern, die beim Erwärmen mit Wasser in Stickstoff und Phenole zerfallen:



Die primären aromatischen Amine reagieren leicht mit Aldehyden. Der Wasserstoff der Amidogruppe lässt sich durch Natrium ferner durch Säureradikale substituieren, wodurch *Anilide* entstehen. Mit Chloroform und Kalilauge liefern die Aniline *Carbylamine* S. 308. Mit Schwefelkohlenstoff bilden sie unter Schwefelwasserstoffentwicklung *Dialphylsulfoharnstoffe*.

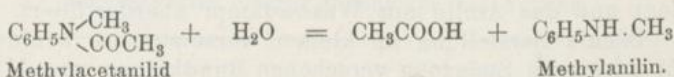
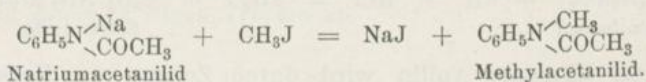
*Sekundäre Alphylamine* entstehen durch Erhitzen eines primären Alphylamins mit seinem salzsauren Salz auf 140°:



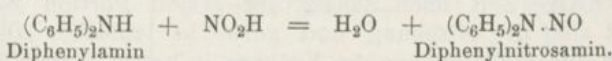
*Sekundäre Alkylphenylamine* entstehen neben tertiären durch Einwirkung von Halogenalkyl auf die primären Alphylamine.



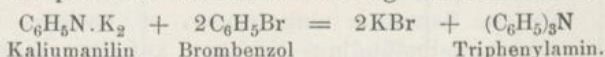
Rein erhält man sie, wenn man die Acetylderivate der primären Basen in Toluol löst, durch Eintragen von metallischem Natrium das Wasserstoffatom am Stickstoff durch Natrium ersetzt, Jodalkyl einwirken lässt und das Produkt verseift:



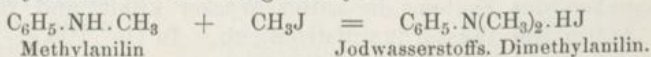
Die sekundären Monamine liefern mit salpetriger Säure Nitrosamine:



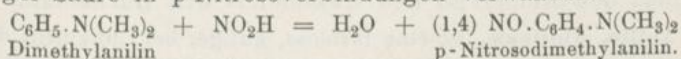
*Tertiäre Alkylamine* erhält man aus den Dikaliumverbindungen der primären durch Einwirkung von Brombenzol:



*Tertiäre Dialkylphenylamine* entstehen aus den sekundären Alkylphenylaminen und Halogenalkyl:



Die tertiären aromatischen Monamine werden von salpetriger Säure in p-Nitrosoverbindungen verwandelt:



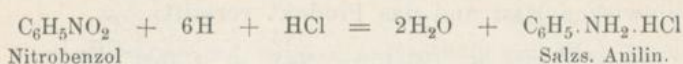
## Anilin, Phenylamin, Amidobenzol, Aminobenzol, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2$ .

Geschichtliches. Unter den Produkten der trockenen Destillation des Indigos wurde 1826 von *Unverdorben* das Anilin entdeckt und wegen der Krystallisationsfähigkeit seiner Salze *Krystallin* genannt. 1834 fand es *Runge* im Steinkohlenteeröl und nannte es *Kyanol*, weil es mit Chlorkalklösung blau gefärbt wird. 1841 stellte *Fritzsche* durch Destillation von Indigo mit Kalilauge eine Base dar, der er den Namen *Anilin*, von *Indigofera anil*, gab. In demselben Jahre erhielt *Zinin* das *Benzidam* durch Reduktion von Nitrobenzol mit Schwefelammonium. Die Identität der vier Stoffe bewies *A. W. Hofmann* 1843 und gab dem Körper den Namen *Phenylamin*.

Zur technischen Darstellung des Anilins bringt man Nitrobenzol mit etwas Wasser in einen gusseisernen, mit Rührwerk versehenen Behälter, erwärmt durch Einleiten von Wasserdampf, gibt Salzsäure hinzu und trägt allmählich eine dem Nitro-



benzol an Gewicht gleichkommende Menge Eisenpulver ein. Wenn alles Nitrobenzol verbraucht ist, enthält die Flüssigkeit Eisenchlorür und salzsaures Anilin:



Das salzsaure Anilin wird durch Zusatz von Kalkmilch zerlegt und das Anilin mit Wasserdampf überdestilliert.

Behufs Darstellung im kleinen versetzt man in einem mit nicht zu engem Steigrohr versehenen Rundkolben von 1 $\frac{1}{2}$  Liter Inhalt 90 gr granuliertes Zinn mit 50 gr Nitrobenzol und fügt dann 200 gr konzentrierte Salzsäure in Portionen von je etwa 20 gr hinzu. Kurze Zeit nach Zusatz der ersten Portion Salzsäure erwärmt sich die Mischung und gerät in lebhaftes Aufsieden, das man durch Eintauchen des Kolbens in kaltes Wasser mässigt. Hat die heftige Reaktion nachgelassen, so fügt man die zweite Portion Salzsäure zu; zuletzt kann man etwas grössere Portionen zusetzen. Ist alle Salzsäure eingetragen, so beendet man die Reduktion durch halbstündiges Erhitzen auf dem Wasserbade, fügt 100 cc Wasser und allmählich eine Lösung von 150 gr Aetznatron in 200 cc Wasser zu, wobei man nötigenfalls durch Eintauchen des Kolbens in kaltes Wasser kühlt und destilliert das Anilin im Wasserdampfstrom ab. In je 100 cc Destillat löst man dann 25 gr Kochsalz, äthert das Anilin aus, trocknet die ätherische Lösung mit einigen Stückchen festem Aetzkali, destilliert den Aether ab und fraktioniert den Rückstand.

**Anilin, Anilinum**, ist eine farblose, giftige, bei Luftzutritt durch Oxydation gelb, rot, endlich braun werdende, ölige Flüssigkeit von gewürzhaftem Geruche und ebensolchem, zugleich brennendem Geschmacke. Anilin siedet bei 184°, wird in der Kälte fest und schmilzt bei -8°. Sein spez. Gewicht beträgt bei 0° 1,0361. Anilin ist mit Weingeist, Aether, Schwefelkohlenstoff, fetten und ätherischen Oelen in allen Verhältnissen mischbar und in etwa 35 T. Wasser zu einer schwach alkalisch reagierenden Flüssigkeit löslich. Diese Lösung wird durch Chlorkalklösung purpurviolett, später schmutzigrot gefärbt. Die Lösung in Schwefelsäure färbt sich auf Zusatz von Kaliumchromat erst rotbraun, später blau. In verdünnter Schwefelsäure muss es sich klar lösen.

**Anilinchlorhydrat**,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2\text{HCl}$ , erhält man rein durch Einleiten von Clorwasserstoff in ätherische Anilinlösung. Das *Bromhydrat*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2\text{HBr}$ , bildet leicht lösliche Nadeln.

**Anilinsulfat, Anilinum sulfuricum**,  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2]_2\text{SO}_4\text{H}_2$ , bildet farblose, an der Luft leicht rötlich werdende, geruchlose, brennend salzig schmeckende, glänzende Blättchen oder Nadeln, welche in Wasser und



verdünntem Weingeist leicht, weniger in starkem Weingeist, nicht in Aether löslich sind. Gegen Chlorkalklösung, sowie gegen Schwefelsäure und Kaliumchromat verhält es sich wie Anilin. Mit Chlorbaryum gibt es die Sulfatreaktion. Natronlauge scheidet aus der wässrigen Lösung Anilin in öligen Tropfen ab.

## Eigenschaften einiger Homologen des Anilins.

		Schmelzpunkt	Siedepunkt	Spez. Gewicht
o-Toluidin . . . . .	$\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2$		197°	
m-Toluidin . . . . .			199°	
p-Toluidin . . . . .		45°	198°	
v-o-Xylidin . . . . .	$(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{NH}_2$		223°	
as-o-Xylidin . . . . .		49°	226°	
v-m-Xylidin . . . . .			216°	
as-m-Xylidin . . . . .			212°	
sm-Xylidin . . . . .			220°	
p-Xylidin . . . . .			213°	
s-Pseudocumidin . . . . .	1, 2, 4 $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2 \cdot (5)\text{NH}_2$	68°	235°	
Mesidin . . . . .	1, 3, 5 $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2 \cdot (2)\text{NH}_2$		230°	
p-Amidoäthylbenzol . . . . .	$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2$	- 5°	216°	
Monomethylanilin . . . . .	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_3$		192°	0,976 (15°)
Dimethylanilin . . . . .	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$	0,5°	192°	0,9575 (20/4°)
Aethylanilin . . . . .	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$		206°	0,954 (15°)
Diäthylanilin . . . . .	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$		213,5°	0,939 (15°)

Die drei isomeren Amidobenzolsulfosäuren,  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{SO}_3\text{H} \end{matrix}$ , entstehen durch Reduktion der drei Nitrobenzolsulfosäuren. Beim Sulfurieren von Anilin mit rauchender Schwefelsäure bei 180° entsteht hauptsächlich die p-Amidobenzolsulfosäure, Sulfanilsäure, welche in der Farbstofftechnik und als Reagens auf salpetrige Säure (I. S. 165) verwendet wird. Sulfanilsäure bildet farblose, nadelförmige, an der Luft verwitternde Krystalle, welche beim Erhitzen verkohlen, ohne vorher zu schmelzen. Sie erfordert etwa 150 T. kaltes Wasser zur Lösung, leichter löst sie sich in heissem Wasser, nicht in Alkohol, Aether und Benzol.

Die Halogene substituieren leicht Wasserstoff am Benzolkern des Anilins. Jod erzeugt dabei Monojodanilin, Chlor und Brom Trichloranilin bezüglich Tribromanilin. Die entsprechenden Monoderivate werden durch Reduktion der Monohalogennitroverbindungen erhalten, die aus den Nitroamidoverbindungen durch Vermittelung der Diazoverbindungen entstehen. Die

*T* Versetzt man eine Lösung, welche Spuren von Nitrit enthält mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  dann mit kaltem Wasser für Sulfanilsäurelösung und erhält mit wenig  $\text{NaNO}_2$  gelöst in 50% Lösung, so entsteht eine rote Färbung. Bei Anwesenheit großer Mengen Nitrit bildet sich eine rothbraune Lösung von  $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .



Eigenschaften einiger dieser Halogensubstitutionsprodukte des Anilins sind:

	o-Derivat		m-Derivat		p-Derivat	
	Schmp.	Siedep.	Schmp.	Siedep.	Schmp.	Siedep.
F. C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> .NH <sub>2</sub>						188 <sup>0</sup>
Cl. C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> .NH <sub>2</sub>		207 <sup>0</sup>		230 <sup>0</sup>	70 <sup>0</sup>	230 <sup>0</sup>
Br. C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> .NH <sub>2</sub>	31 <sup>0</sup>	229 <sup>0</sup>	18 <sup>0</sup>	251 <sup>0</sup>	66 <sup>0</sup>	
J. C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> .NH <sub>2</sub>	56 <sup>0</sup>		27 <sup>0</sup>		63 <sup>0</sup>	

**Trichloranilin**, 2,4,6 Cl<sub>3</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(1)NH<sub>2</sub>, schmilzt bei 77<sup>0</sup> und siedet bei 262<sup>0</sup>.

**Tribromanilin**, 2,4,6 Br<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(1)NH<sub>2</sub>, schmilzt bei 119<sup>0</sup>; 3,4,5 Br<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(1)NH<sub>2</sub>, bei 118—119<sup>0</sup>.

Von Salpetersäure wird Anilin heftig angegriffen und unter Bildung von Pikrinsäure verharzt. Beim Nitrieren von Acetanilid entstehen o- und p-Nitranilin. Die m-Verbindung entsteht vorwiegend, wenn man zu einer Lösung von Anilin in viel konzentrierter Schwefelsäure rauchende Salpetersäure fügt.

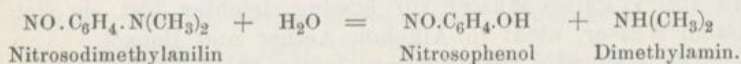
o-Nitranilin, NO<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.NH<sub>2</sub>, schmilzt bei 71<sup>0</sup>  
 m- " " " " " " " " 114<sup>0</sup>  
 p- " " " " " " " " 147<sup>0</sup>

**Trinitranilin, Pikramid**, 2,4,6 (NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(1)NH<sub>2</sub>, bildet orangefarbene, bei 186<sup>0</sup> schmelzende Nadeln.

p-Nitrosoanilin, NO.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.NH<sub>2</sub>, durch Schmelzen von Nitrosophenol mit Ammoniumacetat und Chlorammonium erhalten, bildet stahlblaue, bei 173<sup>0</sup> schmelzende Nadeln.

p-Nitrosomonomethylanilin, NO.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NH(CH<sub>3</sub>), durch Umlagern des Methylphenylnitrosamins, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.N(CH<sub>3</sub>).NO, mit Salzsäure dargestellt, bildet blauschillernde, bei 118<sup>0</sup> schmelzende Blätter.

p-Nitrosodimethylanilin, NO.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, aus Dimethylanilin und salpetriger Säure, bildet grosse, grüne, bei 85<sup>0</sup> schmelzende Blätter. Durch Reduktion liefert es das für die Farbstofftechnik wichtige p-Amidodimethylanilin (S. 408); von Natronlauge wird es in Nitrosophenol und Dimethylamin (S. 284) gespalten:



Durch Ersatz von Wasserstoff in der Amidogruppe des Anilins durch Säureradikale entstehen die *Anilide*.

**Formanilid**, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.NH.CO.H, entsteht beim Kochen von Anilin mit Ameisensäure, schmilzt bei 46<sup>0</sup> und siedet bei 284<sup>0</sup>.

*Neben Natriumnitrit benutzt man die Sulfanilsäure zur Ausfällung der Diazosubstanz auf Typhus, Malaria, Cholera, etc. Die Erkrankungsw. das Eintreten der Reaktion ist als ein Zeichen patholog. Eiweißstoffwechsels anzusehen. Es kommt hierbei zu einer Anlagerung von Triaacetatkomplexen, die im Harn als Diacetatammonium erscheinen.*









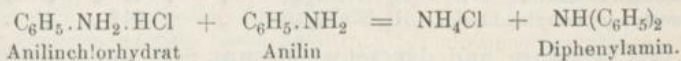


**Phenylisocyanid, Phenylcarbylamin, Isobenzonitril**,  $C_6H_5NC$ , entsteht beim Erwärmen von Anilin mit alkoholischer Kalilauge und Chloroform als abscheulich riechende, bei  $166^\circ$  unter teilweiser Polymerisation siedende Flüssigkeit. Ueber die Isonitrilreaktion vgl. S. 51.

**Atoxy**,  $C_6H_5.NH.A_5O \begin{matrix} \diagup ONa \\ \diagdown OH \end{matrix} + 2H_2O$ , das Mononatriumsalz des Orthoarsenigsäureanilids, ist ein weisses, krystallinisches, geruch- und geschmackloses Pulver, das sich leicht in Wasser löst.

### Diphenylamin, $NH(C_6H_5)_2$ .

Diphenylamin ist 1864 von A. W. Hofmann durch Erhitzen von Anilinblau, Rosanilin und ähnlichen Farbstoffen erhalten. Technisch wird es durch Erhitzen von Anilin mit Anilinchlorhydrat auf  $140^\circ$  dargestellt:



Diphenylamin entsteht ferner beim Erhitzen von Anilin und Phenol mit Chlorzink auf  $260^\circ$  und beim Erhitzen von Anilin mit Brombenzol und Natronkalk auf  $350-390^\circ$ .

Diphenylamin bildet farblose, monokline, bei  $54^\circ$  schmelzende und bei  $310^\circ$  siedende Krystalle, die in Wasser fast unlöslich sind und in Alkohol und Aether sich leicht lösen. Es ist eine schwache Base.

Ueber die *Diphenylaminreaktion* auf Salpetersäure siehe I. Anorgan. Teil S. 41. Diphenylamin dient zur Darstellung des Triphenylrosanilins (Anilinblaus). Durch Erhitzen mit Schwefel liefert das Diphenylamin *Thiodiphenylamin*,  $NH \begin{matrix} \diagup C_6H_4 \\ \diagdown C_6H_4 \end{matrix} S$ , von dem sich die Thionfarbstoffe ableiten.

**Sulfaminol, Thio-oxydiphenylamin**,  $NH \begin{matrix} \diagup C_6H_3 \\ \diagdown C_6H_4 \end{matrix} S_2 \begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown \end{matrix}$ , ist ein gelbes, bei  $155^\circ$  schmelzendes Pulver, ohne Geruch und Geschmack, welches sich nicht in Wasser, wohl aber in Alkohol, Essigsäure und Alkalien löst. Zu seiner Darstellung bereitet man aus Anilin und Resorcin *m-Oxydiphenylamin*,  $NH \begin{matrix} \diagup C_6H_4.OH \\ \diagdown C_6H_5 \end{matrix}$ , kocht dieses mit Natronlauge und Schwefel und fällt aus der filtrierten Lösung das Sulfaminol mit Chlorammonium aus.

**Triphenylamin**,  $(C_6H_5)_3N$ , bildet glänzende, bei  $127^\circ$  schmelzende Tafeln, die unzersetzt destillieren. Mit Säuren vermag es keine Salze zu bilden. Es entsteht beim Erhitzen von Brombenzol mit Dikaliumanilin oder mit Natriumdiphenylamin. In Schwefelsäure löst es sich mit violetter, später dunkelgrüner Farbe.

*Nachweis des  $HN O_3$  im Trinkwasser. Kleiner Porzellanschälchen; einige Körnchen weisses Diphenylamin, gelöst in 5 ccm 3 reiner Komp.  $H^2SO_4$ , langsam 1 ccm des zu prüfenden Wassers zugeben lassen, u. umrühren. Bei Gegenwart von  $HN O_3$  tritt eine blaue Färbung ein, die Reinheit der verwendeten Reagentien muß man in gleicher Weise unter Verwendung von  $HNO_3$  freiem dest. H<sub>2</sub>O, das man zuvor mit Chloroform destilliert hat.*







Auffassung spricht besonders der Umstand, dass das Benzoldiazoniumhydroxyd,  $C_6H_5 \cdot N \equiv N$ , eine starke Base ist. Dies ergibt sich aus dem kryoskopischen

Verhalten und der Leitfähigkeit. Eine starke Base kann nicht wohl gleichzeitig Säure sein, Benzoldiazoniumhydroxyd aber bildet mit Kalilauge Diazobenzolkalium, das in zwei Formen existiert, deren eine durch Ansäuern ein saures Hydrat liefert, das sich leicht in ein Nitrosamin umlagert. Nach *Hantzsch* lassen sich diese Verhältnisse folgendermassen erklären: Wir kennen vier Klassen von Diazokörpern, welche sich mehr oder weniger leicht ineinander umlagern lassen,

1. *Diazoniumsalze*, vom Benzoldiazoniumhydroxyd,  $C_6H_5 \cdot N \equiv N$ , sich

ableitend. Sie liefern mit Kalilauge

2. *Syn-Diazoverbindungen*, z. B.

$C_6H_5 \cdot N$   
||  
KO.N, Syn-Diazobenzolkalium,

welche sich in alkalischer Lösung leicht mit aromatischen Aminen oder Phenolen kuppeln lassen und durch Erwärmen, oft schon freiwillig in

3. *Anti-(Iso-)Diazoverbindungen*,

z. B.  $C_6H_5 \cdot N$   
||  
N.OK, Anti-Diazobenzolkalium, übergehen, welche sich

in alkalischer Lösung mit aromatischen Aminen oder Phenolen nicht, oder doch nur schwierig kuppeln lassen. Salzsäure erzeugt aus den Antidiazoverbindungen ein Hydrat, welches sich alsbald in ein

4. *Nitrosamin* umlagert, z. B. 2,6-Dibromanisolnitrosamin,

$CH_3O \cdot C_6H_2Br_2 \cdot NH \cdot NO$ ,  
das durch Kalilauge in Diazodibromanisolkalium zurückverwandelt werden kann.

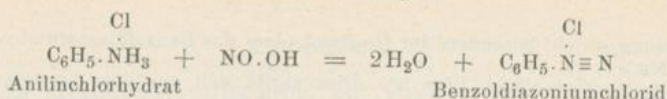
Während in Aminoverbindungen der Fettreihe durch salpetrige Säure die Amidogruppe durch Hydroxyl ersetzt wird (S. 61 und 178) und aliphatische Diazoverbindungen (S. 289) nur in geringem Umfange bekannt sind, lassen sich aromatische Amine leicht diazotieren. In den Diazoverbindungen der Fettreihe ist die Gruppe  $N_2$  mit zwei Wertigkeiten an Kohlenstoff gebunden, bei den aromatischen nur mit einer.

Die Diazoverbindungen enthalten die Diazogruppe an einen Benzolkern und an einen anorganischen Rest gebunden. (Vergl. Azoverbindungen, S. 414.)

Die Diazoniumsalze entstehen durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die Salze aromatischer Amine:

*Be 2.408. Freyt man zu der auf  $H^2$  zu prüfenden Hcn Flkhd Chn  $\frac{1}{10}$  Vol. mit  $HCl$  reines Körchen schwebels. p. Ammoniumnitrobenzol  $[N H^2, C_6H_4, N(CH_3)_2]^2$   $304 H^2$ , wobei dieses gelöst ist, noch 1-2 g. verd. Kupferlösung, so färbt sich die Flkhd bei Anwesenheit von  $H^2$  d. d. Bildung von Nitrobenzol  $C_6H_5NO_2$   $18 N^2$ , nach einiger Zeit rein. —*





Zur Herstellung von Lösungen von Diazoniumsalzen verfährt man so, dass man das zu diazotierende Salz in Wasser löst, ein Äquivalent einer Mineralsäure zufügt und in die durch Einwerfen von Eisstückchen gut gekühlte Lösung eine solche von einem Moleküle Natrium- oder Kaliumnitrit eintropfen lässt.

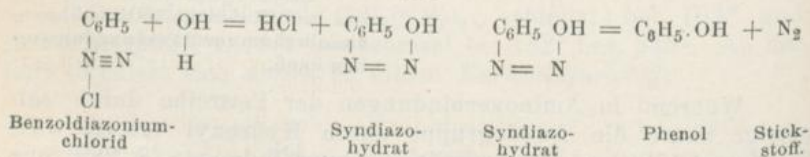
Will man ein Diazoniumsalz, z. B. *Benzoldiazoniumchlorid*, in festem Zustande darstellen, so löst man Anilinchlorhydrat in Alkohol unter Zusatz von etwas rauchender Salzsäure und fügt Amylnitrit zu, worauf das Benzoldiazoniumchlorid in krystallisierter Form sich ausscheidet. Viele Diazoniumsalze sind in festem Zustande äusserst *explosiv* und müssen daher *mit grösster Vorsicht gehandhabt werden*. Die wässrigen Lösungen derselben sind gänzlich gefahrlos und genügen zur Verwendung zu Umsetzungen, so dass die Abscheidung in fester Form umgangen werden kann.

Die Bedeutung der Diazoverbindungen beruht auf der grossen Reaktionsfähigkeit der Diazogruppe. Bei vielen dieser Umsetzungen wird die Gruppe  $\text{N}_2$  als freier Stickstoff eliminiert und durch einen Substituenten ersetzt, der mit *einer Valenz* an den Benzolkern gebunden ist. Derartige Reaktionen sind:

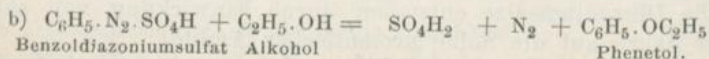
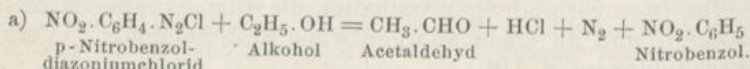
1. *Ersatz der  $\text{N}_2$ -Gruppe durch Hydroxyl*. Er erfolgt beim Stehen oder Erwärmen der wässrigen Lösung eines Diazoniumsalzes:



Nach *Hantzsch* erfolgt bei dieser und den folgenden Reaktionen intermediäre Bildung eines Syn-Diazokörpers, so dass die Entstehung des Phenols in folgender Weise zu formulieren wäre:



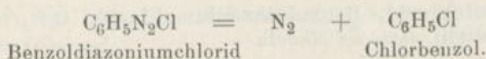
2. *Ersatz der  $\text{N}_2$ -Gruppe durch Wasserstoff oder durch Oxyalkyl*,  $\text{OC}_n\text{H}_{2n+1}$  tritt beim Kochen mit Alkohol ein. Meist treten beide Reaktionen nebeneinander ein, indem je nach den Umständen die eine vorwaltet:



(S. 408). Methylenblau = Tetramethylammoniumthioäthylaminhydrochlorid



3. *Austausch der N<sub>2</sub>-Gruppe durch Halogen.* Chlor wird eingeführt durch die *Sandmeyersche* Reaktion, indem man die Lösung des Diazoniumchlorids mit einer Lösung von Kupferchlorür in konzentrierter Salzsäure zusammenbringt:



Statt Kupferchlorür kann man auch fein verteiltes Kupferpulver anwenden (Gattermann),

Zur Einführung von Brom versetzt man die Lösung des Benzoldiazoniumsulfates mit Bromkalium und fügt Kupferpulver hinzu. Unter Stickstoffentwicklung entsteht Brombenzol.

Der Ersatz durch Jod erfolgt bereits, wenn die Lösung des Diazoniumsulfates zu erwärmter Jodkaliumlösung gefügt wird.

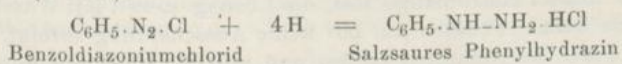
4. *Austausch der N<sub>2</sub>-Gruppe durch Cyan* erfolgt, wenn man die Lösung des Diazoniumsalzes in eine Lösung von Kaliumkupfercyanür fließen lässt:



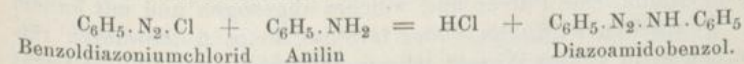
Die Reaktion führt demnach zu Säurenitrilen, welche bei der Verseifung die Säuren selbst liefern.

Ebenso wichtig, wie die besprochenen Reaktionen, sind diejenigen, bei denen die N<sub>2</sub>-Gruppe nicht eliminiert wird.

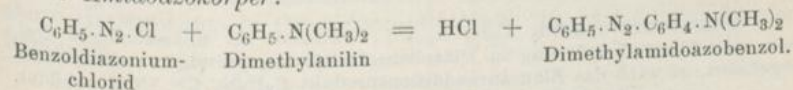
1. Bei der Reduktion liefern die Diazoverbindungen Hydrazine (S. 417):



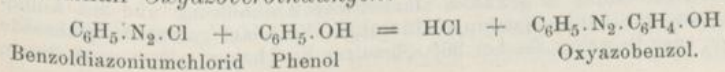
2. Die Diazoniumsalze ergeben mit primären und sekundären aromatischen Aminen *Diazoamidverbindungen* (S. 412):



3. Mit tertiären aromatischen Aminen liefern die Diazoniumsalze *Amidoazokörper*:



4. Mit Phenolen bilden die Diazoniumsalze bei Gegenwart von Alkali *Oxyazoverbindungen*:





Die Kuppelung der  $N_2$ -Gruppe mit den tertiären Aminen und Phenolen erfolgt in der Parastellung. Zu den Amidoazo- und Oxyazoverbindungen gehören wichtige Farbstoffe.

Cl

**Diazobenzolchlorid, Benzoldiazoniumchlorid**,  $C_6H_5.N \equiv N$ , bildet, nach S. 410 hergestellt, farblose Nadeln.

**Diazobenzolbromid**,  $C_6H_5.N_2Br$ , wird durch Zusatz von Brom zu der ätherischen Lösung von Diazoamidobenzol in weissen Blättchen erhalten. Die Halogenverbindungen des Diazobenzols können zwei Atome Halogen additiv aufnehmen.

**Diazobenzolnitrat**,  $C_6H_5.N_2.O.NO_2$ , bildet lange, farblose Nadeln, **Diazobenzolsulfat**,  $C_6H_5.N_2.O.SO_3H$ , farblose prismatische Nadeln. Alle diese Diazoniumsalze sind *höchst explosiv*.

**Syn-Diazobenzolkalium**,  $C_6H_5.N_2.OK$ , bildet weiche, perlmutterglänzende Blättchen, die sich wieder in Diazobenzolchlorid zurückverwandeln lassen. Man erhält es durch Eintragen einer gesättigten wässrigen Lösung von Diazobenzolchlorid in konzentrierte Kalilauge. Bei kurzem Erhitzen in konzentrierter Kalilauge auf  $130-135^{\circ}$  geht es in

**Isodiazobenzolkalium**,  $C_6H_5.N_2.OK$ , die Antiverbindung, über.

**Diazobenzolsulfosäure**,  $C_6H_5.N_2.SO_3H$ , ist sehr zersetzlich. Sie entsteht aus ihrem Kaliumsalz und verdünnter Schwefelsäure. Das Kaliumsalz wird als gelber Krystallbrei erhalten, wenn man in eine mit Eis gekühlte, gesättigte, neutrale oder schwach alkalische Lösung von Kaliumsulfid eine Lösung von Benzoldiazoniumchlorid oder Nitrat einträgt.

**p-Diazobenzolsulfosäure**,  $C_6H_4 \begin{matrix} \nearrow SO_3H \\ \searrow N_2.OH \end{matrix}$ , wird in Form ihres *Anhydrids*,  $C_6H_4 \begin{matrix} \nearrow SO_2 \\ \searrow N_2.O \end{matrix}$ , erhalten, wenn man Sulfanilsäure in wenig überschüssiger heisser Natronlauge löst, die Lösung soweit mit Wasser verdünnt, dass beim Abkühlen auf  $50^{\circ}$  keine Ausscheidung erfolgt, etwas mehr als 1 Mol. Natriumnitrit zufügt und nun die Mischung unter Umrühren in kalte, überschüssige, verdünnte Schwefelsäure fließen lässt. Beim Abkühlen scheidet sich das *p-Diazobenzolsulfosäureanhydrid* als sandig-krystallinisches Pulver aus, welches abgesogen und mit kaltem Wasser gewaschen wird. Es bildet farblose, beim Aufbewahren rötlich werdende, in kaltem Wasser schwer, in Wasser von  $60-70^{\circ}$  leicht lösliche Nadeln. Die Säure dient als Reagens auf Aldehyde (S. 99) und daher auch zum Nachweis von Traubenzucker im Harn.

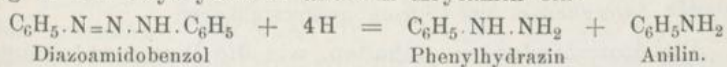
**Diazobenzolcyanid**,  $C_6H_5.N_2.CN$ , entsteht als unbeständiges Oel, wenn man Cyankaliumlösung in Diazobenzolsalzlösung einträgt; verfährt man umgekehrt, so wird das Blausäureadditionsprodukt  $C_6H_5.N_2.CN.HCN$  gebildet.

**Diazoamidobenzol**,  $C_6H_5.N=N.NH.C_6H_5$ , entsteht nach S. 411 aus Benzoldiazoniumsalzen und Anilin. Daher bildet es sich auch beim Einleiten von salpetriger Säure in gekühlte alkoholische Anilinlösung und aus Anilinsalzlösungen mit kalter Natriumnitritlösung. Es bildet goldgelbe, glänzende Blättchen oder Prismen, die bei  $96^{\circ}$  schmelzen und, höher erhitzt, explodieren.



In Wasser ist es unlöslich, in kaltem Alkohol löst es sich wenig, in heissem Alkohol, Aether und Benzol leicht.

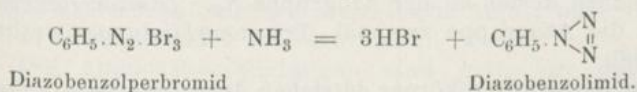
Bei der Reduktion der Diazoamidverbindungen tritt Spaltung in ein Arylhydrazin und ein Arylamin ein:



Enthält die Diazoamidverbindung ein vertretbares Wasserstoffatom in der p-Stellung zur NH-Gruppe, so lagert sie sich bei Gegenwart von wenig Anilinsalz in eine *Amidoazoverbindung* um (S. 415).

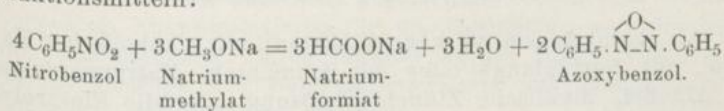
Als Repräsentant der *Diazoimidverbindungen* sei der Ester der Stickstoffwasserstoffsäure erwähnt:

**Diazobenzolimid**,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}\begin{matrix} \text{N} \\ \parallel \\ \text{N} \end{matrix}$ , ein gelbes, betäubend riechendes, beim Erhitzen explodierendes Oel, das bei der Einwirkung von Ammoniak auf Diazobenzolperbromid entsteht:

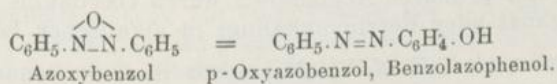


## f. Azoxy-, Azo- und Amidoazoverbindungen.

Die *Azoxyverbindungen* entstehen durch Reduktion der Nitro- und Nitrosoverbindungen mit Natriummethylat oder anderen Reduktionsmitteln:



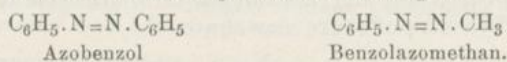
Sie entstehen ferner durch Oxydation der Amido- und Azoverbindungen, liefern bei der Reduktion je nach den Versuchsbedingungen Azo-, Hydrazo- oder Amidoverbindungen, und erleiden beim schwachen Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure Umlagerung zu *Oxyazoverbindungen*, den Azoderivaten der Phenole:



**Azoxybenzol**,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\overset{\text{O}}{\text{N}}\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ , bildet hellgelbe, bei 36° schmelzende, rhombische Nadeln, die in Wasser unlöslich sind, sich aber in

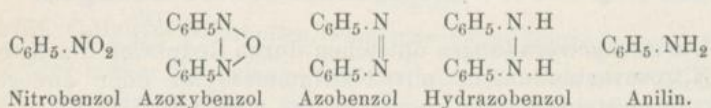
Alkohol und Aether leicht lösen. Man stellt es dar, indem man 10 T. Natrium in 250 T. Methylalkohol löst, 30 T. Nitrobenzol zufügt, fünf bis sechs Stunden am Rückflusskühler kocht, den Methylalkohol abdestilliert, den Rückstand mit Wasser wäscht und das allmählich fest werdende Azoxybenzol aus Ligroin umkrystallisiert.

Die *Azoverbindungen* enthalten, wie die Diazoverbindungen die Gruppe  $N_2$ ; während dieselbe aber bei den Diazoverbindungen an einen Benzolkern und einen anorganischen Rest gebunden ist, enthält sie bei den Azoverbindungen entweder zwei Benzolkerne, oder einen Benzolkern und ein aliphatisches Radikal gebunden. Letztere heissen *gemischte Azokörper*:

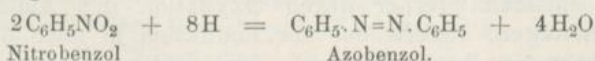


Die Azokörper sind beständiger, als die Diazokörper, sie reagieren nicht unter Abspaltung des Stickstoffs. Man unterscheidet *symmetrische* mit gleichen, und *unsymmetrische Azokörper* mit ungleichen Resten an der Azogruppe  $N_2$ . *Disazoverbindungen* enthalten die Azogruppe zweimal, *Trisazoverbindungen* enthalten sie dreimal.

Symmetrische Azokörper entstehen durch gemässigte Reduktion der Nitroverbindungen in alkalischer Lösung. Zunächst entstehen Azoxyverbindungen, dann Azoverbindungen, die weiter zu Hydrazo- und Amidoderivaten reduzierbar sind:



Als Reduktionsmittel kann Zinkstaub mit alkoholischer Kalilauge, mit Natronlauge oder mit Ammoniak, Natriumamalgam und Alkohol, alkalische Zinnchlorürlösung oder die Elektrolyse Anwendung finden:



Aus den Azoxyverbindungen kann man Azoverbindungen durch Erhitzen mit Eisenfeile erhalten, aus den Hydrazoverbindungen und primären Arylaminen durch Oxydation mit Kaliumpermanganat oder Ferricyankalium in alkalischer Lösung.

**Azobenzol**,  $C_6H_5 \cdot N=N \cdot C_6H_5$ , erhält man am bequemsten durch Destillation eines *gut getrockneten* Gemisches von 1 T. Azoxybenzol mit 3 T. grober Eisenfeile. Das Destillat wird mit salzsäurehaltigem Wasser gewaschen, auf Tontellern getrocknet und aus Ligroin um-



krystallisiert. Es bildet orangerote, rhombische, bei  $68^{\circ}$  schmelzende und bei  $293^{\circ}$  siedende Krystalle, die sich leicht in Alkohol und Aether, schwer in Wasser lösen.

*Gemischte Azoverbindungen*, wie das gegen  $150^{\circ}$  siedende **Benzolazomethan**,  $C_6H_5N=N.CH_3$ , entstehen aus den Hydrazinen durch Oxydation mit Quecksilberoxyd als eigentümlich riechende Flüssigkeiten.

Diese Azoverbindungen sind zwar gelb bis orangerot gefärbt, sie werden aber erst zu eigentlichen Farbstoffen, wenn man in ihnen in der o- oder p-Stellung Amino- oder Hydroxylgruppen einführt. Die entstehenden Amidoazo- und Oxyazofarbstoffe — namentlich die der Naphtalinreihe — können zum Färben von Wolle und Seide dienen. Meist wendet man die Sulfosäuren an.

*Amidoazoverbindungen* entstehen durch Umlagerung aus den Diazoamidverbindungen (S. 412) und durch Einwirkung von Diazoniumsalzen auf tertiäre aromatische Amine oder auf m-Diamine in neutraler oder schwach saurer Lösung.

Die Amidoazoverbindungen sind gelb, rot oder braun gefärbte, krystallinische, meist in Alkohol lösliche Stoffe, deren Salze die technischen Amidoazofarbstoffe sind. Beim Erhitzen mit salzsaurem Anilin liefern die p-Amidoazoverbindungen *Induline*, die o-Amidoazoverbindungen *Eurhodine*.

**p-Amidoazobenzol**,  $C_6H_5.N=N(1).C_6H_4(4)NH_2$ , wird technisch durch Umlagerung von Diazoamidobenzol hergestellt und bildet gelbe, bei  $127^{\circ}$  schmelzende, unzersetzt destillierbare Nadeln oder Blättchen. Es dient als Ausgangsmaterial für die Herstellung von Disazofarbstoffen und Indulinen. Durch Sulfurierung des Amidoazobenzols entsteht ein Gemenge von *Amidoazobenzolmono-* und *-disulfosäure*, das *Säuregelb* oder *Echtgelb* des Handels.

**Benzolazodimethylanilin, Dimethylamidoazobenzol**,  $C_6H_5.N=N(1).C_6H_4(4)N(CH_3)_2$ , bildet orange-gelbe, in Alkohol lösliche, bei  $116^{\circ}$  schmelzende Krystalle, deren alkoholische Lösung (1 = 200) in der Maassanalyse als Indikator benutzt wird. Man erhält es, wenn man 9,3 T. Anilin in 30 T. Salzsäure (1,124) löst, die mit Wasser verdünnte, eisgekühlte Lösung mit einer Lösung von 7 T. Natriumnitrit diazotiert und das entstandene Diazoniumchlorid durch Eingiessen in eine Lösung von 12 T. Dimethylanilin in 15 T. Salzsäure kuppelt. Durch Zusatz von überschüssigem Natriumacetat (etwa 30 T.) wird der Farbstoff abgeschieden. Man wäscht ihn auf der Nutsche mit Wasser und krystallisiert ihn aus Alkohol um.



Wendet man an Stelle des Anilins Sulfanilsäure an, so erhält man

**Dimethylamidoazobenzolsulfosäure,**

$\text{SO}_3\text{H}(4)\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}=\text{N}(1)\text{C}_6\text{H}_4(4)\text{N}(\text{CH}_3)_2$ , als goldgelbe, bei  $115^\circ$  schmelzende Blättchen, welche ebenfalls als Indikator, *Methylorange* (I. Anorg. Teil. S. 335), benutzt wird. Ihr Natriumsalz führt als Farbstoff die Namen *Tropaeolin O*, *Orange III* oder *Helianthin*.

**2,4-Diamidoazobenzol**,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}=\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)_2$ , aus Benzoldiazoniumnitrat und m-Phenylendiamin, bildet gelbe, bei  $117^\circ$  schmelzende Nadelchen. Sein salzsaures Salz führt als Farbstoff den Handelsnamen *Chrysoidin*.

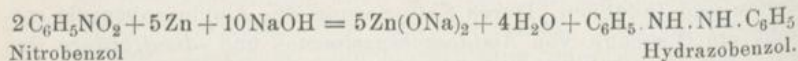
**Triamidoazobenzol**,  $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}=\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)_2$ , entsteht bei der Einwirkung von salpetriger Säure (I. Anorg. T. S. 41), neben *Phenylbenzazophenylendiamin*,  $\text{C}_6\text{H}_4[\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)_2]_2$ . Die salzsauren Salze dieses Basengemenges bilden das *Phenylbraun*, *Bismarckbraun*, *Vesuvium* oder *Manchesterbraun*.

### g. Hydrazinverbindungen.

Die aromatischen Hydrazinverbindungen leiten sich vom Diamid durch Ersatz von Wasserstoff durch Aryle ab. Die einfachsten aromatischen Hydrazinverbindungen sind das *Phenylhydrazin*, das asymm. *Diphenylhydrazin* und das sym. *Diphenylhydrazin* oder *Hydrazobenzol*.

H H

**Hydrazobenzol, sym. Diphenylhydrazin**,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}=\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , bildet farblose, bei  $131^\circ$  schmelzende Tafeln. Es löst sich kaum in Wasser, leicht in heissem Alkohol und Aether. Man erhält es durch Reduktion von Nitrobenzol mit Zinkstaub und alkoholischer Natronlauge:



Durch Behandeln mit Säuren lagert sich das Hydrazobenzol in das stark basische, bei  $122^\circ$  schmelzende **Benzidin**,  $\text{C}_6\text{H}_4(4)\text{NH}_2$ , um (*Benzidinumlagerung*), daneben entstehen kleine Mengen *Diphenylin*,  $\text{C}_6\text{H}_4(2)\text{NH}_2$ .

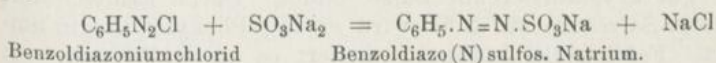
Bei der gleichen Behandlung des p-Hydrazotoluols wird nur eine der beiden NH-Gruppen umgelagert, es entsteht o-Amidoditolyamin,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)(\text{NH}_2)$ . Daher spricht man hier von *Semidinumlagerung*.

Zur Titration schwacher Basen (wie  $\text{NH}_3$ ) muss man einen Farbstoff verwenden, der eine mäßig starke Säure ist, wie z. B. *Methylorange*, welches mit einer starken Säure titriert. Die nicht hinreichend farblich mit roter Farbe, während ihr für gelb gefärbt ist. Es bildet man eine geeignete Säure Eigenschaften bereits mit schwachen Basen Salze, die NH nicht erheblich dissoziiert werden, es gibt daher scharfe Umschläge, hydrolysiert.

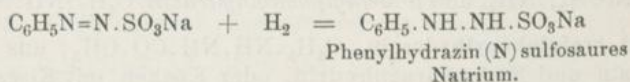


**Phenylhydrazin**,  $C_6H_5.NH.NH_2$ , bildet tafelförmige, bei  $23^\circ$  schmelzende, unter 12 mm Druck bei  $120^\circ$ , bei gewöhnlichem Luftdruck unter geringer Zersetzung bei  $241-242^\circ$  siedende Krystalle. Es ist schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heissem, sehr leicht in Alkohol und Aether, fast unlöslich in Natronlauge.

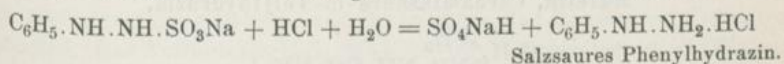
Zur Darstellung nach *E. Fischer* wird zu einer mit Eis gekühlten Lösung von 50 gr Anilin in 190 gr Salzsäure (1,124) und 135 cc Wasser in ziemlich raschem Tempo eine Lösung von 37,5 gr Natriumnitrit, gelöst in der doppelten Menge Wasser zugesetzt und die so bereitete Lösung von Benzoldiazoniumchlorid sofort unter stetem Umrühren und in kleinen Portionen in eine gesättigte und durch Eis gut gekühlte Lösung von  $2\frac{1}{2}$  Mol. neutralem Natriumsulfit auf 1 Mol. Anilin gegossen:



Durch gelindes Erwärmen auf dem Wasserbade wird ausgeschiedenes benzoldiazosulfosaures Natrium grösstenteils wieder in Lösung gebracht, die Flüssigkeit mit Essigsäure angesäuert, warm mit Zinkstaub bis zur völligen Entfärbung versetzt und heiss filtriert:

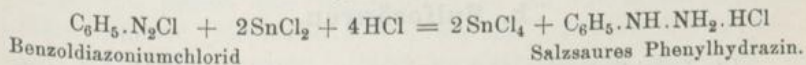


Dem siedendheissen Filtrat setzt man sofort etwa  $\frac{1}{3}$  seines Volumens rauchender Salzsäure zu, worauf es zu einer schwach braun gefärbten Krystallmasse von salzsaurem Phenylhydrazin erstarrt, das nach dem Erkalten durch Absaugen von der Mutterlauge befreit wird:



Zur Abscheidung der Base löst man das salzsaure Salz in wenig warmem Wasser, übersättigt mit Natronlauge und nimmt mit Aether auf; nach dem Abdestillieren des Aethers wird der Rückstand mit geglühter Pottasche scharf getrocknet und im Vacuum fraktioniert.

Nach *V. Meyer* und *Lecco* wird die Reduktion des Benzoldiazoniumchlorids mit Zinnchlorür vorgenommen:



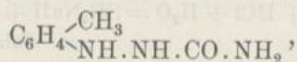
20 gr Anilin werden unter Umrühren in 170 cc rauchende Salzsäure (spez. Gewicht 1,19), welche sich in einem Becherglase befinden, gegossen. Durch Einstellen in zerstoßenes Eis kühlt man den entstandenen Brei von salzsaurem Anilin sorgfältig ab und fügt unter

stetem, kräftigem Umrühren langsam eine eiskalte Lösung von 20 gr Natriumnitrit in 100 cc Wasser so lange hinzu, bis eine mit Wasser verdünnte Probe des Gemisches Jodkaliumstärkepapier bläut. Die Temperatur des Gemisches darf während des Diazotierens nie über höchstens 5° steigen; besser ist es, sie noch tiefer zu halten. Die salzsaure Lösung des nunmehr entstandenen Diazobenzolchlorids versetzt man, ohne sie aus dem umgebenden Eise herauszunehmen, unter Umrühren mit einer eiskalten Lösung von 120 gr krystallisiertem Stannochlorid in 100 cc rauchender Salzsäure. Dabei scheidet sich das salzsaure Phenylhydrazin als dicker Krystallbrei ab, der nach einstündigem Stehen abgesaugt und in der oben angegebenen Weise in die Base übergeführt wird.

Phenylhydrazin ist eine starke, einsäurige Base, die mit Säuren gut krystallisierende Salze bildet. Durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 200° wird es in p-Phenylendiamin umgelagert. Fehlingsche Lösung reduziert es unter Bildung von Benzol, Phenol und Stickstoff. Mit Aldehyden und Ketonen bildet es Hydrazone (S. 100 u. 116). Ueber Osazone siehe S. 337. Alkylbromid erzeugt ein Gemisch der unsymmetrischen  $\alpha$ - und der symmetrischen  $\beta$ -Derivate, z. B.  $\alpha$ -Methylphenylhydrazin,  $C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot NH_2$ , und  $\beta$ -Methylphenylhydrazin,  $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CH_3$ .

$\beta$ -Acetylphenylhydrazin,  $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ , aus Phenylhydrazin und Essigsäureanhydrid, oder Kochen mit Eisessig entstehend, bildet farblose, sechsseitige, bei 128,5° schmelzende Prismen. Es ist schwerlöslich in kaltem Wasser und Aether, leicht löslich in heissem Wasser und in Alkohol.

#### Maretin, Carbaminsäure-m-Tolyldiazid,



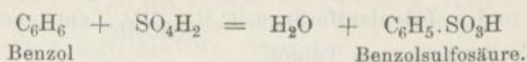
bildet weisse, glänzende, geschmacklose, neutral reagierende Krystalle, die bei 183—184° schmelzen und in kaltem Wasser schwer, leichter in heissem Wasser und in Alkohol löslich sind.

### h. Sulfosäuren.

Die Leichtigkeit, mit der in den aromatischen Kohlenwasserstoffen und ihren Derivaten Wasserstoff durch Sulfosäuregruppen ersetzt werden kann, zeichnet die aromatischen vor den Fettverbindungen in ähnlicher Weise aus, wie die leichte Bildung von Nitroderivaten.

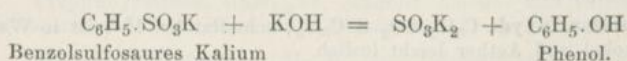


Die Sulfosäuren der Benzolkohlenwasserstoffe entstehen beim Schütteln derselben oder beim Erwärmen mit konzentrierter oder rauchender Schwefelsäure:

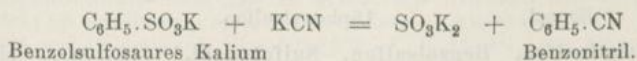


Auf diese Weise kann man drei Sulfogruppen mit einem Benzolkern verbinden. Die substituierten Kohlenwasserstoffe liefern analoge Sulfosäuren.

Sulfosäuren entstehen auch durch Oxydation der Sulfinsäuren und der Thiophenole (S. 423), woraus folgt, dass in ihnen der Schwefel direkt an Kohlenstoff des Benzolkerns gebunden ist. Lässt man die Säuren oder ihre Natriumsalze auf Phosphor-pentachlorid einwirken, so entstehen die sehr reaktionsfähigen Sulfochloride. Durch Kochen mit Kalilauge wird die Sulfogruppe nicht angegriffen, beim Schmelzen mit Kalihydrat findet Ersatz durch Hydroxyl statt, es entstehen Phenole:



Bei der Destillation mit Cyankalium liefern sie *Nitrile*, welche zu Carbonsäuren verseift werden können:



**Benzolsulfosäure**,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{SO}_3\text{H} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ , krystallisiert in zerfliesslichen Tafeln, die bei  $66^\circ$  schmelzen und im Vacuum des Kathodenlichtes bei  $135\text{--}137^\circ$  sieden. Sie entsteht beim Eintropfen von Benzol in 100%ige Schwefelsäure und kann über das Bleisalz rein erhalten werden. Das *Kaliumsalz*,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{SO}_3\text{K} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ , krystallisiert aus Wasser in glänzenden weissen Blättchen. Es dient zur Darstellung von Phenol.

**Benzolsulfochlorid**,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{SO}_2\text{Cl}$ , aus benzolsulfosaurem Natrium und Phosphorpentachlorid, erstarrt bei  $0^\circ$  zu rhombischen Krystallen, die bei  $14,5^\circ$  schmelzen und bei 10 mm Druck bei  $120^\circ$  sieden.

