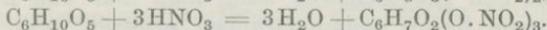
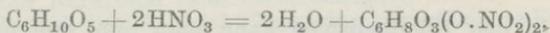


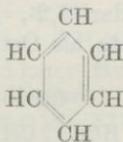
**Kollodium** ist eine 4<sup>0</sup>/<sub>100</sub>ige Lösung von Zellulosedinitrat (Kollodiumwolle, Kolloxylin) in Alkoholäther. Dieses entsteht neben wenig Zellulosetrinitrat durch Einwirkung von Salpetersäure-Schwefelsäure bestimmter Konzentration auf Zellulose (Watte); diese Verbindungen werden gewöhnlich als Nitrozellulosen bezeichnet, sie sind aber wirkliche Ester:



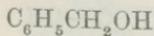
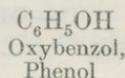
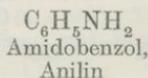
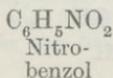
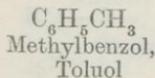
Zellulosedinitrat ist viel weniger explosiv als das Trinitrat (Schießbaumwolle). Gehaltsbestimmung des Kollodiums s. Bd. III.

## Carbozyklische Verbindungen.

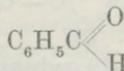
Der Kohlenwasserstoff, von dem die carbozyklischen Verbindungen sich ableiten, ist das Benzol,  $\text{C}_6\text{H}_6$ , dem die Strukturformel



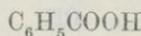
zukommt. Vom Benzol leiten sich neue Verbindungen dadurch ab, daß H-Atome durch andere Atomgruppen ersetzt sind; z. B.:



Benzylalkohol

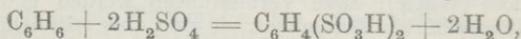
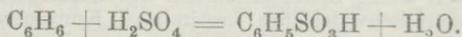


Benzaldehyd

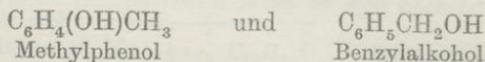


Benzoesäure

Schwefelsäure gibt mit Benzol Benzolsulfosäure oder -disulfosäure:

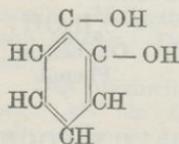
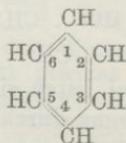


In den Alkylbenzolen kann man nun von neuem H-Atome durch andere Gruppen ersetzen, und zwar kann dies geschehen in dem Benzolkern selbst oder in der Seitenkette, man kommt so z. B. zu den isomeren Verbindungen:

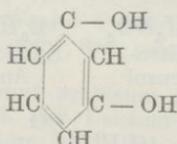


von denen die ersteren Phenolcharakter, letztere dagegen ausgesprochenen Alkoholcharakter haben.

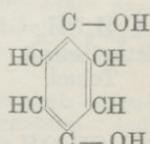
Sind im Benzolkern 2 H-Atome durch Atomgruppen ersetzt, so unterscheidet man, je nachdem die Substitution in der 1,2-, 1,3- oder 1,4-Stellung erfolgt ist, die Derivate als Ortho-, Meta- oder Para-derivate, z. B.:



o-Dioxybenzol,  
Brenzkatechin



m-Dioxybenzol,  
Resorcin



p-Dioxybenzol,  
Hydrochinon

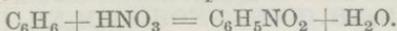
**Benzol** wird technisch in großen Mengen durch Destillation des Steinkohlenteers gewonnen; die hierbei übergehenden Fraktionen unterscheidet man in:

1. Leichtöl, bis 180°, Benzol, Toluol, Xylol;
2. Schweröl, bis 250°, Phenole, Aniline, Naphthalin;
3. Grünöl, bis 400°, Anthracen, Phenanthren u. a. K.

Der Rückstand heißt Steinkohlenpech.

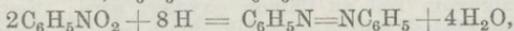
Benzol, Toluol, Xylol können durch fraktionierte Destillation getrennt werden. Benzol ist eine farblose, aromatisch riechende Flüssigkeit; Kp 80°—82°, D = 0,880—0,890. Xylol ist farblos, stark lichtbrechend, Kp ca. 140°, D = 0,870. Benzol gibt mit 1 oder 2 Mol. konzentrierter H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> die Benzolmono- und -disulfosäure, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>3</sub>H; C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(SO<sub>3</sub>H)<sub>2</sub>.

**Nitrobenzol**, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub>, Mirbanöl, entsteht durch Behandlung von Benzol mit Salpetersäure:

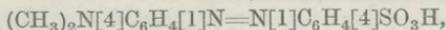


Gelbe, stark lichtbrechende, angenehm nach bitteren Mandeln riechende, giftige Flüssigkeit; Kp 205°. Es findet Anwendung als Riechstoff und dient zur Darstellung von Anilin.

Durch Reduktion in alkalischer Lösung geht es über in Azobenzol, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N=NC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>,



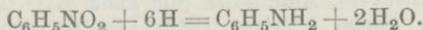
von dem sich der Indikator Methylorange, die p-Dimethylamidoazobenzolsulfosäure,



ein orangefarbiges Pulver, ableitet.

## Anilinderivate.

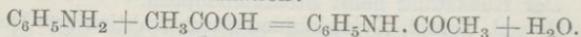
**Anilin**, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>, findet sich im Destillat des Steinkohlenteers, im sog. Schweröl (s. oben). Technisch wird es durch Reduktion von Nitrobenzol mit Eisen und Salzsäure dargestellt:



Farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die bei 184° siedet; in Wasser ist es wenig löslich; an der Luft färbt es sich schnell rot. Es ist eine einwertige Base. Ersetzt

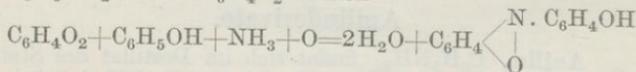
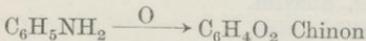
man im Anilin ein H-Atom der Amidogruppe durch Säureradikale, so kommen wir zu den sog. Aniliden, von denen einige geschätzte Arzneimittel sind.