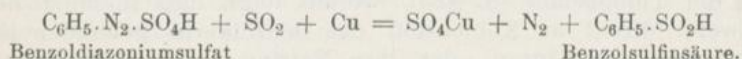
m- und p-**Benzoldisulfosäure**,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{SO}_3\text{H})_2$ , entstehen beim Erhitzen von Benzol oder Benzolsulfosäure mit rauchender Schwefelsäure auf  $200^\circ$ . Sie lassen sich durch die verschiedene Löslichkeit ihrer Kaliumsalze trennen. Durch längeres Erhitzen lagert sich die m- in die p-Säure um.

o-**Benzoldisulfosäure**,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{SO}_3\text{H})_2$ , ist aus der m-Amidobenzolsulfosäure durch weiteres Sulfurieren und Ersatz der  $\text{NH}_2$ -Gruppe über die Diazoverbindung durch Wasserstoff gewonnen.

1,3,6-Benzoltrisulfosäure,  $C_6H_3(SO_3H)_3 + 3H_2O$ , entsteht beim Erhitzen von m-Benzoldisulfosäure mit Schwefelsäure. Bei der Kalischmelze liefert es *Phloroglucin*.

o-, m- und p-Toluolsulfosäure,  $C_6H_4\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{SO}_3\text{H} \end{matrix}$ , entstehen nebeneinander beim Sulfurieren von Toluol.

*Sulfinsäuren*, die den Sulfosäuren entsprechenden Derivate der schwefligen Säure, entstehen durch Reduktion der ätherischen Lösung der Sulfochloride mit Zinkstaub und bei der Behandlung der mit Schwefeldioxyd gesättigten Lösungen von Diazoniumsalzen mit Kupferpulver:

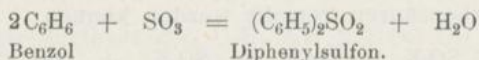


Bei der Oxydation liefern die Sulfinsäuren Sulfonsäuren, beim Kochen mit Wasser gehen sie in Sulfosäuren und Disulfoxyde über.

**Benzolsulfinsäure**,  $C_6H_5 \cdot SO_2H$ , bildet farblose, glänzende, bei  $83^\circ$  schmelzende Krystalle.

**Benzoldisulfoxyd**,  $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot S \cdot C_6H_5$ , schmilzt bei  $45^\circ$ , ist in Wasser nicht, in Alkohol und Aether leicht löslich.

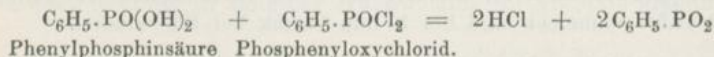
Die *Sulfone* entstehen bei der Einwirkung von Schwefeltrioxyd auf die Benzolkohlenwasserstoffe:



**Diphenylsulfon**, **Benzolsulfon**, **Sulfobenzid**,  $(C_6H_5)_2SO_2$ , bildet rhombische, schwer lösliche, bei  $128^\circ$  schmelzende und bei  $276^\circ$  siedende Tafeln.

## i. Aromatische Metalloid- und Metallverbindungen.

**Phosphinobenzol**,  $C_6H_5 \cdot PO_2$ , ein weisses, krystallinisches, geruchloses Pulver, welches bei  $100^\circ$  schmilzt, entsteht bei der Einwirkung von Phenylphosphinsäure auf Phosphenyloxychlorid:



Phosphinobenzol ist dem Nitrobenzol entsprechend zusammengesetzt, lässt sich aber weder analog wie dieses aus Metaphosphorsäure und Benzol darstellen, noch zu Phenylphosphin reduzieren.

**Phenylphosphin**, **Phosphanilin**,  $C_6H_5 \cdot PH_2$ , wird durch Destillation von Phosphenylchlorid mit Alkohol in einer Kohlensäureatmosphäre erhalten. Es ist eine durchdringend riechende, bei  $160^\circ$  siedende Flüssigkeit, welche sich an der Luft zu *Phosphenyloxyd*,  $C_6H_5 \cdot PH_2O$ , oxydiert und sich mit Jodwasserstoff zu *Phenylphosphoniumjodid*,  $C_6H_5 \cdot PH_3J$ , verbindet; durch Wasser wird dieses in seine Komponenten gespalten.



**Phosphorylchlorid**,  $C_6H_5 \cdot POCl_2$ , eine stark lichtbrechende, an der Luft rauchende und bei  $225^{\circ}$  siedende Flüssigkeit, wird durch Kochen von Phosphortrichlorid mit Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid erhalten. Mit Wasser behandelt liefert es *phosphorylige Säure*,  $C_6H_5 \cdot PH \cdot O \cdot OH$ , mit Chlor liefert es *Phosphoryltetrachlorid*,  $C_6H_5 \cdot POCl_3$ , das mit Wasser in *Phosphorylsäure*,  $C_6H_5 \cdot PO(OH)_2$ , übergeht.

**Phosphobenzol**,  $C_6H_5 \cdot P = P \cdot C_6H_5$ , ein schwach gelb gefärbtes, in Wasser, Alkohol und Aether unlösliches, bei  $150^{\circ}$  schmelzendes Pulver, wird aus Phosphorylchlorid und Phenylphosphin erhalten. Von verdünnter Salpetersäure wird es heftig oxydiert unter Bildung von phosphoryliger Säure.

**Arsinobenzol**,  $C_6H_5 \cdot AsO_2$ , entsteht aus der *Phenylarsinsäure*,  $C_6H_5AsO(OH)_2$ , durch Wasserabspaltung.

**Arsenobenzol**,  $C_6H_5 \cdot As = As \cdot C_6H_5$ , gelbliche Nadeln, durch Reduktion von *Phenylarsenoxyl*,  $C_6H_5 \cdot AsO$ , mit phosphoriger Säure erhältlich, liefert bei der Oxydation Phenylarsinsäure.

**Triphenyloxyarsoniumchlorid**,  $(C_6H_5)_3As \cdot OH \cdot Cl$ , bildet nadelförmige, bei  $171^{\circ}$  schmelzende Krystalle. Es ist als relativ ungiftiges Arsenpräparat empfohlen.

**Triphenylstibin**,  $(C_6H_5)_3Sb$ , schmilzt bei  $48^{\circ}$  und entsteht aus einer Benzollösung von Chlorbenzol und Antimonchlorür beim Eintragen von Natrium.

**Wismuthtriphenyl**,  $(C_6H_5)_3Bi$ , aus Wismuthnatrium und Brombenzol, schmilzt bei  $78^{\circ}$ .

Durch Einwirkung von Quecksilberdiphenyl auf die entsprechenden Halogenverbindungen sind Verbindungen wie *Phenylborchlorid*,  $C_6H_5 \cdot BCl_2$ , *Phenylsiliciumchlorid*,  $C_6H_5 \cdot SiCl_3$ , erhalten. *Siliciumtetraphenyl*,  $(C_6H_5)_4Si$ , entsteht bei der Einwirkung von Natrium auf eine ätherische Lösung von Siliciumchlorid und Chlorbenzol, *Zinntetraphenyl*,  $(C_6H_5)_4Sn$ , aus Zinnnatrium und Brombenzol.

**Magnesiumdiphenyl**,  $(C_6H_5)_2Mg$ , aus Quecksilberdiphenyl und Magnesiumpulver, entzündet sich an der Luft und wird von Wasser in Magnesiumhydroxyd und Benzol gespalten.

**Phenylmagnesiumbromid**,  $C_6H_5MgBr$ , durch Einwirkung von Magnesium auf eine ätherische Lösung von Brombenzol entstehend, ist ähnlich reaktionsfähig, wie die Alkylmagnesiumhaloide (S. 294).

**Quecksilberdiphenyl**,  $(C_6H_5)_2Hg$ , aus Brombenzol und Natriumamalgam, krystallisiert in rhombischen Prismen, die bei  $120^{\circ}$  schmelzen.

**Quecksilberphenylacetat**,  $C_6H_5 \cdot Hg \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ , das Acetat des *Phenylquecksilberhydroxyds*,  $C_6H_5 \cdot Hg \cdot OH$ , entsteht durch Erhitzen von Quecksilberacetat mit Benzol auf  $110^{\circ}$ .

**Bleitetraphenyl**,  $(C_6H_5)_4Pb$ , aus Brombenzol, Bleinatrium und Essigäther dargestellt, schmilzt bei  $224^{\circ}$ .

## k. Phenole.

Die Phenole leiten sich von den aromatischen Kohlenwasserstoffen in der Weise ab, dass bei diesen *Wasserstoff am Benzolkern* durch Hydroxyl ersetzt wird. Je nach der Anzahl der

eingetretenen Hydroxylgruppen unterscheidet man ein-, zwei- und mehrwertige oder -atomige Phenole.

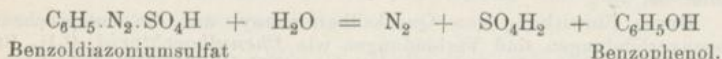
Die Phenole lassen sich nicht zu Aldehyden oder Ketonen mit der gleichen Anzahl Kohlenstoffatome oxydieren, verhalten sich also in dieser Beziehung wie tertiäre Alkohole; sie unterscheiden sich aber von den aromatischen Alkoholen, welche das Hydroxyl in der Seitenkette enthalten, scharf durch ihren ausgesprochen sauren Charakter. Dieser ist durch die negative Natur der Phenylgruppe bedingt und wird durch den Eintritt negativer Gruppen in den Benzolkern noch verstärkt.

Phenole finden sich im Pflanzenreiche (Thymol), in Form von Phenolschwefelsäuren kommen sie im Harn von Säugetieren vor. Sie entstehen bei der Fäulnis des Eiweisses, namentlich aber bei der trockenen Destillation von Holz und Kohlen.

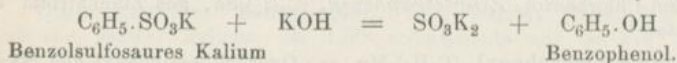
### 1. Einwertige Phenole.

Einwertige Phenole entstehen:

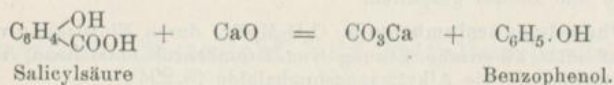
1. Durch Kochen der Diazoniumsulfate mit Wasser (S. 410):



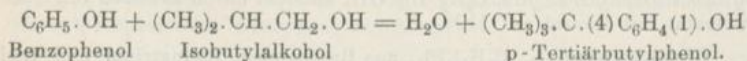
2. Durch Schmelzen der Sulfosäuren mit Kalihydrat:



3. Durch Destillation von Phenolcarbonsäuren mit Kalk:



4. Homologe Phenole entstehen durch Erhitzen von Phenolen mit Fettalkoholen und Chlorzink auf 200°, wobei Wasserstoff am Benzolkern durch Alkyl ersetzt wird:



Die einwertigen Phenole tragen den Charakter schwacher einbasischer Säuren; bei der Behandlung mit Alkalihydroxyden liefern sie *Phenylate*. Carbonate vermögen mit Phenolen nicht zu reagieren, die Phenylate werden vielmehr von Kohlensäure unter Abscheidung der Phenole zersetzt. Der Wasserstoff der Phenolhydroxylgruppe kann ferner leicht durch Alkohol- und Säureradikale ersetzt werden. Mit Diazoverbindungen liefern



die Phenole Oxyazoverbindungen. Beim Erhitzen der Phenole mit Zinkstaub entstehen Kohlenwasserstoffe. Durch Phosphor-pentachlorid wird das Hydroxyl der Phenole schwierig durch Chlor ersetzt, leichter erfolgt die Reaktion bei den Nitrophenolen. Phosphor-pentasulfid führt die Phenole in Thiophenole über. Die Alkaliphenylate geben beim Erhitzen mit Kohlensäure Phenol-carbonsäuren mit Chloroform und Natronlauge erhitzt, liefern die Phenole Oxyaldehyde oder Phenolaldehyde, mit Tetrachlor-kohlenstoff und Natriumhydroxyd Phenolcarbonsäuren.

Durch Eisenchlorid werden die Lösungen der meisten Phenole in verschiedener Weise gefärbt.

Erwärmt man ein Gemisch einer Lösung von 5% Natrium-nitrit in konzentrierter Schwefelsäure und Phenol auf 40–50°, so entstehen intensive Färbungen, bei Benzophenol braun, dann grün und endlich blau (*Liebermannsche* Reaktion).

Durch Erwärmen mit *Millonschem* Reagens, einer salpetrige Säure enthaltenden Lösung von Quecksilbernitrat, werden die meisten Phenolderivate rot gefärbt (*Plugges* Reaktion).

### Benzophenol, $C_6H_5.OH$ .

Molekulargewicht = 94,06.

*Geschichtliches.* Benzophenol wurde 1834 von *Bunge* aus dem Steinkohlenteer isoliert. Er nannte es Karbolsäure. Der Name Phenol rührt von *Gerhardt* her.

Das Rohmaterial für die fabrikmässige Gewinnung des Phenols ist das bei der Destillation des Steinkohlenteers (S. 389) gewonnene *Mittelöl* oder *Karbolöl*, welches ein dem des Wassers nahezu gleiches spez. Gewicht besitzt und etwa zwischen 170 bis 240° siedet. Es wird einer nochmaligen Destillation unterworfen und dabei eine bei 180–200° siedende Fraktion, das Karbolöl, gewonnen, welche das Phenol und die isomeren Kresole enthält. Dem Karbolöl werden die Phenole durch fraktioniertes Ausziehen mit verdünnter Natronlauge entzogen, dabei wird das Phenol als stärkere Säure von der Natronlauge früher aufgenommen, als die Kresole. Die Phenolnatriumlauge wird darauf behufs Entfernung der anhaftenden Kohlenwasserstoffe klar gedampft und dann das Phenol mit Schwefelsäure oder Kohlensäure ausgefällt. Das Phenol wird endlich durch Destillation entwässert und gereinigt. In gleicher Weise werden aus den Kresolnatriumlaugen die Kresole gewonnen.

Die durch Umkrystallisieren aus heissem Petroläther erhaltenen losen Krystalle bilden das *Phenolum absolutum* des

Handels. Das synthetisch hergestellte Phenol des Handels ist entweder aus Benzolsulfosäure mittels der Kalischmelze oder aus Anilin über die Diazoverbindung gewonnen.

**Phenol, Benzophenol, Karbolsäure, Acidum carbolicum, Carboli acidum**, bildet farblose, eigentümlich, aber nicht unangenehm riechende, im Wasserbad ohne Rückstand flüchtige, dünne, lange, zugespitzte Krystalle oder eine weisse krystallinische Masse. Aus nicht sicher bekannter Ursache färbt sich die Karbolsäure beim Aufbewahren häufig rot. Reines Phenol schmilzt bei  $43^{\circ}$ , siedet bei  $183^{\circ}$  und besitzt bei  $0^{\circ}$  das spez. Gewicht 1,084. Das D. A. B. verlangt den Schmelzpunkt 40 bis  $42^{\circ}$  und den Siedepunkt  $178-182^{\circ}$ . Phenol verbrennt, angezündet, mit weisser Flamme. Es löst sich in 15 T. Wasser zu einer klaren, neutral reagierenden Flüssigkeit. Reichlich löst es sich in Alkohol, Aether, Chloroform, Glycerin und Natronlauge. In einer Lösung von 20 T. Karbolsäure in 10 T. Weingeist ruft 1 T. Eisenchloridlösung eine schmutziggrüne Färbung hervor, welche beim Verdünnen mit Wasser bis zu 1000 T. in eine schön violette, ziemlich beständige Färbung übergeht, welche aber durch Zusatz von Salzsäure, Alkohol oder Glycerin wieder verschwindet. In einer Lösung von 1 T. Karbolsäure in 50000 T. Wasser erzeugt Bromwasser noch einen weissen, flockigen Niederschlag von Tribromphenol.

**Acidum carbolicum liquefactum, verflüssigte Karbolsäure**, wird durch Mischen von 100 T. bei gelinder Wärme geschmolzener Karbolsäure mit 10 T. Wasser erhalten. Es ist eine klare, farblose, nach Karbolsäure riechende Flüssigkeit, welche das spez. Gewicht 1,068—1,069 besitzt.

10 cc verflüssigte Karbolsäure sollen bei  $15^{\circ}$  durch Zusatz von 2,3 cc Wasser nicht getrübt werden, wohl aber durch weiteren Zusatz von 8—10 Tropfen Wasser. Diese trübe Mischung soll, auf Zusatz von nicht weniger als 135 cc und von nicht mehr als 140 cc Wasser, eine klare Lösung geben.

**Aqua carbolisata, Karbolwasser**, wird aus 22 T. verflüssigter Karbolsäure und 978 T. Wasser gemischt. Es ist eine klare, farblose, 2% Karbolsäure enthaltende Flüssigkeit.

**Oleum carbolisatum, Karbolöl**, ist eine warm hergestellte zwei-prozentige Lösung von Phenol in Olivenöl.

Phenol wird zur Herstellung von Teerfarbstoffen und anderen Derivaten, sowie als Antisepticum benutzt. Auf der Wirkung von Phenolen beruht zum Teil auch das Konservieren von Fleischwaren durch Räuchern oder mittels rohem Holzessig.

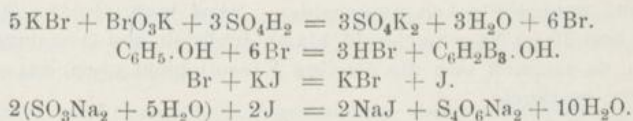
Als Reagens dient eine *Karbolsäurelösung, Acidum carbolicum*, die bei Bedarf durch Lösen von 1 T. Karbolsäure in 19 T. Wasser zu bereiten ist.



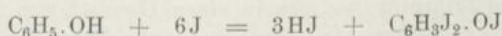
Phenol kennzeichnet sich durch seinen Geruch, durch sein Verhalten gegen Eisenchlorid, Bromwasser, *Millonsches* Reagens und durch die *Liebermannsche* Reaktion, wie oben bereits erörtert ist. Versetzt man ferner 5–10 cc Karbolsäurelösung mit 1–3 Tropfen Ammoniak, so tritt auf Zusatz von wenig Bromwasser oder Bromdampf eine blaue Färbung auf, welche durch Säuren in rot übergeht. Eine ähnliche Blaufärbung tritt ein, wenn man die ammoniakalische Phenollösung mit wenig Natriumhypochloritlösung erwärmt.

Ein mit verdünnter Phenollösung getränkter Fichtenspahn nimmt, nachdem er längere Zeit in verdünnte Salzsäure getaucht wurde, wegen seines Gehaltes an *Coniferin* im Sonnenlichte eine blaue Färbung an.

Die gewichtsanalytische Bestimmung des Phenols als Tribromphenol ist ziemlich ungenau. Massanalytisch kann man es entweder nach dem Verfahren von *Koppeschaar-Beckurts* oder nach *Messinger* und *Vortmann* bestimmen. Nach jenem Verfahren bringt man das Phenol mit einer überschüssigen Menge Brom, welches man aus  $\frac{1}{100}$  N. Kaliumbromat-,  $\frac{1}{100}$  N. Kaliumbromidlösung und verdünnter Schwefelsäure (vergl. S. 362) erzeugt, zusammen. Es entsteht Tribromphenol,  $C_6H_2Br_3.OH$ . Das überschüssige Brom wird nun durch Zusatz von Jodkalium in die äquivalente Menge freien Jodes umgesetzt, das mit  $\frac{1}{10}$  N. Natriumthiosulfatlösung titriert werden kann:



Bei dem Verfahren von *Messinger* und *Vortmann* wird die auf  $60^\circ$  erwärmte, schwach alkalische Phenollösung mit überschüssiger  $\frac{1}{10}$  N. Jodlösung versetzt, wodurch rotes Dijodphenoljod,  $C_6H_3J_2.OJ$ , ausfällt. Nach dem Erkalten säuert man mit verdünnter Schwefelsäure an, füllt auf ein bequemes Volumen auf und titriert in einem aliquoten Teil des Filtrats den Jodüberschuss zurück:



Die Homologen des Phenols zeigen die Eigentümlichkeit, dass in ihnen die Alkylgruppen durch Chromsäuremischung nicht oxydiert werden. Ersetzt man aber in der Phenolhydroxylgruppe das Wasserstoffatom durch Alkohol- oder Säureradikale, so findet die Oxydation der Seitenkette zu Carboxyl leicht statt.

(Methylphenole)

**Kresole, Oxytoluole**,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}$ , kommen in drei Isomeren im Steinkohlenteer und Buchenholztee vor. Sie werden aus den Toluidinen über die Diazoverbindungen oder aus den Toluolsulfosäuren durch die Kaliumsalze erhalten, riechen dem Phenol ähnlich, aber unangenehmer, sind wie dieses giftig und wirken desinfizierend.

**o-Kresol, (1,2)-Oxytoluol**, schmilzt bei  $31^\circ$ , siedet bei  $188^\circ$  und wird durch Eisenchlorid gebläut. Es entsteht auch aus dem Carvacrol durch Erhitzen mit Phosphorpentoxyd.

**m-Kresol, (1,3)-Oxytoluol**, schmilzt bei  $4^\circ$ , siedet bei  $201^\circ$  und entsteht beim Erhitzen von Thymol mit Phosphorpentoxyd.

**p-Kresol, (1,4)-Oxytoluol**, schmilzt bei  $36^\circ$  siedet bei  $198^\circ$ .

**Cresolum crudum, rohes Kresol**, ist das in der S. 423 geschilderten Weise von Phenol nahezu vollständig befreite Karbolöl aus Steinkohlenteer, das an die Stelle der früher verwendeten rohen Karbolsäure getreten ist. Es ist eine klare, gelbliche bis gelbbraune, brenzlich riechende, neutrale Flüssigkeit, welche in Wasser nicht vollständig, in Weingeist und Aether leicht löslich ist. Rohes Kresol ist schwerer als Wasser. Es dient zur Herstellung des *Karbolkalkes* oder *Kresolkalkes*.

Zur Bestimmung des Gehaltes an Kresolen werden 10 cc rohes Kresol mit 50 cc Natronlauge und 50 cc Wasser in einem 200 cc fassenden Messcylinder mit Stöpsel geschüttelt; nach längerem Stehen dürfen sich nur wenige Flocken ausscheiden. Setzt man alsdann 30 cc Salzsäure und 10 gr Natriumchlorid hinzu, schüttelt und lässt darauf ruhig stehen, so sammelt sich die ölartige Kresolschicht oben an; diese soll 8,5—9 cc betragen.

0,5 cc der so abgeschiedenen Kresole sollen sich beim Schütteln mit 300 cc Wasser und 0,5 cc Eisenchlorid blaviolett färben.

**Cresolum purum, Trikresol**, ein in ähnlicher Weise aus den späteren, wie Phenol (S. 423) aus den ersten Ausschüttelungen des Karbolöles mit verdünnter Natronlauge gewonnenes und durch Destillation gereinigtes Gemisch der drei Kresole, ist eine farblose, klare, kreosotartig riechende Flüssigkeit vom spez. Gewicht 1,042—1,049 bei  $20^\circ$ , welche zwischen  $185$  und  $205^\circ$  siedet. 100 T. Wasser lösen 2,2—2,5 T. Trikresol. 1 cc Trikresol löse sich in einem Gemisch von 2,5 cc Natronlauge und 50 cc Wasser ohne Trübung auf. Beim Erhitzen sei es, ohne einen Rückstand zu hinterlassen, flüchtig.

**Liquor Cresoli saponatus, Kresolseifenlösung**, ist eine klare, gelbbraune Flüssigkeit. Man erhält sie, indem man Kaliseife im Wasserbade schmilzt, das gleiche Gewicht rohes Kresol zumischt, und nun die Mischung bis zur Lösung erwärmt.



**Aqua cresolica, Kresolwasser**, ist eine Mischung von 1 T. Kresolseifenlösung und 9 T. Wasser.

**Lysol** ist eine klare, braune, öartige, eigentümlich riechende Flüssigkeit, welche das spez. Gewicht 1,0475 bei 15° besitzt und durch Kochen eines Gemisches von bei 182–210° siedendem Rohkresol, Fett und Harzen mit Alkalien gewonnen wird. Es ist klar mischbar mit der gleichen Menge Weingeist, Aether, Chloroform, Petroleumbenzin und Schwefelkohlenstoff. Mit der doppelten Menge Wasser geschüttelt, liefert Lysol eine gallertartige Masse, welche sich auf weiteren Zusatz von Wasser zu einer stark schäumenden Flüssigkeit löst.

Die alkoholische Lösung des Lysols (1=10) soll durch Phenolphthaleinlösung nicht gerötet werden. Bei der fraktionierten Destillation liefere das Lysol höchstens 15% wässriges Destillat und bis 210° mindestens 45% Rohkresoldestillat. Die filtrierte wässrige Lösung dieses Rohkresoldestillates (1=100) wird durch Eisenchlorid blauviolett gefärbt. Werden 10 cc dieses Rohkresoldestillates mit 50 cc Natronlauge, 30 cc Wasser und 10 cc Petroleumbenzin in einem graduierten Masszylinder geschüttelt, so betrage die Volumzunahme des letzteren nicht mehr als 0,5 cc.

**Lysolum Nizo** ist ein ähnliches, weniger unangenehm riechendes Präparat.

**Bacillol** ist eine dem Liquor Cresoli saponatus ähnliche Kresolseifenlösung.

**Solveol**, eine bräunliche, neutral reagierende, mit Wasser klar mischbare Flüssigkeit, enthält 25% Rohkresol in einer wässrigen Lösung von kresotinsaurem Natrium gelöst.

**Solutol** enthält durch Kresolnatriumlösung löslich gemachte Rohkresole.

**Creolin** werden Präparate genannt, welche Teeröle mit verhältnismässig geringem Gehalt an Kresolen mittels Harzseifen oder Sulfosäuren der Teeröle löslich gemacht enthalten. Beim Verdünnen mit Wasser geben sie Emulsionen.

**Xylenole**,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3.\text{OH}$ , sind in den sechs möglichen Isomeren bekannt.

o-Aethylphenol,  $(1,2)\text{-C}_2\text{H}_5.\text{C}_6\text{H}_4.\text{OH}$ , siedet bei 203°.

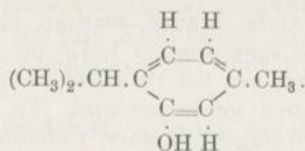
m-Aethylphenol,  $(1,3)\text{-C}_2\text{H}_5.\text{C}_6\text{H}_4.\text{OH}$ , siedet bei 214°.

p-Aethylphenol,  $(1,4)\text{-C}_2\text{H}_5.\text{C}_6\text{H}_4.\text{OH}$ , schmilzt bei 45° und siedet bei 215°.

Mesitol,  $(\text{CH}_3)_3.\text{C}_6\text{H}_2.\text{OH}$ , schmilzt bei 68° und siedet bei 220°.

Pseudocumenol,  $(2,4,5)\text{-(CH}_3)_3.\text{C}_6\text{H}_2(1)\text{OH}$ , schmilzt bei 73° und siedet bei 232°.

**Thymol, (3)-Methyl-(6)-isopropylphenol,**



Molekulargewicht = 150,14.

Thymol findet sich neben Cymol,  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}$ , und Thymenthen,  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ , in den ätherischen Oelen von *Thymus vulgaris*, *Ptychotis ajowan*, *Monarda punctata* und *Schinus mollis*.

Aus diesen Oelen wird fabrikmässig das Thymol mit Natronlauge ausgeschüttelt; das von den Kohlenwasserstoffen getrennte Thymolnatrium wird mit Salzsäure zerlegt, das abgeschiedene Thymol entwässert, rektifiziert und durch Einimpfen eines Thymolkrystalles zur Krystallisation gebracht. Künstlich kann Thymol

aus Nitrocuminaldehyd,  $\text{C}_6\text{H}_3 \begin{cases} \text{NO}_2 \\ \text{C}_3\text{H}_7 \\ \text{CHO} \end{cases}$ , erhalten werden, indem man denselben mit Phosphorpentachlorid in das Chlorid  $\text{C}_6\text{H}_3 \begin{cases} \text{NO}_2 \\ \text{C}_3\text{H}_7 \\ \text{CHCl}_2 \end{cases}$

überführt, dieses mit Zink und Salzsäure zu Methylisopropylanilin,  $\text{C}_6\text{H}_3 \begin{cases} \text{NH}_2 \\ \text{C}_3\text{H}_7 \\ \text{CH}_3 \end{cases}$ , reduziert und die daraus gewonnene Dia-

zoniumverbindung durch Kochen mit Wasser in Thymol überführt. Thymol entsteht ferner aus *Dibrommenthon*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{Br}_2\text{O}$ , durch Abspaltung von Bromwasserstoff.

Thymol bildet ansehnliche, farblose, durchsichtige, nach Thymian riechende, aromatisch schmeckende hexagonale Krystalle. Es schmilzt bei  $50-51^\circ$  und siedet bei  $228-230^\circ$ . In Wasser sinkt Thymol unter, geschmolzenes Thymol schwimmt dagegen auf dem Wasser. Thymol löst sich in weniger als 1 T. Weingeist, Aether, Chloroform, sowie in 2 T. Natronlauge und in etwa 1100 T. Wasser. Mit Wasserdämpfen ist Thymol leicht flüchtig.

In 4 T. Schwefelsäure löst sich Thymol bei gewöhnlicher Temperatur mit gelblicher, beim gelinden Erwärmen mit schön rosenroter Farbe. Giesst man die Thymolsulfosäure enthaltende Lösung in 10 Raumteile Wasser und lässt die Mischung bei  $35-40^\circ$  mit einer überschüssigen Menge Bleiweiss unter wiederholtem Umschütteln stehen, so soll sich das Filtrat auf Zusatz einer geringen Menge Eisenchlorid schön violett färben.



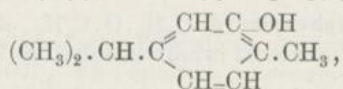
Die Lösung eines Kryställchens Thymol in 1 cc Essigsäure wird auf Zusatz von 6 Tropfen Schwefelsäure und 1 Tropfen Salpetersäure schön blaugrün gefärbt.

In einer wässrigen Thymollösung wird durch Bromwasser eine milchige Trübung, jedoch nicht ein krystallinischer Niederschlag, wie bei Phenol, hervorgerufen.

Die wässrige Lösung des Thymols reagiert neutral und wird durch Eisenchlorid nicht violett gefärbt.

0,1 gr Thymol soll sich beim Erhitzen im Wasserbade, ohne einen wägbaren Rückstand zu hinterlassen, verflüchtigen.

**Carvacrol, (2)-Methyl-(5)-isopropylphenol,**

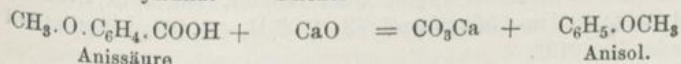
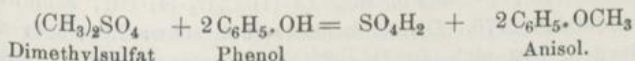
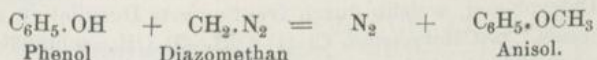


isomer mit Thymol, schmilzt bei 0° und siedet bei 236°. Es findet sich im ätherischen Oel des Pfefferkrautes, *Satureja hortensis*, und entsteht aus *Carvon* durch Erhitzen mit glasiger Phosphorsäure, durch Erhitzen von *Kampher* mit Jod, sowie bei der Kalischmelze aus Cymolsulfosäure. Die alkoholische Lösung des Carvacrols wird durch Eisenchlorid grün gefärbt.

**Abkömmlinge des Phenols und seiner Homologen.**

**Phenolate.** Phenolkalium,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{OK}$ , und Phenolnatrium,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{ONa}$ , entstehen beim Auflösen von Phenol in Kali- und Natronlauge und Abdampfen der Lösung als weisse, in Wasser leicht lösliche Stoffe, welche bereits durch Kohlensäure in Carbonat und Phenol zersetzt werden.

**Phenoläther.** Phenoläther entstehen durch Einwirkung von Halogenalkyl auf Phenolate, von Diazomethan oder von Dimethylsulfat auf die Phenole und bei der Destillation der Phenoläther von Phenolcarbonsäuren mit Kalk:



**Anisol, Phenolmethyläther**,  $C_6H_5 \cdot OCH_3$ , siedet bei  $152^\circ$ .

**Phenetol, Phenoläthyläther**,  $C_6H_5 \cdot O \cdot C_2H_5$ , siedet bei  $172^\circ$ .

**Phenetolharnstoff, Dulcin, Sucrol**,  $CO \begin{matrix} \text{NH} \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5 \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$ , bildet farblose, bei  $173^\circ$  schmelzende Nadeln, welche intensiv süß schmecken und in 800 T. kaltem, in 55 T. siedendem Wasser, sowie in 25 T. Alkohol löslich sind. Dulcin wird durch mehrstündiges Erhitzen von Harnstoff und p-Phenetidin auf  $160^\circ$  erhalten. Dabei entsteht nebenproduktlich Diphenetolharnstoff,  $CO(NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5)_2$ , der nicht süß schmeckt, aber durch Erhitzen mit Harnstoff in Dulcin übergeführt werden kann.

**Phenyläther, Diphenyloxyd**,  $C_6H_5 \cdot O \cdot C_6H_5$ , durch Erhitzen von Phenol mit Aluminiumchlorid erhalten, schmilzt bei  $28^\circ$  und siedet bei  $252^\circ$ .

**Säureester des Phenols** entstehen durch Einwirkung der Säurechloride oder Säureanhydride auf Phenole oder aus den Phenolen und Säuren durch Erhitzen bei Gegenwart von Phosphoroxychlorid.

**Phenylschwefelsäure**,  $C_6H_5 \cdot O \cdot SO_3H$ , kommt in Form ihres Kaliumsalzes im Harn der Pflanzenfresser, nach Genuss von Phenol auch im Menschenharn vor. Im freien Zustande ist sie nicht bekannt, da sie sofort in Phenol und Schwefelsäure zerfällt.

**Phenylnatriumcarbonat**,  $C_6H_5 \cdot O \cdot COONa$ , das Natriumsalz der im freien Zustande nicht bekannten Phenylkohlenensäure, entsteht bei der Einwirkung von Kohlenensäure auf Phenolnatrium (s. Salicylsäure).

**Phenylcarbonat, Kohlenensäurephenylester**,  $CO(OC_6H_5)_2$ , entsteht durch Einleiten von Phosgen in Phenolnatriumlösung und kristallisiert aus Alkohol in glänzenden, bei  $78^\circ$  schmelzenden Nadeln.

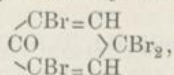
**Phenylurethan, Carbaminsäurephenylester**,  $NH_2 \cdot COO \cdot C_6H_5$ , schmilzt bei  $141^\circ$ .

### Halogenphenole.

Beim Einleiten von Chlor in geschmolzenes Phenol entstehen o- und p-Chlorphenol, welche durch fraktionierte Destillation getrennt werden können. o-Chlorphenol,  $Cl-(1)-C_6H_4-(2)-OH$ , schmilzt bei  $7^\circ$  und siedet bei  $176^\circ$ , p-Chlorphenol,  $Cl-(1)-C_6H_4-(4)-OH$ , schmilzt bei  $41^\circ$  und siedet bei  $217^\circ$ . Dieses besitzt einen schwachen, sehr anhaltenden Geruch, löst sich zu  $1\frac{1}{2}$ – $2\%$  in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Glycerin. m-Chlorphenol,  $Cl-(1)-C_6H_4-(3)-OH$ , schmilzt bei  $28^\circ$  und siedet bei  $212^\circ$ .



**Tribromphenol, Bromol**,  $\text{Br} \cdot \text{C} \begin{array}{l} \text{CH} = \text{CBr} \\ \text{CH} - \text{CBr} \end{array} \cdot \text{C} \cdot \text{OH}$ , entsteht durch Fällen einer wässrigen Phenollösung mit Bromwasser und Umkrystallisieren aus Alkohol. Bei Anwendung von überschüssigem Bromwasser entsteht Tetrabromphenol, p-Ketodihydrötetrabrombenzol,



welches leicht in Tribromphenol zurückverwandelt wird.

Tribromphenol bildet farblose, seidenglänzende, sublimierbare Nadeln, welche bei  $92^\circ$  schmelzen, in Wasser wenig löslich sind, bromähnlich riechen und einen süßlich-zusammenziehenden Geschmack besitzen.

**Tribromphenolwismuth, Bismuthum tribromphenylicum, Xeroform**,  $\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{Bi}_2(\text{OH})_3$ , wird erhalten, indem man 30 T. Tribromphenol in 4 T. Natriumhydroxyd und 150 T. Wasser löst und die Lösung mit 12 T. Wismuthnitrat mischt. Das ausgefällte Tribromphenolwismuth wird abfiltriert, zuerst mit Wasser und dann, zur Beseitigung von freiem Tribromphenol, mit Alkohol gewaschen.

Es ist ein gelbliches, neutrales, geruch- und geschmackloses Pulver, das in Wasser und Alkohol unlöslich ist. 1 gr desselben liefert nach dem Kochen mit 5%iger Natronlauge ein Filtrat, aus dem durch verdünnte Schwefelsäure Tribromphenol als weisser, körniger, nach dem Auswaschen und Trocknen bei  $92^\circ$  schmelzender Niederschlag gefällt wird. Der Glührückstand von 1 gr Xeroform ist durch Lösen in 3 cc Bettendorffschem Reagens auf Arsen zu prüfen.

**Dijodphenoljodid, Annidalin**,  $\text{C}_6\text{H}_3\text{J}_2 \cdot \text{OJ}$ , entsteht beim Vermischen einer  $60^\circ$  warmen Lösung von 8 Atomen Jod in Jodkalium mit einer Lösung von 1 Mol. Phenol in 4 Mol. Natriumhydroxyd und vielem Wasser. Der mit Wasser gewaschene und getrocknete Niederschlag ist ein violettrot gefärbtes, vollkommen geruchloses Pulver, das in Wasser und verdünnten Säuren unlöslich, in Alkohol, Aether und Benzol mit roter Farbe löslich ist.

**Losophan, Trijod-m-Kresol**,  $\text{C}_6\text{H}_3\text{J}_3 \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{CH}_3 \end{array}$ , aus Jodjodkalium und o-oxy-p-toluylsäurem Natrium, bildet farblose, in Wasser fast unlösliche, in Alkohol schwer lösliche, in fetten Oelen bei  $60^\circ$  leicht lösliche Krystallnadeln.

**Aristol, Dithymoldijodid**,  $\text{HC} \begin{array}{l} \text{C} \cdot \text{CH}_3 \\ \text{C}_5\text{H}_7 \cdot \text{C} - \text{C} \cdot \text{OJ} \end{array} \text{C} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \cdot \text{C} - \text{CH} \\ \text{JO} \cdot \text{C} - \text{C} \cdot \text{C}_5\text{H}_7 \end{array}$ , ist ein rötlich-gelbes, geruch- und geschmackloses, amorphes Pulver, das beim Erhitzen violette Dämpfe entwickelt und sich in Weingeist, sowie in Essigsäure wenig, in Aether und Chloroform reichlich löst. Man erhält es, indem man eine Lösung von 6 T. Jod, 9 T. Jodkalium und 10 T.

Wasser mit einer Lösung von 5 T. Thymol in 1,2 T. Natriumhydroxyd und 10 T. Wasser versetzt. Unter Luftzutritt erhitzt, soll 0,1 gr Aristol einen wägbaren Rückstand nicht hinterlassen; es soll befeuchtetes rotes Lakmuspapier nicht bläuen und sich in Aether mit gelber Farbe nahezu vollständig lösen.

**Europfen, Isobutylkresoljodid**,  $[C_6H_3(C_4H_9)(OCH_3)]_2J$ , wird in analoger Weise wie das Aristol aus Isobutylkresol dargestellt. Es ist ein spezifisch leichtes, gelbes, safranähnlich riechendes Pulver von neutraler Reaktion. In Wasser ist es unlöslich, in Alkohol, Aether, Chloroform und fetten Oelen unter Hinterlassung eines Rückstandes löslich. In Berührung mit Wasser, leichter beim Erwärmen, besonders bei Gegenwart von Alkali, spaltet es Jod ab.

**Isoform, p-Jodoanisol**,  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{OCH}_3 \\ \text{JO}_2 \end{matrix}$ , bildet fast geruchlose, silberglänzende, in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heissem Wasser leichter, in Spiritus und Aether nicht lösliche Krystallblättchen, welche sich, über  $200^\circ$  erhitzt, unter Explosion zersetzen.

### Nitrophenole.

Die Phenole lassen sich leicht nitrieren; durch den Eintritt von Nitrogruppen wird der Säurecharakter der Phenole so weit verstärkt, dass sie mit Natriumcarbonat zu reagieren vermögen.

Bei der Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf Phenol entstehen o- und p-Mononitrophenol, welche durch Wasserdampfdestillation getrennt werden können. o-Nitrophenol ist mit Wasserdämpfen flüchtig, die p-Verbindung nicht.

**o-Nitrophenol**,  $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH$ , bildet schwefelgelbe Nadeln, schmilzt bei  $45^\circ$  und siedet bei  $214^\circ$ . Es ist in Wasser wenig, leichter in der Wärme, leicht in Alkohol und Aether löslich. **m-Nitrophenol** schmilzt bei  $96^\circ$ , **p-Nitrophenol** bei  $114^\circ$ . Es bildet farblose monokline Säulen, die in Wasser nicht unbedeutend, leicht in Alkohol löslich sind.

Beim weiteren Nitrieren liefern die Nitrophenole Dinitrophenole und Trinitrophenole.

**Trinitrophenol, Pikrinsäure**,  $NO_2 \cdot C \begin{matrix} \text{CH}=\text{C} \cdot \text{NO}_2 \\ \text{CH}-\text{C} \cdot \text{NO}_2 \end{matrix} \text{C} \cdot \text{OH}$ , entsteht

beim Nitrieren von Phenol, bei der Oxydation des symmetrischen Trinitrobenzols mit Ferricyankalium und bei der Behandlung von Indigo, Anilin, Harzen, Seide, Leder, Wolle und vielen anderen organischen Stoffen mit Salpetersäure.

Zur fabrikmässigen Darstellung lässt man in eine Lösung von Phenol in konzentrierter Schwefelsäure, die sich in einem eisernen, mit Rührwerk versehenen Troge befindet, die nötige



Menge Salpetersäure langsam zufließen. Die beim Erkalten des Reaktionsgemisches auskrystallisierte Pikrinsäure wird mittels Zentrifugen ausgeschleudert, mit Wasser gewaschen und aus heissem Wasser umkrystallisiert. Früher benutzte man Pikrinsäure als Wollfarbstoff, jetzt dient sie zu Füllungen von Granaten.

**Pikrinsäure, Acidum picricum, Piconitri acidum,** bildet gelbe, glänzende, geruchlose Nadeln oder Blättchen von stark bitterem Geschmacke und saurer Reaktion. Sie löst sich mit lebhaft gelber Farbe in 86 T. kaltem, leichter in siedendem Wasser und in Weingeist. Pikrinsäure schmilzt bei 122,5°, lässt sich bei vorsichtigem Erhitzen sublimieren, verpufft aber bei höherer Temperatur unter Entzündung.

Die weingeistige Lösung färbt weisse Wolle oder Seide stark gelb; die kalt gesättigte wässrige Lösung gibt nach dem Neutralisieren mit Natriumcarbonat mit Kaliumchlorid einen gelben, krystallinischen Niederschlag von *Kaliumpikrat*. Mit Petroleumbenzin gibt Pikrinsäure eine klare, nur wenig gelb gefärbte Lösung (Pikrate des Kaliums, Natriums, Ammoniums bleiben ungelöst). Beim vorsichtigen Erhitzen auf Platinblech darf Pikrinsäure keinen Rückstand hinterlassen.

Zur Erkennung der Pikrinsäure, dient ausser ihrem bitterem Geschmack ihr Färbvermögen für Wolle und Seide und die *Isopurpursäurereaktion*. Erwärmt man Cyankaliumlösung mit Pikrinsäure, so färbt sich die Flüssigkeit purpurrot durch Bildung von *picrocyanin-* oder *isopurpursäurem Kalium*,  $C_8H_4N_5O_5K$ , dem Kaliumsalz der in freiem Zustande nicht bekannten *Dicyanpicraminsäure*,  $C_6(CN)_2(NO_2)_2(OH)(NH_2)$ , das früher als Grénat soluble in den Handel kam.

**Silbernitrophenylat** findet als *Picratol* arzneiliche Anwendung.

**Dinitrokresol, (2,6) - Dinitro - p - Kresol,**  $(NO_2)_2C_6H_2\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{OH} \end{matrix}$ , fand in Form seines Natriumsalzes als *Victoriaorange* oder *Safransurrogat* Verwendung.

**Dinitro-o-Kresol** wird in Form seiner Salzlösungen unter dem Namen *Antinonin* zur Vertilgung der Nonnenraupen benutzt.

**p-Nitrosophenol, Chinonmonoxim,**  $NO \cdot C \begin{matrix} \text{CH}=\text{CH} \\ \text{CH}-\text{CH} \end{matrix} \text{C} \cdot \text{OH}$ , entsteht durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Phenol und von Natronlauge auf Nitrosobenzol, krystallisiert aus heissem Wasser in farblosen, sich leicht bräunenden Nadeln und bildet ein rot gefärbtes Natriumsalz.

### Amidophenole.

Die Amidophenole entstehen durch Reduktion der Nitro- und Nitrosophenole. Bei den mehrfach nitrierten Phenolen findet durch Schwefelammonium eine teilweise, durch Zinn und Salzsäure die vollständige Reduktion aller Nitrogruppen statt. Bei

Eintritt der Amidogruppe wird der säureartige Charakter der Phenole abgeschwächt. Sie vermögen keine Phenylate, wohl aber mit Säuren Salze zu bilden. Die freien Amidophenole erleiden, besonders unter der Einwirkung von feuchter Luft und Licht, leicht Zersetzung.

**o-Amidophenol**,  $\text{NH}_2$ -(2)- $\text{C}_6\text{H}_4$ -(1)-OH, schmilzt bei  $170^\circ$  und ist in Wasser schwer löslich.

**m-Amidophenol**,  $\text{NH}_2$ -(3)- $\text{C}_6\text{H}_4$ -(1)-OH, schmilzt bei  $122^\circ$ .

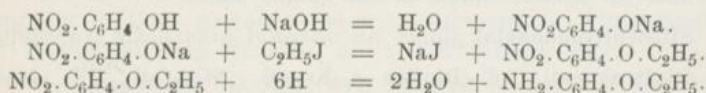
**p-Amidophenol, Rodinal**,  $\text{NH}_2$ -(4)- $\text{C}_6\text{H}_4$ -(1)-OH, schmilzt bei  $184^\circ$  unter Zersetzung und sublimiert. Man erhält es durch Reduktion von p-Nitrophenol und durch Einwirkung des elektrischen Stromes auf Nitrobenzol in stark schwefelsaurer Lösung. Es dient als photographischer Entwickler.

**Glycin, p-Oxyphenylamidoessigsäurehydrochlorid**,  $\text{OH}$ -(1)- $\text{C}_6\text{H}_4$ -(4)- $\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}\cdot\text{HCl}$ , wird ebenfalls als Entwickler benutzt.

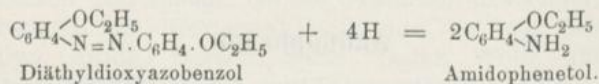
**Metol, p-Methylamido-m-Kresol**,  $\text{CH}_3\cdot\text{NH}$ -(4)- $\text{C}_6\text{H}_3$ -(1)- $\text{CH}_3$ -(3), findet gleichfalls Anwendung als Entwickler.

**p-Anisidin**,  $\text{NH}_2$ -(4)- $\text{C}_6\text{H}_4$ - $\text{OCH}_3$ , schmilzt bei  $56^\circ$  und siedet bei  $246^\circ$ .

**p-Phenetidin, p-Amidophenetol**,  $\text{NH}_2$ -(4)- $\text{C}_6\text{H}_4$ - $\text{OC}_2\text{H}_5$ , siedet bei  $242^\circ$ . Zu seiner Darstellung löst man p-Nitrophenol in Natronlauge, führt das p-Nitrophenylat durch Erhitzen mit Jodäthyl in p-Nitrophenetol über und reduziert dieses mit Zinn und Salzsäure zu p-Phenetidin:

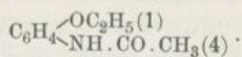


Man kann auch so verfahren, dass man p-Phenetidin durch Diazotieren in *Phenetoldiazoniumchlorid*,  $\text{C}_6\text{H}_4$ -(1)- $\text{OC}_2\text{H}_5$ -(4)- $\text{NCl}\equiv\text{N}$ , verwandelt, dasselbe mit Phenol (und Natriumcarbonat) zu *Aethyldioxyazobenzol*,  $\text{C}_6\text{H}_4$ -(1)- $\text{OC}_2\text{H}_5$ -(4)- $\text{N}=\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OH}$ , kuppelt, dieses mit Natronlauge und Jodäthyl in *Diäthyldioxyazobenzol* überführt und das letztere mit Zinn und Salzsäure zu zwei Molekülen p-Phenetidin reduziert:



Das p-Phenetidin dient zur Bereitung des Phenacetins.



**Phenacetin, p-Acetamidophenetol,**

Molekulargewicht = 179,17.

Das Phenacetin wird analog dem Acetanilid aus Eisessig und p-Phenetidin gewonnen und aus heissem Wasser oder verdünntem Alkohol umkrystallisiert.

Phenacetin bildet farblose, geruchlose und geschmacklose, glänzende Krystallblättchen, welche bei 135° schmelzen. Es löst sich in etwa 1400 T. kaltem und etwa 70 T. siedendem Wasser, etwa ebenso in Glycerin. Von Alkohol erfordert es 16 T. zur Lösung, die Lösungen sind neutral.

Beim Schütteln mit Salpetersäure wird Phenacetin gelb gefärbt durch Bildung von Nitrophenacetin,  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2) \begin{cases} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \end{cases}$ .

Wird eine Lösung von 0,2 gr Phenacetin in 2 cc Salzsäure 1 Minute lang gekocht, hierauf die Lösung mit 20 cc Wasser verdünnt und nach dem Erkalten filtriert, so nimmt die Flüssigkeit auf Zusatz von 6 Tropfen Chromsäurelösung allmählich eine rubinrote Färbung an. Das beim Kochen mit Salzsäure gebildete salzsaure p-Phenetidin wird hierbei zu rubinrot gefärbten Stoffen oxydiert (*Ritsertsche* Reaktion).

Zur Prüfung auf eine Verwechselung mit Acetanilid wird 0,1 gr Phenacetin in 10 cc heissem Wasser gelöst und nach dem Erkalten das Filtrat mit Bromwasser bis zur Gelbfärbung versetzt. Es darf keine Trübung eintreten.

0,1 gr Phenacetin muss sich in 1 cc Schwefelsäure ohne Färbung auflösen und darf nach dem Verbrennen einen wägbaren Rückstand nicht hinterlassen.

**Methacetin, Methacetinum, p-Acetamidoanisidin**,  $\text{CH}_3\text{O} \cdot (1) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot (4) \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ , aus p-Anisidin und Eisessig gewonnen, bildet farblose, glänzende, bei 127° schmelzende, in 530 T. kaltem, in 12 T. kochendem Wasser, leicht in Weingeist und Chloroform, wenig in Aether lösliche Nadeln.