**Acetanilid**, Antifebrin,  $C_6H_5NH.COCH_3$ , wird dargestellt durch mehrstündiges Kochen von Anilin mit Eisessig und Reinigung des Rohproduktes durch Umkristallisieren oder durch Destillation:



Farblose, glänzende Kristallblättchen ohne Geruch und von schwach brennendem Geschmack. Fp  $113^{\circ}$ — $114^{\circ}$ ; Kp  $295^{\circ}$ . Es löst sich in 230 Teilen kaltem Wasser, in 22 Teilen siedendem Wasser; in 4 Teilen Weingeist; auch in Äther und in Chloroform ist es löslich; die Lösungen reagieren neutral.

Beim Erhitzen mit Kalilauge entwickelt es Anilin, bei Gegenwart von Chloroform zeigt sich der Geruch nach Phenylisonitril:  $C_6H_5NH.COCH_3 + KOH = C_6H_5NH_2 + CH_3COOK$ ;  $C_6H_5NH_2 + CHCl_3 + 3KOH = C_6H_5.N:C$  (Phenylisonitril)  $+ 3KCl + 3H_2O$ . Kocht man Antifebrin mit Salzsäure, fügt dann Phenol- und Chlorkalklösung hinzu, so tritt eine schmutzig violettblaue Färbung auf, die auf Zusatz von überschüssigem Ammoniak in Indigoblau übergeht: Indophenolreaktion. Zunächst entsteht Anilin, das durch den Chlorkalk zum Teil zu Chinon oxydiert wird; dieses gibt mit dem Phenol und Ammoniak durch weitere Oxydation den in Ammoniak mit blauer Farbe löslichen Indophenol-farbstoff Chinonphenolimid.



Chinonphenolimid

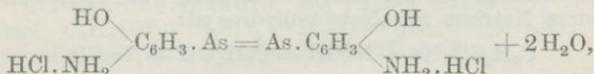
Prüfung. Auf Phenacetin (konz.  $HNO_3$  löse es farblos), Antipyrin, Anilinsalze (die konz.  $H_2O$ -Lösung verändere die Farbe 1%iger  $FeCl_3$ -Lösung nicht); organische Verunreinigungen (in konz.  $H_2SO_4$  löse es sich farblos). Es hinterlasse höchstens 0,1% unverbrennlichen Rückstand.

Acetmethylanilid, **Exalgin**,  $C_6H_5N(CH_3)(COCH_3)$ , aus Methylanilin und Essigsäure; weiße Kristalle, in Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich.

**Natrium arsanilicum**, p-aminophenylarsinsaures Natrium, **Atoxyl**,  $C_6H_4(NH_2)(AsO_3HNa) + 4H_2O$ , ist ein weißes Pulver, in Wasser leicht löslich; Gehaltsbestimmung s. Bd. III.

**Natrium acetylarsanilicum**, Acetyl-p-aminophenylarsinsaures Natrium,  $C_6H_4(NH.CO.CH_3)(AsO_3HNa) + 4H_2O$ , **Arsacetin**, ist ein weißes, in Wasser lösliches Pulver; Gehaltsbestimmung s. Bd. III.

**Salvarsan**, Ehrlich-Hata 606, ist Dioxydiamidoarsenobenzoldichlorhydrat

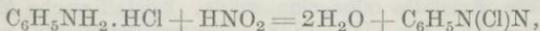


gelbes, dem gefällten Schwefel ähnliches Pulver, leicht löslich in Wasser.

Diphenylamin,  $(C_6H_5)_2NH$ , erhält man durch Einwirkung von Anilin auf salzsaures Anilin in der Hitze:  $C_6H_5NH_2 + C_6H_5NH_2.HCl = (C_6H_5)_2NH + NH_4Cl$ ; weiße Kristalle, seine Lösung in konzentrierter Schwefelsäure gibt noch mit Spuren Salpetersäure eine intensive Blaufärbung.

m-Phenylendiamin,  $C_6H_4(NH_2)_2$ , gibt in verdünnter Schwefelsäure gelöst, mit Spuren salpetriger Säure eine Gelb- bis Gelbbraunfärbung (Bismarckbraun), es findet Anwendung in der Trinkwasseranalyse.

Anilin ist Ausgangsmaterial zur Darstellung einer großen Anzahl von Farbstoffen, der sog. Anilinfarben. Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf salzsaures Anilin unter  $5^0$  entsteht das Benzoldiazoniumchlorid,  $C_6H_5.N(Cl) \equiv N$ ,



das reduziert das salzsaure Phenylhydrazin,  $C_6H_5NH.NH_2.HCl$ , liefert.

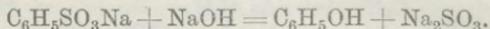


Alkali macht das Hydrazin  $C_6H_5NH.NH_2$ , Kristalle,  $F_p 23^0$ , frei; es dient zur Darstellung von Antipyrin (S. 122).

## Phenole.

Phenole sind aufzufassen als Benzol, in dem ein oder mehrere H-Atome durch OH-Gruppen ersetzt sind; je nach der Anzahl der OH-Gruppen unterscheidet man einwertige, zweiwertige usw. Phenole. In den Phenolen sind die H-Atome der Hydroxylgruppen durch Metalle (Na, K) ersetzbar, sie besitzen saure Natur und werden deshalb auch als Säure bezeichnet, z. B. Karbolsäure, Pikrinsäure.