Mit konzentrierter Salpetersäure färbt sich das Methacetin tiefgelbrot. Bei der *Ritsertschen* Reaktion, gegen konzentrierte Schwefelsäure und beim Verbrennen verhält es sich wie Phenacetin und wird auch wie dieses auf Acetanilid geprüft.

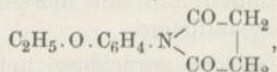
**Jodophenin, Trijoddiphenacetin**,  $\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{J}_3\text{N}_2\text{O}_4$ , wird aus einer wässrigen, mit Salzsäure angesäuerten Phenacetinlösung durch Zusatz von Jodjodkaliumlösung als braunes, krystallinisches, bei 130—131° schmelzendes Pulver gefällt, das aus Eisessig in stahlblauen Nadeln krystallisiert und durch Wasser unter Abscheidung von Jod zersetzt wird.

**Phesin, Phenacetinsulfosaures Natrium**,  $C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_5 \cdot \overset{NH \cdot COCH_3}{\underset{SO_3Na}{\curvearrowright}}$ , ist ein blass rotbraunes, leichtes, amorphes, geruchloses Pulver, welches sich leicht in Wasser löst. Die Lösung ist braun und reagiert schwach sauer.

**Triphenin**,  $C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$ , aus Propionsäure und p-Phenetidin, schmilzt bei  $120^0$  und löst sich in 2000 T. kaltem Wasser.

**Sedatin, Valerylphenetidin, Valerydin**,  $C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot OC_4H_9$ , schmilzt bei  $129^0$ .

**Pyrantin, Succinylphenetidin, Phenosuccin**,



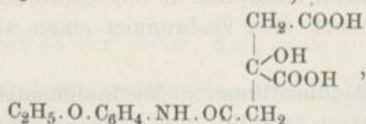
wird durch Schmelzen von salzsaurem p-Phenetidin oder von Phenacetin mit Bernsteinsäure und Ausziehen der Schmelze mit Alkohol dargestellt. Es bildet farblose, prismatische, bei  $155^0$  schmelzende Nadeln. Es löst sich in 1317 T. Wasser von  $17^0$  und in 83,6 T. Wasser von  $100^0$ . In Aether ist es unlöslich. Durch Erhitzen mit Natronlauge liefert es das *lösliche Pyrantin*,

das Natriumsalz der Phenetidinbernsteinsäure,  $\begin{array}{l} CH_2 \cdot COONa \\ | \\ CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot OC_2H_5 \end{array}$ , welches weisse, in Wasser leicht lösliche Krystalle bildet.

**Lactophenin, Lactylphenetidin**,  $C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_3H_5O_2$ , wird durch Erhitzen von milchsaurem Phenetidin, von Phenetidin mit Milchsäureanhydrid oder mit Milchsäureäthylester auf  $130-180^0$  erhalten. Es bildet farb- und geruchlose, schwach bitter schmeckende, bei  $117,5-118^0$  schmelzende Krystalle. Es löst sich in 500 T. kaltem, in 55 T. siedendem Wasser, in 8,5 T. Alkohol mit neutraler Reaktion. In Aether und Petroläther ist es schwer löslich.

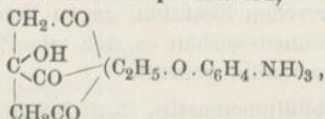
**Kryofin, Methylglycolylphenetidin**,  $C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot OCH_3$ , aus Methylglycolsäure und p-Phenetidin, bildet schwer lösliche, bei  $98-99^0$  schmelzende Nadeln.

**Apolysin, Monophenetidincitronensäure**,



ist ein säuerlich schmeckendes, gelblich weisses, krystallinisches Pulver, das bei  $70^0$  schmilzt. Es löst sich in 50 T. kaltem und in 25 T. heissem Wasser, leicht in Alkohol, Glycerin, konzentrierter Schwefelsäure und konzentrierter Salpetersäure.

**Citrophen, Citronensäuretriphenetidid**,



durch Erhitzen von 1 Mol. Citronensäure mit 3 Mol. p-Phenetidin gewonnen, ist ein weisses, sauer schmeckendes, krystallinisches Pulver, das bei  $181^0$  schmilzt und in 250 T. kaltem, sowie in 50 T. siedendem Wasser löslich ist.



**Phenocoll, Amidoacetphenetidin, Glycocollphenetidin,**

$C_2H_5.O.C_6H_4.NH.CO.CH_2.NH_2$ , wird durch Erhitzen von p-Phenetidin mit Glycocolläthylester oder durch Einwirkung von Ammoniak auf Monochloracetphenetidin (aus p-Phenetidin und Monochloracetylchlorid) gewonnen.

**Phenocollhydrochlorid, Phenocollum hydrochloricum,**

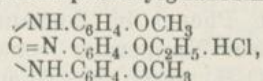
$C_2H_5.O.C_6H_4.NH.CO.CH_2.NH_2.HCl$ , ist ein weisses, geruchloses, krystallinisches Pulver von bitterem, rasch vorübergehendem Geschmacke, welches in etwa 20 T. kaltem Wasser, in Weingeist und heissem Wasser sehr leicht löslich ist. Aus der wässrigen Lösung fällt Natronlauge weisses, krystallinisches Phenocoll, Silbernitrat Chlorsilber. Beim Kochen mit Chloroform und Kalilauge tritt die Isonitritreaktion ein. Die wässrige Lösung 1=20 färbt sich beim Kochen mit einigen Tropfen Salpetersäure gelbrot; beim Erwärmen der wässrigen Lösung mit Natriumcarbonat auf 60° darf sich kein Ammoniakgeruch entwickeln. Mit Schwefelsäure erwärmt, löst sich das Salz ohne Färbung und ist beim Verbrennen ohne Rückstand flüchtig.

**Thermodin, Acetyl-p-Aethoxyphenylurethan, Phenacetinurethan,**

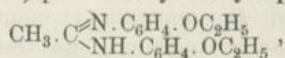
$C_2H_5.O.C_6H_4.N \begin{matrix} \diagup COCH_3 \\ \diagdown COO.C_2H_5 \end{matrix}$ , aus Phenacetin und Chlorkohlensäureäthylester dargestellt, bildet weisse, geruchlose und fast geschmacklose Nadeln, welche bei 86–88° schmelzen und sich in 2600 T. kaltem, sowie in 450 T. siedendem Wasser lösen.

**Neurodin, Acetyl-p-oxyphenylurethan,  $HO.C_6H_4.N \begin{matrix} \diagup COCH_3 \\ \diagdown COOC_2H_5 \end{matrix}$ ,**

entsteht durch Acetylieren des aus Chlorameisensäureäthylester und p-Amidophenol erhaltenen p-Oxyphenylurethans,  $HO.C_6H_4.NH.COOC_2H_5$  und bildet bei 87° schmelzende, farb- und geruchlose, in 1400 T. kaltem, sowie in 140 T. siedendem Wasser lösliche Krystalle.

**Acoïn, Di-p-anisylmonophenetylguanidinchlorhydrat,**

ein weisses, krystallinisches, bei 176° schmelzendes, in Wasser leicht lösliches Pulver, dient als Ersatz für Cocaïn.

**Holocaïn, Amidin, p-Diäthoxyäthyldiphenylamidin,**

wird durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf ein Gemisch von p-Phenetidinsulfat und Phenacetin in Form seines Sulfates erhalten, aus dem die Base durch Natronlauge abgeschieden wird. Aus Alkohol umkrystallisiert, bildet Holocaïn farblose, bei 121° schmelzende, in Wasser unlösliche Krystalle.

**Holocaïnum hydrochloricum,  $CH_3.C \begin{matrix} \diagup N.C_6H_4.OC_2H_5 \\ \diagdown NH.C_6H_4.OC_2H_5 \end{matrix} HCl$ ,**

bildet farblose, glänzende, geruchlose, wasserfreie Krystalle oder ein weisses





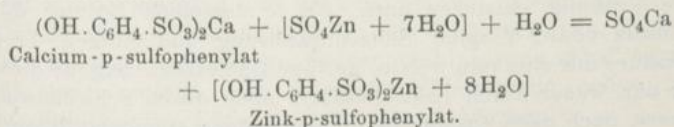
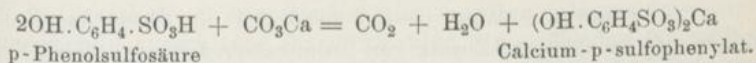
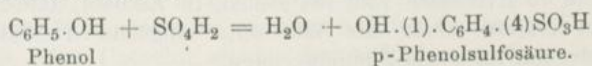


Beim Erwärmen, schon beim Kochen mit Wasser, lagert sich die o-Phenolsulfosäure in die p-Phenolsulfosäure um. Die beiden Säuren können mit Hilfe ihrer Kaliumsalze getrennt werden. Das Salz der p-Phenolsulfosäure ist schwerer löslich, es krystallisiert zuerst, wasserfrei in hexagonalen Tafeln; das Salz der o-Phenolsulfosäure krystallisiert später in wasserhaltigen, an der Luft verwitternden Prismen. Beide Säuren können durch langsames Verdunsten ihrer aus den Bleisalzen mittels Schwefelwasserstoff erhaltenen Lösungen in zerfliesslichen Nadeln erhalten werden.

m-Phenolsulfosäure,  $\text{OH}(1)\text{C}_6\text{H}_4(3)\text{SO}_3\text{H}$ , entsteht beim Erhitzen von m-Benzoldisulfosäure,  $1,3\text{-C}_6\text{H}_4(\text{SO}_3\text{H})_2$ , mit Kalilauge auf  $170\text{--}180^\circ$ .

Die Phenolsulfosäuren sind isomer mit der S. 430 besprochenen Phenylschwefelsäure.

Zinksulfophenylat, p-Phenolsulfosaures Zink, *Zincum sulpho-carbolicum*,  $[\text{OH}(1)\text{C}_6\text{H}_4(4)\text{SO}_3]_2\text{Zn} + 8\text{H}_2\text{O}$ , stellt man dar, indem man 10 T. Phenol und 10,5 T. konzentrierte Schwefelsäure (1,840) in einem Kolben im Wasserbade so lange auf  $90\text{--}95^\circ$  erhitzt, bis eine herausgenommene Probe sich vollkommen klar in Wasser löst. Der Kolbeninhalt wird nun in die zehnfache Menge heissen Wassers gegossen und die Lösung mit Schlammkreide gesättigt. Man filtriert heiss, wäscht mit heissem Wasser aus, versetzt das Filtrat mit einer Lösung von 15,3 T. Zinksulfat, lässt absetzen, filtriert und dampft zur Trockne. Der Trockenrückstand wird unter Zuhilfenahme von etwas Tierkohle aus Alkohol umkrystallisiert:



Zink-p-sulfophenylat bildet farblose, durchsichtige, an der Luft leicht verwitternde rhombische Prismen oder Tafeln, welche sich in 2 T. Wasser und 5 T. Weingeist zu schwach sauer reagierenden Flüssigkeiten lösen, welche durch Eisenchlorid violett gefärbt werden.

Die wässrige Lösung 1=10 ist mit verdünnter Schwefelsäure, mit überschüssigem Ammoniak und Ammoniumoxalat und mit Baryumnitratlösung auf Baryumsalz, Calciumsalz und Schwefelsäure zu prüfen.



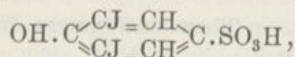
440 Asterol, Hydrargyrum parasulfophenylicum cum Ammonio tartar.

Auf Zusatz von überschüssiger Ammoniakflüssigkeit zu der wässrigen Lösung entstehe eine klare Flüssigkeit (Magnesium); in 10 cc derselben dürfen 2–3 Tropfen Schwefelwasserstoffwasser keine braune bis schwärzliche Färbung verursachen (Blei). Das Filtrat von dem durch überschüssigen Schwefelwasserstoff erzeugten Niederschlag darf beim Verdunsten keinen feuerbeständigen Rückstand hinterlassen. Beim Glühen muss das Zink-p-sulfophenylat annähernd 14,6% Zinkoxyd liefern.

**Aluminium-p-sulfophenylat, Sozal**,  $(\text{OH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_3)_3\text{Al}$ , bildet eine weisse, krystallinische Masse.

**Asterol, Hydrargyrum parasulfophenylicum cum Ammonio tartarico**,  $(\text{OH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_3)_2\text{Hg} + 4\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6(\text{NH}_4)_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ , ein weisses Pulver mit schwach gelblichem Stich, das sich in 50 T. Wasser löst, ist als Antisepticum empfohlen.

**Sozodolsäure, (2,6)-Dijod-p-phenolsulfosäure,**



entsteht in Form ihres schwer löslichen Kaliumsalzes beim Eintragen von Chlorjod in eine Lösung von p-phenolsulfosaurem Kalium. Das Salz wird durch Umkrystallisieren aus heissem Wasser gereinigt und dient zur Herstellung der übrigen Sozodolpräparate.

**Sozodolkalium, Ronozolkalium, Kalium sozodolicum,**

$\text{OH} \cdot \text{C}_6\text{H}_2\text{J}_2 \cdot \text{SO}_3\text{K}$ , bildet weisse, geruchlose, prismatische Krystalle oder ein weisses lockeres Pulver, ohne Krystallwasser, von stark saurer Reaktion, in 70 T. Wasser von 15° löslich, in Alkohol unlöslich. Am Platindraht erhitzt, stösst das Salz unter starkem Aufblähen Joddämpfe aus und färbt die Flamme violett.

Die wässrige Lösung 1=100 färbt sich mit Eisenchlorid blauviolett und scheidet auf Zusatz von Bromwasser Jod aus, wobei keine milchige Trübung entstehen darf. 200 cc derselben Lösung dürfen nach Zusatz von 2 Tropfen Silbernitratlösung und einigen Tropfen Salpetersäure nur eine rein weisse, geringe Opaleszenz zeigen; dieselbe Lösung darf weder durch Schwefelsäure, noch durch Schwefelwasserstoffwasser, noch nach Zusatz von überschüssiger Ammoniakflüssigkeit, durch Baryumnitratlösung oder Schwefelwasserstoffwasser verändert werden.

**Sozodolnatrium, Ronozolnatrium, Natrium sozodolicum,**

$\text{OH} \cdot \text{C}_6\text{H}_2\text{J}_2 \cdot \text{SO}_3\text{Na} + 2\text{H}_2\text{O}$ , bildet weisse oder farblose, geruchlose, prismatische Nadeln von anfangs salzig-bitterlichem, hinterher süßlichem Geschmacke und saurer Reaktion, welche in 12 T. Wasser von 15°, in Alkohol und Glycerin beim Erwärmen löslich sind.



**Sozodolzinke, Zincum sozodolicum**,  $(\text{OH} \cdot \text{C}_6\text{H}_2\text{J}_2 \cdot \text{SO}_3)_2\text{Zn} + 6\text{H}_2\text{O}$ , bildet farb- und geruchlose Nadeln, die in 25 T. Wasser und in 2 T. Weingeist löslich sind.

**Sozodolquecksilber, Hydrargyrum sozodolicum**,  $\text{OH} \cdot \text{C}_6\text{H}_2\text{J}_2 \cdot \text{SO}_3\text{Hg}$ , ist ein orangegelbes, sehr feines, lockeres, in Wasser und Weingeist fast unlösliches, in Kochsalzlösung lösliches Pulver.

**Thiophenol, Phenylmerkaptan, Phenthiol**,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{SH}$ , ist eine bei  $169^\circ$  siedende, widerlich riechende Flüssigkeit, welche aus Phosphorpentasulfid und Phenol entsteht.

## 2. Zweiwertige Phenole.

Zweiwertige oder zweiatomige Phenole finden sich teils fertig gebildet im Pflanzenreich vor, teils entstehen sie als Spaltungsstoffe von Pflanzenstoffen. Sie entstehen, ähnlich wie die einwertigen Phenole, aus den Amidophenolen über die Diazoverbindungen, durch Kalischmelze aus den Monohalogenphenolen, Phenolsulfosäuren und Benzoldisulfosäuren. Sie werden ferner erhalten aus den Dioxybenzolcarbonsäuren durch Erhitzen für sich oder mit Kalk. Die o- und p-Dioxybenzole entstehen auch durch Reduktion der entsprechenden Chinone (S. 445).

Die o-Dioxybenzole werden durch Eisenchlorid meist grün, die m-Verbindungen meist violett gefärbt; die p-Dioxybenzole werden nur vorübergehend gefärbt, da sie durch Eisenchlorid in Chinone oder Chinhydrone oxydiert werden.

**Brenzcatechin, Pyrocatechin, o-Dioxybenzol, 1,2-Phendiol**,  $\text{C}_6\text{H}_4-1,2-(\text{OH})_2$ , findet sich in *Ampelopsis hederacea*, im Rohzucker, im Kino, im Holzessig und entsteht bei der trockenen Destillation von Kino oder Catechü sowie durch Einleiten von Jodwasserstoff in Guajakol. Brenzcatechin bildet weisse, glänzende, bitter schmeckende rhombische Blättchen oder säulenförmige Krystalle, die bei  $104^\circ$  schmelzen und bei  $245^\circ$  sieden. Alkalische Lösungen von Brenzcatechin färben sich an der Luft erst grün, dann blau, endlich schwarz. Wässrige Brenzcatechinlösung wird von Bleiacetat weiss gefällt. Es reduziert Silberlösung schon in der Kälte, Fehlingsche Lösung erst beim Erwärmen.

**Brenzcatechinmonomethyläther, Guajacol**,  $\text{OH}(1) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot (2) \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$ , ist ein Hauptbestandteil des Buchenholzteercreosots, entsteht bei der trockenen Destillation des Guajakharzes und wird technisch dargestellt, indem man o-Nitrophenol in o-Anisidin,  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \diagup \\ \text{O} \cdot \text{CH}_3 \end{matrix}$ , überführt, dieses diazotiert und die Diazoverbindung in konzentrierte Schwefelsäure, die viel Natriumsulfat enthält, einträgt.

Beim Erhitzen des Gemischs auf 135—150° destilliert Guajakol mit den Wasserdämpfen über.

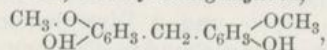
**Guajacol, Guajacolum**, ist eine klare, farblose, lichtbrechende, ölige Flüssigkeit oder es bildet farblose, nicht unter 28° schmelzende, bei 205° siedende Krystalle. Es riecht eigentümlich gewürzhaft, löst sich in etwa 60 T. Wasser und ist mit Weingeist, Aether und Schwefelkohlenstoff klar mischbar. Sein spez. Gewicht beträgt 1,117—1,143. Es mischt sich mit zwei Raumteilen Natronlauge klar, die Mischung bleibt auch nach dem Verdünnen mit der zehnfachen Menge Wasser klar und farblos. Mit zwei Raumteilen Kalilauge gemischt, erstarrt es alsbald zu einer weissen Krystallmasse.

**Guäthol, Ajacol, Brenzcatechinmonoäthylester,**

$\text{OH}(1)\text{-C}_6\text{H}_4\text{-(2)-OC}_2\text{H}_5$ , schmilzt bei 26°, siedet bei 209,5° und besitzt das spez. Gewicht 1,092.

**Cetiocol, Palmiocol**, eine bei 15° schmelzende, in Wasser unlösliche, in Alkoholäther und Chloroform lösliche Masse, soll Brenzcatechinmethylester sein.

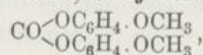
**Gujaform, Geoform, Methylendiguajakol,**



ein gelbes, geschmackloses, anfangs geruchloses, später vanilleartig riechendes, in Wasser und Aether unlösliches, in Alkohol und Alkalilauge lösliches Pulver, entsteht aus Guajacol und Formaldehyd.

**Eguform**, ein acetyliertes Methylendiguajakol, durch Einwirkung von Formaldehyd auf Guajacol und nachfolgendes Acetylieren gewonnen, ist ein fast geruchloses, grauweisses Pulver.

**Guajacolcarbonat, Duotal, Guajacolum carbonicum,**



entsteht beim Einleiten von Phosgen in eine konzentrierte Lösung von Guajacolnatrium. Das Reaktionsprodukt wird mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert. Es ist ein weisses, krystallinisches, fast geschmack- und geruchloses, neutral reagierendes Pulver. Unlöslich in Wasser, löst es sich wenig in kaltem, leicht in heissem Weingeist, ebenso in Aether, Chloroform und Benzol. Es schmilzt zwischen 85 und 90°. Löst man 0,2 gr Guajacolcarbonat in einem Gemisch gleicher Teile Weingeist und Kalilauge und erwärmt auf dem Wasserbade, so tritt nach dem Abdunsten des Weingeistes der Guajacolgeruch hervor. Kocht man Guajacolcarbonat mehrere Minuten mit frisch bereiteter vollkommen klarer alkoholischer Kalilauge, so scheidet sich ein krystallinischer Niederschlag (von Kaliumcarbonat) aus, der nach dem Waschen mit absolutem Alkohol und nachherigem Trocknen beim Ubergiessen mit Salzsäure reichlich Kohlensäure entwickelt. Eine



Lösung von 0,1 gr Guajacolcarbonat in 10 cc heissem Weingeist wird von Eisenchlorid nicht gebläut. An der Luft erhitzt, verbrennt es rückstandlos.

**Thiocol, Guajacolsulfosaures Kalium**,  $C_6H_3 \begin{matrix} \nearrow OH \\ \searrow SO_3K \end{matrix}$ , ist ein weisses, in Wasser leicht lösliches Pulver. Es ist der wirksame Bestandteil des *Sirolins*. Neben kreosolsulfosaurem Kalium ist es in dem *Sulfosot* enthalten.

**Guajamar, Guajacolglycerinester**,  $C_6H_4 \begin{matrix} \nearrow OCH_3 \\ \searrow OC_3H_7O_2 \end{matrix}$ , aus Guajakol und wasserfreiem Glycerin, ist ein weisses, krystallinisches, bei 75° schmelzendes, in 20 T. Wasser lösliches Pulver.

**Gujasanol, Diäthylglycocollguajacolhydrochlorid**,  $C_6H_4 \begin{matrix} \nearrow OCH_3 \\ \searrow O \end{matrix} . CO . CH_2 . N(C_2H_5)_2 . HCl$ , wird dargestellt durch Einwirkung von Guajakol auf Chloracetylchlorid und Umsetzen des Reaktionsproduktes mit Diäthylamin. Es bildet weisse, bei 184° schmelzende Prismen, welche sich leicht in Wasser lösen.

**Guajacatin, Guacatin, Phenoxacetsaures Natrium**,  $C_6H_4 \begin{matrix} \nearrow OH \\ \searrow OCH_2 \end{matrix} . COONa$ , ist ein weisses, geruchloses, in Wasser leicht lösliches Pulver. Der mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung entzieht Aether die bei 130–131° schmelzende *Guajacatinsäure*, welche bei längerem Erhitzen auf 140–150° in das bei 56° schmelzende Lakton übergeht.

**Veratrol, Brenzcatechindimethylester**, aus Guajacolkalium und Jodmethyl oder durch Erhitzen von Veratrumsäure mit Kalk erhalten, schmilzt bei 15° und siedet bei 205°.

**Geosot, Guajacolum valerianicum**,  $C_6H_4 \begin{matrix} \nearrow OCH_3 \\ \searrow OCOC_4H_9 \end{matrix}$ , wird aus Guajacolkalium und Valerylchlorid erhalten.

### Resorcin, m-Dioxybenzol, OH(1)-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-(3)OH.

Molekulargewicht = 110,04.

Resorcin entsteht beim Schmelzen von Ammoniacum oder Galbanum mit Kalihydrat im Silbertiegel. Die Schmelze wird in Wasser gelöst, mit Schwefelsäure angesäuert, ausgeäthert, der Aether abdestilliert und der Rückstand fraktioniert. Technisch stellt man es dar durch neunstündiges Schmelzen von Benzol-m-Disulfosäure mit Natriumhydroxyd. Bei der Kali- oder Natronschmelze liefern übrigens auch o- und p-Verbindungen, namentlich bei höherer Temperatur, Resorcin, so dass diese Methode zu Ortsbestimmungen nicht anwendbar ist.

**Resorcin, Resorcinum**, bildet farblose oder nur schwach gefärbte rhombische Prismen oder Tafeln von kaum merklichem, eigenartigem Geruche und süslichem, kratzendem Geschmacke. Es ist in etwa 1 T.



Wasser, in etwa 1 T. Weingeist, leicht in Aether und in Glycerin löslich, in Chloroform und in Schwefelkohlenstoff schwer löslich. Es schmilzt bei  $118^{\circ}$  und siedet bei  $276^{\circ}$ .

Bleiessig fällt aus der wässrigen Lösung 1 = 20 einen weissen Niederschlag aus. Beim vorsichtigen Erwärmen von 0,05 gr Resorcin mit 0,1 gr Weinsäure und 10 Tropfen Schwefelsäure erhält man eine dunkelcarminrote Flüssigkeit. Eisenchlorid färbt die wässrige Lösung violett.

Die wässrige Lösung 1 = 20 soll ungefärbt sein und beim Erwärmen einen Phenolgeruch nicht verbreiten; Lakmuspapier soll sie nicht verändern.

**Picrol, Dijodresorcindisulfosaures Kalium**,  $C_6H_2(OH)_2SO_3K$ , ein weisses, krystallinisches, geruchloses Pulver von bitterem Geschmack, welches sich in 15 T. Wasser mit saurer Reaktion löst und auch in Alkohol, Aether und Kollodium löslich ist, ist als Antisepticum empfohlen. Es entsteht aus dem Kaliumsalz der aus Resorcin und Schwefelsäure in der Kälte erhältlichen Resorcinsulfosäure durch Behandeln mit Jodsäure und alkoholischer Jodlösung.

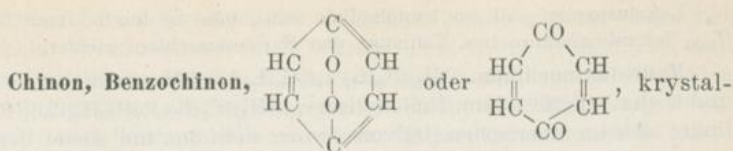
Durch Erhitzen von Resorcin mit Phtalsäureanhydrid entsteht das *Fluoresceïn*, die Muttersubstanz des Jodcosins. Durch Einwirkung von Natriumnitrit auf Resorcin bei  $110-120^{\circ}$  wird das als Indikator verwendete *Resorcinblau*, *Lakmoïd*, gebildet.

**Trinitroresorcin**,  $C_6H(NO_2)_3(OH)_2$ , **Styphninsäure**, entsteht beim Behandeln von Resorcin mit Salpeterschwefelsäure und beim Kochen von Ammoniacum, Asa foetida, Galbanum mit Salpetersäure.

**Hydrochinon, p-Dioxybenzol**,  $OH(1)-C_6H_4-(4)OH$ , findet sich in dem amerikanischen Strauche *Protea mellifera*, wurde zuerst bei der trocknen Destillation der Chinasäure und bei der Oxydation ihrer wässrigen Lösung mit Bleisuperoxyd beobachtet, und entsteht bei der Kalischmelze aus p-Jodphenol, bei der Reduktion von Chinon mit schwefliger Säure und bei der Oxydation von Anilin mit Natriumdichromat und Schwefelsäure. Hydrochinon ist dimorph, es sublimiert in monoklinen Blättchen und krystallisiert aus Lösungen in farblosen, süß schmeckenden hexagonalen Prismen, die in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich sind und bei  $169^{\circ}$  schmelzen. Hydrochinon dient als photographischer Entwickler und für therapeutische Zwecke.

Oxydationsmittel führen das Hydrochinon in Chinon über, das sich mit überschüssigem Hydrochinon zu Chinhydron vereinigt. Setzt man zu wässriger Hydrochinonlösung wenig Eisenchlorid, so erhält man eine grünliche Färbung, die von entstandenem *Chinhydron*,  $C_6H_4O_2 \cdot C_6H_4(OH)_2$ , herrührt. Chinhydron bildet grüne, metallglänzende Krystalle. Beim Kochen mit Wasser wird es in Chinon und Hydrochinon gespalten. Durch Oxydationsmittel wird Chinhydron in Chinon übergeführt.





lisiert in goldgelben Prismen, welche bei  $116^{\circ}$  schmelzen, in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich sind.

Als *Chinone* bezeichnet man Verbindungen, die dadurch entstehen, dass zwei am Benzolkerne stehende aromatische Wasserstoffatome durch zwei Sauerstoffatome ersetzt sind. Benzochinon ist ein Parachinon; es sind auch Orthochinone bekannt.

**Toluchinon**,  $\text{CH}_3(1) \cdot \text{C}_6\text{H}_3(2,5) \cdot \text{O}_2$ , schmilzt bei  $67^{\circ}$ .

**p-Xylochinon, Phloron**,  $(\text{CH}_3)_2(1,4) \cdot \text{C}_6\text{H}_2(2,5) \cdot \text{O}_2$ , schmilzt bei  $123^{\circ}$  und findet sich im Buchenholzteer.

**Thymochinon**,  $(\text{CH}_3)(\text{C}_3\text{H}_7)(1,4) \cdot \text{C}_6\text{H}_2(2,5) \cdot \text{O}_2$ , schmilzt bei  $45^{\circ}$  und entsteht durch Oxydation von Thymol mit Chromsäure.

Von Homologen der Dioxybenzole sind zu erwähnen:

**Homobrenzcatechin**,  $\text{CH}_3(1) \cdot \text{C}_6\text{H}_3(3,4)(\text{OH})_2$ , dessen 3-Methyläther, das **Kreosol, Homogujakol**,  $\text{CH}_3(1) \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot (3)(\text{OCH}_3)(4)\text{OH}$ , ebenso wie der Homobrenzcatechindimethyläther,  $\text{CH}_3(1) \cdot \text{C}_6\text{H}_3(3,4)(\text{OCH}_3)_2$ , im Buchenholzteer vorkommt.

**Orcin, 3,5-Dioxytoluol**,  $\text{CH}_3(1) \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot (3,5)(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O}$ , findet sich theils frei, theils als Orcincarbonsäure oder *Orsellinsäure*, theils als *Diorsellinsäureerythritester*, *Erythrin*, in *Rocella*- und *Lecanora*arten. Die ammoniakalische Lösung des Orcins scheidet an der Luft rotbraunes, amorphes Pulver, das *Orcein*,  $\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_7$ , aus, welches den Hauptbestandteil des *Orseillefarbstoffes* oder *Persio* bildet, der aus jenen Flechten durch Einwirkung von Ammoniak und Luft gewonnen wird. Durch Behandeln derselben Flechten mit Ammoniak und Kaliumcarbonat erhält man eine blaue Lösung, welche, konzentriert und mit Kreide oder Gips gemengt, den *Lakmus* bildet.

10 T. Lakmus werden mit 100 T. Wasser unter wiederholtem Umschwenken 24 Stunden lang bei  $15-20^{\circ}$  ausgezogen; der Auszug wird nach dem Absetzen filtriert und in der Siedehitze tropfenweise mit soviel verdünnter Schwefelsäure versetzt, dass eine Probe der mit 100 Raumteilen Wasser verdünnten Lösung nur noch violettblau gefärbt erscheint. Mit der auf diese Weise neutralisierten Lakmuslösung werden Streifen von bestem Schreibpapier gefärbt und, vor Licht geschützt, in einem ungeheizten Raum getrocknet. So erhält man *blaues Lakmuspapier*, *Charta exploratoria coerulea*. Zur Herstellung des *roten Lakmuspapieres*, *Charta exploratoria rubra*, wird ebenso verfahren, nur wird die Lakmuslösung mit soviel verdünnter Schwefelsäure versetzt, dass eine mit 100 T. Wasser verdünnte Probe blassrot gefärbt ist.

Lakmuspapier soll so empfindlich sein, dass es durch einen Tropfen  $\frac{1}{1000}$  Normal-Salzsäure bez. Kalilauge den Farbumschlag erleidet.

**Hydrothymochinon**,  $(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_7)(1,4)\text{C}_6\text{H}_2(2,5)(\text{OH})_2$ , schmilzt bei  $139,5^\circ$  und siedet bei  $290^\circ$ . Sein Dimethylester,  $(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_7)(1,4)\text{C}_6\text{H}_2(2,5)(\text{OCH}_3)_2$ , findet sich im ätherischen Oel von *Arnica montana* und siedet bei  $249^\circ$ .

### Kreosot, Kreosotum.

Kreosot ist eine aus Buchenholzteeer gewonnene Flüssigkeit, welche als Hauptbestandteile, wenn auch in wechselndem Verhältnis, *Guajacol*,  $\text{C}_6\text{H}_4\begin{matrix} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{OCH}_3 \end{matrix}$ , und *Kreosol*,  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\begin{matrix} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{OCH}_3 \end{matrix}$ , daneben kleine Mengen von *Methylkreosol*,  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2\begin{matrix} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{OCH}_3 \end{matrix}$ , 1-3-4-*Propylguajacol*,  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{C}_3\text{H}_7)\begin{matrix} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{OCH}_3 \end{matrix}$ , *Kresolen*,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}$ , *Xylenolen*,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{OH}$ , vielleicht auch von *Phlorolen*,  $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}$ , enthält.

Kreosot wurde 1832 von *Reichenbach* dargestellt. Der als Ausgangsmaterial dienende Buchenholzteeer wird fraktioniert destilliert, aus dem Destillat die Phenole mit starker Natronlauge ausgeschüttelt und aus der Phenylatlösung mittels Schwefelsäure wieder abgeschieden. Das Produkt wird nun behufs Entfernung des Phenols und seiner Homologen mit schwach alkalischem Wasser ausgeschüttelt, rektifiziert und das bei  $200-220^\circ$  übergehende als Kreosot aufgefangen.

Kreosot ist eine klare, schwach gelbliche, im Sonnenlicht sich nicht bräunende, stark lichtbrechende, neutral reagierende, ölige Flüssigkeit von durchdringendem, rauchartigem Geruche und brennendem Geschmacke. Das spezifische Gewicht liege nicht unter 1,08. Kreosot destilliert grösstenteils zwischen  $200-220^\circ$  und erstarrt selbst bei  $-20^\circ$  noch nicht. Mit Aether, Weingeist und Schwefelkohlenstoff ist es klar mischbar. mit etwa 120 T. heissem Wasser gibt es eine klare Lösung, welche sich beim Erkalten trübt und allmählich unter Abscheidung von Oeltropfen wieder klar wird. In der von letzteren getrennten Lösung wird durch Bromwasser ein rotbrauner Niederschlag hervorgerufen; auf Zusatz von sehr wenig Eisenchloridlösung nimmt die Lösung unter Trübung eine graugrüne oder schnell vorübergehend blaue Färbung an und wird schliesslich schmutzig braun unter Abscheidung von ebenso gefärbten Flocken. Die weingeistige Lösung färbt sich mit einer geringen Menge Eisenchloridlösung tiefblau, mit einer grösseren dunkelgrün. Diese Reaktionen charakterisieren das Kreosot als Gemisch phenolartiger Stoffe.

Ein Tröpfchen-Kreosot soll, auf blaues Lakmuspapier gebracht, letzteres nicht röten, auch wenn das Papier darauf mit Wasser angefeuchtet wird (Essigsäure). 1 cc Kreosot und 2,5 cc Natronlauge

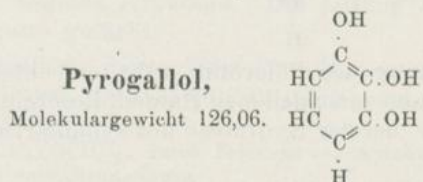


sollen beim Schütteln eine klare, hellgelbe Lösung geben, welche sich auch beim Verdünnen mit 50 cc Wasser nicht trübt (Naphthalin und andere Kohlenwasserstoffe). 1 Raumteil Kreosot soll, mit 10 Raumteilen einer mit absolutem Alkohol dargestellten Kaliumhydroxydlösung (1=5) gemischt, nach einiger Zeit zu einer festen, krystallinischen Masse von Guajacol- und Kreosotkalium erstarren. An dem Ausbleiben der Gallertbildung beim Mischen mit dem gleichen Raumteil Kollodium in einem trocknen Glase und an der Unlöslichkeit von 1 Raumteil Kreosot in 3 Raumteilen einer Mischung von 1 T. Wasser und 3 T. Glycerin, die man am besten in einem graduierten Zylinder beobachtet, erkennt man die Abwesenheit grösserer Mengen Phenol. Wird 1 cc Kreosot mit 2 cc Petroleumbenzin und 2 cc Barytwasser geschüttelt, so soll die Petroleumbenzinlösung eine blaue oder schmutzige, die wässrige Flüssigkeit eine rote Färbung nicht annehmen. Das geschieht, wenn das Präparat *Coerulignon* enthält.

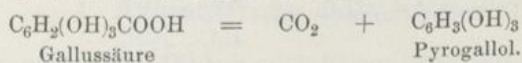
**Kreosotcarbonat, Kreosotal, entgiftetes Kreosot**, ist ein Gemisch der Kohlensäureester der in dem Buchenholztee enthaltenen Phenole, das aus Kresotkalium und Phosgen, entsprechend dem Guajacolcarbonat, hergestellt wird. Es bildet eine bernsteingelbe, dickflüssige, geruchlose, schwach bitter schmeckende Masse, die in Wasser unlöslich ist, sich in Alkohol, Aether und fetten Oelen löst und von Alkalien leicht verseift wird. Bei längerem Stehen in der Kälte scheiden sich Krystalle daraus ab.

**Eosot, Kreosotum valerianicum, und Oleokreosot, Kreosotoleat**, sind Gemische der Baldriansäure- bez. Oelsäureester der Buchenholztee-phenole.

### 3. Dreiwertige Phenole.



Die Bildung von Pyrogallol beim Erhitzen von Gallussäure, Pyrogallolcarbonsäure, beobachtete 1785 *Scheele*. Pyrogallol entsteht bei der Kalischmelze der beiden p-Chlorphenoldisulfosäuren sowie des Hämatoxylin. Man stellt es dar, indem man Gallussäure im Kohlensäurestrom sublimiert oder dieselbe mit Wasser im Autoklaven auf 210° erhitzt:



**Pyrogallol, Pyrogallolum, Pyrogallussäure, Pyrogalli acidum**, bildet sehr leichte, weisse, glänzende Blättchen oder Nadeln von

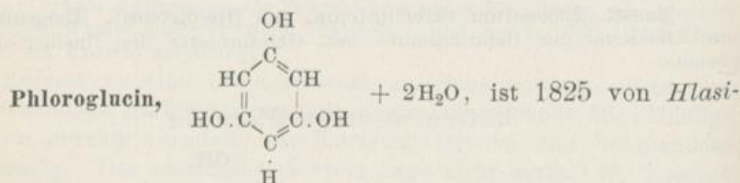
bitterem Geschmacke, die sich in 1,7 T. W. zu einer klaren, farblosen und neutralen Flüssigkeit, welche an der Luft allmählich braune Farbe und saure Reaktion annimmt, auflösen. Pyrogallol löst sich ferner in 1 T. Weingeist und 1,2 T. Aether. Es schmilzt bei 131–132° und sublimiert bei vorsichtigem Erhitzen ohne Rückstand.

Schüttelt man Pyrogallol mit Kalkwasser, so färbt sich letzteres zunächst violett, alsbald aber tritt Braunfärbung und Schwärzung unter flockiger Trübung ein. Die frisch bereitete wässrige Lösung des Pyrogallols wird durch frisch bereitete Lösung von Ferrosulfat indigblau, durch Eisenchlorid braunrot gefärbt. Aus einer Lösung von Silbernitrat scheidet sie Silber aus. Analog verhalten sich Quecksilber- und Goldsalze. Das Pyrogallol wird dabei zu Essigsäure und Oxalsäure oxydiert.

Daher dient Pyrogallol als photographischer Entwickler. Eine alkalische Pyrogallollösung absorbiert rasch Sauerstoff und wird daher in der Gasanalyse benutzt. Bei Verwendung von Barythydrat entsteht dabei zunächst *Hexaoxydiphenyl*,  $(\text{HO})_3\text{C}_6\text{H}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_3$ , dann weiter Kohlensäure, Essigsäure und braungefärbte Stoffe.

**Pyrogalloldimethyläther**,  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})(\text{OCH}_3)_2$ , findet sich im Buchenholzteer und wird durch Oxydationsmittel zu *Coerolignon* oxydiert.

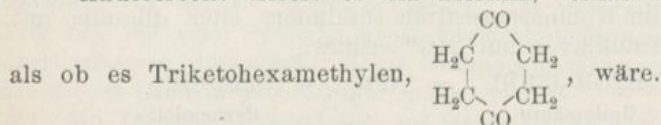
**Pyrogallolmonacetat**,  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2\text{COOCH}_3$ , ist als *Eugallol*, **Pyrogalloltriacetat**,  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{COOCH}_3)_3$ , als *Lenigallol* arzneilich empfohlen.



wetz durch Spaltung des Phloretins erhalten, entsteht durch die Natronschmelze aus verschiedenen Harzen, Resorcin und Benzotrisulfosäure, sowie bei der Hydrolyse des symmetrischen Triamidobenzols.

Phloroglucin krystallisiert in Prismen, die an der Luft verwitern. Seine wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid violett gefärbt. Es liefert ein Triacetat, verhält sich also wie ein dreiwertiges Phenol.

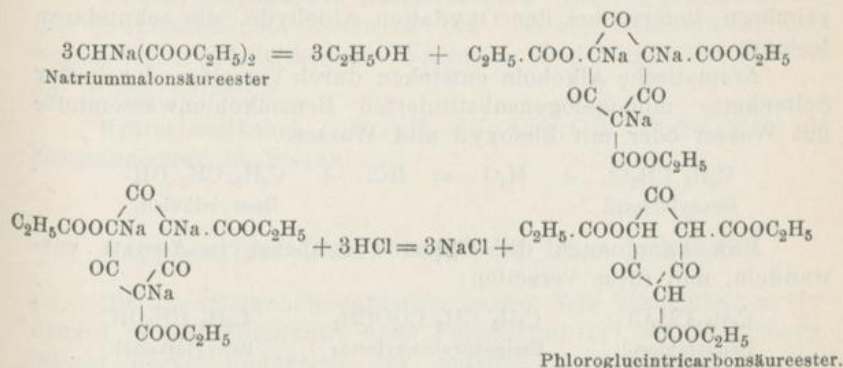
Andererseits liefert es ein Trioxim, verhält sich also so,



Phloroglucin stellt also den sehr bemerkenswerten Fall dar, dass ein Benzolderivat *nur* durch intramolekulare Atomverschie-



bung des Wasserstoffs der Hydroxylgruppen in ein Hexamethylenderivat übergeht. Im Einklang mit der Auffassung des Phloroglucins als Triketohexamethylen steht auch seine Bildung aus Natriummalonsäureester:



Der Phloroglucintricarbonsäureester ersetzt bei der Kalischmelze die Carbonäthylgruppen  $\text{COOC}_2\text{H}_5$  durch Wasserstoff, und es entsteht Phloroglucin.

**Oxyhydrochinon**,  $\text{C}_6\text{H}_3(1, 2, 4)(\text{OH})_3$ , entsteht bei der Kalischmelze des Hydrochinons und durch Verseifen seines Triacetats mit alkoholischer Salzsäure. Das Triacetat wird durch Eintragen von 150 gr Chinon in ein Gemisch von 400 gr Essigsäureanhydrid und 10 cc konz. Schwefelsäure bei 40—50° und Eingiessen des Produktes in Wasser erhalten.

Oxyhydrochinon bildet farblose, bei 140° schmelzende, in Wasser leicht lösliche Krystalle. Die Lösung wird von Eisenchlorid grünbraun gefärbt.

Von Abkömmlingen *vierwertiger Phenole* seien erwähnt:

**Apionoldimethyläther**,  $\text{C}_6\text{H}_2(1, 2, 3, 4)(\text{OCH}_3)_2(\text{OH})_2$ , aus der Apiolsäure durch Kalihydrat erhalten, und

**Apion**,  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{O}:\text{CH}_2)(\text{OCH}_3)_2$ , durch Erhitzen von Apiolsäure mit verdünnter Schwefelsäure entstehend, sowie

**Ireton**,  $\text{C}_6\text{H}_2(1)(\text{OCH}_3)(2, 3, 5)(\text{OH})_3$ , das sich aus dem *Irigenin* der Veilchenwurzel durch Spaltung mit Kali bildet.

Ein Abkömmling eines sechsatomigen Phenols ist das *Kohlenoxydkalium*,  $\text{C}_6(\text{OK})_6$ , das beim Erhitzen von Kalium im Kohlenoxydstrom entsteht (vergl. I. Anorg. T. S. 323).

## 1. Aromatische Alkohole.

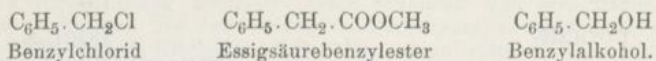
Die *aromatischen Alkohole* oder *Phenylparaffinalkohole* leiten sich von den Kohlenwasserstoffen der Benzolreihe ab durch Ersatz von Wasserstoff in der Seitenkette durch Hydroxyl,

während bei den isomeren Phenolen das Hydroxyl für Wasserstoff am Benzolkern eingetreten ist. Die Phenylparaffinalkohole können primäre, sekundäre oder tertiäre Alkohole sein. Sie verhalten sich in vieler Beziehung wie die Fettalkohole, die primären liefern bei der Oxydation Aldehyde, die sekundären Ketone.

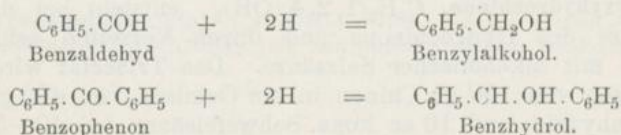
Aromatische Alkohole entstehen durch Verseifen der in der Seitenkette monohalogensubstituierten Benzolkohlenwasserstoffe mit Wasser oder mit Bleioxyd und Wasser.



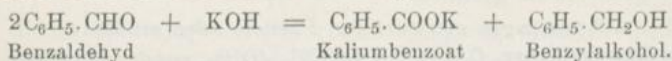
Man kann auch die Chloride zunächst in Acetate verwandeln, und diese verseifen:



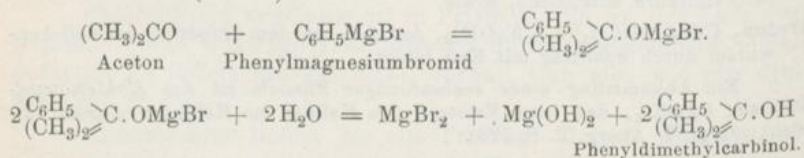
Sie entstehen ferner bei der Reduktion der Aldehyde und Ketone mit naszierendem Wasserstoff:



Aus aromatischen Aldehyden entstehen Phenylparaffinalkohole neben den zugehörigen Säuren durch Einwirkung von wässriger oder alkoholischer Kalilauge:



Aromatische Alkohole lassen sich endlich mittels der *Grignard*-schen Reaktion (S. 294) erhalten:



**Benzylalkohol, Phenylcarbinol, Phenylmethylol**,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ , ist als Essigester im ätherischen Jasminöl, als Benzoësäure- und Zimtsäureester im Perubalsam, Tolubalsam und Storax enthalten. In freiem Zustande soll er in kleiner Menge im Kirschlorbeeröl vorkommen. Reichliche Mengen sind in dem Destillationswasser des Ylang-Ylangöles enthalten. Benzylalkohol ist eine



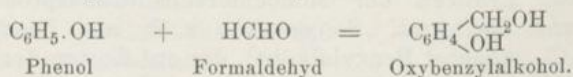
farblose, eigentümlich riechende Flüssigkeit, welche bei 14° das spez. Gewicht 1,051 besitzt, bei 206° siedet; in Wasser ist Benzylalkohol schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich.

**β-Phenyläthylalkohol, Benzylcarbinol**,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$ , ist der hauptsächlichste Riechstoff der frischen Rosenblüten, aber wegen seiner Löslichkeit in Wasser in dem käuflichen Rosenöl nur wenig enthalten.

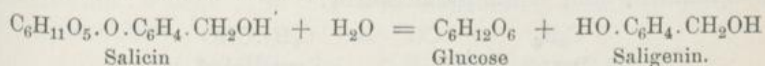
**Hydrozimtalkohol**,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ , findet sich als Zimtsäureester im Storax.

### Oxyphenylparaffinalkohole oder Phenolalkohole.

Die Phenolalkohole enthalten ausser dem alkoholischen Hydroxyl in der Seitenkette noch Phenolhydroxyl am Benzolkern. Ausser durch Reduktion der entsprechenden Aldehyde und Ketone und durch Behandeln der Aldehyde mit Kalihydrat, entstehen sie kernsynthetisch nach der *Ledererschen* Reaktion durch Einwirkung von Formaldehyd auf alkalische Phenollösung:



**Saligenin, o-Oxybenzylalkohol**,  $C_6H_4(1,2)(OH)(CH_2OH)$ , entsteht ausser nach den allgemeinen Bildungsweisen durch Spaltung des Glykosids *Salicin* mittels der Fermente Emulsin und Ptyalin oder durch verdünnte Säuren:



Saligenin bildet glänzende, in Alkohol, Aether und heissem Wasser leicht lösliche Tafeln, die bei 82° schmelzen und bei 100° sublimieren. Die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid tiefblau gefärbt.

**Edinol, p-Amidosaligenin**,  $NH_2(4)C_6H_3(2)(OH)(1)(CH_2OH)$ , durch Reduktion aus p-Nitro-o-oxybenzylalkohol dargestellt, findet als photographischer Entwickler Verwendung.

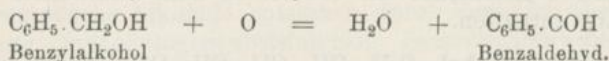
m-Oxybenzylalkohol schmilzt bei 67°, p-Oxybenzylalkohol bei 110°.

**Anisalkohol, p-Methoxybenzylalkohol**,  $CH_3O(4)C_6H_4(1) \cdot CH_2OH$ , entsteht aus Anisaldehyd und alkoholischem Kali und bildet farblose, bei 45° schmelzende und bei 259° siedende Prismen.

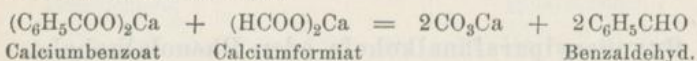
### m. Aromatische Aldehyde.

Die aromatischen Aldehyde entsprechen hinsichtlich der Bildungsweisen und der Reaktionsfähigkeit der Aldehydgruppe den aliphatischen Aldehyden. Man kann sie beispielsweise erhalten

1. durch Oxydation der primären aromatischen Alkohole:



2. Durch Destillation der Calciumsalze aromatischer Karbonsäuren mit Calciumformiat:

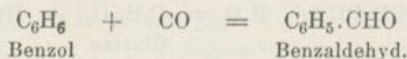


3. durch Erhitzen der die Gruppe- $\text{CHCl}_2$  enthaltenden sog. *Aldehydchloride* mit Wasser bei Gegenwart von Natriumcarbonat, Kalk oder Bleioxyd:

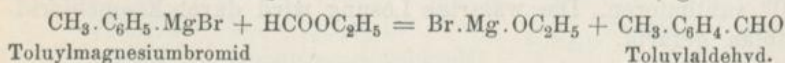


oder durch Erhitzen der Monochlorsubstitutionsprodukte mit Wasser und Bleinitrat. So entsteht z. B. aus Benzylchlorid,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$ , zunächst Benzylalkohol, der auf Kosten der Salpetersäure des Bleinitrats zu Benzaldehyd oxydiert wird.

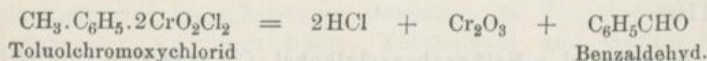
4. Nach der *Friedel-Crafts*chen Reaktion entstehen aromatische Aldehyde aus aromatischen Kohlenwasserstoffen durch Einwirkung von Kohlenoxyd und Salzsäure bei Gegenwart von Kupferchlorür und Aluminiumchlorid:



5. Aromatische Aldehyde entstehen ferner aus Organomagnesiumverbindungen und Ameisensäureestern (vgl. S. 294):



6. Bringt man die Homologen des Benzols, in Schwefelkohlenstoff gelöst, mit Chromoxydchlorid zusammen, so entstehen Additionsprodukte, welche von Wasser unter Bildung von Aldehyden zersetzt werden:



Die aromatischen Aldehyde sind meist angenehm riechende Flüssigkeiten, welche wie die aliphatischen Aldehyde reduzierend

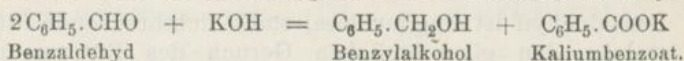


wirken und sich wie diese mit Natriumsulfit, Phenylhydrazin, Hydroxylamin, Blausäure verbinden. Sie unterscheiden sich aber von denselben dadurch, dass sie nicht polymerisieren, sowie durch ihr Verhalten gegen Ammoniak und gegen Alkali-hydroxyde.

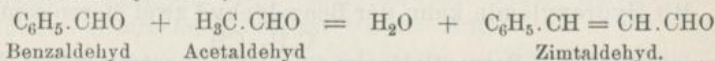
Während die aliphatischen Aldehyde Ammoniak zu Aldehyd-ammoniak addieren, liefert Benzaldehyd damit unter Wasser-austritt Hydrobenzamid.



Mit alkoholischer Kalilauge pflegen die aliphatischen Alde-  
hyde Aldehydharze zu liefern, die aromatischen Aldehyde erleiden  
dadurch teilweise eine Reduktion zu dem zugehörigen Alkohol,  
teils werden sie zu der entsprechenden Carbonsäure oxydiert:

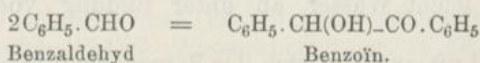


Mit Aldehyden, Ketonen und Carbonsäuren können die  
aromatischen Aldehyde leicht unter Wasseraustritt kondensieren  
(Perkinsche Synthese):

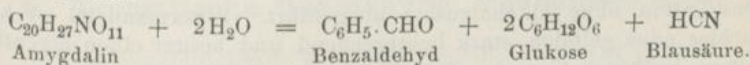


Mit Anilinen und Phenolen kondensieren sich die aroma-  
tischen Aldehyde zu Triphenylmethanderivaten (siehe daselbst).

Unter dem Einfluss von alkoholischer Cyankaliumlösung  
erleiden die aromatischen Aldehyde eine eigentümliche Poly-  
merisation, welche z. B. bei dem Benzaldehyd zur Bildung von  
Benzoïn führt:



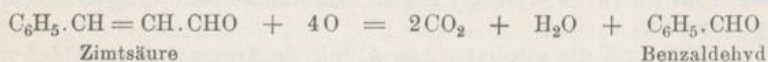
**Benzaldehyd, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CHO, Benzolmethylal, Benzoylwasserstoff, blausäurefreies Bittermandelöl,** wurde 1837 von *Liebig* und *Wöhler* rein dargestellt und findet sich in Spuren in der Sumatrabenzoë. Es entsteht aus den in dem bitteren Mandeln enthaltenen Glukosid *Amygdalin* (s. S. 300), neben Glukose und Cyanwasserstoff, wenn man darauf das Ferment *Emulsin* bei Gegenwart von Wasser einwirken lässt oder es mit verdünnten Mineralsäuren kocht:



Benzaldehyd bildet daher den Hauptbestandteil der ätheri-  
schen Oele aus den bitteren Mandeln, den Pfirsich-, Aprikosen-,



Kirsch- und Pflaumenkernen, den Blättern von *Prunus Lauro-cerasus* und vielen anderen amygdalinhaltigen Pflanzenteilen. Er entsteht ferner bei Oxydation der Zimtsäure:



Technisch wird der Benzaldehyd meist nach Methode 3 (S. 452) durch Kochen von Benzalchlorid mit Kalkmilch gewonnen und besonders zur Fabrikation von Farben und in der Parfümerie verwendet. Behufs Darstellung im kleinen kocht man 1 T. Benzalchlorid am Rückflusskühler mit 10 T. Wasser und 1,4 T. Bleinitrat während 3—4 Stunden, indem ein langsamer Kohlensäurestrom den Apparat durchstreicht. Bei der Destillation geht dann der Benzaldehyd mit den Wasserdämpfen über.

Benzaldehyd ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche den eigentümlichen Geruch des Bittermandelöls besitzt. Benzaldehyd siedet bei 179°, besitzt das spez. Gewicht 1,050 bei 15°, löst sich in etwa 300 Teilen Wasser und mischt sich mit Alkohol und Aether und in jedem Verhältnis.

Mit Hydroxylamin kann der Benzaldehyd zwei stereoisomere Aldoxime bilden. **Benzantialdoxim**,  $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH} \\ \parallel \\ \text{HO}\cdot\text{N} \end{matrix}$ , schmilzt bei 35° und kann mittels Salzsäure, Schwefelsäure oder Brom in Benzoyaldoxim,  $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH} \\ \parallel \\ \text{N}\cdot\text{OH} \end{matrix}$ , umgelagert werden. Letzteres schmilzt bei 125°, lässt sich durch Erhitzen in ersteres zurückverwandeln und spaltet leicht Wasser ab unter Bildung von Benzonitril,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CN}$ .

An der Luft oxydiert sich der Benzaldehyd leicht zu Benzoesäure, wobei als Zwischenprodukt wahrscheinlich **Benzoylwasserstoffsperoxyd**,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}_3\text{H}$ , entsteht, welches mit überschüssigem Benzaldehyd Benzoesäure bildet.

**Bittermandelöl, Oleum Amygdalarum aethereum**, besteht wesentlich aus Benzaldehyd und Blausäure, die grösstenteils zu Benzaldehydcyanhydrin miteinander verbunden sind. Man erhält es aus den bitteren Mandeln ähnlich dem Bittermandelwasser (S. 300), nur wird die Destillation ohne Alkoholzusatz ausgeführt. Bittermandelöl ist klar, farblos oder gelblich, stark lichtbrechend und besitzt einen eigentümlichen, kräftigen Geruch. Seine Lösungen in Weingeist oder in etwa 200 T. Wasser reagieren auf Lakmus sauer. Der Geschmack ist scharf, brennend, nicht süß. Das spez. Gewicht beträgt 1,052—1,058. Es

*Dimethylparaminobenzaldehyd,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{CHO}$ . 20  
Bestandteil der Ehrlich'schen Lösung zum Nachweis  
von Urobilinogen im Harn. (4,4)*



liefert die Berlinerblaureaktion und ist auf Nitrobenzol und künstlichen (chlorhaltigen) Benzaldehyd zu prüfen.

Nitrobenzol lässt sich mittels Zink und Schwefelsäure in verdünnt alkoholischer Lösung zu Anilin reduzieren, welches nach dem Abdampfen des Alkohols durch kurzes Aufkochen mit einem Tropfen Kaliumbichromatlösung an der entstehenden violetten Färbung erkannt werden kann. Zum Nachweis von künstlichem Benzaldehyd giesst man 5 Tropfen Bittermandelöl auf ein zusammengefaltetes Papier, zündet dies in einer Porzellanschale an und stürzt ein grosses, innen mit destilliertem Wasser benetztes Becherglas darüber. Wenn man die Wände des Becherglases, an denen sich die Verbrennungsgase angeschlagen haben, mit destilliertem Wasser abspült und die Lösung filtriert, so darf das Filtrat durch Silbernitratlösung nicht getrübt werden.

$$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} \\ \diagdown \\ \text{CN} \end{array}$$

Benzaldehydcyanhydrin,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} \begin{array}{l} \diagup \text{OH} \\ \diagdown \text{CN} \end{array}$ , Mandelsäurenitril, ist im

Bittermandelwasser und im ätherischen Bittermandelöl enthalten. Es entsteht durch Addition von Blausäure an Benzaldehyd und bildet eine gelbliche, in Alkohol und Aether, kaum in Wasser lösliche Flüssigkeit vom spez. Gewicht 1,24, welche nur im Vacuum unzersetzt destilliert werden kann.

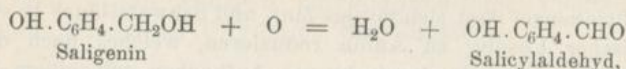
Von substituierten Benzaldehyden ist bemerkenswert der **o-Nitrobenzaldehyd**,  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CHO}$ , der durch Oxydation von o-Nitrozimtsäure in farblosen, bei  $46^\circ$  schmelzenden Nadeln gewonnen wird und mit Natronlauge und Aceton die Verbindung  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$  liefert, welche sofort Wasser und Essigsäure abspaltet und in Indigblau,  $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$ , übergeht. Durch Reduktion liefert er den **o-Amidobenzaldehyd**,  $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CHO}$ , der bei  $39^\circ$  schmilzt und mit Stoffen, welche eine  $\text{CH}_2 \cdot \text{CO}$ -Gruppe enthalten, unter Wasserabspaltung in Chinolinderivate übergeht.

Von den Homologen des Benzaldehyds ist zu erwähnen **p-Isopropylbenzaldehyd**,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CHO}$ , **Cuminol**, **Cuminaldehyd**, ein farbloser, bei  $235^\circ$  siedender Stoff, der in dem ätherischen Oel von *Cuminum cyminum* und von *Cicuta virosa* vorkommt und bei der Destillation über Zinkstaub Cymol liefert.

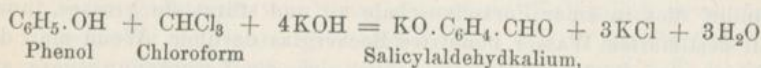
## n. Aromatische Oxaldehyde, Phenolaldehyde.

Die Phenolaldehyde enthalten sowohl Phenylhydroxyl, als auch Aldehydgruppen, sie zeigen einerseits das Verhalten der Phenole, andererseits das der Aldehyde. Sie entstehen:

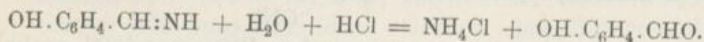
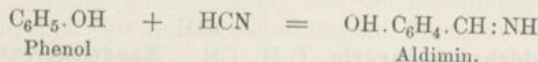
1. durch Oxydation der Phenolalkohole mit Chromsäuremischung:



2. durch Einwirkung von Chloroform und Kalilauge auf Phenole. Bei dieser Reaktion von *Reimer* tritt die Aldehydgruppe in o- und p-Stellung zum Hydroxyl ein:



3. durch Kochen der aus Phenolen, Blausäure und Chlorwasserstoff erhältlichen *Aldimine* mit verdünnten Säuren:



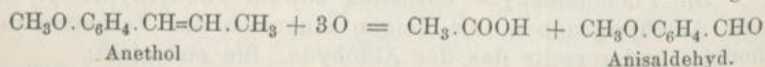
**o-Oxybenzaldehyd**,  $\text{OH.C}_6\text{H}_4.\text{CHO}$ , **Salicylaldehyd**, **salicylige Säure**, findet sich in dem ätherischen Oel von *Spiraea ulmaria*. Er entsteht durch Oxydation des zugehörigen Alkohols, des Saligenins. Meist stellt man ihn aus Phenol, Chloroform und Kalilauge dar und trennt ihn von dem gleichzeitig entstehenden p-Oxybenzaldehyd durch Destillation mit Wasserdämpfen, mit denen der Salicylaldehyd leicht flüchtig ist. Es ist eine eigentümlich, dem Bittermandelöl ähnlich riechende, bei 196° siedende Flüssigkeit, welche das spez. Gewicht 1,172 bei 15° besitzt, wie alle Orthooxyaldehyde, die Haut gelb färbt und durch Oxydation in Salicylsäure übergeführt wird. Seine Lösung wird durch Eisenchlorid violett gefärbt.

#### Salicylaldehyd-Methylphenylhydrazon, Agathin,

$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix} \text{N} = \text{CH.C}_6\text{H}_4.\text{OH}$ , aus äquivalenten Mengen der beiden Komponenten darstellbar, bildet farb-, geruch- und geschmacklose, bei 74° schmelzende Blättchen, die unlöslich sind in Wasser, löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

**m-Oxybenzaldehyd** schmilzt bei 104° und siedet bei 240°; **p-Oxybenzaldehyd** schmilzt bei 116°.

**p-Methoxybenzaldehyd**, **Anisaldehyd**,  $\text{CH}_3\text{O}[4].\text{C}_6\text{H}_4[1].\text{CHO}$ , eine eigentümlich riechende, bei 248° siedende Flüssigkeit von 1,123 spez. Gewicht, findet sich in kleiner Menge im russischen Anisöl und entsteht durch Oxydation des im Anisöl, Fenchelöl, Esdragonöl vorkommenden Anethols mit Salpetersäure oder Chromsäuremischung:



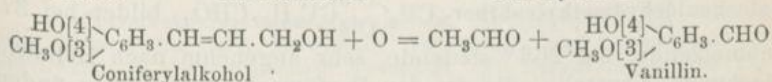
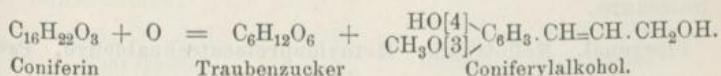


**Protocatechualdehyd, [3,4]-Dioxybenzaldehyd,**  $C_6H_3 \begin{Bmatrix} [1]CHO \\ [3]OH \\ [4]OH \end{Bmatrix}$ , die

Muttersubstanz des Vanillins und Piperonals, entsteht aus Piperonal, Vanillin und Opiansäure beim Erhitzen mit Salzsäure. Man erhält ihn ferner aus Brenzcatechin, Chloroform und Kalilauge. Es schmilzt bei  $153^\circ$ , löst sich in 20 T. Wasser, reduziert ammoniakalische Silberlösung und wird durch Eisenchlorid grün gefärbt.

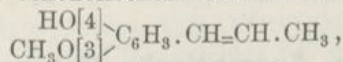
**Vanillin, m-Methoxy-p-oxybenzaldehyd, Methylprotocatechualdehyd,**  $C_6H_3 \begin{Bmatrix} [1]CHO \\ [3]OCH_3 \\ [4]OH \end{Bmatrix}$ .

Vanillin findet sich zu etwa 2% in den Vanilleschoten, deren wirksamen und riechenden Bestandteil es ausmacht. Es kommt ferner im Spargel, in verschiedenen Orchideen, im Perubalsam, im Tolubalsam, in der Sumatra- und Siambenzoë, im Rohrzucker und Rohspiritus vor. Künstlich ist es zuerst aus dem im Cambialsaft von Nadelhölzern vorkommenden Glukosid Coniferin erhalten. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zerfällt dieses in Traubenzucker und Coniferylalkohol, der bei der Oxydation mit Chromsäure Vanillin und Aldehyd liefert:

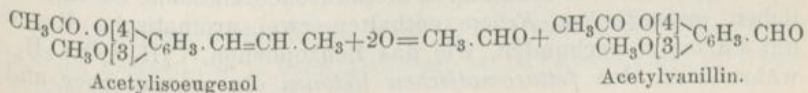


Der Protocatechualdehyd lässt sich durch Behandeln mit Kalilauge und Jodmethyl oder mit Dimethylsulfat in Vanillin überführen.

Fabrikmässig stellt man das Vanillin her aus dem Eugenol des Nelkenöls,  $\begin{matrix} HO[4] \\ | \\ CH_3O[3] \end{matrix} C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CH=CH_2$ , indem man dieses durch Kochen mit alkoholischem Kali in Isoeugenol,



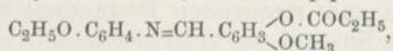
überführt und dieses zu Acetylisoeugenol acetyliert. Durch Oxydation mit Chromsäure liefert das Acetylisoeugenol Acetylvanillin:



Spaltet man aus dem Acetylvanillin die Acetylgruppe ab, so resultiert Vanillin. Vanillin bildet vanilleartig riechende und schmeckende feine Krystallnadeln, die bei  $81-87^{\circ}$  schmelzen. Vanillin löst sich im halben Gewicht Alkohol und beim Kochen in 20 T. Wasser klar auf. Die wässrige und weingeistige Lösung des Vanillins werden von Eisenchlorid blau gefärbt. In Schwefelsäure löst sich Vanillin bei gelindem Erwärmen klar und mit hellgelber Farbe auf. Beim Verbrennen ist Vanillin ohne Rückstand flüchtig.

Die Konstitution des Vanillins ergibt sich aus den beiden Tatsachen, dass es beim Erhitzen mit Salzsäure in Protocatechualdehyd und Chlormethyl zerfällt und bei der Kalischmelze Protocatechusäure liefert.

**Eupyrin, Vanillinäthylcarbonat-p-phenetidin,**



bildet blassgrünlichgelbe, nach Vanille duftende, geschmacklose Nadeln, die bei  $87-88^{\circ}$  schmelzen, in Wasser schwer, leicht aber in Alkohol, Aether und Chloroform löslich sind.

**Isovanillin, p-Methoxy-m-oxybenzaldehyd,**  $\begin{matrix} \text{CH}_3\text{O}[4] \\ \text{HO}[3] \end{matrix} \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CHO}$ ,

schmilzt bei  $116^{\circ}$  und entsteht aus Opiansäure beim Erhitzen mit Salzsäure.

**Piperonal, Heliotropin, Methylenprotocatechualdehyd, Protocatechualdehydmethylenäther,**  $\text{CH}_2 \begin{matrix} \diagup \text{O}[3] \\ \diagdown \text{O}[4] \end{matrix} \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CHO}$ , bildet bei  $37^{\circ}$

schmelzende, bei  $263^{\circ}$  siedende, sehr angenehm nach Heliotrop riechende Krystalle, die in der Parfümerie Anwendung finden. Es entsteht durch Oxydation der Piperinsäure  $\text{CH}_2\text{O}_2[3,4]\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}=\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ , sowie bei der Behandlung des Protocatechualdehyds mit Methylenjodid und Kalilauge. Durch Reduktion

geht das Piperonal in Piperoxylalkohol,  $\text{CH}_2 \begin{matrix} \diagup \text{O}[3] \\ \diagdown \text{O}[4] \end{matrix} \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ ,

durch Oxydation in Piperoxylsäure,  $\text{CH}_2 \begin{matrix} \diagup \text{O}[3] \\ \diagdown \text{O}[4] \end{matrix} \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{COOH}$ , über.

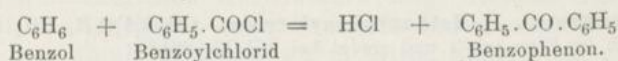
**o. Aromatische Ketone.**

Die aromatischen Ketone kann man auffassen als die Oxydationsprodukte der sekundären aromatischen Alkohole. Die eigentlichen *aromatischen Ketone* enthalten zwei aromatische Kerne mit Carbonyl verbunden, wie das Benzophenon,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , während in den *fettaromatischen Ketonen* ein aromatischer und

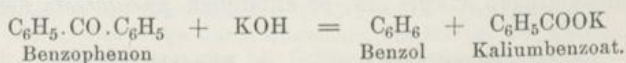


ein aliphatischer Kohlenwasserstoffrest vorhanden ist, wie bei dem Acetophenon,  $C_6H_5.CO.CH_3$ .

Die aromatischen Ketone verhalten sich hinsichtlich ihrer Carbonylgruppe wie die aliphatischen Ketone und entstehen auch nach denselben Methoden wie diese (s. S. 114). Eine weitere wichtige Bildungsweise derselben beruht auf der Einwirkung von Säurechloriden auf aromatische Kohlenwasserstoffe bei Gegenwart von Aluminiumchlorid (Fiedel-Crafts):



**Benzophenon, Diphenylketon**,  $C_6H_5.CO.C_6H_5$ , siedet bei  $307^\circ$  und ist in zwei Modifikationen bekannt. Die labiale Modifikation schmilzt bei  $26^\circ$  und entsteht beim Kochen oder durch Einwirkung von Luft aus den Lösungen der stabilen, bei  $46^\circ$  schmelzenden Modifikation, in welche sie sich langsam von selbst, rasch und unter Wärmeentwicklung beim Einimpfen der letzteren umwandelt. Bei der Reduktion liefert es den sekundären Alkohol Benzhydrol,  $C_6H_5.CH(OH).C_6H_5$ , und weiterhin Diphenylmethan,  $(C_6H_5)_2CH_2$ , bei der Kalischmelze zerfällt es in Benzol und Benzoëssäure:



**p-Tetramethyldiamidobenzophenon**,  $CO[C_6H_4[4]N(CH_3)_2]_2$ , *Michler'sches Keton*, wird durch Einwirkung von Phosgen auf Dimethylanilin bei Gegenwart von Aluminiumchlorid gewonnen. Mit Dimethylanilin und Phosphortrichlorid behandelt, liefert es das *Methylviolett*, mit Phenylnaphtylamin das *Viktorialblau*.

**Acetophenon, Phenylmethylketon, Hypnon**,  $C_6H_5.CO.CH_3$ , krySTALLISIERT in grossen, bei  $20^\circ$  schmelzenden und bei  $202^\circ$  siedenden Blättern, welche sich nicht in Wasser, leicht aber in Alkohol und Aether lösen. Es lässt sich leicht zu Phenylmethylcarbinol,  $C_6H_5.CH(OH).CH_3$ , reduzieren. Durch Chromsäure wird es zu Benzoëssäure, durch verdünnte kalte Kaliumpermanganatlösung zu Phenylglyoxyssäure,  $C_6H_5.CO.COOH$ , oxydiert. **Acetophenonoxim**,  $C_6H_5C:(N.OH)CH_3$ , erleidet bei der Einwirkung von Schwefelsäure oder Salzsäure in Eisessiglösung die sog. *Beckmannsche Umlagerung*, bei der es in Acetanilid,  $C_6H_5.NH.COCH_3$ , übergeht.

**Acetophenon-Phenetidin, Malarin**,  $\begin{array}{c} C_6H_5 \\ \diagdown \\ CH_2 \\ \diagup \end{array} C=N.C_6H_4.OC_2H_5$ , entsteht aus den Komponenten in Form gelblicher, bei  $88^\circ$  schmelzender, in Wasser unlöslicher Nadeln.

**o-Oxyacetophenon**,  $\text{HO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$ , siedet bei  $213^\circ$  und findet sich im ätherischen Oel der Rinde und des Holzes von *Chinoe glabra*.

**Dioxyacetophenon, Resacetophenon**,  $(\text{HO})_2[2,4]\text{C}_6\text{H}_3[1]\text{CO}\cdot\text{CH}_3$ , ist durch Erhitzen von Resorcin mit Eisessig und Chlorzink in weissen, rhombischen, bei  $142^\circ$  schmelzenden Blättchen erhalten. Sein Monomethyläther, **Paenol**,  $\text{CH}_3\text{O}[4](\text{HO})[2]\cdot\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$ , findet sich in der Wurzelrinde von *Paonia Montan*.

**Gallacetophenon, Trioxyacetophenon**,  $(\text{HO})_3[2,3,4]\text{C}_6\text{H}_2[1]\text{COCH}_3$ , entsteht durch kurzes Erhitzen von Pyrogallol mit Eisessig und Chlorzink auf  $150^\circ$  als blassgelbes, krystallinisches, bei  $168^\circ$  schmelzendes Pulver, das in etwa 600 T. kaltem Wasser leicht von heissem Wasser, Alkohol, Aether und Glycerin gelöst wird.

**Anisaceton, p-Methoxyphenylaceton**,  $\text{CH}_3\text{O}[4]\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$ , findet sich im Sternanisöl und siedet bei  $261$  bis  $265^\circ$ .

### p. Aromatische Karbonsäuren.

Die aromatischen Karbonsäuren leiten sich von den aromatischen Kohlenwasserstoffen ab durch Ersatz von Wasserstoff durch Carboxyl. Je nach der Anzahl der eingetretenen Carboxylgruppen unterscheidet man *Mono-, Di-, Tri-, Polycarbonsäuren*. Der Ersatz von Wasserstoff am Benzolkern selbst führt zu *Benzolcarbonsäuren*, tritt das Carboxyl für Wasserstoff eines als Seitenkette vorhandenen Alkyls ein, so entstehen *phenylierte Fettsäuren*, z. B.:

#### Benzolcarbonsäuren:

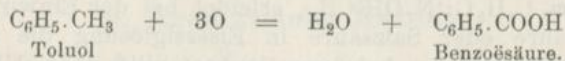
$\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{COOH}$ , Benzoësäure.  
 $\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{COOH}$  Toluylsäuren.  
 $(\text{CH}_3)_2\cdot\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{COOH}$ , Xylylsäuren.  
 $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$ , Phtalsäuren.  
 $\text{C}_6\text{H}_3(\text{COOH})_3$ , Benzoltricarbonsäuren.  
 $\text{C}_6(\text{COOH})_6$ , Mellithsäure.

#### Phenylfettsäuren:

$\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$ , Phenylelessigsäure.  
 $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$ ,  $\beta$ -Phenylpropion-  
 säure.

Die aromatischen Säuren entstehen nach den gleichen Methoden, wie sie S. 120 unter 1, 2, 3 für die Fettsäuren aufgeführt sind. Sie werden fernerhin erhalten:

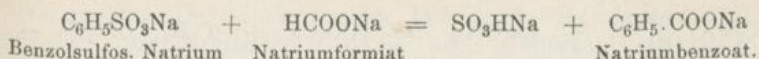
1. Durch Oxydation aromatischer Kohlenwasserstoffe, welche Seitenketten enthalten:



Dabei liefert ein Kohlenwasserstoff mit *einer* Seitenkette eine Monocarbonsäure, waren *zwei* Seitenketten vorhanden, so entsteht schliesslich eine Dicarbonsäure, während Kohlenwasserstoffe mit *drei* Seitenketten zu Tricarbonsäuren führen.



2. Durch Schmelzen der Salze der Sulfosäuren mit Natriumformiat:



Die aromatischen Säuren sind meist feste, krystallisierbare, in Wasser schwer, in Alkohol leicht lösliche Stoffe. Der Wasserstoff der Carboxylgruppen derselben kann durch Metalle und durch Alkoholradikale, das Hydroxyl derselben durch Halogene, die Aminogruppe usw. ersetzt werden. Der Wasserstoff am Kern der aromatischen Karbonsäure zeigt dieselbe Reaktionsfähigkeit, wie der an den aromatischen Kohlenwasserstoffen selbst. Er lässt sich durch Halogene, durch Nitro-, Amino-, Azo-, Diazo-, Hydroxy- und Sulfogruppen ersetzen. Daher ist eine sehr grosse Zahl von Abkömmlingen der aromatischen Karbonsäuren bekannt.

### 1. Monocarbonsäuren.

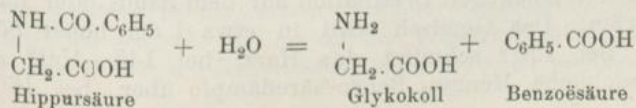
#### Benzoësäure, Phenylameisensäure, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ .

Molekulargewicht = 122,06.

Benzoësäure war schon zu Beginn des 17. Jahrhunderts bekannt. Um diese Zeit lehrte *Turquet de Mayerne* die Darstellung der *Flores Benzoës* durch Sublimation des Benzoëharzes. 1775 beschrieb *Scheele* die Gewinnung der Säure auf nassem Wege durch Auskochen des Harzes mit Kalkmilch und Abscheiden der Benzoësäure aus der Calciumbenzoatlösung mittels Salzsäure. 1832 stellten *Liebig* und *Wöhler* die elementare Zusammensetzung der Benzoësäure fest, lehrten ihre Beziehung zum Benzaldehyd und beschrieben ihre einfachsten Abkömmlinge. 1834 erhielt *Mitscherlich* bei der Destillation der Benzoësäure mit Kalk das Benzol.

Benzoësäure findet sich teils im freien Zustande, teils in Form von Estern des Benzoresinols und Benzoresinotannols in der Siam- und Palembangbenzoë. Die Sumatrabenzoë enthält daneben auch Zimtsäure, liefert daher eine zimtsäurehaltige Benzoësäure. Sie ist ferner im Drachenblut und im Acaroidharz und anderen Harzen, im Peru- und Tolubalsam enthalten. In zahlreichen Pflanzen, z. B. den Preiselbeeren, dem Waldmeister, dem Steinklee, dem Mariengras, dem Ruchgras, in dem Johannisbrot und im ätherischen Oel von *Unona odoratissima*, dem Ylang-Ylangöl, ist Benzoësäure nachgewiesen. Im Tierreich kommt sie im Castoreum vor. Sie entsteht bei der Hydrolyse der Hippursäure, bei der Oxydation der Eiweissstoffe und bei der Einwirkung von Bakterien auf Hippursäure und auf Eiweissstoffe. Daher findet man sie bisweilen im Sedimente gefaulter Harne.

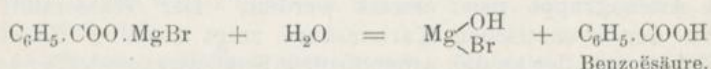
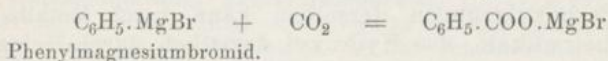
Benzoësäure kann erhalten werden durch Kochen von Hippursäure mit Salzsäure:



Sie entsteht ferner aus Calciumphtalat durch Erhitzen mit Calciumhydroxyd auf 350°:



Man erhält sie ferner mit Hilfe der *Grignardschen* Reaktion:



Technisch gewinnt man die Benzoësäure aus Toluol, indem man dieses durch Einwirkung von Chlor in Benzylchlorid,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$ , umwandelt, welches beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure leicht zu Benzoësäure oxydiert wird:



Man kann auch die Chlorierung des Toluols bis zum Benzotrichlorid,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CCl}_3$ , treiben und dieses mit Wasser, konzentrierter Schwefelsäure oder wasserfreier Oxalsäure erhitzen:



Auch durch Verseifung des im Mittelöl des Steinkohlenteers vorkommenden Benzonitrils wird Benzoësäure technisch gewonnen:



Das Ausgangsmaterial für die Gewinnung der officinellen Benzoësäure ist das Siambenzoëharz. Man kann dem Harz die Säure durch Kochen mit Basen entziehen und sie aus der Benzoatlösung mit Salzsäure abscheiden. Wendet man dabei Kalkmilch als Base an, so gelingt es nicht, die Benzoësäureester des Harzes völlig zu verseifen, die Ausbeute an Benzoësäure ist also geringer, als bei Verwendung von Natronlauge. Die officinelle Säure ist indessen nicht auf nassem Wege, sondern *durch Sublimation* darzustellen. Die grob gepulverte Benzoë wird für sich oder mit dem gleichen Gewicht grobem Sand gemischt der trockenen Destillation auf dem Sand- oder Luftbad unterworfen. Das Gemisch wird in etwa 1 cm hoher Schicht erhitzt. Bei 120° schmilzt das Harz, bei 145–150° gehen schon reichliche Mengen Benzoësäredämpfe über, bei 160 bis



180° wird die Operation zu Ende geführt. Die Dämpfe der Benzoësäure werden durch einen langsamen Luftstrom in das seitlich vom Destillationsgefäß befindliche Kondensationsgefäß geleitet und sublimieren darin an. Ueberschreitet man die Temperatur von 180° bei der Arbeit, so brennt das Benzoëharz an und man erhält ein übelriechendes, brandiges Sublimat. Anderenfalls mischen sich der Benzoësäure ebenfalls bereits Destillationsprodukte des Harzes bei, in welchen Methyl- und Benzylbenzoat, Vanillin, Guajacol, Acetyl-, Benzoylguajacol, Brenzcatechin und Benzophenon nachgewiesen sind.

Die *reine* Benzoësäure bildet farblose, geruchlose, glänzende, monokline Nadeln oder Blättchen, welche bei 121,4° schmelzen und bei 249° unter 760 mm Druck sieden. Sie ist leicht sublimierbar und mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Ihre Dämpfe riechen eigentümlich und wirken auf die Schleimhäute stark zum Husten reizend.

	Benzoësäure erfordert bei	0°	640	Teile,
		"	15°	380 "
		"	100°	15 " Wasser zur Lösung.
100 T.	einer Lösung in Aether	enthalten	39,76 T.	Benzoësäure bei 15°.
	90% Alkohol	"	29,39	" " "
	absolutem "	"	31,84	" " "

Zur *Erkennung* der Benzoësäure dient ausser diesen physikalischen Eigenschaften das aus neutraler Benzoatlösung durch neutrale Ferrisalzlösung fällbare *Ferribenzoat*.

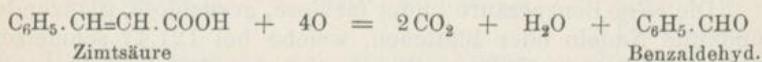
**Acidum benzoicum, Benzoësäure, Benzoës acidum** ist officinell in Form der Sublimation aus Siambenzoë gewonnenen Säure. Sie bildet weissliche, später gelbliche bis bräunlichgelbe Blättchen oder nadelförmige Krystalle von seidenartigem Glanze, benzoëartigem und zugleich brenzligem, jedoch weder brandigem noch harnartigem Geruche. Offizinelle Benzoësäure schmilzt, in Folge des Vorhandenseins der oben angeführten Verunreinigungen, etwas niedriger als reine Benzoësäure und auch die Löslichkeit wird dadurch etwas beeinflusst. Sie ist in etwa 370 T. kaltem Wasser, reichlich in siedendem Wasser löslich. Die von siedendem Wasser nicht gelöste, im Ueberschuss hinzugefügte Säure schmilzt zu einer gelblichen bis bräunlichen Flüssigkeit, die sich am Boden des Gefässes ansammelt. Benzoësäure ist auch in Weingeist, Aether und Chloroform löslich und mit Wasserdämpfen flüchtig.

Beim Erhitzen im Probierrohre schmilzt Benzoësäure zuerst zu einer gelblichen bis schwach bräunlichen Flüssigkeit und sublimiert dann vollständig oder mit Hinterlassung eines geringen braunen Rückstandes.



In einer durch Uebergießen von 0,2 gr Benzoësäure mit 20 cc Wasser und 1 cc Normalkalilauge bereiteten, häufig umgeschüttelten und nach 15 Minuten filtrierten neutralen Kaliumbenzoatlösung ruft 1 Tropfen Eisenchloridlösung einen rotbraunen Niederschlag von Ferribenzoat hervor (Identität).

Eine Mischung aus 1 T. Benzoësäure, 1 T. Kaliumpermanganat und 10 T. Wasser soll, in einem lose verschlossenen Probierrohre einige Zeit gelinde erwärmt und dann abgekühlt, beim Oeffnen des Probierrohres nicht nach Bittermandelöl riechen. Prüfung auf Zimtsäuregehalt:



0,1 gr Benzoësäure soll mit 1 cc Ammoniakflüssigkeit eine gelbe bis bräunliche, trübe Lösung geben; diese Flüssigkeit scheidet, auf Zusatz von 2 cc verdünnter Schwefelsäure, die Benzoësäure wieder aus; durch diese Mischung sollen 5 cc Kaliumpermanganatlösung nach Verlauf von 4 Stunden fast vollständig entfärbt werden. Die S. 463 erwähnten, bei der Sublimation entstehenden, leicht oxydierbaren Beimischungen bewirken die Reduktion des Permanganates, dessen Verbrauch demnach eine ungefähre Schätzung dieser empyreumatischen Stoffe gestattet. Früher glaubte man mit Hilfe solcher Reaktionen die Benzoësäure als Siambenzoësäure identifizieren zu können. Die Menge und Art des entstehenden Empyreumas dürfte aber mehr von dem Gange des Sublimationsprozesses, als von der Handelssorte des angewendeten Benzoëharzes abhängig sein.

0,2 gr Benzoësäure hinterlassen, mit 0,3 gr Calciumcarbonat und etwas Wasser gemischt, eingetrocknet und geglüht, einen Rückstand, welcher, in Salpetersäure gelöst und mit Wasser zu 10 cc verdünnt, durch Silbernitratlösung nach 5 Minuten höchstens schwach opalisierend getrübt wird. Eine stärkere Chlorsilberreaktion würde auf das Vorhandensein von chlorierten Benzoësäuren schliessen lassen, welche bei der Benzoësäureherstellung aus Benzyl-, bez. Benzalchlorid nebensächlich entstehen.

Von Salzen der Benzoësäure, Benzoaten, werden die löslichen durch Sättigen der Benzoësäure mit den Carbonaten oder den freien Basen gewonnen, die unlöslichen entstehen durch Umsetzung einer Benzoatlösung mit der betreffenden Metallsalzlösung. Arzneiliche Anwendung finden von ihnen:

**Natriumbenzoat**,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{COONa} + \text{H}_2\text{O}$ , **Natrium benzoicum**, entsteht beim Neutralisieren einer fast siedend heissen Lösung von 10 T. krystallisiertem Natriumcarbonat in 30 T. Wasser mit (etwa 8,6 T.) Benzoësäure. Die filtrirte Lösung scheidet, auf die Hälfte ihres



Volumens eingedampft und über Schwefelsäure aufbewahrt, Krystalle der wasserhaltigen Salze ab, beim Eindampfen auf dem Wasserbade verbleibt das Salz wasserfrei.

Das wasserfreie Natriumbenzoat bildet ein weisses Pulver oder weisse, körnige Massen, die beim Erhitzen schmelzen und beim Veraschen einen mit Säuren aufbrausenden Rückstand hinterlassen, welcher die Flamme gelbfärbt. Natriumbenzoat löst sich in 1,5 T. Wasser und in 13 T. Weingeist von 90%. Die wässrige, neutrale oder schwach saure Lösung (1 = 10) gibt auf Zusatz von Salzsäure einen Brei von Benzoësäurekrystallen, die sich in Aether lösen. Eisenchlorid ruft in ihr einen isabellfarbenen Niederschlag von Ferribenzoat hervor.

Die wässrige Lösung 1 = 20 ist mit Schwefelwasserstoff auf Schwermetalle, mit Baryumnitratlösung auf Sulfate zu prüfen. Zur Prüfung auf Chloride versetzt man die Lösung mit dem gleichen Volumen Weingeist und der hinreichenden Menge Salpetersäure; Silbernitratlösung darf dann nur opalisierende Trübung hervorrufen.

**Lithium benzoicum, Lithiumbenzoat**,  $C_6H_5 \cdot COOLi + H_2O$ , bildet, analog wie das Natriumsalz hergestellt, ein weisses Pulver oder dünne, glänzende Schüppchen. Es ist etwas fettig anzufühlen, luftbeständig, geruchlos oder von schwachem, benzoëartigem Geruche, besitzt kühlenden, süsslichen Geschmack und saure Reaktion. Man identifiziert und prüft es, ähnlich dem Natriumsalz. Behufs Prüfung auf Natriumbenzoat werden 0,03 gr verascht, die Asche in 1 cc Salzsäure gelöst und die filtrierte Lösung zur Trockne verdampft. Der verbleibende Rückstand muss in 3 cc Weingeist klar löslich sein.

**Ammonium benzoicum, Ammoniumbenzoat**,  $C_6H_5 \cdot COO \cdot NH_4$ , bildet, durch Eindampfen einer Lösung von Benzoësäure in Ammoniakflüssigkeit unter zeitweiligem Zusatz von etwas Ammoniak gewonnen, weisse, dünne, vierseitige, tafelförmige, rhombische Krystalle oder ein krystallinisches Pulver. Das Salz besitzt salzigen, hinterher etwas scharfen Geschmack und schwachen Geruch nach Benzoë. Es schmilzt bei 190°, stärker erhitzt, ist es ohne Rückstand flüchtig. Es löst sich in 5 T. kaltem Wasser und in 28 T. Weingeist.

**Calciumbenzoat**,  $(C_6H_5 \cdot COO)_2Ca + 3H_2O$ , krystallisiert in Nadeln, die sich bei 5° in 37,7 T. Wasser lösen.

**Ferribenzoat**,  $Fe_2(C_6H_5 \cdot COO)_3 \cdot (OH)_3 + 6H_2O$ , fällt als voluminöser, zimetfarbener Niederschlag, wenn man eine auf ein halbes Liter verdünnte Lösung von 10 gr Benzoësäure in der zum Neutralisieren gerade hinreichenden Menge Ammoniak löst und unter Umrühren mit 15,3 gr, mit Wasser zuvor auf ein halbes Liter verdünnter Eisenchloridlösung versetzt. Durch Dekantieren ausgewaschen, abgepresst und an der Luft getrocknet, dient es zur Herstellung von Eisenlebertran.

**Silberbenzoat**,  $C_6H_5 \cdot COOAg$ , krystallisiert aus heissem Wasser in glänzenden Blättchen und ist in Alkohol sehr schwer löslich.

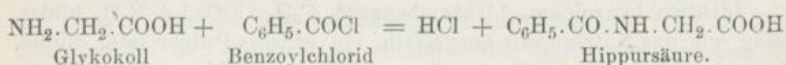
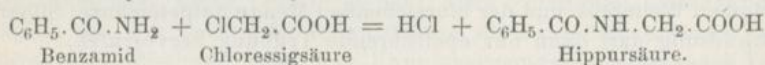


**Benzoësäureanhydrid**,  $(C_6H_5.CO)_2O$ , schmilzt bei  $42^{\circ}$  und siedet bei  $360^{\circ}$ . Es entsteht aus Benzoylchlorid und Natriumbenzoat.

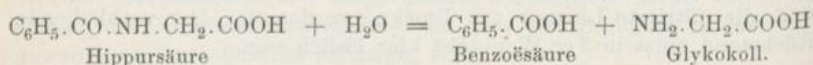
**Benzoylsuperoxyd**,  $C_6H_5.CO.O_2.CO.C_6H_5$ , ist als Desinficiens empfohlen und bildet weisse, geruchlose, bei  $103,5^{\circ}$  schmelzende Prismen, die in Wasser wenig, in Alkohol leichter löslich sind. Man erhält es beispielsweise, indem man Natriumsuperoxyd mit der äquivalenten Menge Benzoylchlorid in Wasser von etwa  $4^{\circ}$  umsetzt.

**Benzamid**,  $C_6H_5.CO.NH_2$ , entsteht beim Erwärmen eines Gemisches von Benzoylchlorid und Ammoniumcarbonat auf dem Wasserbade und krystallisiert aus Wasser in weissen, bei  $130^{\circ}$  schmelzenden, bei  $288^{\circ}$  siedenden Tafeln.

**Hippursäure, Benzoylglykokoll**,  $C_6H_5.CO.N \begin{array}{l} \diagup H \\ \diagdown CH_2 \end{array} .COOH$ , findet sich im Harn der Pflanzenfresser, in geringer Menge auch im Menschenharn. Künstlich kann man sie aus Benzamid und Chloressigsäure oder durch Benzoylieren von Glykokoll erhalten:



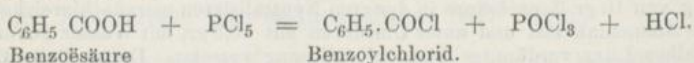
Hippursäure krystallisiert in rhombischen Säulen, welche bei  $187^{\circ}$  schmelzen; sie löst sich in 600 T. kaltem Wasser, leicht in heissem Wasser und in Alkohol. Durch Kochen mit Natronlauge, rascher mit verdünnten Säuren, wird sie in Benzoësäure und Glykokoll gespalten:



**Benzanilid**,  $C_6H_5.CO.NH.C_6H_5$ , wird aus Benzoylchlorid und Anilin erhalten und schmilzt bei  $160^{\circ}$ .

**Benzoylazid**,  $C_6H_5.CO.N \begin{array}{l} \diagup N \\ \diagdown N \end{array}$ , aus Benzoylhydrazin, Natriumnitril und Essigsäure erhalten, wird durch Kochen mit Kali in Benzoësäure und Stickstoffkalium,  $N_3K$ , gespalten, wofür letzteres die Entdeckung der Stickstoffwasserstoffsäure ermöglichte.

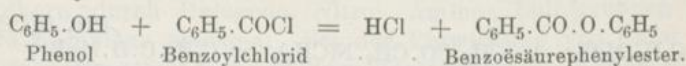
**Benzoylchlorid**,  $C_6H_5.COCl$ , eine farblose, unangenehm, stechend riechende, stark zu Tränen reizende Flüssigkeit, welche beim Erwärmen von Benzoësäure mit Phosphorpentachlorid entsteht, lässt sich durch Abkühlen festmachen, schmilzt bei  $-1^{\circ}$  und siedet bei  $198^{\circ}$ .



Benzoylchlorid wird von Wasser erst beim Erwärmen in Benzoësäure und Salzsäure gespalten und dient zum *Benzoylieren*, d. h. zum Einführen des *Benzoylrestes*  $C_6H_5.CO-$ . Dazu bedient



man sich vielfach der *Schotten-Baummannschen* Reaktion, welche darin besteht, dass man die Substanz mit überschüssiger verdünnter Natronlauge und Benzoylchlorid schüttelt, bis der Geruch nach Benzoylchlorid verschwunden ist:



**Benzonitril**,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CN}$ , aus benzolsulfosaurem Kalium und Cyankalium darstellbar, ist ein farbloses, bei  $191^\circ$  siedendes, nach bitteren Mandeln riechendes Oel, welches in seinen Eigenschaften den Fettsäurenitrilen gleicht.

Von den Estern der Benzoësäure, die meist aus Benzoësäure, Alkohol und Chlorwasserstoff erhalten werden, seien erwähnt:

**Benzoësäuremethylester**,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{COO}\cdot\text{CH}_3$ , siedet bei  $199^\circ$  und dient als *Niobeöl* in der Parfümerie.

**Benzoësäureäthylester**,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{COO}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ , siedet bei  $213^\circ$ .

**Glycoldibenzoat**,  $(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{COO})_2\text{C}_2\text{H}_4$ , schmilzt bei  $73^\circ$ .

**Glycerintribenzoat**,  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_3\text{C}_3\text{H}_5$ , schmilzt bei  $76^\circ$ .

**Glucosepentabenzoat**,  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_5\cdot\text{C}_6\text{H}_7\text{O}$ , schmilzt bei  $179^\circ$ .

**Benzoësäurephenylester**,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{COO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ , aus Phenol und Benzoylchlorid erhältlich, bildet monokline, bei  $71^\circ$  schmelzende, bei  $314^\circ$  siedende Prismen.

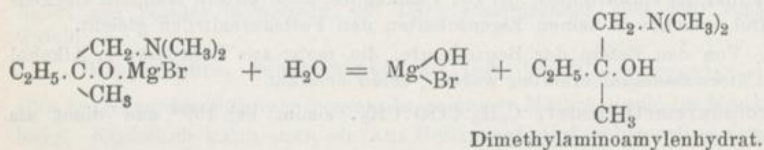
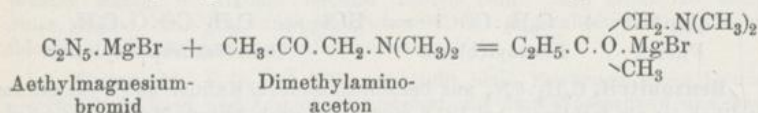
**Benzoësäure-p-Kresolester**, **Benzoyl-p-Kresol**,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{COO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3$ , nach der *Baumann-Schottenschen* Methode aus p-Kresol und Benzoylchlorid erhältlich, bildet farblose, bei  $70-71^\circ$  schmelzende Krystalle, welche sich nicht in Wasser, wohl aber in Alkohol lösen. Der Stoff ist als Antisepticum empfohlen.

**Benzoësäurebenzylester**,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{COO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ , kommt in der Benzoë, im Peru- und Tolubalsam vor und wird, künstlich dargestellt, unter dem Namen *Peruscabin* als Ersatz des Perubalsams empfohlen, bezüglich in Rizinusöl gelöst und dann *Peruol* genannt, als Krätzmittel verwendet. Es ist eine fast farblose, in Alkohol und Aether lösliche Flüssigkeit, von eigentümlichem, nicht unangenehmem Geruch, welche das spez. Gewicht 1,12 besitzt und bei  $173^\circ$  unter 9 mm Durck siedet. Bei starker Abkühlung erstarrt der Ester zu einer weissen Krystallmasse, welche bei  $20^\circ$  schmilzt und auch unterhalb dieses Schmelzpunktes flüssig bleibt.

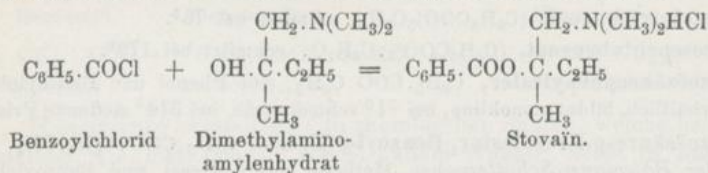
**Benzosol**, **Guajacolbenzoat**, **Benzoylguajacol**, **Guajacolum benzoicum**,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{COO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OCH}_3$ , bildet farblose, in Alkohol und Aether lösliche Krystalle, welche bei  $56-58^\circ$  schmelzen.

**Stovain**,  $\alpha$ -**Amyleinchlorhydrat**,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{COO}\cdot\text{C} \begin{array}{l} \text{CH}_2\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{HCl} \\ \text{---} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{---} \text{CH}_3 \end{array}$   
 leitet sich von dem Benzoësäureester des tertiären Isoamylalkohols, des Amylenhydrates oder Dimethyläthylcarbinols,  $\text{HO}\cdot\text{C} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{---} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{---} \text{CH}_3 \end{array}$ , (S. 79) ab,

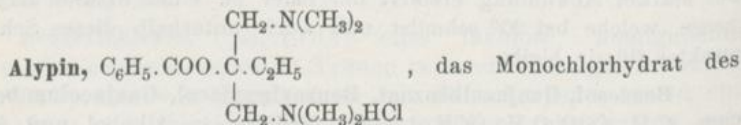
in dem in einer der beiden Methylgruppen ein Wasserstoffatom durch die Dimethylaminogruppe  $\text{-N(CH}_3)_2$  ersetzt ist. Arzneilich angewendet wird das salzsaure Salz der Base. Behufs Darstellung geht man aus von dem Aethylmagnesiumbromid und dem Dimethylaminoaceton aus:



Das mit Hilfe der *Grignardschen* Reaktion erhaltene Dimethylaminoamylenhydrat wird dann mit Benzoylchlorid esterifiziert:



Stovaïn ist ein weisses, krystallinisches, bei  $175^\circ$  schmelzendes Pulver. Es löst sich leicht in Alkohol, schwer in Aether. Die wässrige Lösung reagiert schwach sauer, schmeckt bitter und ruft auf der Zunge vorübergehende Unempfindlichkeit hervor. Von dem in mehreren Reaktionen dem Stovaïn ähnlichen Cocaïn kann man es durch die Chromsäurereaktion unterscheiden; 5 cc einer 1/0-igen wässrigen Stovaïnlösung geben, mit 5 Tropfen Chromsäurelösung versetzt, bei jedem Zusatz einen vorübergehend auftretenden Niederschlag. Die Lösung bleibt nach Hinzufügen von 1 cc Salzsäure dauernd klar. Cocaïn würde eine Ausscheidung als gelbes Cocaïnchromat erleiden.