**Acidum carbolicum**, Karbolsäure,  $C_6H_5OH$ , kann rein erhalten werden durch Schmelzen von benzolsulfonsaurem Natrium mit Natriumhydroxyd:



Technisch wird sie in großem Maßstabe aus dem Steinkohlenteer gewonnen (S. 103). Durch Zusatz von Natronlauge führt man das in dem Schweröl enthaltene Phenol und die Kresole (Methylphenole) in ihre in Wasser leicht löslichen Natriumverbindungen über und trennt diese von den ungelöst bleibenden Anteilen (Kohlenwasserstoffe, Aniline). Man verdünnt die Phenolschicht mit Wasser (um noch gelöste Kohlenwasserstoffe abzuscheiden) und fügt dann eine durch den Versuch ermittelte Menge Salzsäure hinzu; diese zerlegt nur die Natriumsalze der Kresole (S. 107). Die Lösung des Phenolnatriums wird dann für sich mit Salzsäure zerlegt und das Phenol destilliert. Von den noch anhaftenden Verunreinigungen wird es durch Abkühlen gereinigt; Phenol ist unter  $40^\circ$  fest, die Kresole bleiben flüssig.

Karbolsäure bildet farblose, an der Luft sich rötende, eigentümlich riechende, im Wasserbade flüchtige, dünne, zugespitzte Kristalle oder eine weiße, kristallinische Masse; Fp  $39^\circ$ — $41^\circ$ , Kp  $178^\circ$ — $182^\circ$ . Sie verbrennt mit weißer Flamme und löst sich in 15 Teilen Wasser. Die Lösung reagiert gegen Lackmus sauer. Die Säure ist reichlich löslich in Weingeist, Äther, Chloroform, Glycerin, Schwefelkohlenstoff und Natronlauge. In einer Lösung von 20 Teilen Karbolsäure in 10 Teilen Weingeist ruft 1 Teil Eisenchloridlösung eine schmutzigrüne Färbung hervor, welche

beim Verdünnen mit Wasser bis zu 1000 Teilen in eine violette Färbung übergeht. In einer wässrigen Lösung von Karbolsäure erzeugt Bromwasser einen gelblich-weißen Niederschlag von Tribromphenol,  $C_6H_2Br_3OH$ , bei einem Überschuß von Bromwasser entsteht Tribromphenolbrom,  $C_6H_2Br_3OBr$ .

**Acidum carbolicum liquefactum**, Verflüssigte Karbolsäure, ist eine klare Mischung von 100 Teilen Karbolsäure und 10 Teilen Wasser;  $D = 1,068 - 1,071$ .

Gehaltsbestimmung s. Bd. III.

Das officinelle Karbolwasser, **Aqua carbolisata**, enthält 2% Karbolsäure.

p-Phenolsulfosäure, aus Phenol und  $H_2SO_4$  in der Hitze,  $C_6H_5OH + H_2SO_4 = H_2O + C_6H_4(OH)(SO_3H)$ , ist sirupartig; das Zinksalz war früher officinell als

**Zincum sulfocarbolicum**,  $[C_6H_4(OH)(SO_3)]_2Zn + 3H_2O$ ; weiße Kristalle, in Wasser und Weingeist löslich.

**Acidum sozodolicum**, Jodozol, ist Dijodparaphenolsulfosäure  $C_6H_2J_2(OH)(SO_3H) + 3H_2O$ , Kristalle, in Wasser und in Alkohol leicht löslich. Anwendung findet die Säure selbst wie auch ihre Salze (K, Na, Zn, Hg).

Tribromphenol,  $C_6H_2Br_3OH$ , aus Brom und Phenol-lösung, findet Anwendung als **Bromol**; Nadeln, unlöslich in Wasser,  $F_p 92^\circ$ .

**Cresolum crudum**, Rohkresol, gewinnt man aus den Abfällen der Karbolsäurefabrikation durch Ausziehen mit Natronlauge und Zersetzen mit Salzsäure (S. 106). Das Gemisch enthält wesentlich o-, m- (50%) und p-Kresol und wird gewöhnlich als rohe Karbolsäure bezeichnet. Klare, gelbliche bis gelbbraune, nachdunkelnde, brenzlich riechende, neutrale Flüssigkeit, in Wasser nicht völlig, in Weingeist und in Äther leicht löslich.

Prüfung. 10 ccm sollen sich in 100 ccm Natronlauge, 7,5%, bis auf wenige Flöckchen lösen (Naphthalin); auf Zusatz von 30 ccm Salzsäure und 10 g NaCl sollen sich mindestens 9 ccm der Kresole wieder abscheiden.

Die Ph. G. II hatte als rohe Karbolsäure das rohe Phenol aufgenommen.

**Liquor Cresoli saponatus**, Kresolseifenlösung, ist eine Lösung von Kali-Leinölseife und Kresol in Wasser und Weingeist; klare, rotbraune Flüssigkeit; **Aqua cresolica** ist eine 10%ige, wässrige Kresolseifenlösung. Gehaltsbestimmung s. Bd. III.

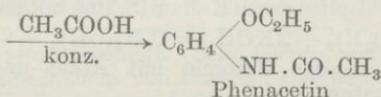
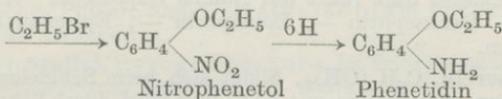
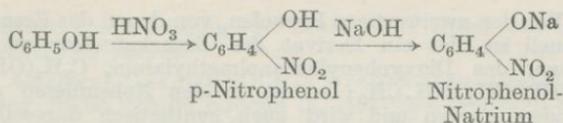
Creolin ist eine Mischung von Harzseife (S. 83), Teerölen (rohem Kresol) und Wasser; Lysol, Sapokresol, Kresapol sind in ihrer Zusammensetzung sehr ähnlich dem Liquor Cresoli saponatus.