Benzoyl-1-3-Tetramethyldiamino-2-äthylisopropylalkohols, leitet sich ab von dem Benzoësäureester des Amylenhydrates, dadurch, dass in demselben in beiden Methylgruppen je ein Wasserstoffatom durch die Dimethylaminogruppe  $\text{-N(CH}_3)_2$  ersetzt ist. Das einfach salzsaure Salz der so entstandenen Base, die analog dem Stovaïn unter Verwendung von Dimethylaminoaceton gewonnen wird, findet als Ersatz des Cocaïns Verwendung unter dem Namen Alypin. Es ist ein weisses,



in Wasser und Alkohol leicht, in Aether schwer lösliches, bei 169° schmelzendes Pulver, dessen Lösungen durch kurzes Aufkochen unzersetzt sterilisiert werden können.

In der Benzoessäure lassen sich die Wasserstoffatome am Benzolkern durch Halogene, Nitro-, Amino-, Sulfogruppen und andere Komplexe ersetzen. Bei der Einwirkung von Chlor auf Benzoessäure entsteht fast nur die m-Verbindung, die o- und p-Verbindungen werden aus den Aminobenzoessäuren über die Diazoniumverbindungen erhalten:

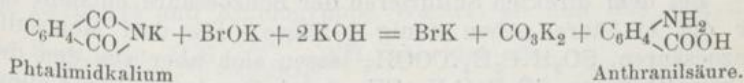
o-Chlorbenzoessäure,	$C_6H_4Cl.COOH(1,2)$ ,	schmilzt bei 137°.
m-Chlorbenzoessäure,	$C_6H_4Cl.COOH(1,3)$ ,	" " 153°.
p-Chlorbenzoessäure,	$C_6H_4Cl.COOH(1,4)$ ,	" " 240°.

Beim Nitrieren von Benzoessäure entsteht ebenfalls hauptsächlich die bei 141° schmelzende m-Nitrobenzoessäure. o- und p-Nitrobenzoessäure erhält man am bequemsten durch Oxydation von o- bezüglich p-Nitrotoluol. o-Nitrobenzoessäure schmeckt süß und schmilzt bei 147°, der Schmelzpunkt der p-Nitrobenzoessäure liegt bei 238°.

Durch Reduktion mit naszierendem Wasserstoff liefern die Nitrobenzoessäuren die Aminobenzoessäuren, welche sich, ähnlich dem Glycocoll, gleichzeitig wie Säuren und wie Basen verhalten.

o-Aminobenzoessäure,	$NH_2(1)C_6H_4(2)COOH$ ,	schmilzt bei 145°.
m-Aminobenzoessäure,	$NH_2(1)C_6H_4(3)COOH$ ,	" " 173°.
p-Aminobenzoessäure,	$NH_2(1)C_6H_4(4)COOH$ ,	" " 186°.

o-Aminobenzoessäure, Anthranilsäure,  $NH_2(1).C_6H_4.(2).COOH$ , wurde 1841 aus Indigo durch Behandeln mit Kali erhalten und besitzt jetzt grosse technische Bedeutung als Zwischenprodukt bei der künstlichen Darstellung des Indigos. Technisch gewinnt man sie aus dem Phtalimid durch Behandlung mit Brom und Alkali:



Eine andere Darstellung beruht auf der Umlagerung des o-Nitrotoluols durch Erhitzen mit wässriger oder alkoholischer Natronlauge:



Anthranilsäure löst sich leicht in Wasser; die Lösung schmeckt süß.

**Anthranilsäuremethylester**,  $H_2N(1).C_6H_4.COO.CH_3$ , schmilzt bei  $25,5^{\circ}$  und siedet bei  $125^{\circ}$  unter 9 mm Druck. Er ist ein Bestandteil des Neroliöles und des Tuberosenblütenöles.

**Methylanthranilsäuremethylester**,  $CH_3NH(1).C_6H_4.COOCH_3$ , ist im Mandarinenöl enthalten.

Von Abkömmlingen der p-Aminobenzoësäure sind therapeutisch wichtig das Anaesthesin und das Novocaïn.

**Anaesthesin**, p-Aminobenzoësäureäthylester,  $H_2N(4).C_6H_4.COO.C_2H_5$ , wird durch Reduktion des p-Nitrobenzoësäureäthylesters mit Zinn und Salzsäure erhalten und bildet ein feines, weisses, leicht zerstäubbares Krystallpulver vom Schmelzpunkt  $90-91^{\circ}$ . Es ist fast unlöslich in kaltem, schwer löslich in heissem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und fetten Oelen. In Mandelöl löst es sich bis zu  $2\%$ , in Olivenöl bis zu  $3\%$ ; diese Oellösungen lassen sich, ohne Zersetzung zu erleiden, sterilisieren. Beim längeren Kochen mit Wasser, ebenso beim Erwärmen mit verdünnten Alkalicarbonat- oder Hydroxydlösungen, findet Verseifung statt.

**Novocaïn**, p-Aminobenzoyldiäthylaminoäthenolhydrochlorid,  $NH_2(4)C_6H_4.(1).COO.C_2H_4.N(C_2H_5)_2HCl$ , ist mithin das salzsaure Salz einer Base, die man vom Anaesthesin ableiten kann, indem man ein Wasserstoffatom der Aethylgruppe durch den Diäthylaminorest  $-N(C_2H_5)_2$  ersetzt.

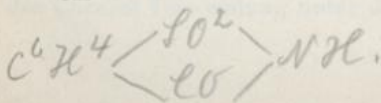
Die freie Base krystallisiert aus verdünntem Alkohol mit 2 Mol. Krystallwasser und schmilzt dann bei  $51^{\circ}$ , aus Aether und Ligroïn krystallisiert sie krystallwasserfrei und zeigt den Schmelzpunkt  $58-60^{\circ}$ .

Das salzsaure Salz krystallisiert aus Alkohol in bei  $156^{\circ}$  schmelzenden Nadelchen aus, die sich im gleichen Gewicht Wasser sowie in etwa 30 T. Alkohol zu neutralen Lösungen lösen. Die wässrige Lösung lässt sich unzersetzt aufkochen, ist also sterilisierbar. Die Novocaïnsäure löst sich beim Erwärmen bis zu  $10\%$  in fetten Oelen.

Bei dem direkten Sulfurieren der Benzoësäure entsteht fast nur die m-Säure neben wenig p-Säure. Die drei Monosulfobenzoësäuren,  $SO_3H.C_6H_4.COOH$ , lassen sich aber aus den drei Toluolsulfosäuren,  $SO_3H.C_6H_4.CH_3$  durch Oxydation mit Kaliumpermanganat gewinnen. Von diesen interessiert uns die o-Sulfobenzoësäure,  $SO_3H(1).C_6H_4(2).COOH$  als Muttersubstanz des Saccharins, aus dem sie durch Verseifen mit Salzsäure leicht erhalten werden kann.

**Saccharin**, Benzoësäuresulfimid, Anhydrosulfaminbenzoësäure,

$$\begin{array}{c} HC-CH=C-CO \\ | \quad \quad | \\ HC-CH=C-SO_2-NH \end{array}$$
 kommt als solches unter Namen, wie Saccharol,

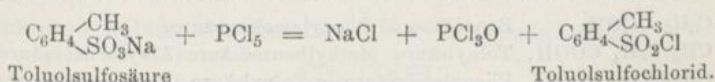




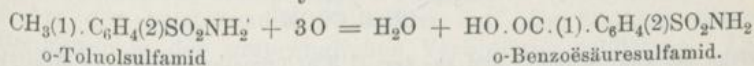
Sycose, Zuckerin, teils als Natriumsalz, leicht lösliches Saccharin oder Krystallose, teils als Ammoniumsalz in den Handel. Die Handelspräparate besitzen verschiedenen Reinheitsgrad und verschiedene Süßkraft. Es ist:

Reines Saccharin (purum) . . . . .	350 mal,
raffiniertes Sacharin . . . . .	550 mal,
leicht lösliches Saccharin . . . . .	300 mal,
leicht lösliches raffin. Saccharin . . . . .	475 mal,
Krystall-Saccharin (Krystallose) . . . . .	450 mal so süß wie Zucker.

Wird Toluol bei 100° mit konzentrierter Schwefelsäure sulfuriert, so entsteht hauptsächlich p-Toluolsulfosäure neben weniger o-Toluolsulfosäure. Das Gemisch dieser beiden Säuren wird mit Calciumcarbonat gesättigt und die so von freier Schwefelsäure befreite Lösung mit Natriumcarbonat umgesetzt und die Lösung des Gemisches der Natriumsalze der o- und p-Toluolsulfosäure zur Trockne verdampft. Die trocknen Natriumsalze liefern mit Phosphorpentachlorid o- und p-Toluolsulfochlorid:



Kühlt man das Gemisch von o- und p-Toluolsulfochlorid stark ab, so krystallisiert die p-Verbindung heraus und das flüssig bleibende o-Toluolsulfochlorid kann abgeschleudert werden. Ammoniak führt es dann in o-Toluolsulfamid,  $\text{CH}_3(1).\text{C}_6\text{H}_4(2)\text{SO}_2\text{NH}_2$  über, welches nun in alkalischer Lösung mit Permanganat zu o-Benzoësäuresulfamid oxydiert wird:



Wird die alkalische Lösung des o-Benzoësäuresulfamids mit Salzsäure angesäuert, so spaltet die freiwerdende Säure sofort aus Carboxyl und Aminogruppe Wasser, ab und das Anhydrid das Saccharin,  $\text{C}_6\text{H}_4\begin{matrix} (1)\text{CO} \\ \diagup \\ (2)\text{SO}_2 \end{matrix}\text{NH}$ , scheidet aus.

Saccharin ist ein weisses, krystallinisches, geruchloses, in 100 000-facher Verdünnung noch süß schmeckendes Pulver, welches befeuchtetes blaues Lakmuspapier rötet und bei etwa 224° unter Verbreitung von Bittermandelgeruch schmilzt. Es löst sich in etwa 400 T. kaltem und in 28 T. siedendem Wasser, in 100 T. Aether, etwas trübe in 40 T. Weingeist, reichlich in Kalilauge.

Saccharin liefert bei der Salpeterschmelze Schwefelsäure, bei der Kalischmelze Salicylsäure; Reaktionen, die zur Identifizierung benutzt werden.

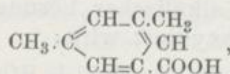
Saccharin darf beim Verbrennen nicht mehr als 0,5% Rückstand hinterlassen (Na-Salz) und soll beim Erwärmen mit überschüssiger Magnesiamilch kein Ammoniak entwickeln (Ammoniumsalz).

### Die Homologen der Benzoësäure.

Die Homologen der Benzoësäure sind entweder *Alkylbenzoësäuren* oder *Phenylfettsäuren*. Die Alkylbenzoësäuren leiten sich ab von der Benzoësäure, indem in dieser Wasserstoff am Benzolkern durch Alkoholradikale ersetzt wird. Sie enthalten das Carboxyl, wie die Benzoësäure selbst, am Benzolkern und stehen dieser daher in ihren Eigenschaften näher, als die Phenylfettsäuren, welche sich von den Säuren der Essigsäurereihe ableiten lassen dadurch, dass man in diesen ein Wasserstoffatom durch Phenyl,  $-C_6H_5$ , ersetzt. Sie enthalten mithin das Carboxyl nicht am Benzolkern, sondern in der Seitenkette.

$C_6H_5 \cdot COOH$ , Benzoësäure, Phenylameisensäure.  
 $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot COOH$ , Toluylsäure, Methylbenzoësäure (Alkylbenzoësäure).  
 $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot COOH$ , Phenyllessigsäure,  $\alpha$ -Toluylsäure (Phenylfettsäure).

Von den **Alkylbenzoësäuren** sei erwähnt, dass die drei *Methylbenzoësäuren*, die *o*-, *m*- und *p*-Toluylsäure und ebenso die drei *Aethylbenzoësäuren* bekannt sind. Von den mit diesen isomeren *Dimethylbenzoësäuren*,  $(CH_3)_2C_6H_3 \cdot COOH$ , ist theoretisch wichtig die *Mesitylsäure*,



welche bei 166° schmilzt und aus dem (1,3,5) Trimethylbenzol oder Mesitylen (s. S. 378) durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure entsteht. Bei der Kalkdestillation liefert die Mesitylsäure Isoxytol. Man folgert aus diesen Reaktionen, dass Isoxytol und seine Oxydationsprodukte, *m*-Toluylsäure und Isoptalsäure, *m*-Disubstitutionsprodukte des Benzols sind.

***p*-Isopropylbenzoësäure, Cuminsäure**,  $H_7C_3(1) \cdot C_6H_4(4) \cdot COOH$ , ist erwähnenswert als Oxydationsprodukt des S. 455 angeführten Aldehyds Cuminol. Im tierischen Organismus entsteht sie durch Oxydation aus dargereichem Cymol.

Aus der Reihe der **Phenylfettsäuren** ist das Anfangsglied, die bei 76° schmelzende und bei 262° siedende **Phenyllessigsäure,  $\alpha$ -Toluylsäure**,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot COOH$ , welche bei der Fäulnis von Eiweisskörpern beobachtet ist, zu merken. Den Ersatz eines Wasserstoffs in der Methylgruppe des Toluols kann man ausführen entweder über Benzylchlorid, Benzylcyanid, Phenyllessigsäure, oder über Benzylchlorid, Phenylmagnesiumchlorid und Phenyllessigsäure.



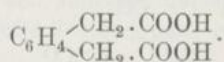
**$\beta$ -Phenylpropionsäure, Hydrozimtsäure**,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$ , entsteht durch naszierenden Wasserstoff aus Zimtsäure und bei der Fäulnis von Eiweissstoffen.

**$\alpha$ -Phenylpropionsäure, Hydratropasäure**,  $C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot COOH$ , ist als Reduktionsprodukt der Atropasäure oder Phenylacrylsäure,  $C_6H_5 \cdot C(=CH_2) \cdot COOH$ , zu merken.

**Phenylalanin,  $\beta$ -Phenyl- $\alpha$ -aminopropionsäure**,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2)$ , findet sich neben Asparagin in den Keimlingen von Kürbissen und Lupinen und tritt als Fäulnis- und Spaltungsprodukt von Eiweissstoffen auf.

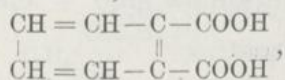
## 2. Di- und Poly-Benzolcarbonsäuren.

Bei den Di- und Polycarbonsäuren können alle Carboxylgruppen direkt am Benzolkern stehen, wie bei den Phtalsäuren,  $C_6H_4(COOH)_2$ , oder sie können sich teils am Kern, teils in den Seitenketten befinden, wie bei den Homophtalsäuren,  $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CH_2 \cdot COOH \\ \diagdown COOH \end{matrix}$ , oder sie können sämtlich ihren Platz an den Seitenketten haben, wie bei den Phenylendiessigsäuren,

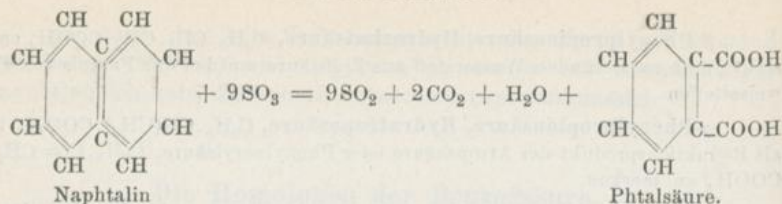


Unter diesen Säuren sind besonders die zweibasischen Phtalsäuren theoretisch wichtig. Da sie die letzten Oxydationsprodukte der Benzolderivate sind, welche zwei am Benzolkern stehende Wasserstoffatome durch Kohlenstoff enthaltende Seitenketten mit direkter Kohlenstoffbindung enthalten, kann man aus der Art der entstehenden Phtalsäure auf die Stellung dieser Seitenketten in der ursprünglichen Verbindung schliessen. Die *o*-Phtalsäure ist auch praktisch wichtig, denn sie dient zur Darstellung von Farbstoffen wie Indigo, den Phtaleinen, Fluoresceinen, Rhodaminen und anderen.

**Phtalsäure, *o*-Phtalsäure, Benzol-*o*-Dicarbonsäure,**

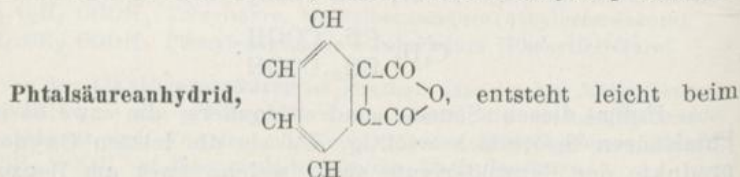


wurde 1836 von *Laurent* durch Oxydation des Naphtalintetrachlorids erhalten und daher von ihm mit dem Namen *Naphtalinsäure* belegt. Sie ist das Oxydationsprodukt vieler Benzolderivate, welche zwei Kohlenstoffseitenketten in Orthostellung enthalten. Sie wird jetzt technisch in grossem Massstabe behufs Herstellung der oben genannten Farbstoffe gewonnen, indem man Naphtalin mit rauchender Schwefelsäure erhitzt:



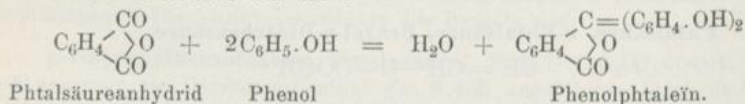
Als Sauerstoffüberträger wird Quecksilbersulfat zugesetzt und das entstehende Schwefeldioxyd wird nach dem Kontaktverfahren (I. S. 129) wieder zu Schwefeltrioxyd auf Kosten des Luftsauerstoffes oxydiert.

Phtalsäure krystallisiert in farblosen, glänzenden Krystallen, die in heissem Wasser, in Alkohol und Aether leicht löslich sind, bei raschem Erhitzen bei 213° schmelzen und dabei in Anhydrid und Wasser zerfallen. Das Kalksalz der Phtalsäure zerfällt, mit 1 Mol. Calciumhydroxyd auf 330—350° erhitzt, in CO<sub>2</sub> und Calciumbenzoat, mit überschüssigem Kali erhitzt, spaltet sich die Phtalsäure in 2CO<sub>2</sub> und Benzol. Natriumamalgam reduziert die Phtalsäure zu Di-, Tetra- und Hexahydrophthalsäure.



Schmelzen der Phtalsäure und sublimiert in langen glänzenden Nadeln, welche bei 128° schmelzen und bei 285° sieden.

Phenolphtalein, Phenolphtaleinum,  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{C} = (\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH})_2 \\ \diagdown \quad / \\ \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \end{array}$ , entsteht beim Erhitzen von Phtalsäureanhydrid mit Phenol und konzentrierter Schwefelsäure auf 120°:



Es ist ein gelblichweisses, krystallinisches, bei 250—253° schmelzendes Pulver, welches in Wasser unlöslich, in Weingeist leicht und in Aetzalkalien mit roter Farbe löslich ist. Die fuchsinrote alkalische Lösung wird auf Zusatz von Säuren und durch Kochen mit Zinkstaub entfärbt. Auf dem Platinbleche erhitzt, verflüchtigt es sich, ohne einen Rückstand zu hinterlassen.

Phenolphtalein dient als Indikator in der Massanalyse und als

Laxans.

*Die* *leicht* vollzieht sich die Verbildg von SO<sub>2</sub> u. O<sub>2</sub> zu SO<sub>3</sub> unter dem Einfluss von fein vertheiltem Platin oder anderen Katalysatoren. Das ursprünglich von Cl. Wöhler angegebene Verfahren ist jedoch vervollkommnet, dass es die Herstellg von SO<sub>3</sub> aus Schwefelgas gestattet. — (1) Beim Verbrennen von Schwefel neben SO<sub>2</sub> nur wenig SO<sub>3</sub>, selbst wenn man einen O<sub>2</sub> in grosser Menge verwendet.



Tetraiodphenolphthaleïn, Nosophen,  $C_6H_4 \begin{matrix} C=(C_6H_2J_2 \cdot OH)_2 \\ \diagup O \\ \diagdown CO \end{matrix}$ , Antinosin,

das Natriumsalz, und Endoxin, das Wismutsalz des Tetraiodphenolphthaleïns, sind für arzneiliche Zwecke empfohlen.

Fluoresceïn,  $C_6H_4 \begin{matrix} C-C_6H_3-OH \\ \diagup O \\ \diagdown CO \end{matrix}$ , Resorcïnphthaleïn, erhält man,

wenn man Phtalsäureanhydrid mit Resorcïn für sich auf 200° erhitzt. Es bildet dunkelgelbe Krystalle, die sich in Alkalien mit dunkelroter Farbe lösen; die Lösung wird beim Verdünnen gelb und zeigt dann prächtig grüne Fluoreszenz.

Eosin, Tetrabromfluoresceïn,  $C_{20}H_5Br_4O_5$ , entsteht beim Behandeln einer Lösung von Fluoresceïn in Eisessig mit Brom. Ihr Kalium- und Natriumsalz sind die wasserlöslichen Eosine des Handels.

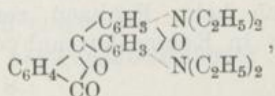
Erythrosin, Tetraiodfluoresceïn, Jodeosin,  $C_{20}H_5J_4O_5$ , Eosinum, jodatum, die entsprechende Jodverbindung, ist ein scharlachrotes, krystallinisches Pulver, welches sich in Weingeist mit tieferer, in Aether mit gelbroter Farbe löst. In Wasser, welches mit einer Spur Salzsäure angesäuert ist, soll Jodeosin unlöslich sein.

Jodeosinlösung, Solutio Eosini jodati, ist eine Lösung von Eosin in 500 T. Weingeist.

Uebergießt man in einer Flasche aus weissem Glase 100 cc Wasser mit einer 1 cc hohen Schicht Aether, fügt 1 Tropfen  $\frac{1}{100}$  Norm.-Salzsäure und 5 Tr. Jodeosinlösung zu, so bleibt die untere wässrige Schicht, nach kräftigem Umschütteln, ungefärbt. Fügt man hierauf der Mischung 2 Tr.  $\frac{1}{100}$  Norm.-Kalilauge zu, so wird die untere wässrige Schicht, nach kräftigem Umschütteln, blassrosa gefärbt. Zum Gelingen dieser Reaktion ist es erforderlich, dass die Flasche höchstens Spuren von Alkali abgibt, und dass das Wasser genau neutral ist.

Unter den Namen *Phloxin* und *Rose bengale* kommen am Benzolkern des Phtalsäureesters chlorierte Eosine in den Handel.

Rhodamin, das Phtaleïn des Diäthyl-m-amidophenols,



ist ein sehr schöner, aus Phtalsäureanhydrid und Diäthyl-m-amidophenol entstehender Farbstoff.

Phtalimid,  $C_6H_4 \begin{matrix} CO \\ \diagdown NH \end{matrix}$ , entsteht durch Einwirkung von

Ammoniak auf Phtalsäureanhydrid und geht durch Behandeln mit alkoholischer Kalilauge in Phtalimidkalium,  $C_6H_4 \begin{matrix} CO \\ \diagdown NK \end{matrix}$ ,

[Das Verfahren dient nicht nur zur Herstellung von Anhydrid, sondern auch zur Gewinnung von Kong. H<sup>2</sup>104, sowie Kong. H<sup>2</sup>104 wie (1903) vertheilt mittels des Plücker'schen Verfahrens dargestellt.]

über. Dieses liefert mit Halogenalkyl Alkylphthalimide, welche durch Basen oder Säuren in Phtalsäure und Aminbasen (vgl. S. 282) gespalten werden.

**Isophtalsäure**,  $C_6H_4(COOH)_2(1,3)$ , **Benzol-m-dicarbonsäure**, entsteht durch Oxydation solcher Benzolderivate, welche zwei Kohlenstoffseitenketten in Metastellung besitzen. Man erhält sie z. B. bei der Oxydation von m-Xylol mit Calciumpermanganat. Sie entsteht ferner, wenn man Colophonium mit Salpetersäure oxydiert. Sie bildet sublimierbare, bei  $348,5^{\circ}$  schmelzende, in Wasser schwer lösliche Nadeln. Ein Anhydrid wird nicht gebildet.

**Terephtalsäure**,  $C_6H_4(COOH)_2(1,4)$ , **Benzol-p-dicarbonsäure**, entsteht aus den Paradiderivaten des Benzols, wie die Isophtalsäure aus den Metadiderivaten. Man erhält sie z. B. aus p-Xylol oder aus Kümmelöl (einem Gemisch von Cymol und Cuminol) durch Oxydation mit Chromsäuremischung. Terephtalsäure ist amorph, in Wasser, Alkohol und Aether fast unlöslich und sublimiert, ohne vorher zu schmelzen. Sie bildet ebenfalls kein Anhydrid.

Von den *Benzoltricarbonsäuren* ist anzuführen die **Trimesinsäure**,  $C_6H_3(COOH)_3(1,3,5)$ , welche bei  $380^{\circ}$  schmilzt, aber schon bei  $200^{\circ}$  zu sublimieren beginnt. Sie ist bemerkenswert wegen ihrer Entstehung durch Polymerisation der Propiolsäure.

Von den *Benzolpolycarbonsäuren* ist zu merken die **Mellithsäure**, **Honigsteinsäure**, **Benzolhexacarbonsäure**,  $C_6(COOH)_6$ . Sie kommt in Form ihres Aluminiumsalzes, des honig- oder wachsgelbgefärbten *Honigsteins*,  $C_6(COO)_6Al_2 + 18H_2O$ , in Braunkohlenlagern naturell vor. Man kann sie darstellen durch Oxydation von Hexamethylbenzol mit Permanganat, sowie von Holzkohle und von Graphit mit rauchender Salpetersäure. Honigsteinsäure bildet feine, seidenglänzende, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Nadeln, die sich beim Erhitzen zersetzen und bei der Destillation mit Kalk in Kohlensäureanhydrid und Benzol zerfallen.

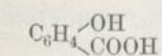
## q. Aromatische Oxysäuren.

### 1. Phenolsäuren.

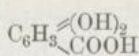
Die Phenolsäuren entstehen aus dem Benzol und seinen Homologen in der Weise, dass am *Benzolkern* gleichzeitig Wasserstoffatome durch Carboxyl:  $COOH$ , und durch Hydroxyl:  $OH$ ,



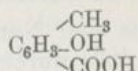
ersetzt sind (isomer sind mit ihnen die aromatischen Alkoholsäuren s. S. 478). Z. B.:



Oxybenzoësäure

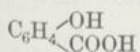


Dioxybenzoësäure



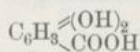
Oxytoluylsäure.

Diese aromatischen Oxysäuren haben daher den Charakter von Säuren und von Phenolen (*Phenolsäuren*). Ihre Basizität richtet sich nach der Anzahl der Carboxylgruppen, ihre Atomigkeit nach der Anzahl der Hydroxylgruppen, z. B.:



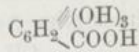
Oxybenzoësäure

einbasisch, zweiatomig



Dioxybenzoësäure

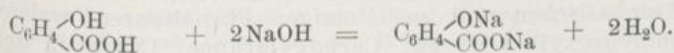
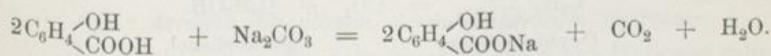
einbasisch, dreiatomig



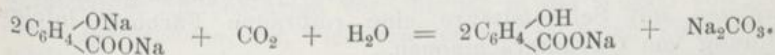
Gallussäure

einbasisch, vieratomig.

Die Phenolsäuren tauschen beim Zusammenbringen mit Carbonaten nur die in den Carboxylgruppen enthaltenen Wasserstoffatome gegen Metall aus. Beim Behandeln mit einem Ueberschuss ätzender Alkalien werden, ähnlich wie in den Phenolen (S. 422) auch die Wasserstoffatome der Phenylhydroxylgruppen vertreten, z. B.:



Die letztere Art von Salzen ist jedoch, wie die salzartigen Verbindungen der Phenole, sehr unbeständig; sie wird schon durch Kohlensäure zersetzt und in die erstere Art von Salzen übergeführt, z. B.:



Die Phenolsäuren entstehen:

1. Durch Schmelzen halogensubstituierter aromatischer Säuren mit Kalihydrat, z. B.:

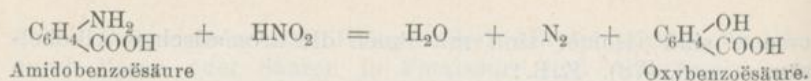


Chlorbenzoësäure

Oxybenzoësäure.

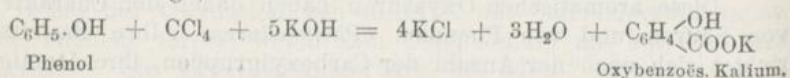
Auch die Sulfosäuren aromatischer Säuren kann man in ähnlicher Weise in Oxysäuren überführen.

2. Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf aromatische Amidosäuren bei mässiger Wärme, z. B.:

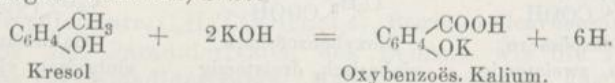


3. Aus den Natriumverbindungen der Phenole (s. Salicylsäure S. 480) durch Einwirkung von Kohlensäureanhydrid.

4. Durch Erhitzen von Phenolen mit Vierfach-Chlorkohlenstoff und Kalilauge, z. B.:

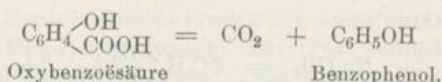


5. Durch Schmelzen der Homologen des Phenols mit überschüssigem Aetzkali, z. B.:



6. Durch Oxydation aromatischer Oxyaldehyde (s. S. 455) oder durch Schmelzen derselben mit Kalihydrat.

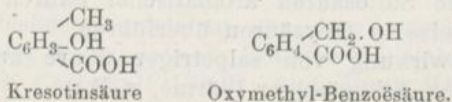
Die Phenolsäuren liefern bei der Destillation mit Aetzkalk, häufig auch schon beim direkten Erhitzen Kohlensäureanhydrid und Phenole, z. B.:



Die einbasischen und zweiatomigen Phenolsäuren, welche das Phenolhydroxyl: OH, zur Carboxylgruppe: COOH in der Orthostellung (1,2) haben, verflüchtigen sich mit Wasserdämpfen, sind in Chloroform leicht löslich und färben sich in wässriger Lösung durch Eisenchlorid violett oder blauviolett. Die entsprechenden Metaverbindungen sind meist beständiger als die Ortho- und Paraphenolsäuren. Die Metaverbindungen geben beim Erhitzen mit Schwefelsäure eine rotbraune Färbung infolge Bildung von Oxyanthrachinonen.

## 2. Aromatische Alkoholsäuren.

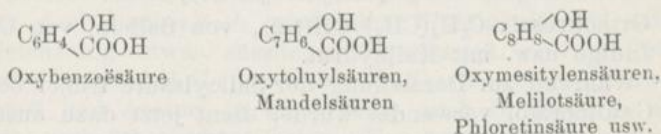
Die *aromatischen Alkoholsäuren* sind den aromatischen Phenolsäuren isomer. In den letzteren befinden sich die wirklichen Hydroxylgruppen *direkt am Benzolkern*, bei den aromatischen Alkoholsäuren sind sie dagegen in den der Fettkörperklasse angehörenden *Seitenketten* enthalten, z. B.:





In ihrem Verhalten und in ihren Bildungsweisen entsprechen die aromatischen Alkoholsäuren den Alkoholsäuren der Fettkörperklasse (s. S. 175). Sie sind in Wasser leichter löslich, jedoch weniger beständig als die entsprechenden Phenolsäuren.

a) Einbasische und zweiatomige Säuren.



Von der Formel  $C_6H_4 \begin{matrix} \nearrow CO \\ \searrow COOH \end{matrix}$  kennt man drei isomere Säuren: die *o*-Oxybenzoësäure oder *Salicylsäure*, die *m*-Oxybenzoësäure und die *p*-Oxybenzoësäure.

### 1. Salicylsäure, *o*-Oxybenzoësäure, $C_6H_4 \begin{matrix} \nearrow CO \\ \searrow COOH \end{matrix}$ (1,2).

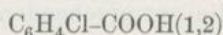
Molekulargewicht = 138,05.

Syn.: *Acidum salicylicum*, *Acidum spiricum*, Spirsäure.

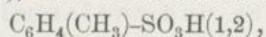
Geschichtliches. Die Salicylsäure ist zuerst von *Piria* aus Salicylsäurealdehyd durch Schmelzen mit Kalihydrat dargestellt, kurze Zeit nachher (1839) isolierte sie *Löwig* aus den Blüten von *Spiraea ulmaria*. Fabrikmässig aus Phenol und als Antisepticum gewann sie *H. Kolbe* im Jahre 1874. *R. Schmitt* 1884 entdeckte das gegenwärtig hauptsächlich benutzte Darstellungsverfahren, bestehend in der Umlagerung von Natriumphenylcarbonat.

Die Salicylsäure kommt frei in den Blüten von *Spiraea ulmaria*, ferner neben Salicylsäurealdehyd auch in denen anderer krautartiger *Spiraea*-Arten vor. Ferner in der Wurzel von *Ionidium Ipecacuanha*, von *Viola tricolor* und anderen *Viola*-Arten, sowie in den Blättern und Stengeln der Tulpen, Hyazinthen, *Yuccas* und anderer Liliaceen finden sich geringe Mengen von Salicylsäure (teilweise vielleicht als Methyläther). Die Erdbeeren, Himbeeren, Johannisbeeren, Pflaumen, Kirschen, Aprikosen enthalten Spuren von Salicylsäure. Als Methyläther kommt sie in verschiedenen Pflanzen vor, wie in der Wurzel von *Spiraea ulmaria*, in der Senegawurzel, in dem ätherischen Oel von *Betula lenta*, von *Monotropa hypopitys*, *Gaultheria procumbens* (Wintergrünöl) sowie in dem einiger anderer *Gaultheria*- und *Erica*-Arten, im Tuberosenöl, im algerischen Rautenöl usw. Auch das ätherische Oel der Gewürznelken enthält zeitweilig etwas Salicylsäure.

Sie bildet sich durch Oxydation des Salicylsäurealdehyds (s. S. 456) und des Saligenins (s. S. 451), ferner beim vorsichtigen Schmelzen von Orthochlor- und Orthobrombenzoesäure:

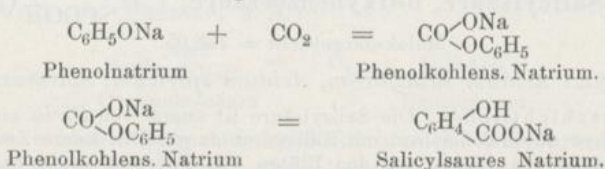


und  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br-COOH}(1,2)$ , von Orthotoluolsulfonsäure:



von Orthokresol:  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{.OH}(1,2)$ , von Salicin, von Cumarin, von Indigo usw. mit Kalihydrat.

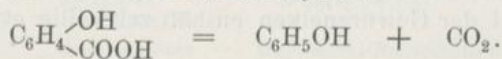
Während zur Darstellung der Salicylsäure früher besonders das Gaultheriaöl verwendet wurde, dient jetzt dazu ausschliesslich das Phenol, welches zunächst in Phenolnatrium (s. S. 429) übergeführt und dann im staubig trockenen Zustande in einem Strom von Kohlensäureanhydrid erhitzt wird. Gegenwärtig wird nach dem Verfahren von *R. Schmitt* besonders trockenes Phenolnatrium im Autoklaven unter Abkühlung und unter Druck mit Kohlensäureanhydrid gesättigt und das zunächst entstandene phenolkohlensäure Natrium durch Erhitzen auf  $120-130^\circ$  in salicylsaures Natrium übergeführt:



Aus dem salicylsauren Natrium wird dann durch Zusatz von Salzsäure die Salicylsäure abgeschieden und durch wiederholte Umkrystallisation aus heissem Wasser weiter gereinigt.

Nach *P. W. Hofmann* kann man zur Reinigung die Lösung des auf obige Weise gewonnenen salicylsauren Natriums auch unter Erwärmen mit soviel Zinnchlorürlösung versetzen, bis sie vollständig entfärbt ist, worauf die wasserhelle Flüssigkeit von dem öligen Bodensatze abgossen und daraus die Salicylsäure abgeschieden wird.

Eigenschaften: Die Salicylsäure stellt, aus Wasser kristallisiert, lange, farb- und geruchlose Nadeln, aus Alkohol und Aether kristallisiert, vierseitige Prismen vom Schmelzpunkt  $156,5-157^\circ$  dar. Vorsichtig erhitzt, langsam schon im Wasserbade, sublimiert sie ohne Zersetzung in feinen Nadeln. Mit Wasserdämpfen ist sie flüchtig. Rasch erhitzt zerfällt sie zum Teil in Phenol und Kohlensäureanhydrid:

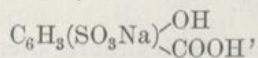




Dieselbe Zersetzung tritt ein bei der Destillation von Salicylsäure mit Aetzkalk oder beim Erhitzen derselben mit Wasser auf 220° oder mit Jodwasserstoffsäure auf 150°. Trockene Salicylsäure in einer Kohlendioxidatmosphäre vier Stunden lang auf 220—230° erhitzt, geht zum grossen Teil in *Salol* (s. S. 488) über. Die Salicylsäure ist löslich in 13 Teilen kochenden und in 444 Teilen Wasser von 15° zu einer sauer reagierenden, *nicht giftigen, stark antiseptisch* wirkenden Flüssigkeit von saurem und gleichzeitig etwas süsslichem Geschmack. Ferner löst sie sich leicht in Alkohol (1:2), Aether (1:2), Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Aceton, in der Wärme auch in Glycerin sowie in festen und ätherischen Oelen. Von essigsaurem, phosphorsaurem und borsaurem Natrium sowie anderen Salzlösungen wird die Salicylsäure in beträchtlicher Menge unter Bildung von salicylsauren Salzen aufgenommen. Der Staub der Salicylsäure verursacht heftiges Niesen und Hustenreiz.

Die reine Salicylsäure wird durch konzentrierte Schwefelsäure *in der Kälte* ohne Färbung und ohne Zersetzung gelöst, so dass sie sich nach der Verdünnung mit Wasser unverändert wieder abscheidet, während beim *Erwärmen Monosulfosalicylsäure*,

$C_6H_3(SO_3H) \begin{matrix} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{COOH} \end{matrix}$ , entsteht, deren *saures Natriumsalz*,



als Arzneimittel ein weisses krystallinisches, in etwa 25 T. Wasser lösliches Pulver oder farblose Nadeln darstellt.

Durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Salicylsäure entsteht *o-* und *p-Nitrosalicylsäure*,  $C_6H_3(NO_2) \begin{matrix} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{COOH} \end{matrix}$ , sowie farblose *Dinitrosalicylsäure*,  $C_6H_2(NO_2)_2 \begin{matrix} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{COOH} \end{matrix}$  (Schmelzp. 173°).

Beim Kochen mit Salpetersäure wird die Salicylsäure vollständig zu Kohlensäure und Wasser oxydiert.

Durch Einwirkung von Chlor auf Salicylsäure entsteht die *Chlorsalicylsäure*,  $C_6H_3Cl \begin{matrix} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{COOH} \end{matrix}$ , durch Einwirkung von Brom

aus der wässrigen Lösung der Salicylsäure *Tribromphenol*,  $C_6H_2Br_3.OH$ , und *Tribromphenolbrom*,  $C_6H_2Br_3.OBr$ , als gelblich weisser Niederschlag. Trägt man trockene Salicylsäure in eine kalte Lösung von Brom in Schwefelkohlenstoff ein, so entsteht

*p-Bromsalicylsäure*,  $C_6H_3Br \begin{matrix} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{COOH} \end{matrix}$ , als weisse, bei 164—165° schmelzende Nadeln. Durch Einwirkung von Jod auf Salicylsäure entsteht in alkalischer Lösung oder in wässriger Lösung



bei Gegenwart von Jodsäure ein Gemisch von *Mono-, Di- und Trijodsalicylsäuren* (s. a. S. 490). Durch Phosphorpentachlorid wird die Salicylsäure in *Chlorbenzoylchlorid*,  $C_6H_4Cl-COCl$ , ein gegen  $240^\circ$  siedendes Oel, übergeführt. Phosphoroxychlorid führt in Toluol gelöste Salicylsäure in *Polysalicylid*,  $[C_6H_4\langle O \rangle^n_{CO}]^n$ , bei  $322$  bis  $325^\circ$  schmelzend, und in *Salicylsäureanhydrid* (*Salicid*),  $[C_6H_4\langle O \rangle^4_{CO}]^4$ , über, in glänzenden bei  $261$  bis  $262^\circ$  schmelzenden Nadeln krystallisierend.

**Erkennung.** Die wässrige oder alkoholische Lösung der Salicylsäure, mit etwas Eisenchlorid versetzt, ergibt sofort eine dauernde schön violette Färbung, doch wird durch einen Ueberschuss von Mineralsäuren, sowie durch Gegenwart von ätzenden Alkalien, Alkalikarbonaten, Borax, Natriumphosphat die Reaktion, welche noch in einer Verdünnung von  $1:50\,000$  auftritt, gehindert. Die beiden Isomeren der Salicylsäure, die *Meta- und Paraoxybenzoësäure*, färben sich mit Eisenchlorid nicht. Durch Kupfersulfatlösung wird die Lösung der Salicylsäure schön grün gefärbt, doch hindern auch hier freie Säuren, ebenso wie ätzende Alkalien diese Reaktion.

**Anwendung.** Die Salicylsäure dient neben arzneilichen Zwecken wegen ihrer antiseptischen Eigenschaften zur Konservierung von Speisen und Getränken, ferner zur Herstellung von Verbandmaterialien. Als Antisepticum ist sie der Karbolsäure vorzuziehen, weil sie geruchlos und in verdünnter Lösung nahezu geschmacklos, ferner nicht giftig ist.

Das *Deutsche Arzneibuch*, Ausgabe V, 1810, schreibt vor über **Acidum salicylicum, Salicylsäure:** „Grosse, weisse, nadelförmige, geruchlose Krystalle von süsslich-saurem, kratzendem Geschmacke. Salicylsäure löst sich in etwa 500 T. Wasser von  $15^\circ$  und in 15 T. siedendem Wasser, leicht in Weingeist, Aether, in Fetten und festen Oelen und in heissem Chloroform. Salicylsäure schmilzt bei etwa  $157^\circ$  und verflüchtigt sich bei weiterem, vorsichtigen Erhitzen unzersetzt, bei schnellem Erhitzen aber unter Entwicklung des Karbolsäuregeruchs.“

Die wässrige Lösung wird durch Eisenchloridlösung dauernd blauviolett, in starker Verdünnung rotviolett gefärbt.

Die Lösung von 1 g Salicylsäure in 6 ccm Schwefelsäure darf höchstens eine schwach gelbe Farbe zeigen (fremde organische Stoffe). 0,5 g Salicylsäure müssen sich bei Zimmertemperatur in 10 ccm einer Natriumcarbonatlösung (1+9) klar lösen. Schüttelt man diese Lösung

cf. Ferriehs, S. 410 Anm. 1



mit Aether, so darf beim Verdunsten des abgehobenen Aethers höchstens ein unbedeutender, geruchloser Rückstand hinterbleiben (Phenole). Die weingeistige Lösung (1+9) darf nach Zusatz von wenig Salpetersäure durch Silbernitrat nicht verändert werden (Salzsäure). Lässt man die weingeistige Lösung (1+9) bei Zimmertemperatur verdunsten, so muss ein vollkommen weisser Rückstand hinterbleiben (Eisensalze, Phenol).

Salicylsäure darf beim Verbrennen höchstens 0,1% Rückstand hinterlassen.“

**Aseptinsäure** besteht aus einer Lösung von 0,3 g Salicylsäure, 0,5 g Borsäure in 100 g Wasserstoffsperoxydlösung von 1,5%.

**Eulyptol** ist eine Mischung aus 6 T. Salicylsäure, 1 T. Phenol und 1 T. Eucalyptol.

**(Borsal)** ist eine wässrige Lösung von Salicylsäure, Borax, Alaun und Glycerin.

Borsal

Von den *salicylsauren Salzen, den Salicylaten*, werden die *neutralen*, entsprechend der Formel:  $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown COOM^I \end{matrix}$  ( $M^I =$  einwertiges Metall), bei der Neutralisation der Salicylsäure mit den Karbonaten der betreffenden Metalle gebildet; die *basischen Salicylate* von der Formel:  $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup OM^I \\ \diagdown COOM^I \end{matrix}$  entstehen bei der Einwirkung von Alkalien oder alkalischer Erden im Ueberschuss. Salzsäure scheidet aus der konzentrierten Lösung der Salicylate die Salicylsäure krystallinisch ab. Arzneiliche Anwendung finden von ihnen:

**Natriumsalicylat, Natrium salicylicum**,  $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown COONa \end{matrix}$  [1,2]. Dasselbe stellt nach dem D. A. B. V weisse, geruchlose, krystallinische Schüppchen von süss-salzigem Geschmack dar. Es löst sich in 1 T. Wasser und in 6 T. Weingeist.

„Beim Erhitzen in einem Probierrohr entwickelt Natriumsalicylat weisse, nach Phenol riechende Dämpfe und gibt einen kohlehaltigen mit Säuren aufbrausenden, die Flamme gelbfärbenden Rückstand. Die wässrige Lösung (1+9) scheidet auf Zusatz von Salzsäure weisse, in Aether leicht lösliche Krystalle ab. Selbst eine stark verdünnte Lösung (1+999) wird durch Eisenchloridlösung blauviolett gefärbt.

Die wässrige Lösung (1+4) muss farblos sein, nach einigem Stehen darf sie sich höchstens schwach rötlich färben und Lackmuspapier nur schwach röten. 0,1 g Natriumsalicylat muss sich in 1 cm Schwefelsäure ohne Aufbrausen (Kohlensäure) und ohne Färbung (organische Verunreinigungen) lösen. Die wässrige Lösung (1+19) darf durch Schwefelwasserstoffwasser (Schwermetalle) und durch

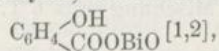
Baryumnitratlösung (Schwefelsäure) nicht verändert werden. 2 ccm der wässrigen Lösung (1+19) dürfen, mit Weingeist versetzt und mit Salpetersäure angesäuert, durch Silbernitratlösung (Salzsäure) nicht verändert werden.“

Das neutrale Natriumsalicyat wird ausgedehnt arzneilich als Heilmittel des Gelenkrheumatismus, der Gicht usw. angewendet.

*Liquor natrii salicylici* ist eine Lösung von  $33\frac{1}{3}\%$  Natriumsalicyat und wird arzneilich verwendet.

**Borsalyl** ist ein Gemisch aus 32 T. Natriumsalicyat und 25 T. Borsäure.

#### Basisches Wismutsalicylat, Bismutum subsalicylicum,



mit mindestens 56,4% Wismut, wird nach dem D. A. B. V hergestellt aus 5 T. Wismutnitrat, Wasser nach Bedarf, 1,45 T. Salicylsäure, 12 T. verdünnte Essigsäure und ungefähr 17 T. Ammoniakflüssigkeit. Es ist ein weisses, geruch- und geschmackloses, in Wasser und Weingeist unlösliches Pulver, das beim Erhitzen ohne zu schmelzen verkohlt und beim Glühen einen gelben Rückstand hinterlässt. Uebergiesst man basisches Wismutsalicylat mit verdünnter Eisenchloridlösung (1+19), so färbt sich das Gemisch violett; beim Uebergiessen mit Schwefelwasserstoffwasser tritt eine schwarze Färbung auf.

Werden 0,5 g basisches Wismutsalicylat mit 5 ccm Wasser geschüttelt, so darf die abfiltrierte Flüssigkeit Lackmuspapier nicht sofort röten (freie Salicylsäure). Eine Mischung von 1 g basischem Wismutsalicylat und 3 ccm Zinnchlorürlösung darf innerhalb 1 Stunde keine dunklere Färbung annehmen (Arsenverbindungen).

#### Quecksilberoxydsalicylat, Mercurisalicylsäure, Hydrargyrum

**salicylicum**,  $\text{C}_6\text{H}_3 \begin{array}{l} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{COO} \\ \diagup \\ \text{Hg} \end{array} [2,3,1]$  mit annähernd 92% Mercurialsalicylsäure,

entsprechend 54,7% Quecksilber, ist nach dem D. A. B. V ein weisses, geruch- und geschmackloses Pulver, das in Wasser und Weingeist fast unlöslich ist. Es löst sich jedoch klar in Natronlauge und in Natriumcarbonatlösung bei 15° und gesättigter Natriumchloridlösung beim Erwärmen. Wird 0,1 g Mercurisalicylsäure mit 1 Tropfen verdünnter Eisenchloridlösung (1+9) in Berührung gebracht, so entsteht eine grünliche Färbung, die bei Zugabe von Wasser tiefviolett wird.

Erhitzt man etwa 0,1 g Mercurisalicylsäure in einem sehr engen Probierrohr unter Beifügung eines Körnchens Jod, so bildet sich ein Sublimat von Quecksilberjodid. In 0,1 g Mercurisalicylsäure müssen in 1 ccm Natronlauge vollständig, in 100 ccm  $\frac{1}{10}$  Normal-Jodlösung bis auf wenige Flocken löslich sein.



Von weiteren Salicylaten seien kurz erwähnt:

**Kaliumsalicylat**,  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{COOK} \end{matrix} + \frac{1}{2}H_2O$ , dem Natriumsalz entsprechend dargestellt, krystallisiert in farblosen, seideglänzenden, in Wasser leicht löslichen Nadeln.

**Lithiumsalicylat**, **Lithium salicylicum**,  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{COOLi} \end{matrix}$ , ist ein weisses, krystallinisches, in Wasser und Alkohol leicht lösliches Pulver.

**Ammoniumsalicylat**,  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{COONH}_4 \end{matrix} + \frac{1}{2}H_2O$ , gewonnen durch Neutralisation von Salicylsäure mit Ammoniakflüssigkeit, ist ein weisses, krystallinisches, in Wasser sehr leicht lösliches Pulver oder (aus alkoholhaltigem Chloroform abgetrennt) feine nadelförmige Krystalle.

**Calciumsalicylat**,  $[C_6H_4 \begin{matrix} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{COO} \end{matrix}]_2Ca + 2H_2O$ , erhalten durch Neutralisation von Salicylsäure in der Wärme mit Calciumcarbonat und freiwilligem Verdunsten der so erhaltenen Lösung im Vakuum, stellt in Wasser leicht lösliche, bitter schmeckende Oktaëder dar. Wird sodann Calciumsalicylat [mit überschüssigem Kalkwasser oder mit einer Lösung von Zuckerkalk gekocht, so erhält man **Basisch-Calciumsalicylat**,  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{O} \\ \diagdown \\ \text{COO} \end{matrix} \rangle Ca + 2H_2O$ , ein krystallinisches, in Wasser fast unlösliches Pulver.

**Baryumsalicylat**,  $[C_6H_4 \begin{matrix} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{COO} \end{matrix}]_2Ba + H_2O$ , strahlig vereinigte, in Wasser leicht lösliche Nadeln, das basische Salz,  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{O} \\ \diagdown \\ \text{COO} \end{matrix} \rangle Ba + H_2O$ , dagegen schwer lösliche Blättchen. Beide den Calciumsalzen entsprechend dargestellt.