**Thymol**,  $C_6H_3 \cdot (CH_3)(OH)(C_3H_7) \cdot [1, 3, 4]$ , ist Methylisopropylphenol, es kommt im Thymianöl und im Ajowanöl vor und wird aus diesen beiden Ölen gewonnen, indem man sie mit Natronlauge schüttelt und die Natriumverbindung mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt; das so gewonnene Rohpräparat wird durch Umkristallisieren aus Eisessig gereinigt. Farblose, durchsichtige, nach Thymian riechende, aromatisch schmeckende Kristalle; Fp  $49^{\circ}$ – $50^{\circ}$ . In Wasser sinkt Thymol unter, geschmolzenes Thymol schwimmt dagegen auf Wasser. Thymol löst sich in weniger als 1 Teil Weingeist, Äther, Chloroform, sowie in 2 Teilen Natronlauge und in etwa 1100 Teilen Wasser. Mit Wasserdämpfen ist es leicht flüchtig.

Dithymoldijodid  $[C_6H_2(CH_3)(OJ)(C_3H_7)]_2$ , findet als **Aristol** Anwendung; ziegelrotes Pulver, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, fetten Ölen.

Trinitrophenol, **Pikrinsäure**,  $C_6H_2(NO_2)_3.OH$ , entsteht bei Einwirkung von Salpetersäure auf Phenol in der Wärme (Vorsicht!). Gelbe, in Wasser (1:90), Alkohol und Äther lösliche Kristalle; mit Basen (K, Na,  $NH_3$ ) bildet sie Salze, die ebenso wie die Säure selbst intensiv bitter schmecken. Pikrinsäure und viel mehr noch ihre Salze sind bei Einwirkung von Druck, Stoß und beim Erhitzen sehr explosiv. Sie ist ein starkes Gift; in der toxikologischen Chemie dient sie als Reagenz auf Alkaloide. Esbachs Reagens zur quantitativen Bestimmung von Eiweiß im Harn enthält Pikrinsäure 1 g, Zitronensäure 2 g, Wasser ad 100 g.

**Phenacetin**,  $C_6H_4(OC_2H_5)(NH.COCH_3)$ , ist Oxyäthylacetanilid. Seine Darstellung zeigt folgendes Schema:



Farblose, geschmacklose Kriställchen, Fp 134°—135°, löslich in 1400 Teilen kaltem, in 80 Teilen heißem Wasser, in 16 Teilen Weingeist. Salpetersäure färbt es gelb, Bildung von Nitrophenacetin  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5)(\text{NH} \cdot \text{COCH}_3)(\text{NO}_2)$ . Kocht man 0,2 g mit 2 ccm Salzsäure 1 Minute, verdünnt mit 20 ccm  $\text{H}_2\text{O}$  und filtriert nach dem Erkalten, wird das Filtrat durch Zusatz von 6 Tropfen Chromsäurelösung allmählich rubinrot. Es entsteht zunächst p-Amidophenol,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)(\text{OH})$ , das zu Chinon,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$ , oxydiert wird; dieses ist anfangs farblos, lagert sich aber bald in eine isomere, rotfarbige Modifikation um.

Prüfung. Auf Acetanilid (Kochen mit Wasser, das nach dem Erkalten erhaltene Filtrat gebe mit Bromwasser keine Trübung).

**Methacetin**,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)(\text{NH} \cdot \text{COCH}_3)$ , **p-Oxymethylacetanilid**, wird aus p-Nitrophenol und Jodmethyl dargestellt; farblose Kristalle, in kaltem Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich.

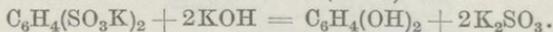
**Amido-Phenacetin**,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OC}_2\text{H}_5)(\text{NH} \cdot \text{COCH}_2\text{NH}_2)$ , findet als **Phenocoll** arzneiliche Anwendung, namentlich in Form seines salzsauren, essigsäuren und salzylsauren Salzes.

**Laetylphenetidin**,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{OH})(\text{CH}_3)$ , **Lactophenin**, Fp 118°, bildet in Wasser schwer lösliche Nadeln.

**Dulcin**, Sukrol, ein Süßstoff, ist p-Phenetolcarbamid  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OC}_2\text{H}_5)(\text{HN} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2)$ ; es ist 250 mal süßer als Zucker.

Von den zweiwertigen Phenolen, von denen das Resorcin officinell ist, ist ein Derivat des Brenzkatechins zu erwähnen, das Dioxyphenyläthanolmethylamin,  $C_6H_3(OH)_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_3$ ; es ist in den Nebennieren aufgefunden worden und wird auch synthetisch dargestellt; sein salzsaures Salz führt die Namen Suprarenin —, Adrenalin —, Paraneprhin —, Epinephrin —, Epirenan hydrochloricum.

**Resorcin**,  $C_6H_4(OH)_2$ , bildet sich beim Schmelzen von Galbanum, *Asa foetida* mit KOH und wird durch Schmelzen von m-benzoldisulfosaurem Kalium (S. 102) mit KOH erhalten,



Man extrahiert das Resorcin mit Äther und reinigt es durch Sublimation.

Farblose Kristalle, von eigenartigem Geruch und süßlichem, kratzendem Geschmack, löslich in 1 Teile Wasser, 1 Teile Weingeist, leicht in Äther und Glycerin, schwer in Chloroform und in Schwefelkohlenstoff. Fp  $110^{\circ}$ — $111^{\circ}$ . Bleiessig fällt aus der wässrigen Lösung einen weißen Niederschlag aus; beim Erwärmen von 0,05 g Resorcin mit 0,1 g Weinsäure und 10 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure erhält man eine dunkelkarminrote Flüssigkeit. Die wässrige Lösung rieche nicht nach Phenol.

**Kreosot** wird aus Buchenholztee (S. 50) in ganz ähnlicher Weise gewonnen wie die Karbolsäure aus dem Steinkohlenteer; das aus dem Teer durch fraktionierte Destillation erhaltene Schweröl wird mit Natronlauge behandelt, die die Phenole löst. Durch Zusatz von Schwefelsäure zu der geklärten Lösung scheidet man die Phenole wieder aus und reinigt sie durch Destillation. Es ist ein Gemisch mehrerer Phenolderivate, von denen die wichtigsten sind: Guajacol,  $C_6H_4(OH)(OCH_3)$ , Kresole,  $C_6H_4(OH)(CH_3)$ , und Kreosol,  $C_6H_3(CH_3)(OH)(O \cdot CH_3)$ . Klare, gelbliche, lichtbrechende, neutrale ölige Flüssigkeit von rauchartigem Geruch und brennendem Geschmack. Spez. Gew. nicht unter 1,080. Es erstarrt noch nicht bei  $-20^{\circ}$  und siedet bei etwa  $200^{\circ}$ — $220^{\circ}$ . Mit Äther, Weingeist und Schwefelkohlenstoff ist es klar mischbar, mit 120 Teilen heißem Wasser gibt es eine klare Lösung, die sich beim Erkalten trübt, und allmählich unter Abscheidung von Öltropfen wieder klar wird.

In dieser klaren Lösung ruft Bromwasser einen rotbraunen Niederschlag hervor.

**Guajacol**,  $C_6H_4(OH)(OCH_3)$ , Brenzkatechinmethyläther, findet sich im Kreosot (S. 110); sein neutraler Metakohlensäureester,  $CO(O.C_6H_4.OCH_3)_2$ , ein weißes, in Wasser unlösliches Pulver, findet als Guajacolum carbonicum, Duotal Anwendung.

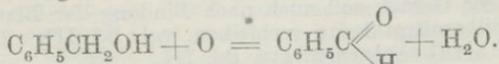
**Pyrogallol**, Pyrogallussäure, ist Trioxybenzol (1, 2, 3); es entsteht durch Erhitzen von Gallussäure:



Das so gewonnene Rohprodukt wird durch Umkristallisieren oder Sublimation gereinigt. Sehr leichte, weiße, glänzende Blättchen oder Nadeln von bitterem Geschmacke, löslich in 1,7 Teilen Wasser zu einer farblosen, an der Luft allmählich sich bräunenden Flüssigkeit; es ist ferner löslich in 1,5 Teilen Weingeist und in 1,5 Teilen Äther. Fp  $131^{\circ}$ – $132^{\circ}$ . Beim Schütteln mit Kalkwasser tritt Violett-, dann Braunfärbung, dann Schwärzung ein, die wässrige Lösung wird durch Ferrosulfat blau, durch Eisenchloridlösung braunrot gefärbt und reduziert Silbernitratlösung.

### Alkohole und Aldehyde.

Ganz ähnlich wie von den aliphatischen Kohlenwasserstoffen leiten sich auch von Homologen des Benzols aromatische Alkohole dadurch ab, daß ein oder mehrere H-Atome durch OH-Gruppen ersetzt sind. Oxydiert man einen aromatischen Alkohol, so geht er in den ihm entsprechenden Aldehyd über, von denen einige als besonders wichtig hervorzuheben sind:

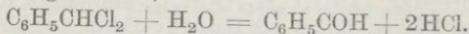


Benzylalkohol

Benzaldehyd

**Benzylalkohol**,  $C_6H_5CH_2OH$ , findet sich im Perubalsam und im Tolubalsam, Phenyläthylalkohol,  $C_6H_5CH_2.CH_2.OH$ , im Rosenöl, Zimtalkohol,  $C_6H_5CH = CH.CH_2OH$ , im Styrax.

**Benzaldehyd**,  $C_6H_5C \begin{array}{l} \diagup O \\ \diagdown H \end{array}$  wird durch Zersetzung von Benzalchlorid,  $C_6H_5CHCl_2$  (aus Chlor und siedendem Toluol), mit Wasser gewonnen,

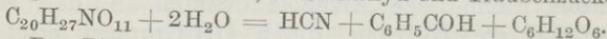


Farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die angenehm nach bitteren Mandeln riecht (**künstliches Bittermandelöl**; vgl. S. 141); Kp  $178^\circ$ , D = 1,046—1,050. Er löst sich in 300 Teilen Wasser, sehr leicht in Weingeist und oxydiert sich an der Luft allmählich zu Benzoesäure.

**Aqua amygdalarum amararum**, Bittermandelwasser (vgl. S. 87).

12 Teile grob gepulverte, bittere Mandeln werden durch Pressen ohne Wärme möglichst vom fetten Öle (35—50%) befreit und mittelfein gepulvert. Das Pulver mischt man mit 20 Teilen destilliertem Wasser, destilliert nach 12 Stunden mit Wasserdampf 9 Teile in 3 Teile Weingeist ab; dann fängt man gesondert 3 Teile des Destillates auf. In den Destillaten wird der HCN-Gehalt bestimmt, das erste Destillat wird dann nötigenfalls mit einer Mischung aus 1 Teil Weingeist und 3 Teilen des zweiten Destillats so weit verdünnt, daß es 0,1% HCN enthält.

Die bitteren Mandeln enthalten ein Glykosid, Amygdalin,  $C_{20}H_{27}NO_{11}$ , (2—3%), das bei Gegenwart von Wasser durch das gleichfalls in ihnen enthaltene Ferment Emulsin zerlegt wird in Blausäure, Benzaldehyd und Traubenzucker:



Das Bittermandelwasser enthält freie Blausäure, HCN, Benzaldehyd,  $C_6H_5COH$ , und Benzaldehydcyanhydrin,  $C_6H_5CH(OH)(CN)$ . Es sei klar oder fast klar und soll blaues Lackmuspapier kaum röten; D = 0,970—0,980. Sein eigenartiger Geruch soll auch nach Bindung der Blausäure mittels Silbernitratlösung verbleiben, vgl. Bd. III.

Gehaltsbestimmung s. Bd. III.

**Aqua laurocerasi**, Kirschlorbeerwasser, wird aus Kirschlorbeerblättern gewonnen; es enthält dieselben Bestandteile wie Bittermandelwasser.

**Zimtsäurealdehyd**,  $C_6H_5CH=CH.CHO$ , bildet den wesentlichen Bestandteil des Zimtöles; die für die Riech-

stoffindustrie wichtigen Stoffe Vanillin,  $C_6H_3(OH)(OCH_3)CHO$ , und Heliotropin,  $C_6H_3(O_2:CH_2)(CHO)$ , gehören ebenfalls zu den Aldehyden.