**Magnesiumsalicylat**,  $[C_6H_4 \begin{matrix} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{COO} \end{matrix}]_2Mg + 4H_2O$ , leicht lösliche, nadelförmige Krystalle. Gewinnung entsprechend den Calciumsalzen.

**Bleisalicylat**,  $[C_6H_4 \begin{matrix} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{COO} \end{matrix}]_2Pb + H_2O$ , erhalten durch Kochen von Salicylsäurelösung mit Bleiweiss und Filtrieren der kochend heissen Lösung oder durch Fällen von konzentrierter Bleiacetatlösung mit Natriumsalicylat, bildet in kaltem Wasser schwer lösliche Nadeln.

**Eisenoxydsalicylat**,  $[C_6H_4 \begin{matrix} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{COO} \end{matrix}]_2Fe.OH + H_2O$ , ist zunächst ein schmutzig violetter Niederschlag, wenn man konzentrierte Lösungen äquivalenter Mengen von Eisenchlorid und Natriumsalicylat mischt. Nach 24stündigem Stehen bilden sich schwarzviolette Nadelchen, unlöslich in Alkohol, Aceton und Aether, aber löslich in Wasser mit tiefvioletter Farbe.

**Aluminiumsalicylat**,  $\left[ \text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{COO} \end{array} \right]_6 \text{Al}_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$ , **Salumin**, ein weisser, nicht immer konstant zusammengesetzter Niederschlag, beim Vermischen von Natriumsalicylat- und Aluminiumsulfat- oder Alaunlösung in äquivalenten Mengen, ist als **Saluminium insolubile** arzneilich empfohlen.

**Aluminium-Ammoniumsalicylat**,  $\left[ \text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{ONH}_4 \\ \diagdown \\ \text{COO} \end{array} \right]_6 \text{Al}_2$ , **Saluminim solubile** erhält man aus Aluminiumsalicylat mit Ammoniakflüssigkeit; ist nur in wässriger Lösung beständig.

**Kupfersalicylat**,  $\left[ \text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{COO} \end{array} \right] \text{Cu} + 4 \text{H}_2\text{O}$ , erhalten durch Zersetzung einer auf 50–60° erwärmten Baryumsalicylatlösung mit der äquivalenten Menge Kupfersulfatlösung, stellt blaugrüne, in kaltem Wasser schwer lösliche Nadeln dar.

### Derivate der Salicylsäure.

**Asurol**, eine Doppelverbindung von Natriumquecksilbersalicylat,  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{ONa}) \begin{array}{l} \text{Hg} \\ \diagdown \\ \text{COO} \end{array}$ , mit dem Natriumsalz der Amido-Isobuttersäure, ist als leicht lösliches, Eiweiss nicht fällendes Quecksilberpräparat zu subkutanen Injektionen empfohlen.

**Salicylsaures Hexamethylentetramin, Saliformin, Urotropinum salicylicum**,  $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{COOH} \end{array}$ , erhält man durch Verdunsten einer Lösung äquivalenter Mengen Salicylsäure und Hexamethylentetramin (s. S. 105) als ein weisses, krystallinisches, in Wasser und in Alkohol leicht lösliches Pulver.

**Salicylsäure-Methyläther**,  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$ , ist der Hauptbestandteil (90% und mehr) des ätherischen Oeles von *Gaultheria procumbens* und anderer *Gaultheria*- und *Erica*-Arten (s. S. 479), des ätherischen Oeles von *Andromeda Leschenaultii*, einer indischen Ericacee, des von *Betula lenta*, ferner des von *Benzoïn odoriferum* (10%). In geringen Mengen kommt er in der Senegawurzel, in dem Kraute und der Wurzel von *Polygala vulgaris* und *P. Baldwinii*, sowie von *Viola tricolor*, in dem chinesischen Tee, in den Stengeln von *Monotropa hypopitys* usw. vor. Man kann ihn durch wiederholte Rektifikation aus jenen Oelen rein erhalten. Künstlich stellt man ihn durch Destillation eines Gemenges aus 2 T. Salicylsäure, 2 T. Methylalkohol und 1 T. konzentrierter Schwefelsäure dar.

Eine farblose, angenehm riechende und bei 220° siedende Flüssigkeit vom spez. Gew. 1,1819 bei 16°, welche sich in Wasser



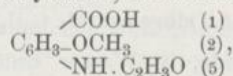
nur wenig löst und sich in wässriger Lösung durch Eisenchlorid violett färbt. Er wird zu Parfümeriezwecken angewendet und muss, um nicht an Wohlgeruch einzubüssen, mit Wasserdämpfen destilliert werden. Durch starke Basen geht er in wenig beständige Metallderivate über. Erhitzt man letztere mit Jodmethyl, so entsteht:

**Methylsalicylsäuremethyläther**,  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{OCH}_3 \\ \text{COOCH}_3 \end{matrix}$ , ein bei  $228^\circ$  siedendes Oel, aus welchem durch Kochen mit Natronlauge und Zerlegen des so gebildeten Natriumsalzes durch Salzsäure die in farblosen, bei  $98^\circ$  schmelzenden Tafeln krystallisierende

**Methylsalicylsäure**,  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{OCH}_3 \\ \text{COOH} \end{matrix}$ , gewonnen wird.

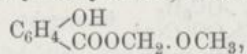
Salicylsäuremethyläther geht mit starkem wässrigen Ammoniak über in **Salicylamid**,  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{CONH}_2 \end{matrix}$ , arzneilich empfohlen, farblose, sublimierbare, sauer reagierende und bei  $139^\circ$  schmelzende Blättchen, schwer löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Die wässrige Lösung derselben färbt sich mit Eisenchlorid violett.

**Acetamido-Methylsalicylsäure, Methacetincarbonsäure,**



als „Benzacetin“ arzneilich empfohlen, dargestellt aus Methylsalicylsäure nach Nitrieren, Amidieren und Acetylieren derselben, stellt farblose, bei  $205^\circ$  schmelzende, in Wasser schwer, in Alkohol leichter lösliche Nadeln dar.

**Salicylsäure-Methoxymethyläther, Mesotan,**



aus Chlormethyläther und Natriumsalicylat erhalten, ist eine gelbliche, schwach aromatisch riechende, bei  $162^\circ$  (40 mm Druck) siedende, in Wasser wenig lösliche Flüssigkeit.

**Salicylsäure-Aethyläther**,  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{COO}_2\text{H}_5 \end{matrix}$ . Siedepunkt  $231^\circ$ .

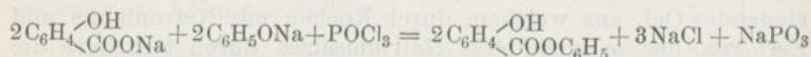
**Salicylsäure-Amyläther**,  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{COOC}_5\text{H}_{11} \end{matrix}$ . Siedepunkt  $290-295^\circ$ .

**Salicylacetyl, Salacetol**,  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{COOCH}_2.\text{CO.CH}_3 \end{matrix}$ , aus Natriumsalicylat und Monochloraceton ( $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_2\text{Cl}$ ) erhalten, lange feine, bei  $71^\circ$  schmelzende, in Wasser unlösliche Nadeln.

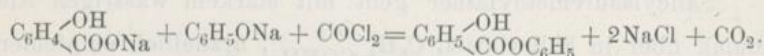
**Salicylsäure-Glycoläther, Spirosal**,  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{COOCH}_2\text{-CH}_2\text{-OH} \end{matrix}$ , ist aus Natriumsalicylat und Aethylenchlorhydrin erhalten. Eine nahezu

farb- und geruchlose Flüssigkeit, bei 169 bis 170° (12 mm Druck) siedend, löslich in etwa 100 T. Wasser und 8 T. Olivenöl.

**Salicylsäure-Phenyläther**,  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{COOC}_6H_5 \end{matrix}$ , **Phenylum salicylicum**, **Phenylsalicylat**, arzneilich unter dem Namen „**Salol**“ angewendet, wird durch Erhitzen äquivalenter Mengen von Natriumsalicylat und Natriumphenylat mit Phosphortrichlorid oder Phosphoroxychlorid auf 125° gswonnen:



oder auch durch Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf ein inniges Gemisch von Natriumsalicylat und Natriumphenylat zunächst in der Kälte, dann im Wasserbade:



Rhombische, bei 42,5° schmelzende, schwach aromatisch riechende und in Wasser fast unlösliche Tafeln, in Alkohol (1:10) und in Aether (3:1) jedoch leicht löslich. Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung violett. Aus alkoholischer Salollösung wird durch Bromwasser weisses *Monobromsalol* abgeschieden. Durch überschüssiges Brom erhält man das arzneilich empfohlene **Tribromsalol**,  $C_6H_2Br_2 \begin{matrix} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{COOC}_6H_4Br \end{matrix}$ , als farblose, bei 195° schmelzende, in Wasser unlösliche Nadeln (s. Cordol S. 489).

Kalte, konzentrierte Natronlauge, sowie direkte Einwirkung von Natrium verwandelt das Salol in das Natriumsalz,  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{ONa} \\ \diagdown \\ \text{COOC}_6H_5 \end{matrix}$ , welches beim Erhitzen auf 280 bis 300° in das isomere Natriumsalz der **Phenyl-Salicylsäure**,  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{OC}_6H_5 \\ \diagdown \\ \text{COONa} \end{matrix}$ , übergeht. Die Phenylsalicylsäure, in kaltem Wasser fast unlöslich, schmilzt bei 113° und wird durch Eisenchlorid *nicht* gefärbt.

**Diphenylketonoxyd**, **Xanthon**,  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CO} \end{matrix} C_6H_4$ , entsteht durch längeres Erhitzen von Salol am Rückflusskühler oder wenn Phenylsalicylsäure 24 Stunden lang mit der zehnfachen Menge konzentrierter Schwefelsäure in Berührung bleibt, als lange, bei 170 bis 171° schmelzende, mit Wasserdämpfen flüchtige Nadeln.

**o-Chlorsalol**,  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{COOC}_6H_4Cl \end{matrix}$  (1,2), Schmelzpunkt 55° } Beide in  
**p-Chlorsalol** . . . . . (1,4), Schmelzpunkt 72° } Wasser un-

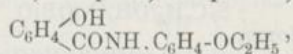
**Dijodsalol**,  $C_6H_2J_2 \begin{matrix} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{COOC}_6H_5 \end{matrix}$ , Schmelzpunkt 133°, ein krystallinisches, geruch- und geschmackloses Pulver.



**Cordol, Tribromsalol**,  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{COOC}_6H_2Br_3 \end{smallmatrix}$ , aus Salicylsäure und Tribromphenol gewonnen, ist ein weisses, geruch- und geschmackloses Pulver, in Wasser und Alkohol unlöslich.

**Nitrosalol**,  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{COOC}_6H_4NO_2 \end{smallmatrix}$ , ein gelblich weisses, bei 148° schmelzendes Krystallpulver, geht durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure in **Amidosalol**,  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{COOC}_2H_4NH_2 \end{smallmatrix}$ , über, welches sich durch Einwirkung von Acetylchlorid in **Acetyl-Amidosalol**, **Salophen**,  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{COOC}_6H_4NH(C_2H_5O) \end{smallmatrix}$ , überführen lässt. Arzneilich empfohlen (*Acetyloparaaminophenolum salicylicum*), farblose, in Wasser unlösliche, bei 187 bis 188° schmelzende Krystalle.

**Salicyl-Phenetidin, Saliphen, Saliphenin**,



erhalten durch Erhitzen von p-Phenetidin (s. S. 434) und Salicylsäure mit Phosphoroxchlorid, stellt fast farblose, bei 139,5° schmelzende, in Wasser fast unlösliche Krystalle dar.

**Kresalole**,  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{COOC}_6H_4CH_3 \end{smallmatrix}$ , gewonnen aus m- und p-Kresol, sind die dem Salol sehr ähnlichen *Salicylsäure-Cresyläther*. Schmelzpunkt der Metaverbindung 74°, der Paraverbindung bei 40°.

**Thymosalol, Salicylsäure-Thymoläther**,  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{COOC}_{10}H_{18} \end{smallmatrix}$ , aus Thymolnatrium, salicylsaurem Natrium und Phosphoroxchlorid hergestellt, ist ein weisses, krystallinisches, in Wasser wenig lösliches, schwach-süss schmeckendes Pulver.

**Xylenolsalole**,  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{COOC}_6H_3(CH_3)_2 \end{smallmatrix}$ , werden aus den Xylenolen,

**Guajacolsalol**,  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{COOC}_6H_4OCH_3 \end{smallmatrix}$  (Schmelzpunkt 65°), aus dem Guajacol, **Resorcinsalol**,  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{COOC}_6H_4(OH)_2 \end{smallmatrix}$ , aus dem Resorcin usw. mit dem Salol selbst ähnelnden Eigenschaften erhalten.

**Salicylsäure-β-Naphtoläther, Betol**,  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{COOC}_{10}H_{17} \end{smallmatrix}$ , dargestellt entsprechend dem Salol aus Natriumsalicylat und β-Naphtolnatrium, ist ein weisses, krystallinisches, geruchloses, bei 95° schmelzendes Pulver. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid violett gefärbt.

**Salicylsäure-α-Naphtoläther, Alphol**, von derselben Zusammensetzung, schmilzt bei 83°.

**Dibromsalicylsäure**,  $C_6H_2Br_2 \begin{matrix} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{COOH} \end{matrix}$  [COOH:OH:Br:Br=1,2,3,5], erhalten beim Versetzen einer kalten Lösung von Salicylsäure (1 Mol.) in Eisessig mit der Lösung von Brom (5 Atome) in Eisessig, bildet lange, in heissem Wasser schwer lösliche, bei 223° schmelzende Nadeln. Ihr Methyläther, **Salibromin**,  $C_6H_2Br_2 \begin{matrix} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{COOCH}_3 \end{matrix}$  [1,2,3,5], stellt lange, glänzende, bei 148–149° schmelzende Nadeln dar.

**Dijodsalicylsäure-Methyläther**, **Sanofom**,  $C_6H_2J_2 \begin{matrix} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{COOCH}_3 \end{matrix}$  [1,2,3,5], von analoger Zusammensetzung, wird erhalten aus Jod, Quecksilberoxyd und Salicylsäuremethyläther. Weisse, geruchlose, bei 110° schmelzende Nadeln.

**Dithiosalicylsäure**,  $\begin{matrix} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{HOOC} \end{matrix} \text{H}_3\text{C}_6\text{-S-S-C}_6\text{H}_3 \begin{matrix} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{COOH} \end{matrix}$ , findet als basisches Wismutsalz, **Thioform**,  $\begin{matrix} \text{S-C}_6\text{H}_3(\text{OH})\text{COOBiO} \\ \text{S-C}_6\text{H}_3(\text{OH})\text{COOBiO} \end{matrix} + \text{Bi}_2\text{O}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ , medizinische Anwendung; ein gelbbraunes, geruchloses, in Wasser unlösliches Pulver.

**Salicylessigsäure**,  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{O.CH}_2\text{-COOH} \\ \diagdown \\ \text{COOH} \end{matrix}$ , erhalten als Natriumsalz beim Erwärmen konzentrierter Lösungen äquivalenter Mengen von Basisch-Natriumsalicylat und Natriummonochloracetat bis auf 120° und nachherigem Abscheiden der freien Salicylessigsäure durch Salzsäure, bildet glänzende, bei 188° schmelzende, antiseptisch wirkende Blättchen. **Phenosol**, salicylessigsäures **Phenetidin**, stellt farblose, in Wasser schwer lösliche Krystalle dar.

**Acetylsalicylsäure**, **Aspirin**,  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{OC}_2\text{H}_3\text{O} \\ \diagdown \\ \text{COOH} \end{matrix}$ , entsteht durch Einwirkung von Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid auf Salicylsäure, stellt weisse, bei 135° schmelzende, in Wasser wenig lösliche Nadeln dar, wird medizinisch verwendet. Die alkoholische Lösung der Acetylsalicylsäure wird durch Eisenchloridlösung *nicht* violett gefärbt (Unterschied von Salicylsäure). **Indoform** ist ein Gemisch aus Salicylsäure und Aspirin.

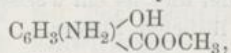
**Acetylsalicylsäure-Methyläther**, **Methylaspirin**, **Methylrhodin**,  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{OC}_2\text{H}_3\text{O} \\ \diagdown \\ \text{COOCH}_3 \end{matrix}$ , farblose, bei 48° schmelzende, in Wasser unlösliche Krystalle.

**2. m-Oxybenzoësäure**,  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{COOH} \end{matrix}$  (1,3), erhalten durch Schmelzen von m-Brom-, Chlor-, Jod- und Sulfo-Benzoësäure mit Kalihydrat, krystallisiert in mikroskopischen, bei 200° schmelzenden



Blättchen, sublimiert unzersetzt. Die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid *nicht* gefärbt. Die Säure wirkt *nicht* antiseptisch.

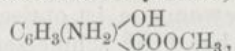
**p-Amido-m-Oxybenzoësäuremethyläther, Orthoform,**



ein weisses, geruch- und geschmackloses, bei 121° schmelzendes, krystallinisches Pulver, wird als lokales Anästhetikum empfohlen.

**3. p-Oxybenzoësäure,**  $\text{C}_6\text{H}_4\begin{matrix} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{COOH} \end{matrix}$  (1,4), in den Fäulnisprodukten der Eiweissstoffe vorkommend, entsteht beim Schmelzen von p-Chlor-, Brom-, Jod- und Sulfo-Benzoësäure, von Anissäure, sowie von vielen Harzen, z. B. Benzoë, Aloë, mit Kalihydrat, ferner beim Erhitzen von Kaliumsalicylat oder Phenolkalium im Kohlensäurestrom auf 220°. Mit 1 Mol. Wasser krystallisiert, stellt sie farblose, durchsichtige monokline Prismen dar, schmelzend bei 213° unter teilweiser Zersetzung in Phenol und Kohlensäureanhydrid. Die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid *nicht* gefärbt, es entsteht ein gelber amorpher Niederschlag. Auch sie ist *nicht* antiseptisch.

**m-Amido-p-Oxybenzoësäuremethyläther, Orthoform-Neu,**



als Wundanästhetikum empfohlen, stellt weisse, bei 142° schmelzende dünne Nadeln dar.

**Methyl-p-oxybenzoësäure, Anissäure,**  $\text{C}_6\text{H}_4\begin{matrix} \text{OCH}_3 \\ \diagdown \\ \text{COOH} \end{matrix}$ , findet sich in grosser Menge im Sternanisöl und entsteht bei der Oxydation von Anisaldehyd (s. S. 456), von Anethol ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$ ) und von Anisöl mittelst Salpetersäure oder Chromsäure. Farblose, unzersetzt sublimierbare, bei 184,2° schmelzende Nadeln, kaum in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich.

Isomere Säuren der Formel:  $\text{C}_7\text{H}_6\begin{matrix} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{COOH} \end{matrix}$ , sind die *Oxytoluylsäuren* und die *Mandelsäure*.

Drei der isomeren *Oxytoluylsäuren*, die *Kresotinsäuren* oder *Homosalicylsäuren*,  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\begin{matrix} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{COOH} \end{matrix}$ , entstehen, analog der Salicylsäure, beim Erhitzen der Natriumverbindungen der drei isomeren Kresole,  $\text{C}_6\text{H}_4\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{matrix}$ , im Kohlensäurestrom auf 180°.

**o-Kresotinsäure**, schmilzt bei 163 bis 164°, **m-Kresotinsäure** bei 177° und **p-Kresotinsäure** bei 151°. Sie krystallisieren in Nadeln, sind

mit Wasserdämpfen flüchtig. Eisenchlorid färbt die wässrigen Lösungen violett.

**p-Kresotinsaures Natrium**,  $C_6H_3(CH_3)\begin{matrix} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{COONa} \end{matrix}$ , wird an Stelle von Natriumsalicylat angewendet und ist ein weisses, krystallinisches, bitter-schmeckendes, in Wasser lösliches Pulver.

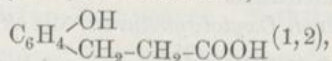
**p-Oxyphenyllessigsäure**,  $C_6H_4\begin{matrix} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{CH}_2\text{COOH} \end{matrix}$  (1,4), kommt in geringer Menge im menschlichen Harn und in den Fäulnisprodukten der Eiweissstoffe vor. Sie entsteht beim Kochen von Genistein mit Kalilauge und wird gewonnen aus Phenyllessigsäure nach Nitrieren, Amidieren und Zersetzen mit salpetriger Säure als farblose, in Wasser ziemlich leicht lösliche, bei  $148^\circ$  schmelzende Nadeln. Aus zum Syrup eingedampftem, mit Salzsäure angesäuertem Harn kann man die Oxyphenylensäure mit Aether extrahieren.

**Mandelsäure, Phenylglycolsäure**,  $C_6H_5\cdot\text{CH}\begin{matrix} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{COOH} \end{matrix}$ , wird erhalten beim Kochen von Amygdalin (s. S. 453) mit konzentrierter Salzsäure oder bei längerem Erhitzen von blausäurehaltigem Bittermandelöl mit verdünnter Salzsäure auf etwa  $90^\circ$ . Die aus Amygdalin dargestellte Mandelsäure ist optisch aktiv, linksdrehend, bildet glänzende, bei  $138,2^\circ$  schmelzende Krystalle. Die aus Benzaldehyd gewonnene ist optisch inaktiv (Para-Mandelsäure), stellt farblose, bei  $118^\circ$  schmelzende, in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche Tafeln dar.

Von den isomeren Säuren der Formel:  $C_6H_5\begin{matrix} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{COOH} \end{matrix}$ , seien hier erwähnt:

1. **Oxymesitylensäure**,  $C_6H_2(CH_3)_2\begin{matrix} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{COOH} \end{matrix}$ , erhalten durch Schmelzen von Mentylensulfosäure mit Kalihydrat bei  $240$  bis  $250^\circ$ , stellt glänzende, bei  $179^\circ$  schmelzende, in Wasser kaum lösliche Nadeln dar. Die Lösung der freien Säure und ihrer Salze wird durch Eisenchlorid tief blau gefärbt.

2. **Mellilotsäure, o-Hydrocumarsäure**,



kommt teils frei, teils in Verbindung mit Cumarin im Steinklee (*Mellilotus officinalis*) und in den Fahamblättern vor. Sie bildet sich durch Einwirkung von Natriumamalgam auf die wässrige Lösung von Cumarin,  $C_9H_8O_2$ , und Cumarsäure,  $C_9H_8O_3$ ; farblose, bei  $82^\circ$  schmelzende Prismen, welche beim Destillieren in das bei  $25^\circ$  schmelzende Hydrocumarin,  $C_9H_8O_2$ , übergehen.



3. **p-Hydrocumarsäure**,  $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown CH_2-CH_2COOH \end{matrix}$  (1,4), *Hydroparacumarsäure*, kommt in geringer Menge im menschlichen Kot und Harn vor und lässt sich durch Eindampfen des Harns zum Syrup, Ansäuern mit Salzsäure und Ausschütteln mit Aether, extrahieren, entsteht ferner bei der Fäulnis von Fleisch und von Tyrosin, sowie durch Einwirkung von Natriumamalgam auf *p-Cumarsäure*,  $C_9C_8O_3$ . Kleinere, monokline, bei  $128^\circ$  schmelzende, in heissem Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche Krystalle. Die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid blaugrau gefärbt. Identisch mit der *p-Hydrocumarsäure* ist die *Phloretinsäure*, entstehend neben Phloroglucin beim Erhitzen von *Phloretin*,  $C_{15}H_{14}O_5$ , mit Kalilauge.

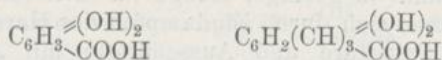
4. **Tropasäure**,  $\alpha$ -*Phenylhydracrylsäure*,  $C_6H_5-CH \begin{matrix} \diagup CH_2OH \\ \diagdown COOH \end{matrix}$ , bildet sich bei mehrstündigem Erhitzen von Atropin, Hyoscyamin oder Scopolamin mit rauchender Salpetersäure auf  $120$  bis  $130^\circ$  als feine, farblose, bei  $117$  bis  $118^\circ$  schmelzende, in Wasser lösliche Krystalle. Sie ist optisch inaktiv, lässt sich aber in eine *Rechts-* und *Links-Tropasäure* spalten.

5.  $\beta$ -**Phenylmilchsäure**,  $C_6H_5CH_2-CH \begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown COOH \end{matrix}$ , entsteht durch Einwirkung von Blausäure und Salzsäure auf Phenylacetaldehyd,  $C_6H_5 \cdot CH_2-CH=O$ . Grosse Prismen, Schmelzpunkt  $97^\circ$ .

6.  $\beta$ -**Phenylhydracrylsäure**,  $C_6H_5 \cdot CH(OH)-CH_2-COOH$ , erhalten durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Phenylchlormilchsäure, stellt farblose, bei  $94^\circ$  schmelzende Nadeln dar.

**Tyrosin**, **Oxyphenylalanin**,  $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown CH_2-CH(NH_2)-COOH \end{matrix}$  (1,4), kommt zuweilen im pathologischen Harn vor, in der Cochenille, in den Kartoffeln, in etiolirten Ricinus-, Lupinen- und Kürbiskeimlingen, in dem Sellerie, in den Fliederbeeren, in verschiedenen Pilzen, in der Melasse, in der Leber, der Milz und der Pankreasdrüse des Rindes, sowie im alten Käse. Es bildet sich neben Leucin, Asparaginsäure und Glutaminsäure bei der Fäulnis, sowie beim Kochen von Eiweissstoffen oder Horn (nicht von Leim) mit verdünnten Mineralsäuren. Seidenglänzende, büschelförmige, bei  $235^\circ$  schmelzende Nadeln, schwach löslich in Wasser, weniger in Alkohol und Aether. Tyrosin verbindet sich mit Basen und Säuren zu Salzen. Bei  $270^\circ$  zerfällt es in Kohlendioxyd und sublimierbares, stark alkalisch reagierendes **p-Oxyphenyläthylamin**, **Tyrosamin**,  $C_6H_4(OH)-CH_2-CH_2 \cdot NH_2$ , welches sich im Emmenthaler Käse, in faulen Dorschlebern, sowie in dem wässrigen Auszuge des Mutterkorns findet.

## b) Einbasische und dreiatomige Säuren.



Dioxybenzoësäuren usw. Orsellinsäure usw.

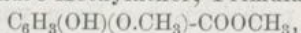
Die sechs theoretisch möglichen und auch bekannten **Dioxybenzoësäuren**,  $\text{C}_6\text{H}_3\begin{array}{l} \text{= (OH)}_2 \\ \text{COOH} \end{array}$ , führen die Bezeichnungen  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -Resorcylsäure oder  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -Resorcincarbonsäure, Hydrochinoncarbolsäure, Gentisinsäure oder Oxysalicylsäure, Brenzcatechincarbolsäure und Protocatechusäure und entstehen aus den drei isomeren Dioxybenzolen durch Erhitzen mit Ammonium- oder Kaliumcarbonat und Wasser auf 130°. Beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt zerfallen die Dioxybenzoësäuren in Kohlensäureanhydrid und die entsprechenden zweiatomigen Phenole.

$\alpha$ -Resorcylsäure,  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2\text{COOH} + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}(1,3,5)$ , Schmelzpunkt 233°. Durch Eisenchlorid nicht gefärbt.

$\beta$ -Resorcylsäure,  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2\text{COOH} + 3\text{H}_2\text{O}(1,2,4; \text{COOH in } 1)$ , Schmelzpunkt wasserfrei 213°. Durch Eisenchlorid rot gefärbt.

$\gamma$ -Resorcylsäure,  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2\text{COOH} + \text{H}_2\text{O}(1,2,6; \text{COOH in } 1)$ . Zersetzt sich bei 150°. Durch Eisenchlorid blaviolett gefärbt.

**Gentisinsäure, Hydrochinoncarbolsäure oder Oxysalicylsäure**,  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2\text{COOH}(1,2,5; \text{COOH in } 1)$  entsteht bei der Oxydation von Gentisinaldehyd, bei der Einwirkung von Kaliumpersulfat auf Salicylsäure in alkalischer Lösung, sowie beim Schmelzen von Gentisin mit Kalihydrat. Schmelzpunkt 199°. Färbt sich mit Eisenchlorid tiefblau.

**Methylgentisinsäure-Methyläther, Primula-Kampher,**

ist ein Bestandteil der Wurzel von *Primula veris*, eine farblose, fenchelartig riechende, bei 255° siedende Flüssigkeit, die sich durch Eisenchlorid blau färbt

**Benzcatechincarbolsäure,**

$\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2\text{COOH} + 2\text{H}_2\text{O}(1,2,3; \text{COOH in } 1)$ , Schmelzpunkt 204°, wird durch Eisenchlorid intensiv blau gefärbt.

**Gujacolcarbolsäure,**

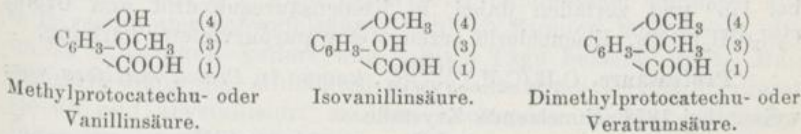
$\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})(\text{OCH}_3)\text{COOH} + 2\text{H}_2\text{O}(\text{COOH:OH:OCH}_3 = 1,2,3)$ , erhalten durch Einwirkung von Kohlendioxyd auf Guajacolnatrium, schmilzt wasserfrei bei 152°, ist ein *Antisepticum* und färbt sich durch Eisenchlorid blau.

**Protocatechusäure**,  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2\text{COOH}(1,3,4; \text{COOH in } 1)$ , ist ein Bestandteil der Früchte von *Illicium religiosum* und *I anisatum* und

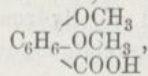


entsteht, meist neben p-Oxybenzoësäure, beim Schmelzen von Kino, Guajacharz, Benzoë, Drachenblut, Myrrhe, *Asa foetida*, Acaroidharz und anderen Harzen mit Kalihydrat. Sie bildet sich ferner beim Erhitzen von Brenzcatechin mit Ammoniumcarbonat und Wasser auf 130°, bei der Einwirkung von Brom auf wässrige Chinasäurelösung, bei der Oxydation von p-Oxybenzoësäure mit Kaliumpersulfat in alkalischer Lösung, sowie bei der Behandlung von Narceïn, Narcotin, Berberin, Hydrastin, Catechin, Vanillin, Eugenol, Chinasäure usw. mit schmelzendem Kalihydrat. Mit 1 Mol. H<sub>2</sub>O in bei 199° schmelzenden Nadeln oder Blättern krystallisierend, welche sich leicht in heissem Wasser, Alkohol und Aether lösen, zerfällt sie bei hoher Temperatur in Kohlendioxyd und Brenzcatechin. Ihre Lösung wird durch Eisenchlorid blaugrün gefärbt. Durch Eisenoxydulsalze violett.

Derivate der Protocatechusäure sind:

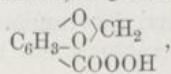


#### Dimethylprotocatechusäure, Veratrumsäure,



gebunden an Veratrin im Sabadillsamen (*Veratrum Sabadilla*) vorkommend, kann aus diesem mit schwefelsäurehaltigem Alkohol ausgezogen werden. Sie bildet sich bei der Spaltung des Pseudaconitins und des sog. in Wasser löslichen Veratrins, ferner bei der Oxydation von Papaverin (s. dort), von Methylkresol (s. S. 446) und von Methyleugenol,  $\text{C}_6\text{H}_3-\text{C}_6\text{H}_5$ , mittelst Kaliumpermanganat. Farblose, in kaltem Wasser schwer lösliche, bei 179,5° schmelzende Nadeln. Beim Erhitzen mit überschüssigem Baryumhydrat zerfällt sie in Kohlendioxyd und Veratrol. Sie färbt sich mit Eisenchlorid nicht.

#### Methylenprotocatechusäure, Piperonylsäure,



kommt in geringer Menge in der Cotorinde vor (siehe Piperin).

**p-Oxymandelsäure**,  $\text{HO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}$   $\begin{array}{c} \diagup \text{OH} \\ \diagdown \text{COOH} \end{array}$ , kommt im Harn bei akuter Leberatropie und bei Phosphorvergiftung vor. Lange, glänzende, bei 162° schmelzende, in kaltem Wasser schwer lösliche Nadeln.

**Dioxyphenylessigsäure, Homogentisinsäure**,  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2\text{-CH}_2\cdot\text{COOH}$ , kommt im Rübensaft, auch sonst viel verbreitet im Pflanzenreiche vor, zuweilen im Harn, der sich dann bei längerem Stehen schwärzt.

Krystallisiert mit 1 Mol.  $H_2O$  in farblosen Prismen, welche wasserfrei bei 146 bis 147° schmelzen.

**Trioxyphenylessigsäure, Uroleucinsäure**,  $CH_2(OH)_3-CH_2-COOH$ , gleichfalls zuweilen im Harn vorkommend, stellt milchweisse, bei 130,3° schmelzende, in Wasser schwer lösliche Nadeln dar.

**Orsellinsäure**,  $C_6H_2(CH_3)\begin{matrix} \diagup(OH)_2 \\ \diagdown COOH \end{matrix}$ , ( $CH_3:OH:COOH:OH = 1,3,4,5$ ), entsteht aus dem **Erythrin**,  $C_{20}H_{22}O_{10} + 1\frac{1}{2}H_2O$ , einer ätherartigen Verbindung der Orsellinsäure mit Erythrit, welches in verschiedenen Flechten der Gattung *Lecanora* und *Rocella* vorkommt, ferner aus der in den gleichen Flechten sich findenden **Lecanorsäure**,  $C_{16}H_{14}O_7 + H_2O$ , durch Kochen mit Kalk- oder Barytwasser. Die Orsellinsäure krystallisiert mit 1 und 2 Mol. Wasser in bitterschmeckenden, in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslichen Prismen. Dieselben schmelzen wasserfrei bei 176° und zerfallen dabei in Kohlensäureanhydrid und **Orcin**,  $C_6H_3(CH_3)(OH)_2$ . Eisenchlorid erzeugt eine purpurviolette Färbung.

**Proteasäure**,  $C_6H_2(C_2H_5)\begin{matrix} \diagup(OH)_2 \\ \diagdown COOH \end{matrix}$ , kommt in *Protea mellifera* vor; weisse, bei 187° schmelzende Krystalle.

Auch die Verbindungen der Formel:  $C_8H_7\begin{matrix} \diagup(OH)_2 \\ \diagdown COOH \end{matrix}$ , die **Everninsäure**, die **Hydrokaffeesäure** und die **Hydrourbellsäure** (siehe später) zählen zu den einbasischen und dreiatomigen Säuren. 496, 511.

### c) Einbasische und vieratomige Säuren.

Es sind bis jetzt näher bekannt die:

**Pyrogallolcarbonsäure**,  $C_6H_2(OH)_3COOH$ ,

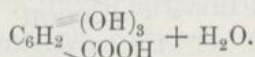
**Phloroglucincarbonsäure**,  $C_6H_2(OH)_3COOH$ ,

**Oxyhydrochinoncarbonsäure**,  $C_6H_2(OH)_3COOH$ ,

**Gallussäure**,  $C_6H_2(OH)_3COOH$ .

Die ersten beiden werden erhalten durch Erwärmen von Pyrogallol bzw. Phloroglucin mit Kaliumcarbonatlösung. Die Oxyhydrochinoncarbonsäure lässt sich als Triäthylverbindung aus dem Aesculetin (s. dort) gewinnen.

### Gallussäure, Acidum gallicum, Trioxybenzoësäure,



(1,3,4,5; COOH in 1.)

Geschichtliches. *Scheele* (1785) hat zuerst die Gallussäure rein dargestellt, später ist sie von *Pelouze* (1834) und von *Liebig* (1834) analysiert und näher untersucht worden.



Fertig gebildet kommt die Gallussäure vor im chinesischen Tee, in den Bärentraubenblättern, im Sumach (d. s. jüngere Zweige von *Rhus coriaria*), in den Arnica Blüten, in der Granatwurzelnrinde, in den Wurzeln von *Veratrum album*, *Helleborus-niger*, *Colchicum autumnale*, *Cephaelis ipecacuanha*, in den Galläpfeln, in den Mangokörnern, in dem Holze von *Quebracho colorado* usw. Sie entsteht aus dem Tannin (Gallusgerbsäure, Gerbsäure; s. S. 499) beim Kochen mit verdünnten Säuren oder Alkalien, auch beim Schimmeln der wässrigen Lösung. Künstlich erhält man sie beim Kochen von Dijodsalicylsäure mit Kalilauge oder beim Schmelzen von Bromcatechusäure mit Kalihydrat.

Die Gallussäure wird dargestellt, indem man 1 T. rohe Gerbsäure oder 2 T. grob gepulverter chinesischer Galläpfel mit 6 T. verdünnter Schwefelsäure (1:5) 15 Minuten lang kocht, die heisse Flüssigkeit koliert und 1 bis 2 Tage beiseite stellt. Man sammelt dann die allmählich ausgeschiedenen Krystalle, presst sie ab und krystallisiert sie aus kochendem Wasser unter Zufügen von etwas Tierkohle um. Oder es werden grobgepulverter Galläpfel mit Wasser zu einem Brei angerührt und letzterer unter Ergänzung des verdunstenden Wassers bei 20 bis 30° solange gelassen, bis nach einigen Wochen eine Probe der abfiltrierten Flüssigkeit in verdünnter Leimlösung nur noch einen geringen Niederschlag ergibt. Darauf wird die Masse mit der sechs- bis achtfachen Menge Wasser ausgekocht und die aus dem kolierten Auszug sich allmählich abscheidende Gallussäure, wie oben, gereinigt.

Die Gallussäure stellt farb- und geruchlose, seidengänzende Nadeln dar, welche bei 100° ihr Krystallwasser verlieren, bei 200° schmelzen und bei etwas höherer Temperatur in Kohlen säureanhydrid und Pyrogallol zerfallen. In kaltem Wasser löst sie sich schwer, in heissem Wasser leicht zu einer schwach sauer reagierenden Flüssigkeit. In Alkohol, Essigäther und Aceton ist sie leicht löslich. Sie dient zur Darstellung der Pyrogallussäure, sowie in der Photographie zum Entwickeln der Bilder.

In wässriger Lösung scheidet sie aus Gold- und Silbersalzlösungen die Metalle ab. Eisenoxydsalze erzeugen in ihr einen blauschwarzen Niederschlag. *Fehlingsche* Lösung wird durch Gallussäure nicht reduziert, ebensowenig werden Leim-, Eiweiss- und Alkalöidlösungen durch sie gefällt (Unterschiede von der Gerbsäure). Die wässrige Lösung, längere Zeit mit der Luft in Berührung, zersetzt sich allmählich unter Braunfärbung.



**Dibromgallussäure, Gallobromol**,  $C_6Br_2(OH)_3-COOH + H_2O$ , erhalten durch Zusammenreiben von Gallussäure mit überschüssigem Brom, stellt weisse, bei  $140^{\circ}$  schmelzende, in kaltem Wasser wenig lösliche Nadeln dar, färbt sich mit Eisenchlorid schwarzblau und ist arzneilich empfohlen.

**Gallussaure Salze, Gallate**, entstehen durch Ersetzung des Wasserstoffatoms der Carboxylgruppe bei der Sättigung mit Carbonaten, während Aetzalkalien in der Gallussäure, infolge ihres Charakters als dreiatomiges Phenol, 1, 2, 3 und 4 Atome Wasserstoff durch einwertiges Metall zu ersetzen vermögen.

**Basisches Aluminiumgallat, Gallal**, wird als amorpher, voluminöser Niederschlag beim Fällen von Aluminiumsulfatlösung mit Gallussäure erhalten.

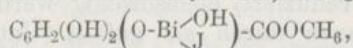
**Basisches Wismutgallat, Bismuthum subgallicum, Dermatol**,  $C_6H_2(OH)_3-COOBiO + H_2O$ , ist ein schwefelgelbes, geruchloses, in Wasser unlösliches Pulver. Löst sich in Natronlauge leicht mit gelber Farbe auf, die unter Aufnahme von Sauerstoff alsdann in rot übergeht. Dient als Antiseptikum. Das Präparat soll annähernd  $56,4\%$   $Bi_2O_3$  enthalten.

**Jod-Wismutgallat, Airol**,  $C_6H_2(OH)_3COOBi\begin{smallmatrix} OH \\ \swarrow \\ J \end{smallmatrix}$ , erhalten aus Dermatol mit Jodwasserstoffsäure, ist ein graugrünes, antiseptisch wirkendes, in Wasser unlösliches Pulver. Färbt sich an feuchter Luft allmählich rot, in Mineralsäuren und Aetzalkalien leicht löslich.

**Gallussaures Hexamethylentetramin, Galloformin**,  
 $(CH_2)_6N_4, C_6H_2(OH)_3COOH$ ,  
 stellt harte, farblose, in Wasser schwer lösliche Nadeln dar.

**Gallussäure-Methyläther, Gallicin**,  $C_6H_2(OH)_3-COOCH_3$ , als Augentreupulver empfohlen, wird dargestellt durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas in eine erwärmte Mischung von Gallussäure in Methylalkohol bis zur Sättigung, krystallisiert aus Methylalkohol in wasserfreien, bei  $202^{\circ}$  schmelzenden rhombischen Prismen, aus Wasser in weissen, fein verfilzten Nadeln. Beim Erhitzen mit Kalihydrat und Jodmethyl geht es in **Trimethylgallussäure-Methyläther**,  $C_6H_2(OCH_3)_3COOCH_3$ , über, Nadeln bei  $81^{\circ}$  schmelzend. Aus diesem lässt sich durch Verseifung die **Trimethylgallussäure**,  $C_6H_2(OCH_3)_3COOH$ , als feine, bei  $167^{\circ}$  schmelzende Nadeln erhalten.

**Jod-Wismut-Gallussäure-Methyläther, Jodogallicin**,



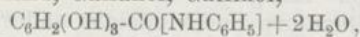
entsteht durch Einwirkung von Wismutoxyjodid auf Gallussäuremethyläther als ein amorphes, dunkelgraues Pulver.



**Methylendigallussäure**,  $\text{CH}_2 \begin{matrix} \diagup \text{C}_6\text{H}(\text{OH})_3\text{-COOH} \\ \diagdown \text{C}_6\text{H}(\text{OH})_3\text{-COOH} \end{matrix}$ , erhalten durch Erwärmen von 2 Mol. Gallussäure und 1 Mol. Formaldehyd mit der 15fachen Menge Salzsäure (1:5) auf dem Wasserbade, ist ein weisses, krystallinisches, in Wasser unlösliches, in Alkohol schwer lösliches Pulver, welches beim Erwärmen durch frisch gefälltes Wismuthydroxyd in **methylendigallussaures Wismut, Bismal**,  $4\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_{10} + 3\text{Bi}(\text{OH})_3$ , übergeführt werden kann. Graublaues, in Wasser unlösliches, voluminöses Pulver.

**Gallussäureamid, Gallamid**,  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_3\text{CONH}_2 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ , erhalten aus Tannin und Ammoniumbisulfit, stellt grosse, blättrige, in kaltem Wasser schwer lösliche Krystalle, wasserfrei bei  $243^\circ$  schmelzend, dar.

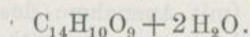
**Gallussäureanilid, Gallanol, Gallinol**,



darstellbar durch Kochen von Gallussäure oder Tannin mit Anilin, ist arzneilich empfohlen und stellt farblose, bei  $205^\circ$  schmelzende, in siedendem Wasser und Alkohol schwer lösliche Krystalle dar.

**Salitannol**,  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_7$ , ein durch Phosphoroxchlorid gebildetes Kondensationsprodukt gleicher Moleküle Gallussäure und Salicylsäure, ist ein weisses, amorphes, bei  $210^\circ$  schmelzendes, in Wasser unlösliches Pulver.

### Gerbsäure, Gallusgerbsäure, Tannin, Acidum tannicum,



**Geschichtliches.** Im Altertum war schon die Reaktion der Gallusgerbsäure bzw. des Galläpfelauszuges mit Eisensalzen bekannt. Die Säure selbst erkannten *Devreux* und *Sequin* gegen Ende des 18. Jahrhunderts als einen eigentümlichen Bestandteil der Galläpfel. *Berzelius* hat sie zuerst im reinen Zustande dargestellt.

Die Gerbsäure (Gallusgerbsäure) oder das Tannin kommt anscheinend als Glykosid in vielen Pflanzen vor, welches jedoch bei seiner Isolierung zerfällt. Sie findet sich besonders in den kleinasiatischen Galläpfeln (*Gallae tirticae* bis 60 und mehr Prozent), in den chinesischen oder japanischen Galläpfeln (circa 70%), in den ungarischen Galläpfeln, den Knoppeln (circa 30%). Auch der Sumach, die Myrobalanen, die Agarobillafrüchte usw. enthalten Gerbsäure. Weiter findet sich Tannin in den Teeblättern, im Rotwein, in den verschiedensten Früchten, z. B. Schlehen, Heidelbeeren, Preiselbeeren, Äpfeln, Mostbirnen usw., deren mehr oder weniger zusammenziehender Geschmack durch den Gehalt an Tannin bedingt wird.



Die Gerbsäure wird aus den verschiedenen Galläpfeln durch Ausziehen mit verdünntem Alkohol und Fällen des Auszuges mit Aether gewonnen.

Man kennt die chemische Natur der in den Galläpfeln bzw. in der Gallusgerbsäure enthaltenen Gallussäurederivate noch nicht vollständig. Allem Anschein nach sind, wie erwähnt, in den Galläpfeln glycosidartige Verbindungen der Gallussäure oder der Gallsäureanhydride enthalten, welche bei der Darstellung der Gallussäure durch Einwirkung von Wasser und Enzymen (Tannasen) grösstenteils gespalten werden, und es ist die aus den Galläpfeln erhaltene Gallusgerbsäure *kein einheitlicher Körper*, welcher anhydridartige Verbindungen der Gallussäure neben wechselnden Mengen von deren Glucoseverbindungen bzw. von Glucogallussäure und vielleicht anderen Stoffen zu enthalten scheint.

Die Gallusgerbsäure (Gerbsäure) oder das Tannin ist eine farblose oder schwach gelbliche, leicht zerreibliche, amorphe Masse, welche stark adstringierend, jedoch nicht bitter schmeckt. Am Licht färbt sie sich, selbst in verschlossenen Gefässen, gelb bis braun. In circa 1 T. Wasser, 8 T. Glycerin und in 2 T. Alkohol (90%) löst sie sich zu einer gelblich gefärbten, Lackmus rötenden Flüssigkeit. Die wässrige Lösung ist rechtsdrehend. Aether löst die Gallusgerbsäure nur dann in erheblicher Menge, wenn derselbe Wasser oder Alkohol enthält. In reinem Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Petroleumäther, fetten und ätherischen Oelen (mit Ausnahme des Bittermandelöles) ist sie unlöslich, doch wird sie von Essigäther beträchtlich gelöst. Bei Lichtabschluss kann man die wässrige Tanninlösung längere Zeit unzersetzt aufbewahren, durch Lichtzutritt färbt sie sich jedoch unter Sauerstoffaufnahme allmählich dunkler und es bildet sich gleichzeitig Gallussäure, zuweilen auch **Ellagsäure**,  $C_{14}H_6O_8 + 2H_2O$  (s. S. 502). Beim Erwärmen auf 150 bis 160° färbt sie sich dunkler, bei 210 bis 215° zerfällt sie in Kohlendioxyd, Pyrogallol und zurückbleibende **Melangallussäure**,  $C_6H_4O_2$ . Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, sowie mit Kalilauge geht sie in Gallussäure über.

Gerbsäurelösung wird durch reine oxydfreie Eisenoxydsalze zunächst nicht gefärbt, doch tritt später eine violette Färbung auf und entsteht allmählich auch ein blauschwarzer, sehr fein verteilter Niederschlag. Eisenoxydsalze geben mit Gerbsäurelösungen einen schwarzbraunen Niederschlag von gerbsäurem Eisenoxyd (Tinte). Sind die beiden Lösungen stark verdünnt, so entsteht nur eine blaue klare Flüssigkeit, die nach einiger Zeit unter Abscheidung dunkler Flocken und Bildung



von Eisenoxydsalz grün wird. Gerbsäure fällt die Auflösungen der meisten Alkaloïde, sowie verschiedene Bitterstoffe. Ebenso fällt sie die Lösungen von Stärkemehl, Eiweiss und Leim. Die Salze der meisten Schwermetalle geben mit Gerbsäurelösung Niederschläge der betreffenden gerbsauren Salze (*Tannate*), die so wie die in Wasser löslichen Alkalitannate nur sehr wenig beständig und meist von sehr wechselnder Zusammensetzung sind. Die Gerbsäure reduziert alkalische Kupfer-, sowie Silber- und Goldsalzlösungen. Bei der Destillation mit Zinkstaub liefert sie **Diphenylmethan**,  $\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ .

Die Gallusgerbsäure wird medizinisch als Adstringens angewendet, ferner in ausgedehntem Maße in der Färberei, in der Tintenfabrikation usw. Die wässrige Lösung (1:10), ebenso ein direkter Auszug von Galläpfeln (*Tinctura gallarum*), hergestellt aus 1 T. gepulverter Galläpfel und 5 T. verdünntem Alkohol, benutzt man als Reagenzien auf Eisenoxydsalze und auf Alkaloïde.

Prüfung. Die Gallusgerbsäure soll ein gelblich weisses, möglichst geruchloses Pulver oder eine gelbliche, scheinbar krystallinische Masse darstellen, welche beim Erhitzen bei Luftzutritt (0,5 g) bis auf einen *unwägbar*en Rückstand verbrennt. Die wässrige Lösung (1:10) sei vollkommen klar und von weingelber Farbe. Auch in Alkohol (1:10) soll sich die Gerbsäure klar auflösen und auf Zusatz von Aether in alkoholischer Lösung keine Trübung geben. Das gleiche sei der Fall, wenn 2 ccm der wässrigen Tanninlösung (1:5) mit 2 ccm 90% Alkohol und 1 ccm Aether gemischt werden. Bei 100° soll das Tannin höchstens 12% an Gewicht verlieren.

Von den *Tannaten* oder gerbsauren Salzen usw. seien folgende erwähnt:

**Aluminiumtannat, Tannal**, wird als gelbbrauner, amorpher Niederschlag aus Aluminiumsulfat- und vorher mit Ammoniak neutralisierter Tanninlösung erhalten. Die an sich in Wasser unlösliche Verbindung kann, nach dem Auswaschen, durch Zusatz von Weinsäure und Verdunsten der Lösung in das wasserlösliche **Aluminium tannico-tartaricum**, **Tannalum solubile**, übergeführt werden.

**Aluminium borico-tannicum, Cutal**, ein graugelber, in Wasser unlöslicher Niederschlag, erhalten aus 5 T. wässriger Tanninlösung (1:4), 80 T. wässriger Boraxlösung (1:19), 3 T. Aluminiumsulfat und 12 T. Wasser, geht beim Behandeln mit Weinsäure und Verdunsten der Lösung über in das wasserlösliche **Aluminium borico-tannico-tartaricum**.

**Quecksilberoxydultannat, Hydrargyrum tannicum oxydulatum, Hydrargotin**, ist ein geruch- und geschmackloses, braungrünes, unlösliches Pulver, arzneilich empfohlen und vor Licht geschützt aufzubewahren.



**Tannon, Tannopin**, soll ein Kondensationsprodukt von 3 Mol. Tannin mit 1 Mol. Hexamethylentetramin (S. 105) sein, enthält 87,3% Tannin, wird als Antidiarrhoicum benutzt und stellt ein rehbraunes, geruch- und geschmackloses, in Wasser, Alkohol und Aether unlösliches Pulver dar.

**Tannoform, Methylenditannin**, ein Kondensationsprodukt von Formaldehyd mit Tannin, verwendet gegen Darmkatarrh und als Antisepticum (Streupulver), ist ein in Wasser unlösliches, schwach rosa gefärbtes, leichtes, bei 230° schmelzendes Pulver.

**Acetyltannin, Tannigen**, arzneilich als Adstringens empfohlen, ist Gallusgerbsäure, in der ein Teil der Hydroxylwasserstoffatome durch Acetyl ersetzt ist, ein gelblichgraues, geruch- und geschmackloses, bei 187 bis 190° schmelzendes Pulver, in Wasser und Aether kaum löslich.

**Ellagsäure, Gallogen**,  $C_{14}H_6O_8 + 2H_2O$ , kommt in den Himbeeren, in der Granatwurzelrinde, in der Tormentillwurzel, in der Eichen- und Fichtenrinde, in den Galläpfeln, in den Algarobillafrüchten, Myrobalanen, Dividivischoten und in anderen Ellagengerbsäure (s. unten) enthaltenden Materialien vor. Sie bildet sich bei der Einwirkung von Luft oder von Wasserstoffsperoxyd auf Gerbsäure- und Gallussäurelösung, auch durch Zersetzung der Granatwurzel-, Birkenblätter- und der Ellagengerbsäure und wird aus den Rückständen von der Tannin-gewinnung aus Galläpfeln oder aus Dividivischoten, Algarobilla- und Myrobalanenfrüchten, welche Ellagengerbsäure enthalten, dargestellt als ein blässgelbes, geschmackloses, in Wasser und Alkohol nur schwer lösliches Pulver, welches bei 100° 2 Mol. Krystallwasser verliert. Ihre Lösung in Aetzalkalien ist intensiv gelbgefärbt, färbt sich aber an der Luft blutrot.

**Ellagengerbsäure, Dividivigerbsäure**,  $C_{14}H_{10}O_{10}$ , vorkommend in den Schoten des südamerikanischen Strauches *Caesalpinia coriaria*, ist eine amorphe, leicht zerreibliche bräunliche Masse, deren Lösung durch Eisenoxysalze blauschwarz gefällt wird. Durch Erhitzen mit Wasser auf 108 bis 110°, sowie beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure geht sie in **Ellagsäure** über.

Mit der Dividivigerbsäure ist die Gerbsäure der aus Indien kommenden *Myrobalanenfrüchte*, sowie der chilenischen *Algarobillafrüchte* identisch.

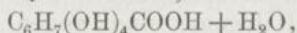
**Cyclogallipharsäure**,  $C_{20}H_{34}(OH)COOH$ , in den Galläpfeln vorkommend und aus denselben darstellbar, stellt glänzende, sich fettig anfühlende, bei 89° schmelzende Krystalle dar.

**Chebulinsäure**,  $C_{28}H_{22}O_{19} + H_2O$ , als *Eutannin* arzneilich empfohlen, kommt als eine der Gallus- und Gallusgerbsäure nahestehende, einbasische Säure (3,5%) in den Myrobalanen neben Ellagsäure und



Ellagengerbsäure vor. Aus gepulverten Myrobalanen hergestellt, bildet sie farblose, süß schmeckende, in heissem Wasser leicht lösliche, rhombische Krystalle. Die wässrige Lösung der Chebulinsäure erzeugt mit Eisenchlorid eine schwarzbraune Färbung, fällt Leim- und Alkaloïdlösungen, zersetzt sich bei 234° ohne vorheriges Schmelzen. Beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren entsteht Gallussäure.

**Hexahydrotetraoxybenzoësäure, Chinasäure,**



arzneilich empfohlen, im Pflanzenreich sehr verbreitet, namentlich an Calcium und an Chinabasen gebunden (5 bis 8%) in den echten Chinarinden, ferner im Kraut und in den Köpfen der Zuckerrüben, in den Kaffeebohnen, im Wiesenheu, im Heidelbeerkraut usw., wird aus gepulverter Chinarinde als *chinasaures Calcium*,  $(C_7H_{11}O_6)_2Ca + 10H_2O$ , erhalten. Nach dem Zerlegen desselben durch Oxalsäure erhält man die Chinasäure als eine einbasische und fünfatomige Säure in rhombischen, in Wasser leicht löslichen, bei 162° schmelzenden Prismen. Sie ist linksdrehend:  $[\alpha] -44^\circ$  und geht beim Erhitzen auf 220° in das Laktone: *Chinid*,  $C_7H_{10}O_5$  (Schmp. 198°) über. Bei noch weiterem Erhitzen zerfällt sie in Hydrochinon, Brenzkatechin, Phenol, Benzoësäure usw. Im menschlichen und tierischen Organismus geht sie in Hippursäure über.

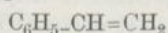
**Urosin**, ist ein Gemisch aus Chinasäure und Lithiumcitrat.

**Sidonal**, das chinasaure Salz des Piperazins, wird gegen Gicht empfohlen.

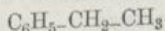
**Oxyphthalsäuren**,  $C_6H_3(OH)\begin{matrix} \diagup COOH \\ \diagdown COOH \end{matrix}$ , von denen sechs Isomere bekannt sind, entstehen aus den isomeren drei Phtalsäuren durch Einführung einer OH-Gruppe. Die der Dioxyphthalsäure nahestehende **Hemipinsäure**,  $C_6H_2(OCH_3)_2\begin{matrix} \diagup COOH \\ \diagdown COOH \end{matrix}$ , entsteht durch Oxydation des Narkotins.

### r. Styrolverbindungen.

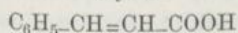
Die Styrolverbindungen unterscheiden sich von den entsprechenden Benzolderivaten mit gleichem Kohlenstoffgehalt durch einen Mindergehalt von zwei Atomen Wasserstoff, z. B.:



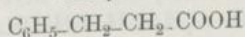
Styrol



Aethylbenzol.



Zimmtsäure



Phenylpropionsäure.



Infolge dieses Wenigergehaltes an zwei Atomen Wasserstoff sind in den Styrolverbindungen zwei Atome Kohlenstoff der am Benzolkern befindlichen Seitenkette durch eine doppelte Bindung vereinigt. Dieselben haben mithin zu den entsprechenden Benzolderivaten eine ähnliche Beziehung wie die Acrylverbindungen zu den korrespondierenden Fettkörpern (s. S. 263). Auch verhalten sich die Styrolverbindungen gegenüber naszierendem Wasserstoff, gegen Halogene, und gegen Halogenwasserstoffe vollständig wie die Acrylverbindungen, da sie unter Lösung der in der Seitenkette befindlichen doppelten Bindung zwei Atome Wasserstoff, zwei Atome Chlor oder Brom, bzw. 1 Mol. Halogenwasserstoff direkt zu addieren vermögen.

**Styrol, Phenyläthylen, Vinylbenzol, Cinnamol**,  $C_6H_5-CH=CH_2$ , kommt in geringer Menge im Steinkohlenteer vor, sowie zu 1 bis 2 $\frac{0}{0}$  im Storax, aus dem es leicht durch Destillation mit Wasserdämpfen, nach Zugabe von etwas Natriumcarbonat, dargestellt werden kann. Künstlich erhält man es beim Hindurchleiten von Acetylen,  $C_2H_2$ , durch ein glühendes Rohr (neben Benzol), sowie durch trockene Destillation von Zimtsäure oder durch Erhitzen derselben mit Wasser auf 200 $^{\circ}$  usw. Styrol ist eine farblose, stark lichtbrechende, angenehm riechende, bei 145 bis 146 $^{\circ}$  siedende Flüssigkeit vom spezifischen Gewicht 0,911 bei 15 $^{\circ}$ , die sich in Wasser nicht, leicht dagegen in Alkohol und Aether löst. Wird dasselbe am Licht aufbewahrt, so bildet sich langsam das feste, amorphe **Metastyrol**,  $(C_8H_8)_n$ , das jedoch beim Destillieren sich wieder in Styrol zurückverwandelt. Durch Oxydation geht das Styrol in Benzoësäure über. Mit Brom liefert es festes, in Blättchen krystallisierendes **Styroidibromid**,  $C_6H_5CHBr-CH_2Br$ , Schmelzpunkt 94 $^{\circ}$ . Jodwasserstoffsäure führt beim Erhitzen Styrol in **Aethylbenzol**,  $C_6H_5-CH_2-CH_3$ , über.

**Phenylpropylen**,  $C_6H_5-CH=CH-CH_3$ , erhalten in geringer Menge bei der Reduktion des Zimtalkohols, ist eine farblose, bei 175 bis 176 $^{\circ}$  siedende Flüssigkeit, mit welcher das bei 155 $^{\circ}$  siedende **Allylbenzol**,  $C_6H_5-CH_2-CH=CH_2$ , gewonnen durch Einwirkung von Zink auf ein Gemisch von Brombenzol und Bromallyl bei 100 $^{\circ}$ , isomer ist.

Von Phenylpropylen,  $C_6H_5-CH=CH-CH_3$ , leiten sich ab:

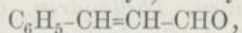
Zimtalkohol . . . . .	$C_6H_5-CH=CH-CH_2OH$ ,
Zimtsäurealdehyd . . . . .	$C_6H_5-CH=CH-CHO$ ,
Zimtsäure . . . . .	$C_6H_5-CH=CH-COOH$ .

**Zimtalkohol, Styron, Styrylalkohol, Cinnamylalkohol, Phenylallylalkohol**,  $C_6H_5-CH=CH-CH_2OH$ , bildet farblose, seidenglanzende, hyazinthartig riechende Nadeln, die bei 33 $^{\circ}$  schmelzen



und bei 250° sieden. Man erhält ihn durch Destillation von Styracin (s. S. 507) mit Kalilauge. Bei mässiger Oxydation (Platinmohr) liefert er Zimtsäurealdehyd und Zimtsäure, bei energischer Oxydation (Salpetersäure) Benzaldehyd und Benzoësäure.

**Zimtsäurealdehyd, Zimtaldehyd, Phenylacroleïn,**



ist der hauptsächlichste Bestandteil des ätherischen Cassia- und Ceylon-Zimtöls, entsteht durch vorsichtige Oxydation des Zimtalkohols (s. oben), durch Destillation von zimtsaurem und ameisen-saurem Calcium, wird dargestellt durch Schütteln von Zimtöl mit einer konzentrierten Lösung von saurem schwefligsaurem Natrium. Der Zimtaldehyd ist ein farbloses, zimtartig riechendes, brennend-aromatisch schmeckendes Oel vom spezifischen Gewicht 1,05 bei 15°. Er siedet unter teilweiser Zersetzung bei 118 bis 120°, ist mit Wasserdämpfen leicht flüchtig, färbt sich an der Luft rasch gelb und geht unter teilweiser Verharzung allmählich in Zimtsäure über. Mit Oxydationsmitteln liefert er Benzaldehyd und Benzoësäure.

**Zimtöl, Oleum cinnamomi cassiae, Oleum cassiae, Zimtkassienöl,** erhält man zu circa 1% durch Destillation des Zimts, der Rinde der Zweige des chinesischen Zimtbaumes, *Cinnomomum cassiae*, mittels Wasserdämpfen als eine gelbliche bis gelbbraune dicke Flüssigkeit, welche angenehm nach Zimt riecht und süsslich, brennend-aromatisch schmeckt, beginnt bei 200° zu sieden, die Hauptmenge destilliert bei 240 bis 260°. Spezifisches Gewicht 1,055 bis 1,070 bei 15°. In Wasser nur sehr wenig löslich, von schwach saurer Reaktion. Es besteht grösstenteils aus *Zimtaldehyd* (80%<sub>10</sub> und mehr) mit kleinen Mengen von *Sesquiterpenen*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{24}$ , und *Polyterpenen*,  $(\text{C}_{10}\text{H}_{16})_n$ , von *Zimtsäure* und von *Methyl-o-Cumarsäurealdehyd*,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)\text{CH=CH-CHO}$  (1,2), dem sog. *Cassiastearopten* (Schmelzpunkt 45 bis 46°).

In sämtlichen Teilen des Cassiastrauches (Rinde, Zweige, Blätter, Blütenstiele, Blüten) ist in den Eigenschaften und in dem Zimtaldehyd-gehalt ziemlich gleiches Oel enthalten.

Der Gehalt an Zimtaldehyd soll im Cassiaöl wenigstens 80%<sub>10</sub> betragen.

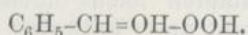
**Japanisches Zimtöl,** aus den Blättern von *Cinnamomum Loureirii* Nees, enthält als Hauptbestandteil *Citral*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ , neben geringen Mengen *Eugenol*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2$ ; das Oel des Stammes enthält vorwiegend *Zimtaldehyd* und wenig *Eugenol*, das der Wurzeln als Hauptbestand *Zimtaldehyd* neben *Linalol*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ , *Cineol*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ , und *Camphen*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ .

**Ceylonisches Zimtöl, Oleum cinnamomi ceylanici, Oleum cinnamomi acuti,** gewinnt man aus den Abfällen des Ceylonzimts, der



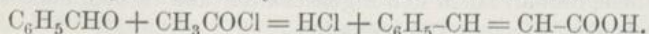
Rinde von *Cinnamomum ceylanum* durch Destillation mit Wasserdämpfen (0,5 bis 1<sup>0</sup>/<sub>10</sub>). In seinen Eigenschaften ist es dem Cassiazimtöl ähnlich, Geruch und Geschmack sind noch angenehmer und feiner wie beim Cassiaöl. Das spezifische Gewicht ist 1,025 bis 1,035 bei 15°. Als Hauptbestandteil enthält es 70 bis 75<sup>0</sup>/<sub>10</sub> Zimtaldehyd neben kleinen Mengen von Cymol, Pinen, Phellandren, Caryophyllen, Furfurol, Nonylaldehyd, Benzaldehyd, Cuminaldehyd usw. Das Zimtblätteröl von *Cinnamomum ceylanicum* riecht nach Gewürznelken und gleichzeitig schwach nach Zimt. Enthält 70–90<sup>0</sup>/<sub>10</sub> Eugenol und nur wenig Zimtaldehyd. Spezifisches Gewicht 1,055. Das Zimtwurzelöl von *C. ceylanicum* enthält neben wenig Zimtaldehyd als Hauptbestandteil Laurineenkampher, nach dem es stark riecht.

### Zimtsäure, Acidum cinnamylicum, Phenylacrylsäure,



Molekulargewicht = 148,06.

Die Zimtsäure ist zum Teil im freien Zustande, zum Teil in Gestalt von zusammengesetzten Aethern ein Bestandteil des Storax, des sog. weissen Perubalsams, sowie des echten Perubalsams und des Tolubalsams. Frei findet sie sich weiter in der Sumatrabenzoë, in dem Kraut von *Scrophularia nodosa*, in den Blättern und Zweigen von *Globularia alypum* und *G. vulgaris*, in den Blättern von *Eukianthus japonicus*, im alten ätherischen Zimtöl usw. Ester der Zimtsäure kommen in einigen Gutta-perchaarten vor. Zimtsäure entsteht weiter bei der hydrolytischen Spaltung des Aloeharzes, des Acaroidharzes, des Antiarharzes usw., des Kondurangins und des Rottlerins. Sie bildet sich u. a. bei vorsichtiger Oxydation des Zimtsäurealdehyds und des Zimtalkohols, beim Kochen des Styracins mit Kalilauge, bei Erhitzen von Benzaldehyd mit Acetylchlorid auf 120 bis 130°:



Dargestellt wird die Zimtsäure durch längeres Kochen von Storax mit überschüssiger Natronlauge, technisch durch Erhitzen von Benzaldehyd mit Acetylchlorid im Sinne obiger Gleichung oder durch mehrstündiges Erhitzen von Benzaldehyd (3 T.), wasserfreiem Natriumacetat (2 T.) und Essigsäureanhydrid (3 T.) am Rückflusskühler. Noch zweckmässiger erhält man sie durch Erhitzen von Benzalchlorid,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CHCl}_2$  (1 T.) mit wasserfreiem Natriumacetat (2 T.) auf 180 bis 200° oder durch gelindes Erwärmen von Benzylidenaceton,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH=C-COCH}_3$ , mit Natriumhypochloritlösung.



Die naturelle Zimtsäure (Storaxzimtsäure) bildet, aus heissem Wasser krystallisiert, farblose, fast geruchlose Nadeln, aus Alkohol krystallisiert, dicke rhombische Prismen vom Schmelzpunkt 134 bis 135°. Sie siedet bei 300° unter teilweiser Zersetzung. Vorsichtig erhitzt, kann man sie unzersetzt sublimieren, rasch erhitzt, fast unzersetzt destillieren, während sie bei wiederholter langsamer Destillation vollständig in Styrol und Kohlensäureanhydrid zerfällt. Mit Wasserdämpfen flüchtig, löst sie sich schwer in kaltem, leicht dagegen in kochendem Wasser und in Alkohol. Die synthetisch, aus Benzaldehyd, gewonnene Zimtsäure schmilzt dagegen bei 132 bis 133°, unterscheidet sich auch in der Krystallisation und der Löslichkeit von der naturellen Zimtsäure.

Die Zimtsäure wird arzneilich angewandt und dient zeitweilig als Ausgangsmaterial für die Darstellung des künstlichen Indigblaus.

Als einbasische Säure ähneln die Salze der Zimtsäure, *Cinnamylate*, denen der Benzoësäure. Die in Wasser löslichen zimtsauren Salze färben sich mit Eisenchlorid gelb. Es seien hier kurz erwähnt:

**Hetol**, *Natriumcinnamylat*,  $C_9H_7NaO_2$ , leicht lösliche Nadeln.

*Ammoniumcinnamylat*,  $C_9H_7(NH_4)O_2$ , Blättchen, leicht Ammoniak abgebend.

**Hetoform**, *Wismutytcinnamylat*,  $(C_9H_7O_2)_3Bi$ ,  $Bi_2O_3$ , ein in Wasser unlösliches Pulver, erhalten aus neutralem Wismutnitrat auf Natriumcinnamylat.

*Calciumcinnamylat*,  $(C_9H_7O_2)_2Ca + 3H_2O$ , glänzende Nadeln, in Wasser schwer löslich.

*Magnesiumcinnamylat*,  $(C_9H_7O_2)_2Mg + 3H_2O$ , schwer lösliche Nadeln.

#### Derivate der Zimtsäure.

Die Aether der Zimtsäure werden in gleicher Weise wie die der Benzoësäure und anderer einbasischer Säuren dargestellt:

*Zimtsäuremethyläther*,  $C_6H_5-CH=CH-COOCH_3$ , Schmelzpunkt 36°, Siedepunkt 259°.

*Zimtsäureethyläther*,  $C_6H_5-CH=CH-COOC_2H_5$ , ein Oel, Siedepunkt 271°.

*Zimtsäurebenzyläther*,  $C_6H_5-CH=CH-COO.C_6H_5.CH_2$ , *Cinnamein*, im Storax, Peru- und Tolubalsam, in der Sumatrabenzoë. Glänzende, aromatisch riechende, bei 39° schmelzende Prismen.

*Zimtsäure-Zimtäther*, *Styracin*,  $C_6H_5-CH=CH-COO(C_6H_5-C_3H_4)$ , im Storax und im Perubalsam, feine, bei 44° schmelzenden Nadeln, unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol.

*Zimtsäure-m-kresoläther*, *Hetokresol*,  $C_6H_5-CH=CH-COO.C_7H_7$ , farblose, bei 65° schmelzende, in Wasser unlösliche Krystalle.



*Isozimtsäure*,  $C_6H_5-CH=CH-COOH$ , in geringer Menge im Storax, in grösserer Menge in den Spaltungsprodukten der Cocanebenalkaloide enthalten, bildet farblose, glänzende, bei  $57^{\circ}$  schmelzenden Nadeln, siedet bei  $265^{\circ}$  und geht dabei in Zimtsäure über, ebenso im Sonnenlicht und beim Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure auf  $150^{\circ}$ .

*Allozimtsäure*,  $C_6H_5-CH=CH-COOH$ , kommt neben Zimtsäure und Isozimtsäure in den Spaltungsprodukten der Cocanebenalkaloide vor. Farblose, bei  $68^{\circ}$  schmelzende, in Ligroin schwerer lösliche Nadeln als die der Isozimtsäure. Lässt sich unter den gleichen Bedingungen wie die Isozimtsäure in Zimtsäure überführen.

**Dizimtsäuren, Truxillsäuren**,  $(C_9H_8O_2)_2$ , finden sich in den Spaltungsprodukten der Alkaloide der Cocavarietät „*Truxillo*“, gehen durch Destillation in Zimtsäure über.

Man kennt:  $\alpha$ -Truxillsäure (Schmelzpunkt  $274^{\circ}$ ),  $\beta$ -Truxillsäure (Schmelzpunkt  $206^{\circ}$ ) und  $\gamma$ -Truxillsäure.

Isomer mit der Zimtsäure ist die *Atropasäure* und *Isoatropasäure*.

**Atropasäure,  $\alpha$ -Phenyl-Acrylsäure**,  $C_6H_5-C \begin{matrix} \text{CH}_2 \\ \text{COOH} \end{matrix}$ , entsteht bei längerem Kochen der Tropasäure,  $C_9H_{10}O_3$ , oder des Atropins, des Hyoscyamins und Scopolamins mit Baryhydratlösung. Kann auch synthetisch aus Acetophenondichlorid,  $C_6H_5-CCl_2-CH_3$ , erhalten werden. Glänzende, blätterige, in kaltem Wasser schwer lösliche, bei  $106,5^{\circ}$  schmelzende und mit Wasserdämpfen flüchtige Krystalle. Die Dämpfe der Atropasäure riechen nach Spiraea-blüten und Reizen zum Husten. Atropasäure auf  $140$  bis  $150^{\circ}$  erhitzt oder mit wenig Wasser längere Zeit gekocht, geht in ein Gemisch von  $\alpha$ -Isoatropasäure (Schmelzpunkt  $237^{\circ}$ ) und  $\beta$ -Isoatropasäure (Schmelzpunkt  $206^{\circ}$ ) über.

**Oxyzimtsäuren**,  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{CH} \end{matrix} = CH-COOH$ , sind die *Cumarsäure*, die *Metacumarsäure* und die *Paracumarsäure*.

**Cumarsäure,  $o$ -Oxyzimtsäure**,  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{CH} \end{matrix} = CH-COOH$ , kommt neben Melilotsäure im Steinklee (*Melilotus officinalis*) und in den Fahamblättern (*Angrecum fragrans*) vor.

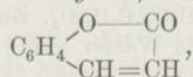
Sie entsteht aus dem Cumarin, ihrem Anhydrid, durch Kochen mit starker Kalilauge oder mit Natriumäthylat, sowie bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Salicylsäurealdehyd und Natriumacetat. Farblose, bitter schmeckende, bei  $202^{\circ}$  schmelzende, in heissem Wasser und in Alkohol lösliche Nadeln, in Aether schwer, in Chloroform und Schwefelkohlen-



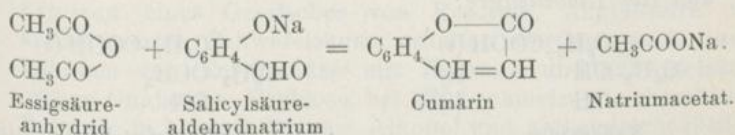
stoff unlöslich. Bei 207° geht Cumarsäure unter Abspaltung von Kohlensäureanhydrid in *Vinyl-Phenol*,  $C_6H_4(OH)C_2H_3$  über, beim Schmelzen mit Kalihydrat liefert sie Salicylsäure und Essigsäure. Mit Natriumamalgam geht sie in *Melilotsäure*, mit rauchender Bromwasserstoffsäure in Cumarin über.

Cumarin mit verdünnter Kalilauge gekocht, liefert das Kaliumsalz, der mit der Cumarsäure isomeren *Cumarinsäure*, welche nur in ihren Salzen und Aethern bekannt ist.

**Cumarin**, *Cumarsäureanhydrid*, *Tonkabohnenkampher*,



kommt in den Tonkabohnen (1,5<sup>0</sup>/<sub>0</sub>), im Waldmeister, in *Galium triflorum*, in *Adiantum pedatum* usw., im Lavendelöl, an der Oberfläche der Früchte von *Myroxyton Percirae*, in *Anthoxanthum odoratum*, *Cinna arunedinacea*, *Orchis fusca* und anderen Orchideen, in *Ruta graveolens*, in den Melilotusarten, im Weichselholz, in der Wurzel von *Vitis sessilifolia* und in vielen anderen Pflanzen vor. Doch bildet sich in einem Teil dieser Pflanzen das Cumarin wahrscheinlich erst beim Trocknen infolge Zersetzung glycosidartiger Verbindungen durch Enzyme der Pflanzensäuren. Künstlich kann man es erhalten durch Kochen von Salicylaldehyd mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid oder durch Erhitzen von Essigsäureanhydrid mit der Natriumverbindung des Salicylsäurealdehyds:



Geringe Mengen Cumarin bilden sich auch beim Erhitzen von Phenol und Aepfelsäure mit konzentrierter Schwefelsäure.

Das naturelle Cumarin wird durch Kochen von zerkleinerten Tonkabohnen mit 80<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Alkohol usw. dargestellt.

Cumarin stellt farblose, glänzende, bei 67° schmelzende und angenehm riechende Prismen dar, in kaltem Wasser wenig, mehr dagegen in heissem, in Alkohol und in Aether leicht löslich.

Mit Brom bildet das Cumarin das bei 105° schmelzende *Cumarindibromid*,  $C_9H_6Br_2O$ , welches beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge in *Cumarilsäure*,  $C_6H_4 \begin{array}{l} \diagup CH \\ \diagdown O \end{array} C-COOH$ , farblose, bei 190° schmelzenden Nadeln, übergeht. Letztere liefert bei

der Destillation mit Aetzkalk *Cumaron*,  $C_5H_4 \begin{matrix} \diagup CH \\ \diagdown O \end{matrix} CH$ , eine im Steinkohlenteer vorkommende, bei  $169^\circ$  siedende Flüssigkeit.

**Methylcumarin**,  $C_9H_5(CH_3)O_2$ , Schmelzpunkt  $90^\circ$ . Darstellbar aus: Salicylaldehyd, Propionsäurealdehyd und propionsaurem Natrium.

**Dimethylcumarin**,  $C_9H_4(CH_3)_2O_2$ , Schmelzpunkt  $148^\circ$ . Darstellbar aus: p-Kresol und Acetessigäther.

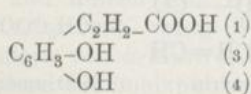
**Aethylcumarin**,  $C_9H_5(C_2H_5)_2O_2$ , Schmelzpunkt  $70,5^\circ$ . Darstellbar aus: Salicylaldehyd, Buttersäureanhydrid und buttersaurem Natrium.

**Mellotsaures Cumarin**,  $C_9H_6O_2 \cdot C_9H_{10}O_3$ , vorkommend in *Melilotus officinalis*, tafelförmige, in Wasser wenig lösliche, bei  $128^\circ$  schmelzende Krystalle.

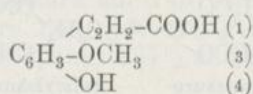
**m-Cumarsäure, m-Oxyzimtsäure**,  $C_9H_8O_3$ , farblose, in Wasser schwer lösliche, bei  $191^\circ$  schmelzende Prismen, dargestellt aus m-Oxybenzaldehyd, Natriumacetat und Essigsäureanhydrid.

**p-Cumarsäure, p-Oxyzimtsäure**,  $C_9H_8O_3$ , kommt vor im Acaroidharze, sowie in dem Ueberwallungsharz von *Picea vulgaris*, wird erhalten als Spaltungsprodukt des Narigenins, sowie durch Kochen von Aloe mit verdünnter Schwefelsäure, auch durch Erhitzen von p-Oxybenzaldehyd, Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat. Farblose, bei  $206^\circ$  schmelzende Nadeln, wenig in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich.

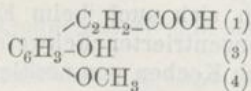
**Dioxyzimtsäuren**,  $C_6H_3(OH)_3-CH=CH-COOH$ , sind die *Kaffeensäure* und die *Umbellsäure*:



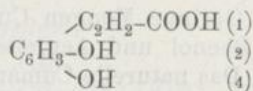
Kaffeensäure



Methylkaffee- oder Ferulasäure.



Isoferulasäure



Umbellsäure.

**Kaffeensäure**,  $C_9H_8O_4$ , vorkommend in *Cinchona asprea*, im Ueberwallungsharz von *Picea vulgaris* und in *Conium maculatum*, entsteht beim Kochen von Chlorogensäure und von alkoholischem Kaffeeextrakt mit Kalilauge. Künstlich erhalten aus Protocatechusäurealdehyd, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat nach dem Zerlegen der zunächst entstehenden Acetylverbindung durch Kochen mit Kalilauge. Gelbliche, in



kaltem Wasser wenig lösliche, bei  $213^{\circ}$  schmelzenden Blättern. Die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid grün, nach Zusatz von Soda dunkelrot gefärbt. Mittels Natriumamalgam entsteht die die gleichen Reaktionen gebende und in Wasser leicht lösliche *Hydrokaffeensäure*,  $C_9H_{10}O_4$ , welche in kleiner Menge in den Blättern des wilden Weins und in den herbstlich gelben Rübenblättern vorkommt.

**Ferulasäure, Methylkaffeensäure**,  $C_9H_7(CH_3)O_4$ , kommt in der *Asa foetida*, in dem Ueberwallungsharz von *Pinus laricio* und im Umbelliferen-Opoponax vor. Lässt sich aus der *Asa foetida* und künstlich aus Vanillin darstellen. Farblose, glänzende, bei  $168,5^{\circ}$  schmelzende Nadeln, in heissem Wasser und Alkohol leicht löslich. Die Ferulasäure liefert bei der Oxydation Vanillin.

**Isoferulasäure, Hesperetinsäure**,  $C_9H_7(CH_3)O_4$ , darstellbar durch Spaltung des Hesperetins, dünne, bei  $228^{\circ}$  schmelzende Nadeln, liefert bei der Oxydation Isovanillin.

**Umbellsäure**,  $C_9H_8O_4$ , wird aus ihrem Anhydrid, dem Umbelliferon durch Erwärmen mit Kalilauge usw. als ein gelbliches, bei  $240^{\circ}$  sich zersetzendes Pulver erhalten.

**Umbelliferon**, ein *Oxycumarin*,  $C_9H_6O_3$ , kommt frei und gebunden in dem Galbanum und dem Sagapen, ferner in der Sumbulwurzel vor. Bildet sich bei der trockenen Destillation vieler Umbelliferenharze, besonders des Galbanums, aus dem es auch dargestellt werden kann. Syntetisch kann es durch Erhitzen eines Gemisches von Resorcin, Aepfelsäure und konzentrierter Schwefelsäure erhalten werden, auch durch Erhitzen von Ferulasäure mit Resorcin und Schwefelsäure (neben Guajacol). Farblose, bei  $225^{\circ}$  schmelzende rhombische Prismen, in heissem Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich. Die wässrige Lösung fluoresziert blau, besonders auf Zusatz von etwas Alkali. Mit Kalihydrat geschmolzen liefert es Resorcin. Naszierender Wasserstoff führt es in *Hydroumbellsäure*,  $C_9H_{10}O_4$ , farblose, bei  $125^{\circ}$  schmelzende Nadeln, über. (9.496)

**Herniarin**, ist Methyl-Umbelliferon,  $C_9H_5(CH_3)O_3$ .

**Aesculetin und Daphnetin**, sind *Dioxycumarine*,  $C_9H_6O_4$ .

### s. Verbindungen der Indigogruppe.

Die zahlreichen aromatischen Verbindungen der Indigogruppe sind als Abkömmlinge des *Indigotins* oder *Indigblaus*,  $C_{16}H_{10}N_2$ , des wesentlichen Bestandteils des käuflichen Indigos, aufzufassen.







In der Indigo liefernden *Isatis tinctoria* soll kein Indican, sondern ein anderes Glycosid, das *Isatan*, vorkommen. Auch in vielen anderen sich beim Trocknen blau färbenden Pflanzen ist kein Indican enthalten und ist hier wahrscheinlich die Blaufärbung auf andere Stoffe als auf Indigo zurückzuführen, z. B. in den *Melampyrum*-, *Monotropa*-, *Fraginus*-, Vitexarten usw.

Die zur Blütenzeit gesammelten Indigopflanzen werden zwecks Gewinnung des käuflichen Indigos in gemauerten Zisternen mit Wasser übergossen und einer 12 bis 15stündigen Gärung bei 30° (unter lebhafter Kohlensäureentwicklung) überlassen. Hierauf lässt man die klare, grüngelbe Flüssigkeit in eine zweite Zisterne fließen, wo sie durch Schlagen und Rühren mit hölzernen Schaufeln möglichst mit Luft in Berührung kommt. Der sich hierdurch bald in blauen Flocken abscheidende Indigo wird nach dem Absetzen gesammelt, abgepresst und dann getrocknet.

Guter käuflicher Indigo stellt dichte, zerreibliche, tiefblaue Massen dar, auf der Bruchfläche ein rein blaues, mattes, feinerdiges Ansehen zeigend. Spezifisch leichter als Wasser, schwimmt er auf demselben. Im Reagierglase rasch erhitzt, entwickelt er einen purpurfarbenen Dampf und liefert nach dem Veraschen eine lockere, rötlichweisse Asche.

Ausser dem 20 bis 90% ausmachenden Indigblau enthält der käufliche Indigo noch in wechselnder Menge andere (bisweilen auch absichtlich zugesetzte) anorganische und organische Stoffe, z. B. 3 bis 6% hygroskopisches Wasser, 5 bis 10% anorganische Salze, daneben mehrere braune und rote Stoffe, zum Teil von unbekannter Zusammensetzung, welche man ihm durch Behandeln mit Lösungsmitteln entziehen kann, z. B. den durch verdünnte Säuren extrahierbaren *Indigleim*, das in Alkalien lösliche *Indigbraun*, und das in Alkohol lösliche, dem Indigblau isomere, *Indigrot*.

Zum Färben muss der Indigo in den gelösten Zustand übergeführt werden. Das Färben geschieht entweder durch Eintauchen der Zeuge in eine wässrige Lösung der *Indigsulfosäure* (*Sächsischblaufärberei*) oder durch Eintauchen derselben in die *Indigküpe* und darauffolgendem Aussetzen der Luft, wodurch das Indigweiss zu Indigblau oxydiert wird, welches sich dann in dem Gewebe niederschlägt.

**Indigolösung**, *Solutio indigo*, erhält man durch Digestion (bei 40 bis 50°) von 1 T. zerriebenem Indigo oder besser 1 T. reinem Indigblau mit 4 T. rauchender Schwefelsäure, Verdünnen der Lösung mit Wasser auf 100 T. und Filtrieren der durch Absetzenlassen geklärten Lösung durch Glaswolle oder Asbest. Wirksam ist in der Indigolösung die *Indigdisulfosäure* oder *Indigblauschwefelsäure*  $C_{16}H_8N_2O_2(SO_3H)_2$  (s. S. 515). Die Lösung von 1 T. Indigo in 4 T. rauchender Schwefelsäure heisst auch *Indigkomposition*.



### Indigblau, Indigotin, $C_{16}H_{10}N_2O_2$ ¹).

Das Indigblau ist, wie (S. 512) erwähnt, der wesentlichste Bestandteil des käuflichen Indigo, aus welchem es durch Sublimation oder mittelst der Indigküpe rein erhalten werden kann. Es bildet sich u. a. bei vorsichtiger Oxydation der Indoxylschwefelsäure (s. dort), bei der Einwirkung von Ozon auf Indol, bei der Reduktion von Isatinchlorid mittelst Zinkstaub oder Jodwasserstoff usw.

Von den *Synthesen des Indigo* seien folgende kurz erwähnt:

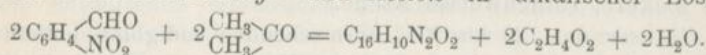
1. Aus *o*-Nitrophenylpropionsäure mit Reduktionsmitteln (Traubenzucker usw.) in alkalischer Lösung:



*o*-Nitrophenylpropionsäure                      Indigo oder Indigblau.

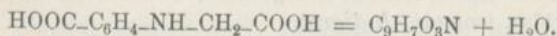
Das Indigblau kann demnach als eine Doppelverbindung des zweiwertigen Indoxylradikals, =  $C_8H_5NO$ , betrachtet werden.

2. Aus *o*-Nitrobenzaldehyd und Aceton in alkalischer Lösung:



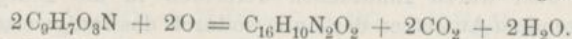
*o*-Nitrobenzaldehyd    Aceton                      Indigblau.

3. *Anthranilsäure*,  $C_6H_4(NH_2)COOH$ , aus Naphtalin bzw. aus dessen Oxydationsprodukt Phtalsäure gewonnen, wird durch Erhitzen mit Monochloressigsäure in Phenylglycocolcarbonsäure übergeführt, die beim Schmelzen mit Alkalihydroxyden Indoxylsäure liefert:



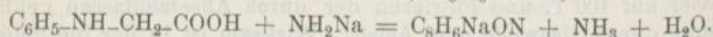
Phenylglycocolcarbonsäure                      Indoxylsäure.

Aus der alkalischen Lösung der Schmelze in Wasser scheidet sich dann beim Durchleiten von Luft Indigblau ab:



Indoxylsäure                      Indigblau.

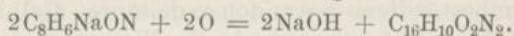
4. *Phenylglycocol*,  $C_6H_5-NH-CH_2-COOH$ , aus Anilin und Monochloressigsäure erhalten, geht durch Schmelzen mit Natriumamid,  $NH_2Na$ , in Indoxylnatrium,  $C_8H_6NaON$ , über:



1) Die Verbindungen der Indigogruppe gehören streng genommen zu den *heterocyclischen* Verbindungen. Aus Zweckmässigkeitsgründen werden sie hier behandelt.



Aus dessen alkalischer Lösung in Wasser scheidet sich dann beim Durchleiten von Luft Indigblau ab:



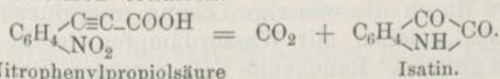
Eigenschaften: Indigblau ist ein dunkelblaues, rötlich schimmerndes, geruch- und geschmackloses Pulver, welches bei  $300^\circ$  in Prismen sublimiert. Unlöslich in Wasser, Weingeist, Aether, verdünnten Säuren und Alkalien, dagegen löslich in Chloroform, Benzol, Anilin und Terpentinöl. Beim Schmelzen mit Alkalihydroxyd bildet sich je nach der Temperatur *Indoxyl*, *Salicylsäure*, *Anthranilsäure*, *Anilin*. Durch Reduktion entsteht *Indigweiss*, durch Oxydation *Isatin*.

In sehr konzentrierter Schwefelsäure löst sich Indigblau oder Indigo zu *Indigmonosulfosäure*,  $\text{C}_{16}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_2(\text{SO}_3\text{H})$  (*Phoenicinschwefelsäure*, *Purpurschwefelsäure*, *Indigpurpur*) und *Indigdisulfosäure*,  $\text{C}_{16}\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2(\text{SO}_3\text{H})_2$  (*Indigblauschwefelsäure*), welche beide in der Wollfärberei verwendet werden.

**Indigcarmin**, *blauer Carmin*,  $\text{C}_{16}\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2(\text{SO}_3\text{Na})_2$ , ist das Kalium- und besonders das Natriumsalz der Indigdisulfosäure, findet zum Blaufärben Verwendung, kommt in den Handel entweder als Teig (en pâte) oder mit Stärke gemischt und in Täfelchen geformt (*Neublau*, *Indigneublau*, *Waschblau*).

**Indigweiss**,  $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$ , ist das erste Reduktionsprodukt des Indigo in alkalischer Lösung, ein weisses krystallinisches Pulver, welches sich in Alkohol, Aether und Alkalilaugen, Kalk- und Barytwasser mit gelber Farbe löst. An der Luft geht es durch Oxydation schnell in Indigblau über.

**Isatin**,  $\text{C}_8\text{H}_5\text{NO}_2$ , ist das Oxydationsprodukt des Indigo mit Salpetersäure usw. Syntetisch erhält man es durch Reduktion von *o*-Nitrophenylglyoxalsäure in alkalischer Lösung und Abscheiden der gebildeten Amidosäure durch Salzsäure, wobei dieselbe in Isatin und Wasser zerfällt. Auch durch Kochen von *o*-Nitrophenylpropionsäure mit Natronlauge kann man Isatin syntetisch erhalten.



*o*-Nitrophenylpropionsäure

Isatin.

Gelbrote, glänzende, in heissem Wasser und in Alkohol mit rotbrauner, in Alkalien mit violetter Farbe lösliche Prismen, Schmelzpunkt bei  $197$  bis  $198^\circ$ .

**Isatid**,  $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4$ , erhalten durch Behandeln von Isatin mit Schwefelammoniumlösung oder mit Zink und Salzsäure, ist ein weisses, krystallinisches Pulver.



**Dioxindol**,  $C_6H_7NO_2$ , entsteht durch Kochen von Isatin mit Zinkstaub und Essigsäure usw., als Anhydrid der im freien Zustande unbeständigen o-Amidomandelsäure. Gelbliche, durchsichtige, bei  $180^\circ$  schmelzende, in Wasser und in Alkohol leicht lösliche Krystalle. Die wässrige Lösung geht durch Oxydation an der Luft unter Rotfärbung in Isatin über.

**Oxindol**,  $C_8H_7NO$ , das Anhydrid der Amidophenyllessigsäure, entsteht bei der Reduktion von Dioxindol mittels Zinn und Salzsäure, lange, farblose, bei  $120^\circ$  schmelzende Nadeln, in heissem Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich.

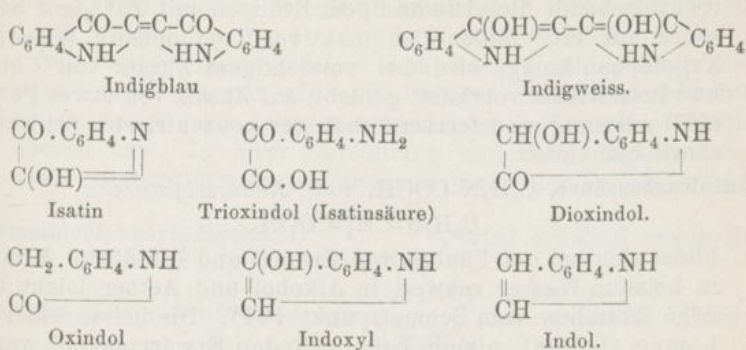
Dem Oxindol isomer ist das **Indoxyl** ( $\beta$ -Oxindol),  $C_8H_6N.OH$ . Es kommt in Form des Kaliumsalzes der Schwefelsäureverbindung, als *indoxylschwefelsaures Kalium* (*Harnindican*),  $C_8H_6N.OSO_3K$ , als konstanter Bestandteil des Harns der Pflanzenfresser, und in sehr geringer Menge auch im normalen, in etwas grösserer Menge im pathologischen menschlichen Harn vor. Früher hielt man diese Verbindung für identisch mit dem Pflanzenindican, daher die Bezeichnung „Harnindican“. Es bildet weisse tafelförmige Krystalle und bedingt die bei der Gärung des Harns zuweilen eintretende Abscheidung von Indigblau und Indigrot.

**Indol**,  $C_8H_7N$ , ist ein Bestandteil des ätherischen Oels der Orangen- und der Jasminblüten, der Blüten von *Murraya exotica* L., sowie der Blütenknollen einiger Caladiumarten; ferner kommt es im Harn, in gelagerten Seefischen usw. vor. Neben *Skatol* (*Methylindol*),  $C_9H_9N$ , findet es sich in dem Holze von *Celtis reticulosa* und in den menschlichen Faeces. Es bildet sich u. a. beim Erhitzen von Glycerin, Anilin und Chlorzink auf  $170^\circ$ , beim Leiten der Dämpfe des Oxindols über erhitzten Zinkstaub. Farblose, bei  $52^\circ$  schmelzende, etwas fäkalartig riechende Blättchen, in heissem Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich. Ein mit starker Salzsäure befeuchteter Fichtenspan wird durch die wässrige Lösung und durch die Dämpfe des Indols, welches mit Wasserdämpfen leicht flüchtig ist, kirschrot gefärbt. Rauchende Salpetersäure gibt in wässriger Indollösung einen roten Niederschlag. Durch konzentrierte Schwefelsäure wird die Lösung von Indol in Eisessig violett gefärbt.

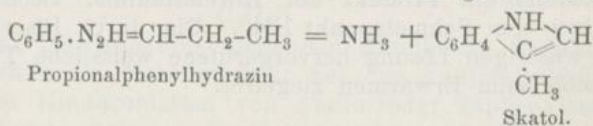
Das Indol wird dargestellt durch trockene Destillation gleicher Moleküle Calciumformiat und der Calciumverbindung des Phenylglycocolls (s. S. 514).



Die Beziehungen zwischen dem Indigblau und dem Indigweiss, sowie zwischen dem Isatin und seinen Reduktionsprodukten ergeben sich aus den nachstehenden Formeln:



Durch Erhitzen der Phenylhydrazinverbindungen der Aldehyde und Ketone mit der fünffachen Menge Chlorzink auf 180° und darauffolgende Destillation des Reaktionsprodukts mit Wasserdämpfen entstehen nach *E. Fischer* die Homologen des Indols, z. B.:



**Skatol**, *Methylindol*,  $\text{C}_9\text{H}_9\text{N}$ , kommt im Holz von *Celtis reticulosa*, ferner in den menschlichen Fäces vor. Es entsteht beim Erhitzen von Strychnin mit Aetzkalk. Farblose, im reinen Zustand geruchlose, meist jedoch fäkalartig riechende Blättchen, welche bei 95° schmelzen und mit Wasserdämpfen flüchtig sind. Skatol löst sich in Wasser und in Ligroin schwer. Ein mit starker Salzsäure befeuchteter und in eine alkoholische Lösung von Skatol getauchter Fichtenspan färbt sich nicht, wird jedoch der Fichtenspan erst mit Skatollösung befeuchtet und dann in starke Salzsäure eingetaucht, so färbt er sich erst kirschrot und dann violett.

**Skatoxylschwefelsäure** oder **Skatolchromogen**,  $\text{C}_9\text{H}_8\text{N} \cdot \text{OSO}_3\text{H}$ , kommt als Kaliumsalz bisweilen im Harn bei *Diabetes mellitus* vor.

**Tryptophan**, *Indolamidopropionsäure*,  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \diagup \text{NH} \diagdown \\ \diagdown \text{C} \diagup \\ | \\ \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}(\text{NH}_2) \text{---} \text{COOH} \end{array}$

oder  $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$ , kommt im Käse, in Keimpflanzen, ferner in den Produkten der Pankreasverdauung der Eiweissstoffe vor.

Seidenglänzende Blättchen, wenig löslich in kaltem, leicht löslich in heissem Wasser, vom Schmelzpunkt  $250^{\circ}$ . Tryptophan ist in wässriger Lösung linksdrehend, in alkalischer rechtsdrehend. Bei 12stündigem Erhitzen mit 25%iger Salzsäure auf  $170^{\circ}$  bildet sich inaktives Tryptophan. Wässrige Tryptophanlösung wird bei vorsichtigem Zusatz von Chlor- und Bromwasser rotviolett gefärbt, auf Zusatz von etwas Formaldehydlösung und ferrisulfathaltiger konzentrierter Schwefelsäure blaviolett.

**Skatolcarbonsäure**,  $C_9H_8N-COOH$ , bzw. *Indolessigsäure*,  
 $C_8H_6N-CH_2-COOH$ ,

bildet sich bei der Fäulnis von Eiweiss und Blutfibrin. Kleine, in heissem Wasser schwer, in Alkohol und Aether leicht lösliche Blättchen vom Schmelzpunkt  $164^{\circ}$ . Die heisse wässrige Lösung (1:1000) nimmt beim gelinden Erwärmen mit wenig Eisenchlorid eine violette Färbung an.

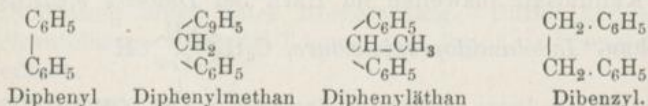
**Skatolessigsäure**,  $C_9H_8N-CH_2-COOH$ , bzw. *Indolpropionsäure*,  
 $C_8H_6N-CH_2-CH_2-COOH$ ,

ist ebenfalls ein Produkt der Eiweissfäulnis. Sechsseitige Täfelchen vom Schmelzpunkt  $134^{\circ}$ . Die durch Eisenchlorid in der wässrigen Lösung hervorgerufene weissliche Trübung färbt sich beim Erwärmen ziegelrot.

## II. Benzolderivate mit zwei oder mehreren Benzolkernen.

### a) Verbindungen der Diphenylgruppe.

In den Verbindungen der Diphenylgruppe kommen zwei oder mehrere Benzolkerne vor. Dieselben sind entweder direkt oder indirekt, d. h. durch Vermittelung anderer Kohlenstoffatome, durch je eine Affinität miteinander verbunden, z. B.:



**Diphenyl**, *Phenylbenzol*,  $C_{12}H_{10} = C_6H_5 \cdot C_6H_5$ , kommt in den zwischen  $240$  und  $260^{\circ}$  siedenden Anteilen des Steinkohlenteers



vor und bildet sich durch Einwirkung von Natrium auf eine Lösung von Monobrombenzol in Benzol, auch beim Hindurchleiten von Benzol durch glühende Röhren. Grosse, farblose Krystallblätter, bei  $70,5^{\circ}$  schmelzend und bei  $254^{\circ}$  siedend, welche bei der Oxydation Benzoësäure liefern.

Wie vom Benzol, so leiten sich auch vom Diphenyl zahlreiche Verbindungen ab, z. B. Halogensubstitutionsprodukte, Nitro-, Amido-, Azo-, Diazoverbindungen, Sulfosäuren, Phenole, Säuren usw. In ihrer Darstellung und ihren Eigenschaften gleichen dieselben im allgemeinen denen der Benzolderivate.

**p-Diamidodiphenyl, Benzidin**,  $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4\text{-NH}_2 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{-NH}_2 \end{matrix}$ , wird erhalten durch Reduktion von **Dinitrodiphenyl**,  $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2 \end{matrix}$ , auch durch Umlagerung aus dem isomeren Hydrazobenzol. In heissem Wasser und in Weingeist lösliche Krystalle, welche in der Farbenindustrie vielfache Anwendung finden.

**Imidodiphenyl, Carbazol**,  $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{NH} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{matrix}$ , ist ein Bestandteil der zwischen  $320$  und  $360^{\circ}$  siedenden Anteile des Steinkohlenteers; entsteht als Nebenprodukt bei der Anilinfabrikation, sowie beim Hindurchleiten von Anilin oder Diphenylamin durch glühende Röhren. Farblose, leicht sublimierbare, bei  $238^{\circ}$  schmelzende Blätter.

**Dijodcarbazol**,  $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{J}_2\text{-NH}$ , als Antisepticum empfohlen, entsteht durch Einwirkung von gelbem Quecksilberoxyd und Jod auf alkoholische Carbazollösung als gelbe, geruchlose, in Wasser unlösliche, leicht aber in heissem Alkohol, in Aether und in Chloroform lösliche Blättchen vom Schmelzpunkt  $184^{\circ}$ .

**Diphenylbenzol**,  $\text{C}_6\text{H}_4\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$  (1,4), bildet sich neben Diphenyl beim Leiten von Benzol durch glühende Röhren, auch durch Einwirkung von Natrium auf Brombenzol und p-Dibrombenzol als farblose, bei  $220^{\circ}$  schmelzende Blättchen.

**Triphenylbenzol**,  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ , in rhombischen, bei  $169^{\circ}$  schmelzenden Tafeln krystallisierend, wird erhalten durch Erhitzen von Acetophenon,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CO-CH}_3$ , mit Phosphorsäureanhydrid oder durch Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Acetophenon.

**Diphenylmethan**,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5$ , erhält man als farblose, nach Orangen riechenden Nadeln vom Schmelzpunkt  $26,5^{\circ}$  durch Erhitzen von Benzylchlorid, Benzol und Zinkstaub.

*Langmuir ist das Salz der Benzidin-Diazobis-Naphthylamin-  
-H-Sulfosäure. Dient als Indikator zum Nachweis freien HCl.  
(Langmuirpapier).*



**Triphenylmethan**,  $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ , erhalten (neben Diphenylmethan) durch Einwirkung von Chloroform auf Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid, bildet glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt  $93^\circ$ , bei  $358^\circ$  siedend.

**Ditolyl**,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$  (aus p-Bromtoluol und Natrium). Schmelzpunkt  $121^\circ$ .

**Dibenzyl**,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  (aus Benzylchlorid und Natrium). Schmelzpunkt  $52^\circ$ .

**Diphenyläthan**,  $\text{CH}_3 - \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$  (aus Benzol, Paraacetaldehyd und Schwefelsäure), Flüssigkeit. Siedepunkt  $268 - 271^\circ$ .

**Benzyltoluol**,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 - \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$  (aus Benzylchlorid, Toluol und Zinkstaub), Flüssigkeit. Siedepunkt  $285^\circ$ .

**o-Diphenylmethan**, *Fluoren*,  $\text{C}_{13}\text{H}_{10}$  oder  $\text{CH}_2 \begin{matrix} \diagup \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \diagdown \text{C}_6\text{H}_4 \end{matrix}$ , kommt in den zwischen  $300$  und  $305^\circ$  siedenden Bestandteilen des Steinkohlenteeres vor, entsteht beim Durchleiten von Diphenylmethan durch glühende Röhren, auch beim Erhitzen von Ellagsäure (S. 502) mit Zinkstaub. Farblose, violett fluoreszierende Blättchen vom Schmelzpunkt  $113^\circ$ .

**Diphenyläthylen**,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} = \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , auch *Stilben* oder *Toluylen* genannt, bildet monokline, bei  $124^\circ$  schmelzende Blätter. Man erhält es durch Einwirkung von Natrium auf Benzaldehyd oder Benzalchlorid, beim Leiten von Toluol über erhitztes Bleioxyd usw.

**Tetraphenyläthylen**,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C} = \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ , Schmelzpunkt  $221^\circ$  und

**Tetraphenyläthan**,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH} - \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ , Schmelzpunkt  $209^\circ$  bilden sich beim Erhitzen von Benzophenon mit Zinkstaub.

**Inden**,  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \diagup \text{CH}_2 \\ | \\ \diagdown \text{CH} \end{matrix} \text{CH}$ , eine farblose, bei  $182^\circ$  siedende Flüssigkeit, ist ein Bestandteil des Steinkohlenteeres und Leuchtgases, welche durch Reduktion mit Natrium in alkoholischer Lösung in das bei  $177^\circ$  siedende, gleichfalls im Steinkohlenteer sich findende *Hydrinden*,  $\text{C}_9\text{H}_{10}$ , übergeht.

## b) Verbindungen der Naphtalingruppe.

Die zu dieser Gruppe gehörenden Verbindungen leiten sich vom *Naphtalin*,  $\text{C}_{10}\text{H}_8$ , ab, einem in seinem Verhalten dem Benzol sehr ähnlichen Kohlenwasserstoffe.



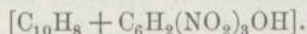
**Naphtalin**,  $C_{10}H_8$ , *Naphtalinum*.

Das Naphtalin, welches im Jahre 1876 von *Garden* im Steinkohlenteer entdeckt wurde, kommt in kleiner Menge im Erdöl von Baku, Oelheim und Tegernsee vor, ferner in dem ätherischen Oele der Nelkenstiele und der Storaxrinde, sowie der Iriswurzel. Da es bei der trockenen Destillation vieler organischer Stoffe entsteht, besonders wenn man die Destillationsprodukte in Dampfform durch glühende Röhren leitet, so ist es ein Bestandteil des Leuchtgases, des Steinkohlen-, Braunkohlen- und Holzteeres usw.

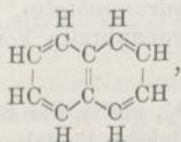
Syntetisch erhält man es beim Leiten der Dämpfe von Phenylbutylen,  $C_6H_5.C_4H_7$ , oder Phenylbutylenbromid,  $C_6H_5.C_4H_7Br_2$ , durch eine mit Aetzkalk gefüllte, schwach rotglühende Röhre.

Zur Darstellung des Naphtalins werden die zwischen  $180$  und  $220^\circ$  siedenden Anteile des Steinkohlenteers stark abgekühlt und das ausgeschiedene Rohnaphtalin ausgepresst, welches dann zur weiteren Reinigung geschmolzen wird, unter Hinzufügen von konzentrierter Schwefelsäure und Braunstein und Erhitzen auf dem Wasserbade, bis keine Einwirkung mehr erfolgt. Den nach dem Erkalten hinterbleibenden Naphtalinkuchen schmilzt man wiederholt mit Wasser um, destilliert ihn und fängt die zwischen  $217$  und  $219^\circ$  übergehenden Anteile gesondert auf. Im Kleinen kann man das Rohnaphtalin auch durch Umkrystallisieren aus heissem Alkohol oder durch Sublimation reinigen.

Das Naphtalin stellt grosse, glänzende, farblose Blätter von eigenartigem Geruch und brennendem Geschmack dar, welche bei  $79,2^\circ$  schmelzen und bei  $218^\circ$  sieden, in Wasser unlöslich, schwer löslich in kaltem, leicht löslich in heissem Alkohol und Aether sind. Es verbrennt mit leuchtender, rußender Flamme, sublimiert schon bei niedriger Temperatur und destilliert leicht mit Wasserdämpfen über. Mit Pikrinsäure liefert es gelbe, bei  $149^\circ$  schmelzende Nadeln von der Zusammensetzung:



Das Verhalten des Naphtalins gegen gewisse Agentien zeigt seine Konstitution nach der Formel:



d. h. es enthält zwei Benzolkerne mit zwei gemeinsamen Kohlenstoffatomen.



Naphtalin und seine Derivate addieren viel leichter Wasserstoff, sowie auch Chlor und Brom als dies beim Benzol und seinen Derivaten geschieht. Doch werden von diesen Elementen leicht nur vier Atome aufgenommen und zwar stets an ein und derselben Hälfte des Naphtalinmoleküls. Eine weitere Addition von Wasserstoff erfolgt nur schwierig unter Anwendung von sehr energisch wirkenden Reduktionsmitteln.

Anwendung: Naphtalin dient zur Darstellung von Phtalsäure, von Naphtalinverbindungen, von Naphtalinfarbstoffen (Magdalarot, Martiusgelb), als Schutzmittel gegen Motten, zu Beleuchtungszwecken (*Albocarbon*, zum Carburieren von Leuchtgas) usw.

Prüfung: Naphtalin, das als Antisepticum zu arzneilichen Zwecken beschränkte Verwendung findet, soll bei 80° schmelzen, vollständig flüchtig sein, in alkoholischer Lösung eine neutrale Reaktion zeigen. Beim Erwärmen mit Schwefelsäure im Wasserbade darf keine oder doch höchstens eine blassrötliche Färbung auftreten (Harze, fremde Teerbestandteile).

Derivate des Naphtalins. Durch konzentrierte Schwefelsäure geht Naphtalin bei gelindem Erwärmen in  $\alpha$ - und  $\beta$ -*Naphtalinmonosulfosäure*,  $C_{10}H_7 \cdot SO_3H$ , über, die sich mittelst ihrer Baryum- oder Bleisalze trennen lassen, indem die Salze der  $\alpha$ -Säure sich in Wasser leichter lösen als die der  $\beta$ -Säure. Längeres Erhitzen von Naphtalin mit Schwefelsäure erzeugt *Naphtalindisulfosäuren*,  $C_{10}H_6(SO_3H)_2$ , starke Salpetersäure liefert in der Kälte  $\alpha$ -*Nitronaphtalin*,  $C_{10}H_7NO_2$ , in der Wärme Dinitronaphtaline,  $C_{10}H_6(NO_2)_2$ , bei anhaltendem Kochen Phtalsäure. Bei der Einwirkung von Chlor auf Naphtalin entstehen Chloradditionsprodukte: *Naphtalindichlorid*,  $C_{10}H_8Cl_2$ , ein blassgelbes Oel, und *Naphtalintetrachlorid*,  $C_{10}H_8Cl_4$ , bei 182° schmelzende Krystalle. Alkoholische Kalilösung liefert beim Kochen aus letzteren Verbindungen: *Monochlornaphtalin*,  $C_{10}H_7Cl$ , und *Dichlornaphtalin*,  $C_{10}H_6Cl_2$ , Natrium in alkoholischer Lösung bzw. Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor führen Naphtalin in flüssige Hydroverbindungen über: *Dihydronaphtalin*,  $C_{10}H_{10}$ , *Tetrahydronaphtalin*,  $C_{10}H_{12}$ , *Hexahydronaphtalin*,  $C_{10}H_{14}$ , und *Decahydronaphtalin*,  $C_{10}H_{18}$ . Dihydronaphtalin kommt in geringer Menge im Steinkohlenteer vor.

$\alpha$ -*Nitronaphtalin*,  $C_{10}H_7 \cdot NO_2$ , gelbe, bei 61° schmelzende Prismen, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, dient als „Entscheidungspulver“ zur Beseitigung des blauen Scheins des Petroleums, der Harz- und Mineralöle.



**$\beta$ -Nitronaphtalin**,  $C_{10}H_7NO_2$ , gelbe, bei  $79^\circ$  schmelzende Nadeln.

**Dinitronaphtaline**,  $C_{10}H_6(NO_2)_2$ , bzw. *Tri- und Tetranitronaphtaline* werden wegen ihrer explosiblen Eigenschaften in der Sprengstofftechnik verwendet.

**$\alpha$ -Amidonaphtalin,  $\alpha$ -Naphthylamin**,  $C_{10}H_7.NH_2$ , erhalten durch Reduktion des  *$\alpha$ -Nitronaphtalins* mittelst Eisenpulver und Salzsäure, ferner durch Einwirkung von Chlorzink-Ammoniak auf  $\alpha$ -Naphтол bei  $250^\circ$ , bildet farblose, unangenehm riechende, bei  $50^\circ$  schmelzende Prismen. Siedet gegen  $300^\circ$ , sublimiert jedoch schon weit unter dieser Temperatur, färbt sich an der Luft braunrot. Mit Säuren liefert es leicht lösliche, krystallisierbare Salze. Es dient zur Herstellung von Magdalarot, Martiusgelb und anderen Naphtalinfarbstoffen.

**Naphtionsäure**,  $C_{10}H_5(NH_2).SO_3H + \frac{1}{2}H_2O(1,4)$ , erhalten aus Naphthylamin und konzentrierter Schwefelsäure beim Erhitzen auf  $130^\circ$ , ist ein weisses, in Wasser schwer lösliches Pulver, welches arzneilich empfohlen ist.

**$\beta$ -Amidonaphtalin,  $\beta$ -Naphthylamin**,  $C_{10}H_7.NH_2$ , erhalten durch Erhitzen von  $\beta$ -Naphтол mit Chlorzink-Ammoniak auf  $210^\circ$ , stellt glänzende, geruchlose, bei  $112^\circ$  schmelzende Blättchen dar.

Natrium in siedender amyalkoholischer Lösung führt die beiden Naphthylamine in flüssige *Tetrahydronaphthylamine*,  $C_{10}H_{11}NH_2$ , über. Das *salzsaure Tetrahydro- $\beta$ -Naphthylamin*  $C_{10}H_{11}NH_2.HCl$ , bildet farblose, in Wasser leicht lösliche, gegen  $237^\circ$  schmelzende Krystalle, zeigt mydriatische Wirkungen und ist als „Thermin“ arzneilich empfohlen.

Die *Naphtalinmonosulfosäure*,  $C_{10}H_7.SO_3H$ , kommt wie schon S. 522 erwähnt, in zwei Isomeren, einer  $\alpha$ - und einer  $\beta$ -Verbindung vor. Die erstere bildet sich hauptsächlich beim Erhitzen von 4 T. Naphtalin mit 3 T. konzentrierter Schwefelsäure 8 bis 10 Stunden auf  $80^\circ$ , die letztere beim mehrstündigen Erhitzen gleicher Teile Naphtalin und konzentrierter Schwefelsäure unter Umrühren auf  $160^\circ$ . Die freie  $\alpha$ -Säure ist eine zerfliessliche Masse, die freie  $\beta$ -Säure nicht zerfliesslich, blätterig-krystallinisch, sich wie Talk anführend.

Auch die *Hydroxylderivate des Naphtalins, die Naphtole*, kommen in einer  $\alpha$ - und einer  $\beta$ -Modifikation vor. Sie entstehen beim Schmelzen der Natriumsalze der entsprechenden Naphtalinmonosulfosäure mit der doppelten Menge Aetznatron in Wasser. In ihrem Verhalten sind sie den einwertigen Phenolen (s. S. 422) sehr ähnlich, doch ist in ihnen die OH-Gruppe leichter beweglich. Durch Erhitzen mit Ammoniak



gehen sie leicht in Naphtylamine über, ebenso lassen sie sich leichter als die Phenole in Aether und in Ester überführen.

**$\alpha$ -Naphthol**,  $C_{10}H_7.OH$ , kommt in kleiner Menge im Steinkohlenteer vor. Bildet farblose, seidenglänzende, phenolartig riechende Nadeln vom Schmelzpunkt  $95^\circ$ . Es sublimiert schon bei gelindem Erwärmen, ist mit Wasserdämpfen flüchtig und siedet gegen  $280^\circ$ . In Wasser löst es sich wenig, leicht dagegen in Alkohol und Aether.

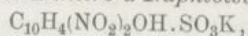
**$\alpha$ -Naphtholmethyläther**,  $C_{10}H_7.OCH_3$ , ist eine bei  $258^\circ$  siedende Flüssigkeit.

**$\alpha$ -Naphtholäthyläther**,  $C_{10}H_7.OC_2H_5$ , " " "  $272^\circ$  " " "

**Nitro- $\alpha$ -Naphthol**,  $C_{10}H_6(NO_2).OH$ , darstellbar durch Kochen von Nitro-naphtylamin mit alkoholischer Kalilauge, stellt gelbe, bei  $164^\circ$  schmelzende Nadeln dar. Sein Natriumsalz wurde unter dem Namen „*Campobellogelb*“ zeitweilig als gelber Farbstoff verwendet.

**Dinitro- $\alpha$ -Naphthol**,  $C_{10}H_5(NO_2)_2OH$ , krystallisiert in gelben, bei  $138^\circ$  schmelzenden Nadeln. Sein Natriumsalz wird als gelber Farbstoff (*Martiusgelb*) benutzt.

Das Kaliumsalz der *Dinitro- $\alpha$ -Naphtholsulfosäure*,



findet als *Naphtholgelb* Verwendung in der Färberei.

**$\beta$ -Naphthol**, *Naphtholum*, *Isonaphthol*,  $C_{10}H_7.OH$ , kommt wie  $\alpha$ -Naphthol gleichfalls in kleiner Menge im Steinkohlenteer vor und bildet kleine weisse, glänzende, fast geruchlose rhombische Blättchen vom Schmelzpunkt  $123^\circ$ , sublimiert leicht und siedet gegen  $290^\circ$ . Es löst sich in etwa 100 T. kalten und in 75 T. heissen Wassers, in Alkohol und Aether ist es leicht löslich. Die wässrige  $\beta$ -Naphthollösung wird durch Chlorkalklösung nicht gefärbt, im Gegensatz zur wässrigen  $\alpha$ -Naphthollösung, welche sich damit violett färbt. Eisenchloridlösung erzeugt in wässriger  $\beta$ -Naphthollösung zunächst eine grünliche Färbung, später scheiden sich weisse Flocken von  $\beta$ -*Dinaphthol*,  $C_{20}H_{12}(OH)_2$ , Schmelzpunkt  $218^\circ$ , aus. Beim  $\alpha$ -Naphthol bildet sich unter den gleichen Bedingungen ein weisser, bald violett werdender Niederschlag von  $\alpha$ -*Dinaphthol*,  $C_{20}H_{12}(OH)_2$ , Schmelzpunkt  $300^\circ$ .

Die Naphtole, besonders das  $\beta$ -Naphthol, werden ihrer phenolartigen Eigenschaften wegen arzneilich nur in beschränktem Maße angewendet, sie dienen vielmehr in ausgedehntem Maße zur Herstellung von Farbstoffen.

**$\beta$ -Naphtholnatrium**, *Mikrocidin*,  $C_{10}H_7ONa$ , ein weisses, leicht veränderliches, in 3 T. Wasser lösliches Pulver, dient als Antisepticum.



**$\beta$ -Naphtolwismut, Bismuthum- $\beta$ -naphhtolicum, Orphol**,  $C_{10}H_7.O(BiO)$ , ist ein hellbraunes, in Wasser unlösliches Pulver.

**$\beta$ -Naphtolquecksilber, Hydragyrum- $\beta$ -naphhtolicum**,  $(C_{10}H_7.O)_2Hg$ , wird als gelbliches, in Wasser unlösliches Pulver durch Fällen von Quecksilberoxydnitratlösung mit  $\beta$ -Naphtolnatriumlösung erhalten.

**$\beta$ -Naphtolcarbonat,  $\beta$ -Naphhtolum carbonicum**,  $CO \begin{matrix} \diagup O.C_{10}H_7 \\ \diagdown O.C_{10}H_7 \end{matrix}$ , arzneilich empfohlen, wird aus  $COCl_2$  und trockenem  $\beta$ -Naphtolnatrium gewonnen. Glänzende, bei  $176^\circ$  schmelzende, in Wasser unlösliche, in Alkohol schwer lösliche Blättchen.

**Asaprol, Abrastol**, arzneilich und technisch als Antisepticum empfohlen, ist  $\beta$ -Naphtol- $\alpha$ -sulfo-saures Calcium,  $[C_{10}H_6(OH)SO_3]_2Ca + 3H_2O$ , ein weisses krystallinisches, geruchloses Pulver, leicht in Wasser und in Alkohol löslich.

**Alumol,  $\beta$ -Naphhtoldisulfo-saures Aluminium**,  $[C_{10}H_5(OH)(SO_3)_2]_3Al_2$ , ist ein weisses, antiseptisch wirkendes, in Wasser leicht lösliches Pulver. Seine Lösungen fluoreszieren blau.

Die unter dem Namen *Eikonogen* als photographischer Entwickler bekannte Verbindung ist das Natriumsalz einer Amido- $\beta$ -Naphtol-sulfosäure von der Zusammensetzung:  $C_{10}H_5(NH_2)(OH)SO_3Na$ .

**Nerolin** ist  $\beta$ -Naphtolmethyläther,  $C_{10}H_7.OCH_3$ , farblose, orangenblütenartig riechende Blättchen vom Schmelzpunkt  $72^\circ$ . Der  $\beta$ -Naphtoläthyläther,  $C_{10}H_7.OC_2H_5$ , riecht ananasartig und schmilzt bei  $37^\circ$ .

**Lactol, Lactyl- $\beta$ -Naphtol**,  $C_{10}H_7.OC_3H_5O$ , dient als Darmantisepticum und wird durch Erhitzen von  $\beta$ -Naphtolnatrium und milchsaurem Natrium mit  $POCl_3$  auf  $120^\circ$  erhalten. Farblose, in Wasser unlösliche Krystalle.

**Benzonaphtol, Benzoyl- $\beta$ -Naphtol**,  $C_{10}H_7.OC_3H_5O$ , erhält man durch Erhitzen von  $\beta$ -Naphtol und Benzoylchlorid zunächst auf  $125^\circ$  und dann auf  $175^\circ$  als farb-, geruch- und geschmacklose Nadeln vom Schmelzpunkt  $110^\circ$ , wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Chloroform löslich.

**$\beta$ -Naphtol-Oxytoluylsäure**,  $C_6H_3(OH)(COOH).CH_2.C_{10}H_6.OH$ , kommt unter dem Namen „*Epicarin*“ als Antisepticum gegen Hautparasiten als *Epicarinum purum* und *Epicarinum veterinarium* in den Handel und stellt im reinen Zustande farblose, bei  $199^\circ$  schmelzende Nadeln dar, die sich in kaltem Wasser schwer, leicht in Alkohol lösen. Rohes Epicarin (*Eichengrün*) ist ein rötliches Pulver.

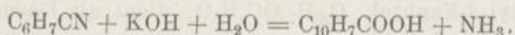
**$\alpha$ -Hydrojuglon u.  $\beta$ -Hydrojuglon** sind zwei Trioxynaphthaline,  $C_{10}H_5(OH)_3$ , die in den grünen Walnußschalen vorkommen und daraus durch Ausziehen mit Wasser unter Zusatz von etwas Salzsäure und Zinnchlorür gewonnen werden können. Die  $\alpha$ -Verbindung stellt

farblose, bei 169° schmelzende Blättchen oder Nadeln dar, welche sich an der Luft rasch zu *Iuglon*,  $C_{10}H_5(OH)O_2$  (*Nucin*, *Regianin*, *Oxy- $\alpha$ -Naphtochinon*), orangegelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 150°, oxydieren. Die  $\beta$ -Verbindung, glänzende, in Wasser und in Alkohol schwer lösliche Tafeln vom Schmelzpunkt 97°, geht an der Luft und unter dem Einfluss von Oxydationsmitteln nicht in *Iuglon* über, mit Eisenchlorid färbt sie sich blutrot.

Das Naphtalin liefert zwei Naphtochinone, von denen das eine ( $\alpha$ ) als Parachinon (1,4), das andere ( $\beta$ ) als Orthochinon (1,2) anzusehen ist.  *$\alpha$ -Naphtochinon*,  $C_{10}H_6O_2$ , wird erhalten durch Oxydation von Naphtalin mittelst Chromsäure als gelbe, chinonartig riechende, mit Wasserdämpfen flüssige, rhombische Tafeln, vom Schmelzpunkt 125°.  *$\beta$ -Naphtochinon*,  $C_{10}H_6O_2$ , rote, geruchlose, bei 115 bis 120° schmelzende, nicht flüchtige Nadeln, entsteht durch Oxydation von Amido- $\beta$ -Naphtol.

**Dioxy- $\alpha$ -Naphtochinon**,  $C_{10}H_4(OH)_2O_2$ , bekannt unter dem Namen *Naphtazarin* oder *Naphtalizarin*, ist in seinem Verhalten dem Alizarin aus Anthracen sehr ähnlich, stellt rote Nadeln mit grünem Metallglanz dar, welche sich in Alkohol mit roter, in Ammoniak mit blauer Farbe lösen.

Es sind zwei *Naphtalinmonocarbonsäuren*,  $C_{10}H_7COOH$ , als  $\alpha$ - und  $\beta$ -*Naphtoesäuren* bekannt, welche durch Kochen von  $\alpha$ - bzw.  $\beta$ -*Cyanaphtalin*,  $N_6H_7CN$ , *Naphtonitril*, mit alkoholischer Kalilauge gewonnen worden:



**$\alpha$ -Naphtoesäure**,  $C_{10}H_7COOH$ , stellt farblose, bei 160° schmelzende, sublimierbare Nadeln dar, die sich in kochendem Wasser schwer, in heissem Alkohol leicht lösen.

**$\beta$ -Naphtoesäure, Isonaphtoesäure**,  $C_{10}H_7COOH$ , farblose, sublimierbare, bei 182° schmelzende Nadeln, in siedendem Wasser schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich.

Beide Naphtoesäuren liefern beim Erhitzen mit Aetzkalk Naphtalin und Kohlensäure. Sie werden anstelle von Benzoësäure in der Anilinfarbenfabrikation verwendet.  $\alpha$ -Naphtoesäure dient auch als ein arzneiliches Antisepticum.

**Oxynaphtoesäuren**,  $C_{10}H_6(OH)COOH$ , mit benachbarten (OH)- und (COOH)-Gruppen erhält man aus  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphtolnatrium durch Einwirkung von Kohlensäureanhydrid als nadelförmige, bei 186 bzw. 156° schmelzende Krystalle. Die Lösungen derselben färben sich durch Eisenchlorid blau. Antiseptica.

**$\alpha$ -Methylnaphtalin**,  $C_{10}H_7CH_3$ , und  **$\beta$ -Methylnaphtalin**,  $C_{10}H_7CH_3$ , kommen im Steinkohlenteer vor und stellen ein farbloses, bei 241°

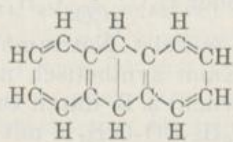


siedendes Oel, bzw. farblose, bei  $32,5^{\circ}$  schmelzende Blättchen dar.  
*Dimethylnaphtalin*, (1,4),  $C_{10}H_6(CH_3)_2$ , Siedepunkt  $262^{\circ}$ .

**Aethylnaphtalin**,  $C_{10}H_6:C_2H_4$ , *Acetnaphten*, kommt in den bei  $260$  bis  $280^{\circ}$  siedenden Anteilen des Steinkohlenteers vor und entsteht beim Leiten von *Aethylnaphtalin*,  $C_{10}H_6.C_2H_5$  oder von einem Gemenge von Benzol und Aethylendampf durch glühende Röhren. Farblose, bei  $95^{\circ}$  schmelzende Nadeln, welche bei der Oxydation *Naphtalsäure*, (1,8)  $C_{10}H_6(COOH)_2$  ergeben. Letztere geht bei  $140$  bis  $150^{\circ}$  in *Naphtalsäureanhydrid*,  $C_{10}H_6\begin{matrix} \diagup CO \\ \diagdown CO \end{matrix} O$ , vom Schmelzpunkt  $266^{\circ}$  über.

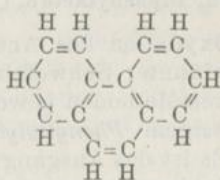
### c) Verbindungen der Anthracen- und Phenanthren- gruppe.

Die zu dieser Gruppe gehörigen Verbindungen sind Abkömmlinge der beiden isomeren, im Steinkohlenteer vorkommenden Kohlenwasserstoffe,  $C_{14}H_{10}$ , *Anthracen* und *Phenanthren*. Ihrem Verhalten und ihren Bildungsweisen nach stehen sie, ähnlich wie das Naphtalin, in naher Beziehung zum Benzol. Ihre Konstitution ergibt sich aus den nachstehenden Formeln:



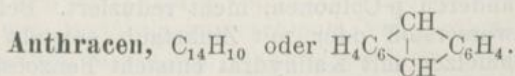
Anthracen

(s. S. 387).



Phenanthren.

In beiden Kohlenwasserstoffen werden demnach je zwei Benzolkerne durch die Gruppe  $C_2H_2$  zusammengehalten, allerdings in verschiedener Weise.



Das Anthracen kommt in den über  $270^{\circ}$  übergelenden Anteilen des Steinkohlenteeres, dem Anthracenöle, vor. Die Hauptmenge des Anthracenöls ist flüssig; es dient mit den Schwerölen zum Imprägnieren von Eisenbahnschwellen usw. Ein Teil liefert das „Karbolineum“, ein braunschwarzes konservierendes Anstrichöl für Holz, Obstbäume usw.

Künstlich erhält man das Anthracen u. a. durch Erhitzen von Benzylchlorid mit Aluminiumchlorid oder mit Wasser auf

190°, ferner bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Benzol und Methylchlorid, auch bei der Einwirkung der Glühhitze auf viele organische Verbindungen entsteht Anthracen.

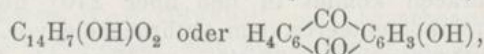
Das Anthracen wird gewonnen, indem die zwischen 310 bis 360° übergehenden Anteile des Steinkohlenteeres abgekühlt und die ausgeschiedene feste Masse durch starkes Auspressen von dem anhaftenden Oel befreit wird. Darauf werden die zerkleinerten Pressrückstände wiederholt bei gelinder Wärme mit Acetonöl oder Petroleumbenzin (um Phenanthren, Acenaphten usw. zu entfernen) digeriert. Zwecks weiterer Reinigung wird das Anthracen sublimiert und dann noch wiederholt aus Benzol oder siedendem Alkohol umkrystallisiert.

In reinem Zustande stellt das Anthracen farblose, blau fluoreszierende monokline Tafeln vom Schmelzpunkt 210° und Siedepunkt 351° dar. In Wasser ist es unlöslich, in Alkohol und Aether schwer löslich, leicht löslich jedoch in heissem Benzol. Lässt man eine kalt gesättigte Lösung des Anthracens in Benzol im Sonnenlichte stehen, so scheidet sich *Paraanthracen* (C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>)<sub>n</sub> in farblosen Tafeln vom Schmelzpunkt 244° aus, welches beim Schmelzen wieder in gewöhnliches Anthracen übergeht.

**Anthrachinon, Diphenylketon**, C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub> oder H<sub>4</sub>C<sub>6</sub> $\begin{matrix} \diagup \text{CO} \\ \diagdown \text{CO} \end{matrix}$ C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, entsteht

durch Oxydation des Anthracens mittelst Natriumbichromat und verdünnter Schwefelsäure. Kann synthetisch nach verschiedenen Methoden gewonnen werden, z. B. durch Oxydation von flüssigem *Phenyltolylketon*, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-CO-C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>, mit Chromsäure. Es ist das Ausgangsmaterial für die Alizarinfabrikation. Durch Sublimation gereinigt, stellt es glänzende, gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 277° dar. Dieselben sind in Wasser unlöslich, schwer in Alkohol und Aether, leicht dagegen in siedendem Benzol löslich. Gegen Oxydationsmittel ist es sehr beständig. Durch schweflige Säure wird es, im Gegensatz zu anderen p-Chinonen, nicht reduziert. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoff oder mit Zinkstaub entsteht Anthracen. Beim Schmelzen mit Kalihydrat entsteht Benzoësäure.

Man kennt zwei isomere *Oxyanthrachinone*,



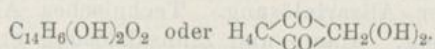
nämlich *1-Oxyanthrachinon* oder *Erythrooxyanthrachinon* und *2-Oxyanthrachinon*. Die erstere Verbindung krystallisiert in gelbroten, sublimierbaren Nadeln vom Schmelzpunkt 190 bis 191°, welche mit Kalk- und Barytwasser eine dunkelrote, unlösliche Verbindung ergeben. Die zweite Verbindung



stellt sublimierbare gelbe Nadeln oder Blättchen vom Schmelzpunkt 323° dar. Dieselben lösen sich in Aetzalkalien, sowie in Kalk- und Barytwasser mit rotbrauner Farbe. Beide Oxyanthrachinone gehen bei längerem Schmelzen mit Kalihydrat unter Wasserstoffentwicklung in Alizarin über.

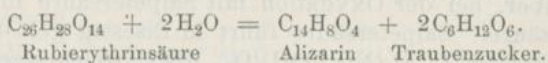
Von den der Theorie nach möglichen zehn isomeren *Dioxyanthrachinonen*,  $C_{14}H_6(OH)_2O_2$  oder  $H_4C_6 \begin{array}{c} \diagup CO \\ \diagdown CO \end{array} C_6H_2(OH)_2$ , werden diejenigen, welche zwei (OH)-Gruppen in der 1,2-Stellung haben, als Beizfarbstoffe technisch verwendet, da sie mit Metalloxyden unlösliche, sehr beständige, auf der Faser haftende Farblacke geben.

### 1. Alizarin, 1,2- oder o-Dioxyanthrachinon, Krapprot.



Geschichtliches. *Grebe* und *Liebermann* erhielten im Jahre 1868 das Alizarin künstlich durch Schmelzen von Dibromanthrachinon mit Kalihydrat.

Das Alizarin als solches findet sich neben *Alizarinmethylether*,  $C_{14}H_6(OH)(OCH_3)O_2$ , in der Chaywurzel (von *Oldenlandia umbellata*), sowie in alter Krappwurzel (von *Rubia tinctorum*). In der frischen Krappwurzel kommt es nicht fertig gebildet vor, sondern es entsteht erst aus dem Glykoside *Rubierythrin säure*,  $C_{26}H_{28}O_{14}$ , welches durch verdünnte Säuren oder Alkalien sowie durch Fermente in Alizarin und Traubenzucker zerfällt:



Bei längerem Liegen der Krappwurzel an der Luft findet die gleiche Zersetzung statt. Ausser der oben erwähnten Darstellungsweise durch Schmelzen von Dibromanthrachinon mit Kalihydrat lässt sich das Alizarin auch noch künstlich erhalten durch Schmelzen von Monobromanthrachinon, von Anthrachinonmono- und -disulfosäure, sowie von Oxyanthrachinon mit Kalihydrat. Es bildet sich ferner beim Erhitzen von Phtalsäureanhydrid, Brenzcatechin und konzentrierte Schwefelsäure usw.

Zur Gewinnung des Alizarins aus Krapp werden alte gemahlene Krappwurzeln oder noch besser die *Krappblumen*, welche durch Macerieren von gemahlener Krappwurzel mit verdünnter Schwefelsäure und Auswaschen des Rückstandes mit Wasser erhalten werden, oder das *Garacin*, ein Krapppräparat, welches die färbenden Bestandteile der Krappwurzel in konzentrierter



oder leichter ausziehbarer Form enthält, durch heißen Alkohol oder durch Aether ausgezogen und das erhaltene Alizarin dann weiter gereinigt.

Zur technischen Darstellung des käuflichen Alizarins wird zunächst das Antrachinon (s. oben) in die Sulfosäure übergeführt.

Reines Alizarin stellt, aus Alkohol oder Aether kristallisiert, rotgelbe Nadeln dar, welche bei  $100^{\circ}$  3 Mol. Wasser verlieren, sich dabei rot färben und bei  $289^{\circ}$  schmelzen. In Wasser löst es sich wenig, leichter in Alkohol und Aether, besonders in der Wärme. Basen gegenüber verhält es sich als substituiertes Diphenol wie eine schwache Säure. Kali- oder Natronlauge, sowie Ammoniak lösen es mit schön purpurroter Farbe. In diesen Lösungen erzeugen Calcium- und Baryumsalze blaue Fällungen. Dasselbe ist der Fall durch Kalk- oder Barytwasser in alkoholischer Alizarinlösung. Technisches Alizarin ist ein gelbbrauner Teig. Alaun- und Zinnsalzlösung erzeugen in der alkalischen Lösung des Alizarins schöne rote, Eisenoxydsalze violett-schwarze Fällungen.

Das Alizarin wird infolge seiner Eigenschaft, mit Metalloxyden unlösliche, schön gefärbte Verbindungen (*Krapplacke*) zu liefern, in der Färberei und Kattundruckerei verwendet. Es färben sich infolgedessen mit Aluminium- oder Zinnsalzen gebeizte Zeuge durch Alizarinlösung tiefrot, mit Eisenoxydsalzen gebeizte hingegen violett-schwarz. Das Alizarin dient besonders auch zur *Türkischrot*-Färberei.

Das Alizarin geht beim Erhitzen mit Zinkstaub in Anthracen über, bei der Oxydation mit Salpetersäure in Phtalsäure und Oxalsäure. Salpetersäure führt in Eisessig gelöstes Alizarin in *Nitroalizarin*,  $C_{14}H_5(NO_2)(OH)_2O_2$ , über, welches zeitweilig als *Alizarinorange* zum Färben von Seide benutzt wurde. Das Nitroalizarin geht durch Erhitzen mit Glycerin und konzentrierter Schwefelsäure in *Alizarinblau*,  $C_{17}H_4NO_4$ , ein Derivat des Anthrachinolins, über, aus Benzol in metallglänzenden, violetten Nadeln krystallisierend. *Alizarin S* ist eine durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure erhaltene Alizarinsulfosäure, welche in der Wollfärberei verwendet wird.

2. **Chinizarin**, 1,4-Dioxyanthrachinon,  $C_{14}H_6(OH)_2O_2$ , neben Alizarin bei der Einwirkung von Ammoniumpersulfat auf Anthrachinon in schwefelsaurer Lösung gewonnen, stellt gelbrote, nur teilweise unzersetzt sublimierbare, bei  $195^{\circ}$  schmelzende Nadeln dar und ist in seinem Verhalten dem Alizarin sehr ähnlich.

3. **Purpuroxanthin**, 1,3-Dioxyanthrachinon, *Xanthopurpurin*,  
 $C_{14}H_6(OH)_2O_2$ ,  
 ist neben Alizarin ein Spaltungsprodukt der Krappglycoside, wird



künstlich erhalten beim Erhitzen von Phtalsäureanhydrid, Resorcin und Schwefelsäure, als gelbrote, bei 263° schmelzende Nadeln, in Barytwasser mit gelber, in Aetzalkalien mit roter Farbe löslich.

4. **Hystazarin**, 2,3-Dioxyanthrachinon,  $C_{14}H_6(OH)_2O_2$ , bildet sich neben Alizarin beim Erhitzen von Phtalsäureanhydrid, Brenzcatechin und konzentrierter Schwefelsäure. Feine, gelbe, bei 260° noch nicht schmelzende Nadeln, in Aetzalkalilösung mit blauer Farbe löslich.

**Trioxyanthrachinone**,  $C_{14}H_5(OH)_3O_2$ , entstehen aus den Dioxyanthrachinonen durch Oxydation, sowie durch längeres Schmelzen mit Kalihydrat. Sie bilden sich ferner beim längeren Schmelzen der Anthrachinondisulfosäuren mit Kalihydrat.

**Purpurin**,  $C_{14}H_5(OH)_3O_2 + H_2O(1,2,4)$ , ist neben Alizarin ein Bestandteil der alten Krappwurzel. Es entsteht als Nebenprodukt bei der künstlichen Darstellung von Alizarin, ferner bei der Oxydation von Alizarin mittelst Braunstein und Schwefelsäure. Rotgelbe, sublimierbare, in heissem Wasser, Alaunlösung, Alkohol, Aether und Aetzalkalien mit roter Farbe lösliche Nadeln vom Schmelzpunkt 253°. Die Lösungen geben mit Kalk- und Barytwasser purpurrote Niederschläge. Die Lösung des Purpurins in Kalilauge, längere Zeit dem Licht ausgesetzt, entfärbt sich unter Bildung von o-Phtalsäure. Gebeizte Zeuge färben sich durch Purpurin ähnlich wie durch Alizarin.

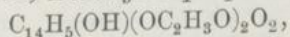
**Pseudopurpurin**, eine Purpurincarbonsäure,  $C_{14}H_4(OH)_3O_2 \cdot COOH$ , kommt im Krapp und in der Wurzel von *Rubia sikkimensis* und *Rubia cardifolia* vor, zerfällt leicht in Kohlendioxyd und Purpurin.

Dem Purpurin isomer sind:

**Flavopurpurin** (1,2,6) und **Iso- oder Anthrapurpurin** (1,2,7), beide oberhalb 330° schmelzend und im Rohalizarin vorkommend. Ferner **Oxychryszin** oder **Oxyanthrarufin** (1,2,5), entstehend bei längerem Schmelzen von *Chryszin*,  $C_{14}H_6(OH)_2O_2$ , oder *Anthrarufin*,  $C_{14}H_6(OH)_2O_2(1,5)$ , mit Kalihydrat, als rötliche, sublimierbare, in Aetzalkalien mit blauvioletter Farbe lösliche Nadeln.

**Anthragallol**,  $C_{14}H_5(OH)_3O_2(1,2,3)$ , entsteht als weiteres Trioxyanthrachinon durch Erwärmen von Gallussäure und Benzoesäure mit konzentrierter Schwefelsäure. Orangerote, bei 290° sublimierende Nadeln.

**Purgatin** oder **Purgatol**, *Diacetyl-Isopurpurin*,



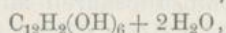
wird arzneilich verwendet. Gelbes krystallinisches Pulver

vom Schmelzpunkt 175 bis 178°, in Wasser unlöslich, mit violetter Farbe in verdünnten Alkalien löslich.

Zu den **Tetraoxyanthrachinonen**,  $C_{14}H_4(OH)_4O_2$  gehören:

1. *Anthrachryson*, rotgelbe, bei 320° schmelzende Nadeln.
2. *Rufiopin*, gelbrote, in Alkalien mit violetter Farbe lösliche Nadeln.
3. *Chinalizarin* oder *Alizarinbordeaux*, tiefrote Nadeln mit grünem Metallglanz.
4. *Oxyanthragallole*, aus Gallussäure und m-Oxybenzoesäure entstehend.

Ein *Hexaoxyanthrachinon* ist die *Rufigallussäure*,



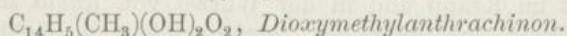
ein Bestandteil des *Anthracenbrauns*, braunrote, sublimierbare Krystalle, die durch Barytwasser indigblau gefärbt werden.

Das Abführmittel *Exodin*, ein gelbes, geruch- und geschmackloses, in Wasser unlösliches Pulver, ist ein Gemisch von Rufigallussäureäthern.

*β-Methylantracen*,  $C_{14}H_9.CH_3$ , farblose, blaufluoreszierende Blättchen vom Schmelzpunkt 200°, kommt neben *Dimethylantracen*,  $C_{14}H_8(CH_3)_2$ , Schmelzpunkt 225°, im Rohanthracen vor. Es bildet sich u. a. bei der Zersetzung des Terpentinöls durch starke Hitze.

*α-Methylantracen*,  $C_{14}H_9.CH_3$ , stellt gelbgrüne, bei 208° schmelzende Blättchen dar.

### Chrysophansäure,



Syn.: *Acidum chrysophanicum*, *Rhein*, *Rhabarbergelb*, *Rumicin*, *Rheinsäure*, *Parietinsäure*.

Die Chrysophansäure kommt im echten Rhabarber, im *Rumex obtusifolius* und in anderen *Rheum*- und *Rumex*-Arten, auch in den Sennesblättern, in der Rinde von *Cassia bijuga*, sowie von *Rhamnus Frangula* und *Rh. Purshiana* vor. Aus der Rhabarberwurzel (Rückstände von *Extractum Rhei*) kann man sie durch Ausziehen mit verdünnter Kalilauge erhalten. In reichlicherer Menge jedoch wird sie aus Chrysarobin, dem wirksamen Bestandteil des Goapulvers, gewonnen:



Chrysarobin                      Chrysophansäure.

Goldgelbe, bei 196° schmelzende, nadelförmige Krystalle, in Wasser unlöslich, in Alkohol schwer, leichter in Chloroform und Benzol löslich. Die Chrysophansäure löst sich in ätzenden



Alkalien und in konzentrierter Schwefelsäure mit tiefroter Farbe auf, hat nur schwach saure Eigenschaften. Sie findet eine beschränkte arzneiliche Anwendung.

**Triacetyl-Crysophansäure** kommt als *Eurobin*, ein rotgelbes, in Wasser unlösliches Pulver, als Ersatz von Chrysarobin in den Handel.

**Dermol**, ist *chrysophansaures Wismuth*, ein amorphes, gelbes, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlösliches Pulver. Mittel gegen Hautkrankheiten.

**Chrysarobin**,  $C_{15}H_{12}O_3$ , der wirksame Bestandteil des *Goa-* oder *Ararobapulvers*, einer aus Indien und Brasilien in den Handel kommenden Droge, bilde kleine, gelbe, bei  $204^{\circ}$  schmelzende Blättchen, welche in Wasser und in Ammoniak unlöslich, in siedendem Alkohol schwer löslich sind. Das Goapulver und das Chrysarobin werden gegen Hautkrankheiten arzneilich verwendet.

**Lenirobin** ist *Triacetyl-Chrysarobin*,  $C_{15}H_9(C_2H_3O)_3O_3$ , gelbe, würfelförmige, bei  $238^{\circ}$  schmelzende Krystalle. Arzneilich empfohlen.

**Anthrarobin**, *Dioxyanthranol*,  $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup C(OH) \\ \diagdown C \end{matrix} C_6H_2(OH)_2$ , das Reduktionsprodukt des käuflichen Alizarins, ist als Ersatz des Chrysarobins arzneilich empfohlen. Ein gelblichweisses, in Wasser unlösliches Pulver, in Aetzkalken und in Ammoniak mit braungelber, allmählich in Grün und Blau, infolge der Rückbildung in Alizarin, übergehender Farbe löslich.

**Frangula-Emodin**,  $C_{15}H_{10}O_5 + H_2O$ , kommt neben Chrysophansäure im Rhabarber, in der *Cascara-* und Faulbaumrinde, sowie in den Beeren von *Rhamnus cathartica* als solches und als Spaltungsprodukt der in diesen Pflanzen enthaltenen Glykoside vor, ist ein *Methyltrioxyanthrachinon*,  $C_{14}H_4(CH_3)(OH)_3O_2$ , rotgelbe, bei  $255^{\circ}$  schmelzende, nadelförmige Krystalle, welche in ihrem Verhalten der Chrysophansäure ähnlich sind, sich jedoch leicht in Sodalösung lösen.

Auch das **Aloë-Emodin** ist ein *Methyltrioxyanthrachinon*, kommt in der Aloë und in den Sennesblättern vor, bildet sich beim Kochen von Aloin mit Salzsäure in alkalischer Lösung, ist jedoch von dem *Frangula-Emodin* verschieden, indem es orangerote, bei  $223^{\circ}$  schmelzende Nadeln bildet.

Die Emodine sind als solche und in Gestalt ihrer Glykoside Teile der wirksamen Bestandteile mancher als Abführmittel benutzter Drogen.

**Phenanthren**,  $C_{14}H_{10}$  oder  $\begin{array}{c} C_6H_4-CH \\ | \\ C_6H_4-CH \end{array}$  (siehe auch S. 527),

ist ein Bestandteil der bei 310 bis 350° übergehenden Anteile des Steinkohlenteeres. Es kommt auch im Stuppfett von Idria vor, entsteht ferner bei der trockenen Destillation von Morphin mit Zinkstaub, auch beim Leiten der Dämpfe von Dibenzyl (s. S. 518) und Ditolyl (s. S. 520) durch ein glühendes Rohr, sowie beim Erhitzen von Cumaron (s. S. 510) mit Benzol. Farblose, glänzende, blaufluoreszierende Blättchen vom Schmelzpunkt 100°, leicht löslich in heissem Alkohol, Aether und Benzol. Siedepunkt 340°. Bei der Oxydation entsteht zunächst *Phenanthrenchinon*,  $C_{14}H_8O_2$ , als orangefarbene, bei 198° schmelzende Nadeln, bei weiterer Oxydation *Diphensäure*,  $\begin{array}{c} C_6H_4-COOH \\ | \\ C_6H_4-COOH \end{array}$ , glänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 229°.

#### d) Fluoranthen, Pyren, Chrysen usw.

Die nachfolgenden Kohlenwasserstoffe sind meist in den höchstsiedenden Anteilen des Steinkohlenteers enthalten.

**Fluoranthen**,  $C_{15}H_{10}$ , kommt u. a. in den hochsiedenden Anteilen des Steinkohlenteers vor. Farblose, glänzende, bei 109° schmelzende Blätter, leicht löslich in siedendem Alkohol.

**Pyren**,  $C_{16}H_{10}$ , lässt sich aus den über 360° siedenden Anteilen des Steinkohlenteers durch Schwefelkohlenstoff extrahieren. Hierbei lösen sich Pyren und Fluoranthen, Chrysen dagegen nicht. Aus Alkohol, in dem es schwerer löslich ist als Fluoranthen, krystallisiert es in farblosen Tafeln vom Schmelzpunkt 149°.

**Chrysen**,  $C_{18}H_{10}$  oder  $\begin{array}{c} C_6H_4-CH \\ | \\ C_{10}H_6-CH \end{array}$ , findet sich in den höchstsiedenden Produkten der trockenen Destillation vieler organischer Stoffe. Farblose, glänzende, blaufluoreszierende Blättchen vom Schmelzpunkt 245°.

**Reten**, *Methyl-Isopropyl-Phenanthren*,  $C_{18}H_{18}$ , kommt im Teer harzreicher Nadelhölzer vor, auch in dem Erdharz einiger auf Torfmooren wachsender Nadelhölzer. Es kann erhalten werden durch Destillation von Abietinsäure mit Schwefel. Glänzende, bei 98° schmelzende, mit Wasserdämpfen flüssige Blättchen.



**Picen**,  $C_{22}H_{14}$ , ist ein Bestandteil der hochsiedenden Anteile des Braunkohlenteers und des kalifornischen Petroleums. Farblose, blaufluoreszierende, bei  $350^{\circ}$  schmelzende Blättchen, in den meisten Lösungsmitteln fast unlöslich.

### Aetherische Oele.

Die ätherischen Oele sind Gemenge chemisch verschiedener, flüchtiger Verbindungen. Sie besitzen starken Geruch und kommen besonders im Pflanzenreich fertig gebildet vor. Die überwiegende Mehrzahl der ätherischen Oele gehört ihrer chemischen Natur nach zu den aromatischen Verbindungen oder steht in naher Beziehung zu denselben. Trotzdem können sie nicht gut diesen eingereiht werden, da sie keine einheitlichen chemischen Verbindungen, sondern Gemenge verschiedener, teilweise noch unvollkommen erforschter Körper darstellen. Dagegen sind ihnen gewisse äusserliche, meist physikalische Merkmale mehr oder weniger eigentümlich.

In den überwiegend meisten Fällen kommen die ätherischen Oele, wie erwähnt, im Pflanzenreiche fertig gebildet vor. Sie bedingen gewöhnlich den aromatischen Geruch der Pflanzen. In einigen Pflanzen bzw. Pflanzenteilen finden sich jedoch die betreffenden ätherischen Oele nicht fertig gebildet vor, sondern sie entstehen erst durch den Zerfall anderer der Pflanze angehörender, geruchloser Verbindungen. Dies ist meistens dann der Fall, wenn die betreffenden Pflanzenteile genügend zerkleinert mit kaltem Wasser in Berührung kommen und die darin enthaltenen, an sich geruchlosen Bestandteile durch Einwirkung von Enzymen eine Spaltung erleiden. Dieser letzteren Art ätherischer Oele, den sogenannten *Fermentolen*, ist z. B. das ätherische Bittermandelöl und das ätherische Senföl zuzurechnen.

Die an ätherischem Oel reichen Pflanzen enthalten dasselbe schon im jugendlichen Zustande in beträchtlicher Menge. Es nimmt bei ihnen bis zum Beginn der Blütezeit der Gehalt an Riechstoffen noch zu. Darauf vermindert er sich sowohl prozentual als auch absolut, weil eine gewisse Menge davon in der Pflanze während der Befruchtung aufgebraucht wird. Wenn auch zu dieser Periode eine Neubildung von Riechstoffen in der Pflanze stattfindet, so kann dieselbe doch den Verbrauch an solchen nicht decken.