### Säuren.

Genau wie die aliphatischen Säuren sind auch die aromatischen Säuren durch die Carboxylgruppe charakterisiert, und auch bei ihnen unterscheidet man einbasische, mehrbasische Säuren, Oxysäuren usw. Einige Verbindungen, die trotz des Fehlens der Carboxylgruppe als Säure bezeichnet werden, wie Carbonsäure, Pikrinsäure, sind also, streng chemisch genommen, keine Säuren.

Viele der aromatischen Säuren kommen, wie ihr Name schon andeutet, in Naturprodukten vor und werden aus ihnen gewonnen (Benzoessäure, Gallussäure); andere (z. B. Salizylsäure) lassen sich bequemer und mit besserer Ausbeute synthetisch darstellen.

Benzoessäure,  $C_6H_5COOH$ , kann nach mehreren Methoden aus Benzol, Toluol u. a. K. synthetisch dargestellt werden; officinell ist jedoch nur die durch Sublimation aus dem Benzoeharz gewonnene Säure: **Acidum benzoicum e resina**. Zur Darstellung der officinellen Säure darf man nur die Siambenzoe verwenden, da Sumatrabenzoe Zimtsäure enthält und diese dem Präparat sich beimischen würde. Das Präparat des Arzneibuches ist keine chemisch reine Säure im Sinne der Formel, sondern es enthält noch brenzliche, aus dem Harz stammende Bestandteile, welche ihre Wirksamkeit mitbedingen. Auch auf nassem Wege läßt sich die Säure aus dem Harz gewinnen, indem man dieses mit Kalkmilch behandelt und aus dem Filtrat die Säure durch Salzsäure ausfällt.

Benzoessäure bildet weißliche bis bräunliche Blättchen, sie riecht etwas brenzlich, ist in 370 Teilen kaltem, leicht in siedendem Wasser, Weingeist, Äther und Chloroform löslich. Beim Erhitzen schmilzt sie und sublimiert dann.

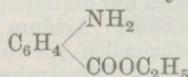
Prüfung. Auf Zimtsäure (eine Mischung aus 1 Teil Säure, 1 Teil  $\text{KMnO}_4$  und 10 Teilen Wasser soll beim Erwärmen nicht nach Bittermandelöl riechen,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH} = \text{CH} \cdot \text{COOH} + 4\text{O} = \text{C}_6\text{H}_5\text{CHO} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ , vgl. S. 112, 141), auf künstliche Säure (0,1 g Säure soll mit 1 cem Salmiakgeist eine gelbe bis bräunliche, trübe Lösung geben; Zusatz von 2 cem verdünnter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  scheidet die Säure wieder aus, durch diese Mischung sollen 5 cem  $\text{KMnO}_4$ -Lösung nach 4 Stunden fast vollständig entfärbt werden), auf Chlorprodukte, herrührend aus künstlicher, aus Benzotrichlorid hergestellter Säure (Glühen mit Kreide und etwas Wasser, Prüfung des  $\text{HNO}_3$ -Auszuges mit  $\text{AgNO}_3$ ).

**Natrium benzoicum**,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$ , weißes, in Wasser leicht lösliches Pulver.

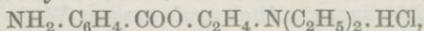
**Benzoesäurebenzylester**,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , ist ein Bestandteil des Cinnameins im Perubalsam.

**Saccharin** ist das intramolekulare Anhydrid der Orthosulfamidbenzoesäure,  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \diagup \text{CO} \\ \diagdown \text{SO}_2 \end{matrix} \text{NH}$ ; es selbst wie auch sein Natriumsalz,  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \diagup \text{COONa} \\ \diagdown \text{SO}_2 \cdot \text{NH}_2 \end{matrix}$  finden als Süßstoff Anwendung.

**Paraamidbenzoesäureäthylester**,

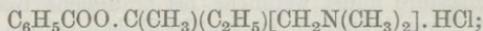


findet als **Anästhesin** Anwendung; weißes Pulver, schwer in Wasser, leicht in Alkohol und Olivenöl löslich. Ein Derivat dieses ist das **Novocain**, Paraamidbenzoyldiäthylaminoäthanolhydrochlorid,



in Wasser leicht, in Weingeist 1:30 lösliche Kristalle.

**Stovaine**, **Stovain** ist Benzoyläthyl dimethylaminopropanolhydrochlorid,

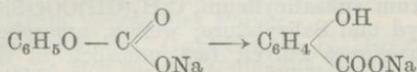
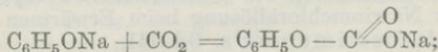


weißes, in Weingeist lösliches Pulver, das ähnlich wie Kokain angewandt wird.

**Acidum salicylicum**, Salizylsäure, ist o-Oxybenzoesäure,  $C_6H_4(OH)COOH$ ; in Form ihres Methylesters findet sie sich im Wintergrünöl und wurde früher aus diesem durch Verseifen gewonnen.

Zurzeit dient Phenol als Ausgangsmaterial; durch Einwirkung von Natriumhydroxyd führt man Phenol in Phenolnatrium,  $C_6H_5ONa$ , über und läßt dann auf das staubtrockene Phenolnatrium unter Druck Kohlendioxyd einwirken; es bildet sich zunächst phenylkohlenensaures Natrium,

$C_6H_5O - C \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown ONa \end{matrix}$ , das in salizylsaures Natrium sich umlagert:



Aus der Lösung des Salzes in Wasser fällt man mit Salzsäure die Salizylsäure aus.

Weiße, nadelförmige Kristalle, löslich in 500 Teilen kaltem, in 15 Teilen siedendem Wasser, leicht in Weingeist und in Äther; Fp 157°. Die wässrige Lösung wird durch Eisenchloridlösung blauviolett, in starker Verdünnung rotviolett gefärbt.

Prüfung. Auf fremde organische Stoffe (Färbung mit  $H_2SO_4$ ), Phenole (Äther, mit der Lösung der Säure in  $Na_2CO_3$ -Lösung geschüttelt, hinterlasse beim Verdunsten kein Phenol), Salzsäure (mit  $AgNO_3$ ), Eisensalze (Lösen in Weingeist, Verdunstungsrückstand sei weiß).

**Natrium salicylicum**,  $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown COONa \end{matrix}$  wird durch Neu-

tralisation von Salizylsäure mit Natriumbicarbonat oder -carbonat erhalten; weiße, geruchlose, kristallinische Schüppchen von süßlichem, zugleich salzigem Geschmack, in 0,9 Teilen Wasser sowie in 6 Teilen Weingeist löslich.

**Lithium salicylicum**,  $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown COOLi \end{matrix}$  aus Salizylsäure und Lithiumcarbonat, weißes, in Wasser und in Weingeist leicht lösliches Pulver.

**Hydrargyrum salicylicum**,  $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown COO \end{matrix} Hg$  oder auch  $C_6H_3 \begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown CO \\ \diagup Hg \end{matrix} O$ , wird dargestellt aus Salizylsäure und Quecksilberoxyd; weißes, geruch- und geschmackloses Pulver; 100 Teile enthalten mindestens 59 Teile Quecksilber; es ist in Wasser und in Weingeist kaum, in Natronlauge und in Natriumcarbonatlösung bei gewöhnlicher Temperatur, in gesättigter Natriumchloridlösung beim Erwärmen löslich.

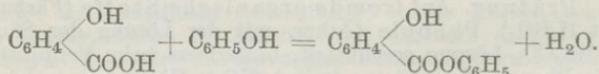
Gehaltsbestimmung s. Bd. III.

**Bismutum subsalicylicum**,  $C_6H_4(OH)COOBiO$ , aus Wismuthdihydroxyd und Salizylsäure; weißes, amorphes, geruch- und geschmackloses Pulver, fast unlöslich in Wasser und in Weingeist; beim Erhitzen verkohlt es unter Hinterlassung eines gelben Rückstandes.

Gehaltsbestimmung s. Bd. III.

**Mandelsäure**,  $C_6H_5CH(OH)COOH$ , aus Benzaldehyd und HCN; Kristalle, Fp 118°.

**Phenylum salicylicum**, Salol,  $C_6H_4(OH)COOC_6H_5$ , entsteht aus Salizylsäure und Phenol durch Einwirkung wasserentziehender Mittel:



Weißes, kristallinisches Pulver, das bei etwa 42° schmilzt. Es ist fast unlöslich in Wasser, löslich in 10 Teilen Weingeist, leicht in Äther und in Chloroform.

**Acetylsalizylsäure**,  $C_6H_4(O.COCH_3)COOH$ , Aspirin, wird durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Salizylsäure dargestellt; weiße Kristalle, Fp 138°; mit Eisenchlorid gibt sie keine Violettfärbung; sie ist schwer in Wasser, leicht in Weingeist löslich.

**Protokatechusäure**,  $C_6H_3(OH)_2.COOH$ , entsteht beim Schmelzen von Katechu mit Kaliumhydroxyd.

**Acidum gallicum**, Gallussäure,  $C_6H_2(OH)_3COOH + H_2O$ , findet sich frei neben Tannin in den Galläpfeln ( $3\%$ ), Tee, Dividivischoten, Cortex granati; man stellt sie dar aus Galläpfelpulver, indem man dieses mit Wasser eine Zeit lang stehen läßt, dabei geht die darin enthaltene Digallussäure unter  $H_2O$ -Aufnahme in Gallussäure über; durch Kochen mit verdünnten Säuren wird die Reaktion sehr beschleunigt; vgl. unten. Dünne Nadeln, in Wasser, Alkohol und Äther löslich. Beim Erhitzen gibt sie Pyrogallol (S. 111).

**Bismutum subgallicum**,  $C_6H_2(OH)_3COO.Bi(OH)_2$ , Dermatol, wird dargestellt, indem man eine Lösung von Wismutnitrat in Essigsäure durch Gallussäure fällt. Gelbes, geruch- und geschmackloses Pulver, unlöslich in Wasser, Weingeist und Äther.

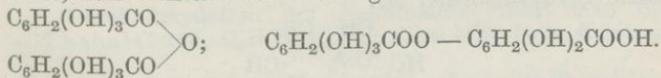
Gehaltsbestimmung s. Bd. III.

**Airol**,  $C_6H_2(OH)_3COOBi(OH)_2$ ; ist Bismutum subgallicum oxyjodatum, graugrünes Pulver.

**Acidum tannicum**, Gerbsäure, Gallusgerbsäure, Tannin, findet sich in den Galläpfeln zu  $55-75\%$ ; man extrahiert diese gepulvert mit einer Wasser-Weingeist-Äthermischung und entzieht dieser Mischung durch Schütteln mit Wasser die Säure. Weißes oder gelbliches Pulver, löslich in 5 Teilen Wasser und in 2 Teilen Weingeist mit saurer Reaktion; es ist leicht löslich in Glyzerin, so gut wie unlöslich in Äther. Die Lösung schmeckt zusammenziehend. Eisenchlorid fällt aus der  $H_2O$ -Lösung einen blauschwarzen Niederschlag.

Prüfung. Auf Dextrin, Gummi, Zucker, Salze (die Lösung in  $H_2O$  darf nicht durch Weingeist, diese Lösung auch nicht durch Äther getrübt werden).

Tannin ist keine einheitliche Substanz; es besteht wesentlich aus dem Anhydrid der Gallussäure, der Digallussäure, dem vielleicht eine der folgenden Formeln zukommt:



Daneben enthält Tannin jedenfalls noch wenig Gallussäure, andere Gerbsäuren und ein Gerbsäureglycosid, d. h. eine esterartige Verbindung mit Zucker. Beim Kochen mit

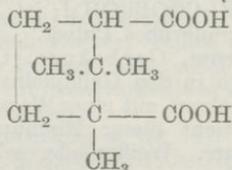
verdünnten Säuren geht die Digallussäure über in 2 Mol. Gallussäure; vgl. S. 117.

**Tannigen** ist ein Gemisch von Diacetyltannin,  $C_{14}H_8O_9(CH_3CO)_2$ , und Triacetyltannin,  $C_{14}H_7O_9(CH_3CO)_3$ ; gelblich-graues Pulver, schwer in Wasser, leichter in Weingeist löslich.

**Tannoform**, Methylenditannin,  $HCH(C_{14}H_9O_9)_2$ , aus Formaldehyd und Gerbsäure, ist ein rötlich-braunes Pulver; unlöslich in Wasser, löslich in Weingeist.

**Zimtsäure**,  $C_6H_5CH=CH-COOH$ , findet sich im Perubalsam, Tolubalsam, im Styrax und in der Sumatrabenzoesäure; farblose Nadeln, die bei  $133^{\circ}$  schmelzen. Zimtsäurebenzylester,  $C_6H_5CH=CH-COO.C_6H_5$ , findet sich im Cinnamein des Perubalsams.

**Acidum camphoricum**, Kampfersäure,  $C_8H_{14}(COOH)_2$ , entsteht durch Oxydation von Kampfer mit konzentrierter Salpetersäure; sie hat die Strukturformel (vgl. Kampfer S. 141):

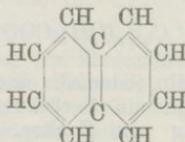


Farblose, geruchlose Kristallblättchen, löslich in 8 Teilen siedendem, in 150 Teilen kaltem Wasser, leicht in Weingeist und in Äther, schwer in Chloroform. Fp  $186^{\circ}$ .

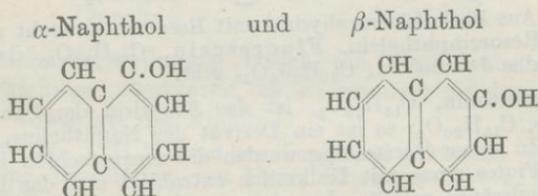
Gehaltsbestimmung s. Bd. III.

### Naphthalingruppe.

Das **Naphthalin**,  $C_{10}H_8$ , kann man sich durch Verschmelzung zweier Benzolmoleküle entstanden denken, seine Strukturformel ist:

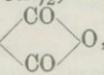


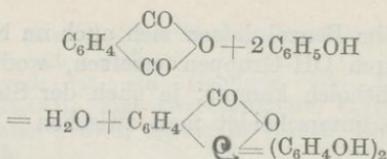
Ebenso wie im Benzol lassen sich auch im Naphthalin H-Atome durch OH-Gruppen ersetzen, wodurch man zu den Naphtholen kommt; je nach der Stellung der OH-Gruppen unterscheidet man zwischen



Naphthalin wird aus der zwischen  $180^{\circ}$  und  $250^{\circ}$  übergehenden Fraktion des Steinkohlenteers durch Abkühlen und Destillation des Rohproduktes gewonnen. Glänzende, farblose Kristallblättchen von durchdringendem Geruch und brennend aromatischem Geschmack; Fp  $80^{\circ}$ . Entzündet, verbrennt es mit leuchtender und rußender Flamme. In Wasser ist es unlöslich, leicht löst es sich in Äther, Weingeist, Chloroform, Schwefelkohlenstoff.

**Naphtholum**,  $\beta$ -Naphthol,  $C_{10}H_7.OH$  (Strukturformel s. oben), wird durch Schmelzen der  $\beta$ -Naphthalinsulfosäure (aus Naphthalin und  $H_2SO_4$ ) mit Kaliumhydroxyd gewonnen (S. 106). Farblose, glänzende Kristallblättchen oder ein weißes, kristallinisches Pulver von schwach phenolartigem Geruch und brennend scharfem Geschmack. Fp  $122^{\circ}$ . Es löst sich in etwa 1000 Teilen kaltem und in etwa 75 Teilen siedendem Wasser. In Weingeist, Äther, Chloroform, Kalilauge und Natronlauge ist es leicht löslich, ebenso in fetten Ölen bei gelindem Erwärmen.

Durch Oxydation des Naphthalins erhält man die o-Phthalsäure,  $C_6H_4(COOH)_2$ ; diese gibt beim Erhitzen Phthalsäureanhydrid,  $C_6H_4$  , das mit Phenol bei Gegenwart von Chlorzink Phenolphthalein liefert.



Aus Phthalsäureanhydrid mit Resorcin entsteht analog das Resorcinphthalein, Fluorescein,  $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_5$ , das mit Jod das Jodeosin,  $\text{C}_{20}\text{H}_8\text{J}_4\text{O}_5$ , gibt.

**Santonin**,  $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_3$ , ist das Anhydrid der Santoninsäure,  $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_4$ ; es ist ein Derivat des Naphthalins.

Zu seiner Darstellung werden die zerquetschten Blüten von Flores cinæe mit Kalkmilch extrahiert und das Filtrat mit Salzsäure gefällt; das sich ausscheidende Rohsantonin wird dann durch Umkristallisieren aus Alkohol rein erhalten. Farblose, glänzende, bitter schmeckende Kriställchen. Fp  $170^\circ$ ; löslich in etwa 5000 Teilen Wasser, in 44 Teilen Weingeist sowie in 4 Teilen Chloroform.

Prüfung. Auf Alkaloide, Brucin, Strychnin (mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder  $\text{HNO}_3$  färbt es sich nicht; das nach dem Kochen mit sehr verdünnter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und Abkühlen erhaltene Filtrat sei nicht bitter und gebe mit  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  keine Fällung).

## Heterozyklische Verbindungen.

Zu den heterozyklischen Verbindungen zählen alle die Verbindungen, deren Molekül aus einem Ring besteht, an dessen Bildung außer Kohlenstoff noch andere Elemente teilgenommen haben, z. B.:

