

Pflaumengummi; besonders reich an Pflanzenschleim sind gewisse Samen, Knollen und Wurzeln (\*Leinsamen, Quittenkerne, \*Altheewurzel, \*Salepknollen etc.), welche wegen der Eigenschaft des Pflanzenschleimes, einhüllend und suspendierend zu wirken, in der Medizin zur Bereitung schleimiger Abkochungen dienen.

**Pektinstoffe.** In Früchten, fleischigen Wurzeln und Baumrinden finden sich stickstofffreie, amorphe Körper, die aus der wässrigen Lösung durch Alkohol gallertartig gefällt und Pektinstoffe, Pflanzengallerte, Pektin genannt werden; infolge eines Gehaltes an diesen Stoffen erstarren die Abkochungen vieler Früchte zu Gallerten (Fruchtgelees). Die Pektinstoffe stehen den Pflanzenschleimen sehr nahe.

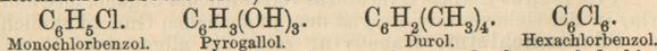
Die Pektinstoffe sind wenig charakterisiert, leicht veränderlich und entstehen aus einem, neben Zellulose die weiche Substanz des Markes von Früchten, Möhren, Rüben etc. bildenden, in Wasser unlöslichen Stoffe, welcher **Pektose** heisst. Pektose wird durch verd. Säuren, Alkalien oder von einem beim Reifen wirkenden Fermente **Pektase**, zu **Pektinsäuren** gelöst, welche bei der Hydrolyse in Säuren und Pentosen oder Hexosen gespalten werden.

## II. Aromatische Verbindungen.

(Benzolderivate oder Isocyclische Verbindungen.)

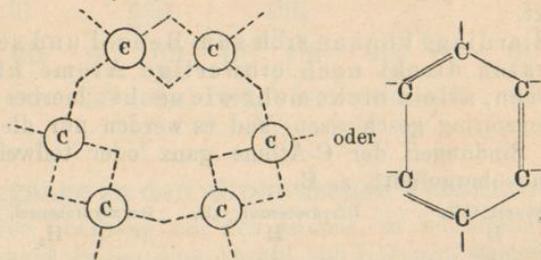
### Konstitution.

Aromatische Verbindungen nennt man eine Klasse organischer Verbindungen, welche im Verhältnis zum Kohlenstoff sehr wenig Wasserstoff enthalten und sich dabei dennoch in fast allen Reaktionen wie gesättigte Verbindungen verhalten (S. 277); die einfachste Verbindung dieser Gruppe ist das Benzol,  $C_6H_6$ , in welchem von den 24 Verbindungseinheiten der sechs Kohlenstoffatome 18 sich gegenseitig gesättigt haben, während die 6 übrigen mit Wasserstoff verbunden sind. Vom Benzol leiten sich nun alle Verbindungen dieser Abteilung dadurch ab, daß dessen Wasserstoffatome teilweise oder ganz durch Elementaratome oder einwertige Radikale ersetzt sind, z. B.:

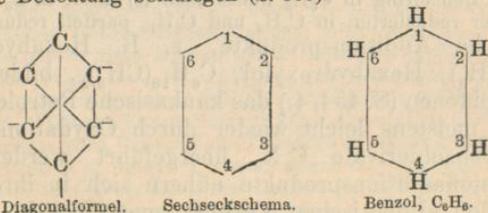


Alle Derivate des Benzols enthalten folglich einen gemeinschaftlichen, aus 6 Atomen bestehenden Kohlenstoffkern, der 6 freie Verbindungseinheiten besitzt (KÉKULÉ'S Benzoltheorie). Das eigen-

tümliche Verhalten dieser Kohlenstoffgruppe, mit nur 6 freien Valenzen aufzutreten, läßt sich am besten durch die Annahme erklären, daß die 6 Kohlenstoffatome abwechselnd mit je zwei und je einer Verbindungseinheit aneinander gekettet sind und daß das letzte Kohlenstoffatom wieder an das erste gebunden ist, so daß die 6 Kohlenstoffatome eine geschlossene, ringförmige Kette, einen sog. Benzolkern oder Benzolring bilden (KÉKULÉS Benzolformel):



Nach neueren Untersuchungen ist die Konstitution des Benzolkernes nicht in allen Benzolderivaten die gleiche, sondern von der Natur und Stellung der eingetretenen Atome und Atomgruppen abhängig, so daß infolgedessen neuerdings verschiedene Benzolformeln aufgestellt worden sind. Neben der KÉKULÉSchen Benzolformel trägt die CLAUSsche Diagonal- oder BAYERSche Zentralformel den Thatsachen am weitgehendsten Rechnung, jedoch ist diesen Formeln unter Anwendung der Theorie des tetraedrischen C-Atoms räumliche Bedeutung beizulegen (S. 305).

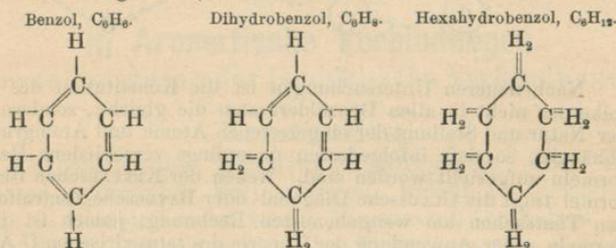


Sehr häufig sieht man von der Art der gegenseitigen Bindung der C-Atome bei der Schreibweise der Benzolkörper ganz ab und gebraucht ein einfaches Sechseckschema, in welchem jede Ecke ein C-Atom mit seiner einzigen, freien Wertigkeit vorstellt.

An jedes der sechs Kohlenstoffatome ist im Benzol ein H-Atom gebunden. Die sechs H-Atome lassen sich durch Elementaratome oder Radikale leicht vertreten

(Substitution S. 454), wodurch die übrigen Benzolderivate entstehen; hingegen kann in allen diesen Verbindungen der Kohlenstoffring durch chemische Einwirkungen nur schwierig auseinandergerissen werden, d. h. die aromatischen Verbindungen sind sehr beständig und können nicht in aliphatische Verbindungen mit gleichviel Kohlenstoffatomen übergeführt werden. Nur durch sehr energische Oxydation werden die Benzolkörper, unter Bildung von Kohlendioxyd, Ameisen- und Essigsäure, vollkommen zerstört.

Allerdings können sich zum Benzol und seinen Derivaten direkt noch einwertige Atome hinzuzuschieben, allein nicht mehr wie sechs; hierbei bleibt der Benzolring geschlossen, und es werden nur die doppelten Bindungen der C-Atome ganz oder teilweise in einfache übergeführt, z. B.



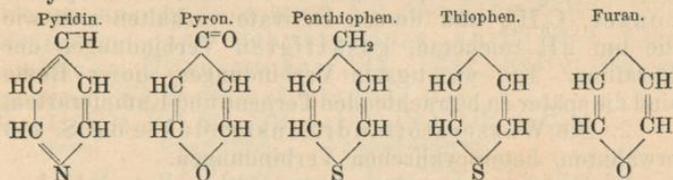
Der Benzolring in  $C_6H_6$  heißt auch tertiärer, in  $C_6H_{12}$  sekundärer oder reduzierter, in  $C_6H_8$  und  $C_6H_{10}$  partiell reduzierter.

Solche Additionsprodukte, z. B. Hexahydrotholuol  $C_6H_{11}(CH_3)$ , Hexahydroxytolol,  $C_6H_{10}(CH_2)_2$ , bilden neben den Naphtenen (S. 454. 4.) das kaukasische Petroleum. Sie können meistens leicht wieder durch Oxydation in normale Benzolderivate  $C_6X_6$  übergeführt werden. Die Wasserstoffadditionsprodukte nähern sich in ihrem Verhalten den aliphatischen Verbindungen (S. 453).

Auch Säuren dieser den Olefinen (S. 383) isomeren Kohlenwasserstoffe finden sich im Petroleum als sog. Petrolsäuren, z. B.  $C_6H_{10}(CH_2)(COOH)$ ; diese Säuren sind den Ölsäuren isomer, können aber nicht, wie diese, in Fettsäuren verwandelt werden.

Außer Verbindungen, deren Moleküle in der ringförmig geschlossenen Kette nur C-Atome enthalten und welche daher isocyclische heißen, kennt

man auch solche, bei denen die ringförmig geschlossene Kette des Moleküls neben C-Atomen noch andere Atome enthält, und welche daher heterocyklische Verbindungen heißen; zu diesen Verbindungen zählt man auch Verbindungen, welche in der ringförmig geschlossenen Kette weniger wie sechs Atome enthalten, da sich alle diese Verbindungen fast vollkommen wie isocyclische verhalten.



### Übergänge zu den aliphatischen Verbindungen.

Den Übergang von den aromat. zu den aliphat. Verbindungen bilden eine Anzahl von Körpern, welche überraschende Beziehungen zu beiden Klassen zeigen und daher alicyclische oder hydrocyclische Verbindungen heißen. Entsprechend ihrer Zwischenstellung können alicyclische Verbindungen sowohl aus aliphatischen wie aromatischen Verbindungen erhalten werden, außerdem können aber auch viele aromatische Verbindungen direkt aus aliphatischen dargestellt werden und umgekehrt.

Viele Methanderivate geben beim Durchleiten ihrer Dämpfe durch glühende Röhren Benzolderivate; Acetylen, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, und seine Homologen, sowie viele Ketone bilden aromatische Kohlenwasserstoffe, z. B. 3 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> = C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, Allylen giebt Mesitylen: 3 C<sub>3</sub>H<sub>4</sub> = C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, ebenso Aceton: 3 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O = C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> + 3 H<sub>2</sub>O; Propargylsäure (S. 433) giebt Trimesinsäure: 3 C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub> = C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(COOH)<sub>3</sub>, etc.

Andererseits wird Benzol beim Durchleiten seiner Dämpfe durch glühende Röhren in Acetylen, Phenol durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in *i*-Weinsäure und Oxalsäure, mehrwertige Phenole durch Chlor in Fettkörper gespalten etc.

Bei den alicyclischen Verbindungen ist die Zahl der Isomeren noch größer als bei den aromatischen, da auch die gegenseitige Stellung der Doppelbindungen in Betracht kommt.

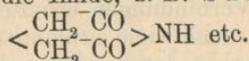
Um die Orte der noch vorhandenen Doppelbindungen zu bezeichnen, wird dem Namen der Substanz ein *A* mit der Zahl des C-Atoms, von welchem die Doppelbindung ausgeht, vorangesetzt, also z. B. dem Dihydrobenzol (S. 452) 1,2,6 (Anordnung der Zahlen der C-Atome S. 451 u. 458).

Zu den alicyclischen Verbindungen gehören:

1. Die vorerwähnten Wasserstoff-Additionsprodukte des Benzols und seiner Derivate; in ihnen ist, wie S. 452 ersichtlich, die doppelte Bindung der C-Atome im Ringe ganz oder teilweise in eine einfache übergegangen. Di- und Tetrahydrobenzol,  $C_6H_8$  und  $C_6H_{10}$ , sowie deren Derivate verhalten sich wie die um 2H reicheren, ungesättigten Verbindungen der Olefine, Hexahydrobenzol,  $C_6H_{12}$  und dessen Derivate verhalten sich wie die um 2H reicheren, gesättigten Verbindungen der Paraffine. Die wichtigsten Verbindungen dieser Reihe sind die später zu betrachtenden Terpene und Kampherarten.

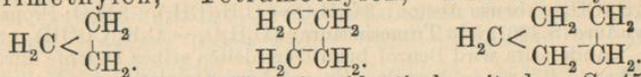
2. Die Wasserstoffadditionsprodukte der S. 453 erwähnten, heterocyclischen Verbindungen.

3. Gewisse ringförmig geschlossene, aliphatische Verbindungen (welche aber die C-Atome stets nur in einfacher Bindung enthalten), so die Diureide und Ureide (S. 403), z. B. Alloxan,  $CO < \begin{matrix} NH-CO \\ NH-CO \end{matrix} > CO$ , ferner verschiedene Anhydride mehrwertiger Säuren, z. B. Bernsteinsäureanhydrid,  $< \begin{matrix} CH_2-CO \\ CH_2-CO \end{matrix} > O$  und die Laktone z. B. (S. 394 e.), die Imide, z. B. Succinimid,



4. Die einfachsten Körper mit Kohlenstoffringen, die aus mehreren Methylengruppen  $-CH_2-$  gebildeten Polymethylene oder Naphtene, z. B.

Trimethylen, Tetramethylen, Pentamethylen,

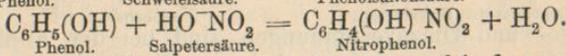
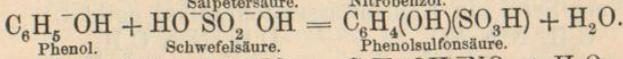
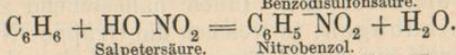
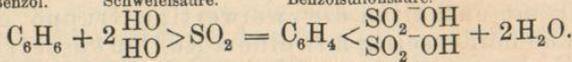
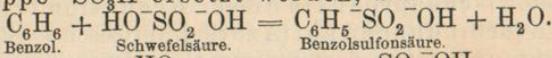


Hexamethylen,  $C_6H_{12}$ , ist identisch mit dem S. 452 erwähnten Hexahydrobenzol  $C_6H_6(H_6)$ . Diese, den zweiwertigen Olefinen (S. 303) isomeren, Körper verhalten sich wie gesättigte Fettkörper; sie sind der Hauptbestandteil des kaukasischen Petroleums (siehe S. 326) und bilden farblose, erdölartig riechende Flüssigkeiten.

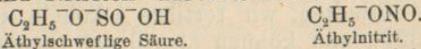
### Substitution.

In den aliphatischen Kohlenwasserstoffen läßt sich

Wasserstoff nur schwer direkt durch andere Elemente ersetzen; Chlor und allenfalls Brom vermögen Wasserstoff zu verdrängen und sich an seine Stelle zu lagern, weshalb man sich dieser Verbindungen bedienen muß, um neue Derivate zu erhalten; bei den aromatischen Kohlenwasserstoffen und deren Derivaten hingegen kann der Wasserstoff des Benzolringes auf direktem Wege nicht nur sehr leicht durch die Halogene, sondern auch bei der Einwirkung von Salpeter- oder Schwefelsäure durch die entstehende Nitrogruppe  $\text{NO}_2$  oder Sulfonsäuregruppe  $\text{SO}_3\text{H}$  ersetzt werden, z. B.

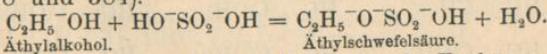


Diese Sulfonsäure- und Nitroverbindungen sind den schwefligsauren und salpetrigen Verbindungen isomer; während aber bei den Sulfon- und Nitrokörpern der Schwefel- resp. Stickstoff direkt an das Kohlenstoffatom gekettet ist, wird die Bindung bei den Sulfiten und Nitriten durch Sauerstoffatome vermittelt:

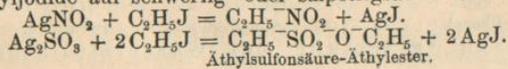


(Unterscheidung durch nasz. Wasserstoff siehe S. 294 β.)

Bei den Fettkörpern hingegen wirken Schwefelsäure und Salpetersäure nur auf die Alkohole oder ungesättigten Kohlenwasserstoffe ein, mit ihnen Ester bildend (S. 318 und 384).



Die Sulfonsäure- und Nitroverbindungen der Fettkörper lassen sich nur auf indirektem Wege erhalten, z. B. durch Einwirkung der Alkyljodide auf schweflig- oder salpetrigen Silber.

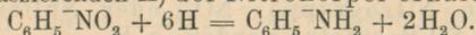


Beim Erhitzen der letzteren Ester mit Wasser wird Alkohol abgespalten und es entstehen aliphatische Sulfonsäuren.

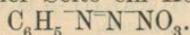
Die Bindung der Halogenatome im Benzol ist eine weit festere, als in den Methanderivaten, so daß sie meistens nicht durch doppelte Umsetzung gegen andere Gruppen ausgetauscht werden können.

Ein mehrwertiges Element ersetzt in einem einzigen Benzolmoleküle nie mehrere Wasserstoffatome, es sind daher Verbindungen wie  $C_6H_4O$  oder  $C_6H_3N$  unbekannt.

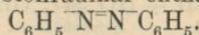
Die Amidokörper werden durch Reduktion (z. B. durch naszierenden H) der Nitrokörper erhalten, z. B.



Als Zwischenprodukte dieser Reduktion treten die Azoverbindungen auf (Azote, französisch = Stickstoff); sie enthalten die zweiwertige Gruppe  $N=N$ , welche beiderseitig mit einem Kohlenwasserstoffradikal verkettet ist. Ihnen nahestehend sind die Diazoverbindungen, in welchen die Gruppe  $N=N$  nur auf einer Seite ein Kohlenwasserstoffradikal enthält.



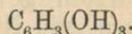
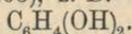
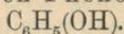
Salpetersaures Diazobenzol.



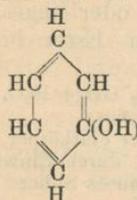
Azobenzol.

Azo- und Diazoverbindungen sind bei den aliphatischen Verbindungen nur vereinzelt bekannt (S. 356 d.).

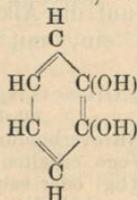
Ersetzt man im Benzol und dessen Homologen Wasserstoffatome des Benzolkerns durch Hydroxyle, so entstehen die den Alkoholen vergleichbaren Phenole (S. 463), z. B.



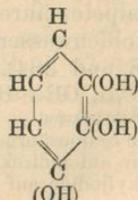
Phenole enthalten, wie tertiäre Alkohole, die Gruppe  $=C(OH)$  (S. 320), und können also durch Oxydation keine Aldehyde, Ketone und Säuren bilden, da das betreffende C-Atom nur einwertig auftritt, z. B.



Phenol.



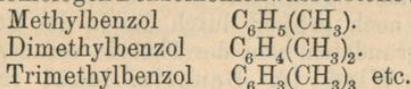
Brenzkatechin.



Pyrogallol.

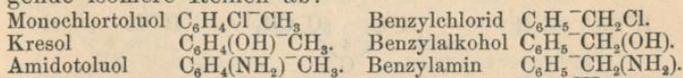
Durch Vertretung der Wasserstoffatome im

Benzol durch Alkyle erhält man die kohlenstoffreicheren, homologen Benzolkohlenwasserstoffe (S. 461) z. B.

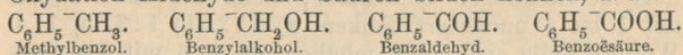


In diesen Verbindungen, sowie in deren Derivaten (siehe unten) bewahrt der Benzolrest die Eigenschaften des Benzols; sein Wasserstoff kann leicht durch Halogene,  $NO_2$ ,  $SO_3H$  etc., ersetzt werden; hingegen verhalten sich die Seitengruppen ganz analog den aliphatischen Kohlenwasserstoffen; während z. B. im Benzolrest enthaltene Halogenatome sehr fest gebunden sind, reagieren die der Seitenketten ganz so, wie in den aliphatischen Derivaten, und man kann sie folglich leicht gegen einwertige Gruppen austauschen; andererseits sind aber alle Homologen des Benzols im Gegensatz zu den Paraffinen leicht zu Benzolcarbonsäuren oxydierbar (S. 463).

Durch die verschiedenartige Substitution entweder im Benzolring oder in den Seitenketten erhält man zwei Reihen isomerer Verbindungen; so leiten sich z. B. vom Methylbenzol oder Toluol folgende isomere Reihen ab:



Ersetzt man in den Seitenketten die Wasserstoffatome durch Hydroxyle, so entstehen die wahren Alkohole der Benzolreihe, welche durch Oxydation Aldehyde und Säuren bilden können, z. B.



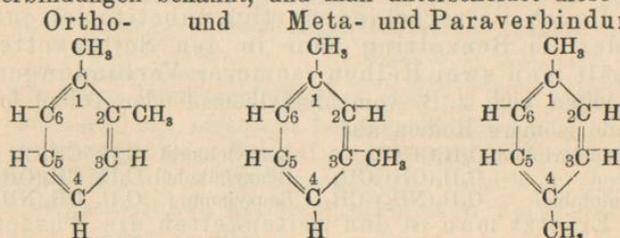
Substitution im Kern wird auch mit *endo-*, Substitution in der Seitenkette mit *exo-* bezeichnet, z. B.  $C_6H_4Cl-CH_3$ , Endochlortoluol,  $C_6H_4-CH_2Cl$ , Exochlortoluol;  $\omega$ - bedeutet Substitution am letzten C-Atome der Seitenkette (z. B.  $C_6H_5-CH_2-CH_2Cl$ ,  $\omega$ -Chloräthylbenzol), von welchem aus dann mit  $\alpha$ -,  $\beta$ - etc. weitergezählt wird (z. B.  $C_6H_5-CH_2-CHCl-CH_3$   $\alpha$ -Chlorpropylbenzol).

### Isomerie.

Wir sahen schon im Vorstehenden, daß die durch Substitution in den Seitenketten entstehenden Verbindungen isomer mit denen sind, welche durch Substitution

im Benzolreste entstehen. Ergiebt sich nun hieraus schon eine große Mannigfaltigkeit der Benzolderivate, so wird deren Zahl noch größer durch die in der Struktur des Benzols begründeten, von der Theorie vorauszusehenden, Isomerien. Wird im Benzolmolekül irgend ein Wasserstoffatom durch ein anderes Atom oder eine Atomgruppe ersetzt, so kann jede so entstehende Verbindung nur in je einer Modifikation existieren; es giebt nur ein Chlorbenzol, ein Nitrobenzol, ein Methylbenzol etc.

Werden hingegen zwei Wasserstoffatome des Benzols durch zwei gleiche oder verschiedene, einwertige Elemente oder Atomgruppen vertreten, so lassen sich schon drei Modifikationen einer solchen Verbindung voraussehen, und in der That sind auch alle drei theoretisch möglichen Isomeren für viele Verbindungen bekannt, und man unterscheidet diese als



Nehmen wir z. B. an, daß zwei  $\text{CH}_3$ -Gruppen für 2 H-Atome eingetreten sind, so können diese Methylene folgende Stellungen einnehmen, wenn wir die C-Atome mit 1 bis 6 nummeriert denken: a) 1:2. b) 1:3. c) 1:4. Weitere Fälle sind nicht möglich, da 1:6 mit der Stellung a, 1:5 mit der Stellung b zusammenfällt.

In der Orthoverbindung sind benachbarte Wasserstoffatome substituiert (z. B. Stellung 1:2 oder 1:6).

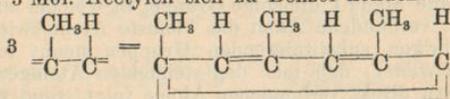
In der Metaverbindung ist zwischen den substituierten Wasserstoffatomen noch ein Wasserstoffatom vorhanden (z. B. Stellung 1:3 oder 1:5).

In der Paraverbindung sind zwei gegenüberliegende Wasserstoffatome substituiert (z. B. 1:4).

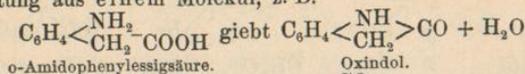
Man bezeichnet diese Verbindungen, indem man vor die Formel  $\alpha$ -,  $m$ -,  $p$ - oder 1.2, 1.3, 1.4 setzt, z. B.  $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$  oder  $1.4\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$

ist Paradichlorbenzol,  $op-C_6H_4Cl_2$  oder  $1.2.4C_6H_3Cl_3$  ist Orthoparatrichlorbenzol.

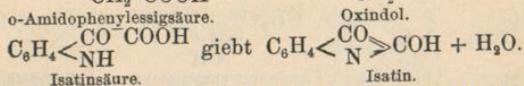
Durch verschiedene chemische Operationen, z. B. Oxydation, weitere Substitution, Kondensation etc., ist es gelungen, die relativen Stellungen der substituierenden Gruppen im Benzolkern zu ermitteln; dafs z. B. das Mesitylen  $C_6H_3(CH_3)_3$  eine symmetrische Struktur besitzt, d. h. die Methylgruppen die Stellung 1:3:5 haben, ergibt sich aus der Bildung des Mesitylens durch Kondensation von 3 Molekülen Aceton. Erhitzt man nämlich Aceton,  $CH_3-CO-CH_3$ , mit Schwefelsäure, so werden ihm die Elemente des Wassers entzogen, und drei Reste  $=C(CH_3)-CH=$  vereinigen sich zu Mesitylen, gerade wie 3 Mol. Acetylen sich zu Benzol kondensieren:



Die Orthoverbindungen sind dadurch charakterisiert, dafs sie leicht sog. innere Anhydride geben durch Wasserabspaltung aus einem Molekül, z. B.



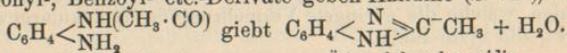
*o*-Amidophenyllessigsäure.



Isatinsäure.

Isatin.

Viele Abkömmlinge des Orthophenylendiamins, z. B. die Acetyl-, Propionyl-, Benzoyl- etc.-Derivate geben Amidine (S. 316), z. B.



Acetyl-*o*-Phenyldiamin.

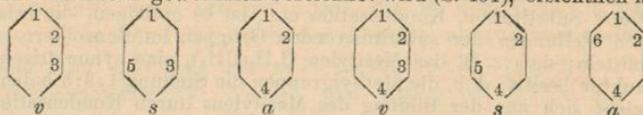
Äthylphenylenamidin.

Aus den zwei ersten Prozessen ist zu ersehen, dafs die Wasserabspaltung bei *o*-Amidosäuren entweder erfolgt, indem nur ein H der  $NH_2$ -Gruppe mit der OH-Gruppe austritt, was als Laktambildung bezeichnet wird, oder dafs beide H-Atome aus der  $NH_2$ -Gruppe mit O austreten, was als Laktimbildung bezeichnet wird.

Werden im Benzol drei oder vier Wasserstoffatome durch gleichartige Atome oder Radikale ersetzt, so sind ebenfalls drei Isomerien möglich; bei fünf- und sechsfach substituiertem Benzol ist nur je eine Modifikation möglich; es giebt nur ein Pentachlorbenzol,  $C_6HCl_5$ , nur ein Hexachlorbenzol,  $C_6Cl_6$ , etc. Sind aber die 3, 4 etc. substituierenden Körper ungleich, so ist die Zahl der möglichen Isomerien eine weit gröfsere; so entsprechen z. B. der Dinitrobenzoesäure,  $C_6H_3(NO_2)_2(COOH)$ , sechs Isomere, der Chlornitrobenzoesäure,  $C_6H_3(NO_2)(Cl)(COOH)$ , zehn Isomere.

Die Isomerien der letzteren Tri- und Tetrasubstitutionspro-

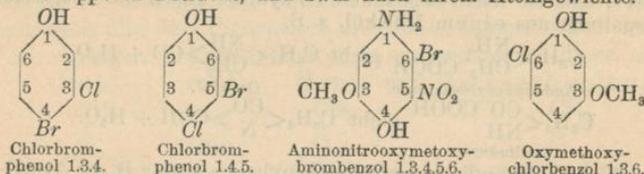
dukte bezeichnet man mit *v*- (vicinus, benachbart) *s*- (symmetrisch), *a*- (asymmetrisch), wie aus nachfolgenden Figuren, mit welchen der Benzolkern gewöhnlich bezeichnet wird (S. 451), ersichtlich ist.



Wenn die substituierenden Gruppen verschiedene sind, findet folgende, auch für die Biderivate gültige Bezeichnung statt.

Die C-Atome des Benzolkerns werden von 1 bis 6 nummeriert und erhält die Stelle 1 diejenige Gruppe, in welcher das mit dem Kern direkt verbundene Atom das kleinste Atomgewicht hat.

Die übrigen substituierenden Gruppen nennt man in der Reihenfolge weiter, daß man den steigenden Atomgewichten der mit dem Kern direkt verbundenen Atome folgt. Sind zwei gleiche Atome mit dem Kern verbunden, so zieht man die übrigen Atome der Gruppe in Betracht, und zwar nach ihrem Atomgewichte.



Sind mehrere C-haltige Seitenketten vorhanden, dann erhält diejenige, welche die geringste Vermehrung des Molekulargewichts bewirkt, die erste Stelle.

### Nomenklatur.

Die Nomenklatur stimmt im allgemeinen mit derjenigen der Methanderivate überein; etwaige Abweichungen, sowie Bezeichnungen einiger bei den Methanderivaten nicht erwähnten Gruppen sind vorstehend bereits besprochen. Bedeutung der Buchstaben  $\alpha$ -,  $\beta$ - etc.,  $\omega$ -, exo-, endo-, S. 457; von  $\Delta$  S. 453; von o-, m-, p-, 1.2, 1.3, 1.4, S. 458; von s-, a-, v-, siehe oben. Das Radikal  $\text{C}_6\text{H}_5$  heißt Phenyl,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$  Benzyl etc.; die analogen einwertigen, arom. Radikale heißen im allgemeinen „Alphyle“.

### Einteilung.

Zunächst werden die Verbindungen mit einem Benzolkern nach der Anzahl der in denselben eingeführten, aliph. Kohlenwasserstoffe in einzelnen Gruppen betrachtet, wobei sich an jede Gruppe die in nahem

genetischen Zusammenhänge mit ihr stehenden Verbindungen anschließen. Hierauf folgen die Derivate mit mehreren Benzolkernen, je nach der gegenseitigen Bindung der Benzolkerne in einzelne Gruppen geteilt.

### Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe.

Allgemeine Formel  $C_nH_{2n-6}$ .

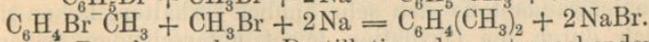
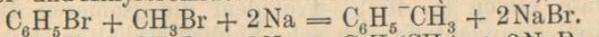
Benzol	$C_6H_6$ .	—	—
Toluol	$C_6H_5(CH_3)$ .	—	—
Xylole	$C_6H_4(CH_3)_2$ .	Äthyl- benzol.	$C_6H_5(C_2H_5)$ .
Metitylen Pseudokumol Hemimellithol	$C_6H_3(CH_3)_3$ .	Propyl- benzole.	$C_6H_5(C_3H_7)$ .
Durol Isodurol Prehnitol		Butyl- benzole	$C_6H_5(C_4H_9)$ .
			Cymol
Pentamethyl- benzol	$C_6H(CH_3)_5$ .	Amyl- benzole	$C_6H_5(C_5H_{11})$ .
Hexamethyl- benzol	$C_6(CH_3)_6$ .	Triäthyl- benzole.	$C_6H_3(C_2H_5)_3$ .

Bei diesen Homologen des Benzols unterscheiden sich die Isomeren hauptsächlich durch ihre Siedepunkte, sowie ihr Verhalten bei der Oxydation (S. 463).

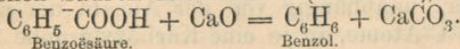
Die ungesättigten Benzolkohlenwasserstoffe leiten sich von den mehrwertigen Kohlenwasserstoffen der Olefin- und Acetylenreihe etc. ab, indem in diesen Wasserstoff durch das Radikal Phenyl,  $C_6H_5$ , ersetzt wird, z. B.  $C_6H_5-CH=CH_2$  Phenyläthylen,  $C_6H_5-C=CH$  Phenylacetylen. Dieselben gehen leicht durch Addition in gesättigte Verbindungen über.

*Vorkommen.* Benzol, Toluol und deren Wasserstoffadditionsprodukte (S. 452) finden sich neben Naphtenen (S. 454 4.) im kaukasischen Petroleum.

*Darstellung.* 1. Indem man Natrium auf ein Gemenge von Benzol- und Alkylbromiden einwirken läßt (S. 325 a.), z. B.



2. Durch trockene Destillation der entsprechenden, aromatischen Säuren mit Ätzkalk (S. 325. b.), z. B.



Benzoësäure.

Benzol.

3. Durch trockene Destillation verschiedener, nicht flüchtiger Kohlenstoffverbindungen, wie Holz, Harze, bituminöse Schiefer und besonders Steinkohle; auch aus flüchtigen Fettkörpern (wie Methan, Alkohol, Äther, Petroleum) bilden sie sich beim Durchleiten ihrer Dämpfe durch glühende Röhren.

4. Aus Diazoverbindungen (S. 469).

5. Im großen fast ausschließlich aus dem bei der Gasfabrikation gewonnenen Steinkohlenteer (S. 298 a.), welcher über vierzig aromatische Körper und auch einige Methanderivate enthält.

Steinkohlenteer läßt sich durch fraktionierte Destillation in folgende vier Hauptteile zerlegen:

a. In das Leichtöl, vom spez. Gew. 0,8—0,9, enthält das bis zu 170° Siedende und besteht hauptsächlich aus Benzol, Inden, Styrol, Toluol, Xylol, Trimethylbenzol, Pyridin und Thiophen.

b. In das Mittelöl, vom spez. Gew. 0,9—9,8, zwischen 170° und 230° siedend und hauptsächlich aus Phenol, Kresolen, Anilin, Naphthalin und Chinolinbasen bestehend.

c. In das Schweröl, in Wasser untersinkend, zwischen 230° und 330° siedend, enthält Acenaphten, Anthrazen, Phenanthren, Pyren, Chrysen etc. Der über 270° siedende Teil heißt Anthrazenöl und dient auch unter dem Namen Karbolineum als konservierendes Anstrichmittel von Bauholz.

d. Der nach der Destillation bleibende Rückstand ist das Pech; enthält dieses noch Mittelöle, so heißt es auch Asphalt.

*Eigenschaften.* Durol, Penta- und Hexamethylbenzol bilden farblose Krystalle, die übrigen farblose Flüssigkeiten, welche unzersetzt flüchtig, in Wasser unlöslich, in Alkohol und Äther löslich sind, eigentümlichen Geruch besitzen und mit rufsender Flamme brennen. Mit Schwefelsäure geben sie Sulfonsäuren (S. 455), mit Salpetersäure Nitrokörper (S. 455), mit nasz. Wasserstoff alicyclische Verbindungen. Da die Homologen des Benzols Alkyle enthalten, so besitzen sie sowohl die Eigenschaften der aliphatischen, wie der aromatischen Verbindungen und können auch die entsprechenden Derivate bilden (S. 457). Trotzdem die isomeren Benzolkohlenwasserstoffe sich sehr ähnlich verhalten, lassen sie sich durch die Oxydation leicht unterscheiden, indem hierbei der Benzolkern unverändert bleibt, jede Seitenkette aber. unabhängig von der Anzahl der darin vorhandenen C-Atome, in je eine Karboxylgruppe übergeht.

So geben Methylbenzol,  $C_6H_5-CH_3$ , Äthylbenzol,  $C_6H_5-C_2H_5$ , Amylbenzol,  $C_6H_5-C_5H_{11}$ , Phenyläthyl,  $C_6H_5-C_2H_5$  etc. ein und dieselbe Monokarbonsäure  $C_6H_5-COOH$  (Benzoëssäure);

Dimethylbenzol,  $C_6H_4(CH_3)_2$ , Diäthylbenzol,  $C_6H_4(C_2H_5)_2$ , Methylpropylbenzol,  $C_6H_4(CH_3)(C_3H_7)$ , etc. geben Dikarbonsäuren  $C_6H_4(COOH)_2$ , Trimethylbenzol,  $C_6H_3(CH_3)_3$  giebt  $C_6H_3(COOH)_3$  etc.

Da Halogene sowohl auf den Benzolkern als auf die Seitenketten einwirken, so erhält man je nach den Umständen Isomere, welche sich ganz verschieden verhalten (S. 456). Während das Halogen in der Seitenkette, wie in allen aliphatischen Verbindungen, leicht ausgetauscht werden kann, ist dasselbe im Benzolkern sehr fest gebunden und wird weder durch alkoholische oder wässrige Kalilauge, noch durch Silbersalze oder Ammoniak, sondern nur durch Natriummetall oder naszierenden Wasserstoff abgespalten.

Substitution im Benzolkern findet statt bei der Einwirkung der Halogene in der Kälte unter Ausschluß des direkten Sonnenlichtes oder bei Gegenwart von Jod.

Substitution in der Seitenkette findet statt bei der Einwirkung der Halogene in der Hitze oder im direkten Sonnenlichte (ohne Jodzusatz).

Beim Benzol selbst hingegen findet, unabhängig von der Temperatur, im direkten Sonnenlichte stets die Bildung von Additionsprodukten (S. 452) statt, z. B. von  $C_6H_6Cl_2$ ,  $C_6H_6Cl_4$  und schließlich von  $C_6H_6Cl_6$ . Die Jodderivate werden nur bei Gegenwart oxydierender Körper, am besten  $HgO$  oder  $HJO_3$ , erhalten. Je nach der Dauer der Einwirkung der Halogene wird der Wasserstoff teilweise oder ganz substituiert, z. B.  $C_6H_5Br$ ,  $C_6H_4Cl_2$ ,  $C_6H_3J_3$ ,  $C_6H_2J_4$ .

## Phenole

heißens die im Benzolring hydroxylierten Benzolkörper, weil sie sich wesentlich von den hydroxylierten, aliphatischen Verbindungen, den Alkoholen, unterscheiden. (Wahre Alkohole der Benzolreihe S. 457 und 464). Die wichtigsten Phenole sind:

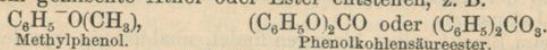
Einwertige Phenole.		Zweiwertige Phenole.	
Benzophenol	$C_6H_5(OH)$	Hydrochinon	} $C_6H_4(OH)_2$
Kresole	$C_6H_4(CH_3)(OH)$	Brenzkatechin	
Xylenole	$C_6H_3(CH_3)_2(OH)$	Resorcin	} $C_6H_3(CH_3)(OH)_2$
Mesitole	} $C_6H_2(CH_3)_3(OH)$	Orcin	
Pseudokumole		$C_6H_2(CH_3)_3(OH)$	Homobrenzkatechin
Durenole	$C_6H(CH_3)_4(OH)$	Dioxyxylol	} $C_6H_2(CH_3)_2(OH)_2$
Thymol	} $C_6H_3(CH_3)(OH)$	Mesorcin	
Karvakrol		$C_6H_3(CH_3)(OH)$	Thymohydrochinon
Pentamethylphenol	$C_6(CH_3)_5(OH)$		$C_6(CH_3)_4(OH)_2$ .

## Mehrwertige Phenole.

Pyrogallol	}	$C_6H_3(OH)_3$
Oxyhydrochinon		
Phloroglucin		
Methylpyrogallol		$C_6H_3(CH_3)(OH)_3$
Tetraoxybenzole		$C_6H_2(OH)_4$
Hexaoxybenzol		$C_6(OH)_6$ .

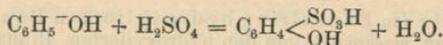
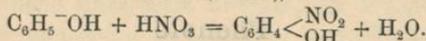
*Eigenschaften.* Die Phenole können nicht zu entsprechenden Aldehyden und Säuren oxydiert werden (S. 456), sind farblose, flüssige oder feste, meist charakteristisch riechende Verbindungen, löslich in Alkohol und Äther, teils schwer-, teils leichtlöslich in Wasser, meist unzersetzt destillierend; sie besitzen ferner mehr säureähnliche Eigenschaften und verbinden sich leicht mit Metall-oxyden zu salzartigen Verbindungen; so löst sich z. B. das Phenol in Natronlauge zu Natriumphenylat,  $C_6H_5^-ONa$ , Bleioxyd löst sich in Phenol zu Bleiphenylat,  $(C_6H_5O)_2Pb$ , Quecksilberoxyd zu Quecksilberphenylat,  $(C_6H_5O)_2Hg$ , welches als Hydrargyrum diphenylicum mediz. Verwendung findet.

Tritt in den Benzolkern neben den Hydroxylen noch Cl, Br, J oder  $NO_2$  ein, so erhält man Verbindungen, die sich fast vollständig wie wahre Säuren verhalten. Der Hydroxylwasserstoff kann ferner durch Alkohol- oder Säurereste ersetzt werden, wodurch je nachdem gemischte Äther oder Ester entstehen, z. B.

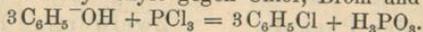


Durch Erhitzen mit Zinkstaub gehen die Phenole in aromat. Kohlenwasserstoffe über:  $C_6H_5^-OH + Zn = C_6H_6 + ZnO$ .

Beim Behandeln der Phenole mit Salpeter- oder Schwefelsäure entstehen nicht wie bei den Alkoholen die entsprechenden Ester, z. B.  $C_6H_5^-OH + HNO_3 = C_6H_5^-NO_3 + H_2O$ , sondern Nitrokörper resp. Sulfonsäuren der Phenole (S. 455), z. B.



Die Phenole tauschen beim Behandeln mit Chlor-, Brom- und Jodphosphor ihre Hydroxyle gegen Chlor, Brom und Jod aus.



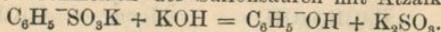
Hingegen wird bei direkter Einwirkung der Halogene der Wasserstoff des Benzolkerns substituiert; durch Einleiten von Chlor in Phenol kann man erhalten:  $C_6H_4Cl^-OH$ ,  $C_6H_3Cl_2^-OH$  etc.

Mit konz. Schwefelsäure, welche salpetrige Säure enthält, geben die Phenole intensive Färbungen (LIEBERMANN'sche Reaktion).

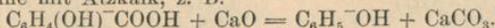
Mit Ferrichlorid geben sie blaue, grüne oder violette Färbungen, so lange der H der OH-Gruppe nicht substituiert ist.

*Darstellung.* a. Aus Diazoverbindungen, siehe S. 469.

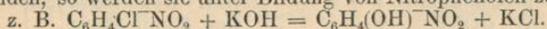
b. Durch Schmelzen der Sulfonsäuren mit Ätzalkalien, z. B.



c. Durch trockene Destillation der Salze der Oxy Säuren der Benzolreihe mit Ätzkalk, z. B.



d. Die Halogenderivate der Benzole werden durch Alkalihydroxyde nicht angegriffen (S. 463); sind aber zugleich Nitrogruppen vorhanden, so werden sie unter Bildung von Nitrophenolen zersetzt,



### Aromatische Alkohole.

Dieselben (S. 457) entsprechen in ihren Eigenschaften und Darstellungen den aliphatischen Alkoholen; da sie aber andererseits Benzolderivate sind, können sie auch die meisten Umwandlungen erleiden, deren das Benzol fähig ist. Durch Eintritt von  $\text{OH}$ -Gruppen in ihren Benzolkern entstehen die Alkoholphenole.

#### Aromatische Alkohole.

Benzylalkohol	$C_6H_5(CH_2OH)$	oder $C_7H_8O$ .
Tolylalkohole	$C_6H_4(CH_3)(CH_2OH)$	oder $C_8H_{10}O$ .
Phenyläthylalkohole	$C_6H_5(CH_2)_2CH_2OH$	oder $C_9H_{12}O$ .
Phenylpropylalkohol	$C_6H_5(C_2H_4)(CH_2OH)$	oder $C_9H_{12}O$ .
Kuminalkohol	$C_6H_4(C_3H_7)(CH_2OH)$	oder $C_{10}H_{14}O$ .
Tolylenalkohole	$C_6H_4(CH_2OH)_2$	oder $C_8H_{10}O_2$ .

#### Alkoholphenole.

Oxybenzylalkohole	$C_6H_4(OH)(CH_2OH)$	oder $C_7H_8O_2$ .
z. B. Saligenin		
Protocatechualkohol	$C_6H_3(OH)_2(CH_2OH)$	oder $C_7H_8O_3$ .
(unbekannt).		

#### Ungesättigte Alkohole.

Zimtalkohol	$C_6H_5(CH=CH)(CH_2OH)$	oder $C_9H_{10}O$ .
-------------	-------------------------	---------------------

### Aromatische Säuren.

Dieselben entsprechen in ihren Eigenschaften und Darstellungsmethoden fast vollkommen den aliphatischen Säuren; da sie aber andererseits Benzolderivate sind, so können sie als solche auch die meisten Umwandlungen erleiden, deren das Benzol fähig ist. Durch Eintritt von  $\text{OH}$ -Gruppen in den Benzolkern dieser Säuren entstehen die Phenolsäuren, durch Eintritt von  $\text{OH}$ -Gruppen in die Seitenketten die Alkoholsäuren etc.

Die wichtigsten aromatischen Säuren sind folgende:

Einbasische Säuren.	Einbasische Phenolsäuren.
$C_6H_5(COOH)$ Benzoessäure	$C_6H_4(OH)(COOH)$ Oxybenzoensäuren z. B. Salizylsäure.
$C_6H_5(CH_2COOH)$ Phenyllessigsäure.	
$C_6H_4(CH_3)(COOH)$ Toluylsäuren.	$C_6H_3(CH_3)(OH)(COOH)$ Oxytoluylsäuren z. B. Kresotinsäuren.

Einbasische Säuren.	Einbasische Phenolsäuren.
$C_6H_3(CH_3)_2(COOH)$ Mesitylsäure, o-, p-Xylylsäure, $C_6H_4(C_2H_5)(COOH)$ Äthylbenzoesäuren. $C_6H_5(C_2H_4COOH)$ Phenylpropionsäuren, z. B. Hydrozimsäure.	$C_6H_2(CH_3)_2(OH)(CO_2H)$ Oxymesitylsäure. $C_6H_4(OH)(C_2H_4CO_2H)$ Oxyphenylpropionsäur. z. B. Hydrokumarsäure, und Melilotsäure.
$C_6H_4(C_2H_7)(COOH)$ Kuminsäure.	$C_6H_3(OH)_2(COOH)$ Dioxybenzoesäuren, z. B. Protokatechusäur.
	$C_6H_2(CH_3)(OH)_2(CO_2H)$ Orsellinsäure.
	$C_6H_2(OH)_3(COOH)$ Gallussäure, Pyrogallokarbonsäure, Phloroglucinkarbons.

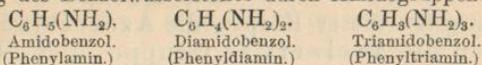
Zweibasische Säuren.	Zweibas. Phenolsäuren.
$C_6H_4(COOH)_2$ od. $C_8H_6O_4$ . Phtalsäuren.	$C_6H_3(OH)(COOH)_2$ od. $C_8H_6O_5$ . Oxyphthalsäuren.
$C_6H_3(CH_3)(COOH)_2$ od. $C_8H_8O_4$ . Uvitinsäuren, Xylidinsäuren.	$C_6H_2(OH)_2(COOH)_2$ od. $C_8H_6O_6$ . Dioxyphthalsäuren.
$C_6H_2(CH_3)_2(COOH)_2$ od. $C_{10}H_{10}O_4$ . Kumidinsäure.	

Drei- u. mehrbas. Säuren.	Alkohol- und Ketonsäuren.
Trimesinsäure Trimellithsäure Hemimellithsäure	$C_6H_3(COOH)_3$ od. $C_8H_6O_6$ . Mandelsäuren.
Hydromellithsäur. Prehnitsäure Mellophansäure	$C_6H_2(COOH)_4$ od. $C_{10}H_6O_8$ . Tropasäure.
Benzolpentakarb- onsäure.	$C_6H_5 \cdot CH < \begin{matrix} CH_2OH; \\ COOH \end{matrix}$ Phenylmilchsäure.
Mellithsäure	$C_6H_3(C_2H_3 \cdot OH \cdot COOH)$ $C_6H_5 \cdot CO(CH_2 \cdot COOH)$ Benzoylessigsäure.

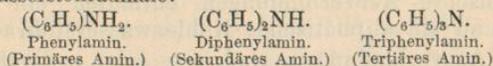
Ungesättigte Säuren.	
$C_6H_5(CH=CHCOOH)$ Zimtsäure.	$C_6H_4(OH)(CH=CHCOOH)$ Oxyzimtsäuren, (Kumarsäure).
$C_6H_5 \cdot C < \begin{matrix} CH_2 \\ COOH \end{matrix}$ Atropasäure.	$C_6H_3(OH)_2(CH=CHCOOH)$ Dioxyzimtsäuren, z. B. Kaffee- und Umbellasäure.
$C_6H_3(C=C \cdot COOH)$ Phenylpropilsäure.	$C_6H_2(OH)_3(CH=CHCOOH)$ Trioxyzimtsäuren.

### Amine oder Amidoderivate.

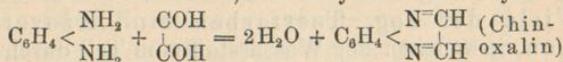
Dieselben sind sehr zahlreich und entstehen entweder durch Ersetzung des Benzolwasserstoffes durch Amidogruppen:



oder durch Ersetzung des Ammoniakwasserstoffes durch aromatische Kohlenwasserstoffradikale:



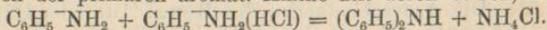
*Eigenschaften.* Sie sind in ihrem Verhalten den aliphatischen Aminen sehr ähnlich und bilden analoge Verbindungen; auch quaternäre Amine, z. B.  $(C_6H_5)_4N^+OH^-$ , sind bekannt. o-Phenyldiamin und seine Homologen geben mit Säuren unter Wasseraustritt die Amidine, mit Aldehyden die Aldehydine, z. B.



in gleicher Weise treten sie mit Aldehydsäuren, Ketonensäuren, Diketonen zusammen, wenn diese benachbarte CO-Gruppen enthalten; die Verbindungen der m- und p-Diamine sind unbeständig. Mit salpetriger Säure geben die prim. Amine Diazoverbindungen (S. 469), die sekund. Amine Nitrosoamine, z. B.  $(C_6H_5)(CH_3)N^=NO$ , die tert. Amine Nitrosoverbindungen, welche die NO-Gruppen im Benzolkern enthalten, z. B.  $C_6H_4(NO)N(CH_3)_2$ .

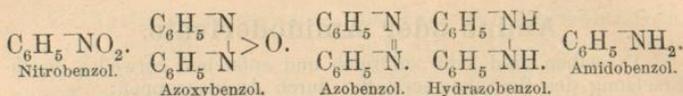
*Darstellung.* Die primären Monamine, die Diamine und Triamine werden aus der entsprechenden Nitroverbindung durch Reduktion, namentlich in saurer Lösung (siehe unten), erhalten; die sekundären und tertiären Monamine, welche Alkyle enthalten, entstehen durch Einwirkung von Alkyljodiden auf primäre, aromatische Amine, z. B.  $C_6H_5NH_2 + CH_3J = C_6H_5NHCH_3 + HJ$ .

Rein aromatische, sekundäre und tertiäre Monamine entstehen durch Erhitzen der primären aromatischen Amine mit deren Salzen, z. B.



### Azoverbindungen.

Während aromatische Nitroverbindungen durch Reduktion in saurer Lösung direkt in Amine übergeführt werden, bildet sich bei der Reduktion derselben in alkalischer Lösung (S. 297) zuerst eine Reihe von Körpern, welche zwischen den Nitro- und Amidoverbindungen stehen und in denen zwei Kohlenwasserstoffreste durch zwei Stickstoffatome verbunden sind; man unterscheidet dieselben als Azoxy-, Azo- und Hydrazokörper:



Die wichtigsten dieser Körper, die Azoverbindungen, enthalten die zweiwertige Gruppe  $\text{N}=\text{N}$ , beiderseits mit einem Kohlenwasserstoffrest verbunden.

Gemischte Azoverbindungen enthalten ein aromatisches und ein aliphatisches Kohlenwasserstoffradikal.

Die Azoverbindungen sind rote oder rotgelbe, kristallisierte, indifferente Stoffe, unlöslich in Wasser, löslich in Weingeist. Oxydationsmittel führen sie in Azoxy-, Reduktionsmittel in Hydrazo- und schliesslich in Amidoverbindungen über.

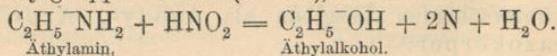
Viele der sog. Teerfarben sind Azoverbindungen, in welchen der Wasserstoff zum Teil durch  $\text{OH}$  oder  $\text{NH}_2$  vertreten ist, wodurch Oxyazobenzole, z. B.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{N}^-\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})$ , und Amidoazobenzole, z. B.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{N}^-\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)$ , entstehen.

Azofarbstoffe werden fast ausschliesslich durch Einwirkung von Phenolen oder Aminen auf Diazoverbindungen erhalten (S. 469 5.).

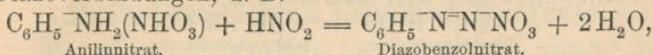
Die salzsauren Amidoazoverbindungen sind orange bis braune Farben (Anilingelb, Chrysoidin, Phenylbraun, Manchesterbraun), die Alkali- und Ammoniums Salze der Amidoazosulfonsäuren sind orange, rote, gelbe, braune Farben (Echtgelb, Helianthin, Tropäolin), die der Oxyazosulfonsäuren sind orange oder rote Farben (Ponceau, Scharlach, Bordeauxrot). Die Azoverbindungen des Phenazins oder Induline bilden blaue, violette und schwarze Farbstoffe (Bengalin, Nigrosin, Indigoersatz), die Azoverbindungen des Naphtalins liefern zahlreiche Farbstoffe. Die Azoverbindungen des Benzidins oder Diparamidodiphenyls,  $(\text{H}_2\text{N})\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)$ , bilden die sog. Benzidinfarbstoffe (Kongorot, Chrysamingelb), welche sich von fast allen anderen Farbstoffen dadurch unterscheiden, dass sie Baumwolle ohne Beizen färben (Substantive Farbstoffe).

### Diazoverbindungen.

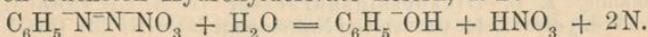
Bei den primären aliphatischen Aminen wird durch Einwirkung von salpetriger Säure ( $\text{HCl} + \text{NaNO}_2$ ) bereits in der Kälte die Amidogruppe direkt durch die Hydroxylgruppe ersetzt (S. 366), z. B.



Die primären, aromatischen Amine hingegen geben mit salpetriger Säure in der Kälte sogenannte Diazoverbindungen, z. B.



welche erst beim Erhitzen mit Wasser unter Entweichen von Stickstoff Hydroxylderivate liefern, z. B.



Die Diazoverbindungen enthalten, wie die Azokörper, die Gruppe  $\text{N}=\text{N}$ , welche aber im Gegensatz zu den Azokörpern nur einerseits an einen Kohlenwasserstoffrest gebunden ist, während sie andererseits mit einem anderen, einwertigen Radikale oder Elemente verbunden ist, z. B.

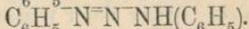
Salpetersaures Diazobenzol  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{NNO}_3$ .

Schwefelsaures Diazobenzol  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{NHSO}_4$ .

Diazobenzolchlorid



Diazoamidobenzol

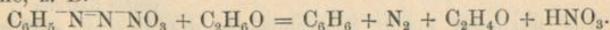


Neuere Untersuchungen ergeben für Diazoverbindungen die

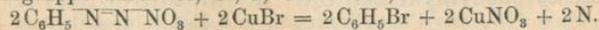
Struktur  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{N}$  als wahrscheinlicher.

Die Diazoverbindungen sind meist kristallinische, farblose Körper, leicht löslich in Wasser, wenig in Alkohol, und meist sehr unbeständig. Sie finden ausgedehnte Verwendung zur Herstellung der Azofarbstoffe (S. 468), wobei sie nur in Lösung dargestellt werden, da sie durch Schlag oder Erhitzen mit großer Gewalt explodieren. Die Diazogruppe  $\text{N}=\text{N}$  läßt sich leicht gegen  $\text{OH}$ ,  $\text{H}$ ,  $\text{CN}$ , Halogene, austauschen (GRIESS'sche Reaktion), ferner gegen  $\text{NO}_2$ ,  $\text{SO}_3\text{H}$ ,  $\text{SCN}$ ,  $\text{CNO}$  etc.

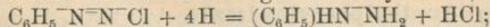
1. Beim Erhitzen mit Wasser geben sie Phenole (siehe oben);
2. Beim Erhitzen mit Alkoholen geben sie arom. Kohlenwasserstoffe, z. B.



3. Beim Erwärmen mit  $\text{CuBr}$ ,  $\text{CuCl}$ ,  $\text{KJ}$ ,  $\text{CuCN}$  wird die Diazogruppe durch  $\text{Br}$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{J}$ ,  $\text{CN}$  ersetzt, z. B.



4. Mit reduzierenden Mitteln geben sie Hydrazine, z. B.



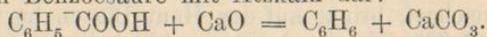
5. Beim Erhitzen mit Phenolen oder Aminen entstehen Azoverbindungen, z. B.



*Verbindungen mit sechs  
untereinander verbundenen Kohlenstoffatomen.*

**Benzol und seine nächsten Derivate.**

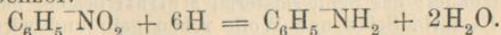
**Benzol**,  $C_6H_6$ , entsteht aus den meisten organischen Körpern bei sehr hoher Temperatur, ist daher im Steinkohlenteer, sowie in geringer Menge im Leuchtgase enthalten und läßt sich aus Acetylen darstellen (S. 430); es entsteht auch bei der trockenen Destillation aller Benzolcarbonsäuren, welche nur COOH-Seitengruppen enthalten; gewöhnlich wird es aus dem bei 80—85° siedenden Teile des Steinkohlenteers durch frakt. Destillation oder Abkühlen gewonnen und heißt daher auch Teer- oder Steinkohlenbenzin im Gegensatze zum Petroleumbenzin (S. 326); rein stellt man es durch Destillation von Benzoësäure mit Ätzkalk dar:



Farblose, bei 85° siedende, stark lichtbrechende Flüssigkeit, bei 0° kristallinisch erstarrend, leicht entzündlich, mit leuchtender Flamme brennend, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther; löst leicht Harze, Fette, Schwefel, Jod, Phosphor.

**Halogenderivate des Benzols** (siehe S. 463).

**Nitrobenzol**,  $C_6H_5NO_2$ , erhält man durch Auflösen von Benzol in rauchender Salpetersäure; fügt man zu dieser Lösung Wasser, so fällt Nitrobenzol als gelbliche, giftige, ölige Flüssigkeit aus. Es hat einen bittermandelartigen Geruch und wird deshalb in der Parfümerie unter dem Namen Mirbanöl oder künstliches Bittermandelöl verwendet. In den meisten aromatis. Nitroverbindungen ist, ebenso wie bei den aliphatischen, die  $NO_2$  Gruppe nicht gegen andere Gruppen austauschbar. Durch reduzierende Mittel wird die Nitrogruppe in die Amidogruppe übergeführt, z. B. verwandelt sich Nitrobenzol in Amidobenzol:



**Benzolsulfonsäure**,  $C_6H_5SO_3H$ , durch Digerieren von Benzol mit konz. Schwefelsäure erhalten, bildet zerfließliche Kristalle.

**Benzoldisulfonsäure**,  $C_6H_4(SO_3H)_2$ , entsteht beim Erwärmen von Benzol mit Schwefelsäureanhydrid, und zwar in zwei isomeren Modifikationen; die dritte kann nur indirekt erhalten werden.

$C_6H_5NO_2 + 2ROH = C_6H_5ROH + R_2O_3 + H_2O$

a. Phenol,  $C_6H_5^-OH$ , und dessen Derivate.

*unvollständig*

**Phenol**, Karbolsäure, Phenylhydroxyd,  $C_6H_5^-OH$ , findet sich in kleiner Menge im Harn, im Bibergeil, unter den Fäulnisprodukten des Eiweißes, und ist der Hauptbestandteil des zwischen  $170^{\circ}$  und  $230^{\circ}$  destillierenden Teils des Steinkohlenteers. Dieses Produkt, welches bis 30 Proz. Phenole (S. 463) enthält, wird mit Natronlauge geschüttelt und die, die homologen Phenole enthaltende, alkalische Lösung von den aufschwimmenden Beimengungen getrennt und mit Salzsäure versetzt; die jetzt oben schwimmenden Phenole werden abgehoben und nochmals destilliert, worauf bei  $178-182^{\circ}$  das reine Phenol, \*Acidum carbolicum, Acidum phenylicum, übergeht, welches eine farblose, kristallinische, bei  $40-42^{\circ}$  schmelzende Masse bildet, die sich leicht rötet; es besitzt charakteristischen Geruch, schmeckt brennend scharf, bringt auf der Haut Blasen hervor, löst sich in 15 Tln. Wasser, leicht in Alkohol und Äther, ist giftig und wirkt fäulniswidrig, weshalb es als Desinfektionsmittel dient. Rohe Karbolsäure S. 479.

\*Acid. carbolicum liquefactum enthält 10 Proz. Wasser und bleibt daher flüssig und klar.

\*Aqua carbolisata, Karbolwasser, ist eine 3proz. wässrige Lösung. Die wässrige Phenollösung wird mit Ferrisalzen violett; Bromwasser fällt selbst aus sehr verd. Lösungen weißes

**Tribromphenol**,  $C_6H_2Br_3^-OH$ , das als Bromol ebenfalls mediz. Anwendung findet.  $C_6H_5OH + 3Br_2 = C_6H_2Br_3OH + 3HBr$

**Tribromphenolwismut**,  $(C_6H_2Br_3O)_2^-BiOH + Bi_2O_3$ , findet als Bismuthum tribromphenylicum, Xeroform, med. Anwend.

**Trinitrophenol**, Pikrinsäure,  $C_6H_2(NO_2)_3^-OH$ . Konz. Salpetersäure verwandelt Phenol je nach der Dauer der Einwirkung in Mono-, Di- oder Trinitrophenol. Trinitrophenol entsteht auch als Endprodukt der Einwirkung von konz. Salpetersäure auf viele andere, der aromatischen Gruppe angehörige, oder damit verwandte Körper, wie Indigo, Anilin, Harze, Seide, Wolle, Leder, und bildet gelbe, glänzende Blättchen, giftig, geruchlos, intensiv bitter, in Wasser löslich; es brennt angezündet ohne Explosion, ist gegen Stofs unempfindlich, explodiert aber durch Knallquecksilber entzündet; das Schießmaterial Melinit besteht namentlich daraus. Es färbt Seide und Wolle schön gelb und wird in der Färberei und Mikroskopie verwendet; Pflanzenfaser (Baumwolle) färbt es nicht; es verhält sich ganz wie eine Säure und bildet wohlkristallisierte, heftig explodierende Metallderivate, wie  $C_6H_2(NO_2)_3^-ONa$ , und Ester, wie  $C_6H_2(NO_2)_3^-OC_2H_5$ .

**Amidophenole**,  $C_6H_4(NH_2)^-OH$ , entstehen durch Reduktion

der entsprechenden Nitrophenole; die p-Verbindung dient als Rodinal zum Entwickeln in der Photographie, ebenso das

**Diamidophenol**,  $C_6H_3(NH_2)_2 \cdot OH$ , und dessen Derivate.

**Phenolsulfonsäuren**,  $C_6H_4(OH) \cdot SO_3H$ . Beim Lösen von Phenol in konz. Schwefelsäure entstehen zwei isomere Phenolsulfonsäuren, welche farblose Kristalle bilden. o-Phenolsulfonsäure findet als Aseptol oder Sozolsäure med. Anwendung.

**Phenolsulfonsaures Zink**, *Zincum sulfocarbolicum*,  $(C_6H_4 \cdot OH \cdot SO_3)_2 Zn + 7H_2O$ , farblose Kristalle, und

**Phenolsulfonsaures Aluminium**, *Sozal*,  $(C_6H_4 \cdot OH \cdot SO_3)_3 Al$ , farblose Kristalle, finden mediz. Anwendung.

**Soziodolsäure**,  $C_6H_3J_2(OH) \cdot SO_3H + 3H_2O$ , bildet leicht in Wasser und Alkohol lösliche Prismen, welche, wie die entsprechenden Salze, z. B.  $C_6H_3J_2(OH) \cdot SO_3Na$ , als Antiseptika dienen.

**Phenylschwefelsäure**,  $C_6H_5 \cdot O \cdot SO_3 \cdot OH$ , isomer der Phenolsulfonsäure, ist sehr unbeständig. Das Kaliumsalz,  $C_6H_5 \cdot O \cdot SO_3 \cdot OK$ , findet sich im Pflanzenfresserharn, nach dem Genusse von Phenol auch im Menschenharn.

**Phenylborsäure**,  $C_6H_5 \cdot B(OH)_2$ , *Acidum phenylboricum*, ist ein weißes, schwerlösliches, antiseptisches Pulver.

**Phenolmethylläther**, *Anisol*,  $C_6H_5 \cdot O \cdot CH_3$ , entsteht aus Jodmethyl und Phenolkalium. Flüssigkeit, bei  $152^\circ$  siedend.

**Phenoläthyläther**, *Phenetol*,  $C_6H_5 \cdot O \cdot C_2H_5$ , wird in analoger Weise hergestellt. Flüssigkeit, bei  $172^\circ$  siedend.

**p-Phenetolkarbamid**, *Dulzin*,  $H_2N \cdot CO \cdot NH(C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5)$ , *Sukrol* (S. 399), ist ein Ersatzmittel des Zuckers, da es 250mal süßer als dieser ist, und bildet weißfe, schwerlösliche Nadeln.

**Phenyläther**,  $C_6H_5 \cdot O \cdot C_6H_5$ , entsteht durch trockene Destillation von benzoësaurem Kupfer in langen, farblosen Nadeln. *Am Kupferpräparat vom Thymol*

b. Zweiwertige Phenole,  $C_6H_4(OH)_2$ , und ihre Derivate.

Alle drei möglichen Dioxybenzole sind bekannt:

**1. Brenzkatechin**, o-Dioxybenzol,  $C_6H_4(OH)_2$ , findet sich unter den Produkten der trockenen Destillation des Katechuextraktes (\*Catechu), mehrerer Gummiharze und des Holzes; ferner kommt es im Harn der Herbivoren vor, entstanden aus der im Pflanzenreich weit verbreiteten Protokatechusäure (S. 486). Farblose Prismen, löslich in Wasser, Alkohol und Äther, die wässrige Lösung wird mit Ferrichlorid dunkelgrün, bei Gegenwart von Alkalien färbt sie sich unter Oxydation grün, dann braun und schliesslich schwarz; es reduziert alkalische Kupferlösung beim Erwärmen, Silberlösung schon in der Kälte; es ist giftig, schmilzt bei  $104^\circ$ .

**Guajakol**,  $C_6H_4(OCH_3)(OH)$ , Brenzkatechinmonomethylläther, entsteht bei der trockenen Destillation des Guajakharzes

und Holzes und bildet farblose, bei 32° schmelzende Kristalle, schwer in Wasser, leicht in Alkohol löslich; bildet gemengt mit dem homologen Kreosol das Kreosot (S. 480).

Guajakolester finden mediz. Verwendung, so der Kohlensäureester, der Salizylsäureester, der Benzoëssäureester als Benzosol, der Zimtsäureester als Styrakol; alle diese Verbindungen sind farblose, wasserunlösliche Kristalle.

**Veratrol**,  $C_6H_4(O \cdot CH_3)_2$ , findet sich in dem Samen von Veratrum Sabadilla und ist eine bei 206° siedende Flüssigkeit.

**2. Resorzin**, *m*-Dioxybenzol, \*Resorcinum,  $C_6H_4(OH)_2$ , durch Schmelzen von Asa foetida, Ammoniacum, Galbanum und anderen Harzen mit Ätzkali entstehend, wird im Großen erhalten durch Schmelzen von benzoldisulfonsaurem Kalium mit Kaliumhydroxyd:



Farblose Kristalle, bei 118° schmelzend, löslich in Wasser, Alkohol und Äther; die wässrige Lösung wird mit Ferrichlorid schwarzviolett; es löst sich nach dem Schmelzen mit Phtalsäureanhydrid in Natronlauge mit grüner Fluorescenz (Fluoresceinbildung); mit  $H_2O_2$  oxydiert giebt es Resorzinblau oder Lackmoid, welches sich wie Lackmusfarbstoff (S. 480) verhält.

**Trinitroresorzin**, Styphninsäure,  $C_6H(NO_2)_3(OH)_2$ , wird durch Einwirkung von Salpetersäure auf Resorcin, sowie auf Galbanum und andere Harze erhalten und bildet gelbe Blättchen.

**3. Hydrochinon**, *p*-Dioxybenzol,  $C_6H_4(OH)_2$ , wird durch trockene Destillation der Chinasäure und durch Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Chinon,  $C_6H_4O_2$ , erhalten:  $C_6H_4O_2 + SO_2 + 2H_2O = C_6H_4(OH)_2 + H_2SO_4$ .

Farblose, wenig giftige Kristalle, löslich in heißem Wasser, Alkohol, Äther, bei 169° schmelzend; die wässrige Lösung, namentlich bei Gegenwart von Alkalien, wird durch O-Aufnahme rasch an der Luft dunkler; durch alle Oxydationsmittel (z. B. durch Kochen mit Ferrichlorid) wird es in Chinon,  $C_6H_4O_2$ , verwandelt, das am Geruche kenntlich ist; Ferrichlorid färbt die wässrige Lösung vorübergehend blau. Es dient als Entwickler in der Photographie.

**Chinon**,  $C_6H_4O_2$ , entsteht durch Oxydation des Hydrochinons und vieler anderer Benzol-*p*-biderivate, kristallisiert in gelben Prismen, besitzt einen charakteristischen, jodähnlichen Geruch, ist giftig und färbt die Haut braun. Chinon ist seiner Struktur nach

ein Doppelketon,  $\text{OC} \left\langle \begin{array}{c} \text{CH}=\text{HC} \\ \text{CH}=\text{HC} \end{array} \right\rangle \text{CO}$ , und der Typus zahlreicher Verbindungen der Chinone.

Die Chinone sind starke Oxydationsmittel und vereinigen sich mit den aus ihnen durch Reduktion entstehenden Hydrochinonen zu intensiv gefärbten Verbindungen, den Chinhydronen, z. B.:  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 + \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2 = \text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_4$ .

Aus salpetriger Säure und Phenolen entstehen die Nitrosophenole oder Chinonoxime (S. 316), z. B.  $\text{C}_6\text{H}_3\text{O}^-(\text{N}^+\text{OH})$ .

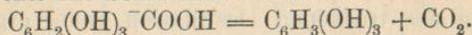
Von den Chinonen leiten sich ferner die Chinonchlorimide, z. B.  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}(\text{NCl})$ , und die Chinondichlorimide, z. B.  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NCl})_2$ , ab, aus welchen durch Einwirkung von Phenolen und Anilinen die Farbstoffgruppen der Indophenole, Indoaniline und Indamine erhalten werden können (S. 478).

**Tetrachlorchinon**, Chloranil,  $\text{C}_6\text{Cl}_4\text{O}_2$ , entsteht aus Chinon und vielen anderen Benzolverbindungen bei Chloreinwirkung und bildet gelbe, wasserlösliche Kristallschuppen.

#### c. Dreiwertige Phenole und ihre Derivate.

Alle drei möglichen Trioxybenzole,  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_3$ , sind bekannt:

**1. Pyrogallol**, Pyrogallussäure, \*Pyrogallolum, Acidum pyrogallicum,  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_3$ , (Hydroxylstellung 1:2:3) entsteht beim Erhitzen der Gallussäure:



Farblose, leicht in Wasser lösliche, bittere, bei  $137^\circ$  schmelzende Kristalle; die alkalische Lösung absorbiert unter Braunfärbung energisch Sauerstoff, weshalb dieselbe zur Bestimmung des Sauerstoffes in Gasgemengen dient. Pyrogallol reduziert rasch metallisches Silber, Gold und Quecksilber aus deren Salzen, indem es zu Essig- und Oxalsäure oxydiert wird (Anwendung in der Photographie); es färbt Haut und Haare dauernd braun; die wässrige Lösung wird mit Ferrosalzen schwarzblau, mit Ferrisalzen rot. Sein Dimethyläther kommt im Buchenholzteer vor.

**Gallacetophenon**,  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3\text{CO})(\text{OH})_3$ , ist ein gelbes Pulver, als Ersatzmittel der Pyrogallussäure in der Medizin dienend.

**2. Phloroglucin**,  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_3$ , (Stellung 1:3:5), findet sich in einigen Pflanzen, entsteht aus verschiedenen Harzen beim Schmelzen mit KOH, bildet mit 2 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  farblose, süße Kristalle. Die wässrige Lösung wird mit Ferrichlorid dunkelviolett.

**3. Oxyhydrochinon**,  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_3$ , (Stellung 1:2:4) entsteht beim Schmelzen von Hydrochinon mit Kaliumhydroxyd. Die Lösung der farblosen Kristalle wird mit Ferrichlorid blaugrün.

#### d. Vier und mehrwertige Phenole.

**1. Tetraoxybenzole**,  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_4$ . Es ist nur eines bekannt.



2. **Pentaoxybenzol**,  $C_6H(OH)_5$ , ist nicht bekannt, hingegen ein Hexahydroderivat (S. 452) desselben, nämlich der süßschmeckende **Quercit**,  $C_6H_{12}O_5$  oder  $C_6H(OH)_6(H)_5$ , in den Eicheln.

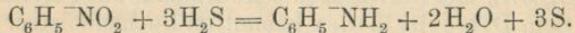
3. **Hexaoxybenzol**,  $C_6(OH)_6$ , bildet grauweiße Nadeln, welche sich an der Luft violett färben. Das Kaliumsalz,  $C_6(OK)_6$ , ist das explosive Kohlenoxydkalium, das beim Leiten von CO über erhitztes Kalium, sowie bei der Darstellung des Kaliums entsteht.

**Inosit**, Phasaeomannit,  $C_6H_{12}O_6$  oder  $C(OH)_6(H)_6$ , ein Hexahydroderivat des Hexaoxybenzols, findet sich in Leber, Milz, Niere, Lunge, Gehirn, Herzmuskel und anderen Muskeln, ferner in verschiedenen Pflanzen, im Traubensaft und Weine, besonders in den unreifen Bohnen, aus welchen er durch Ausziehen mit Wasser und Füllen mit Alkohol erhalten wird. Er bildet mit 2 Mol. Wasser farblose, süße Kristalle und existiert in einer rechts-, einer linksdrehenden und einer inaktiven Modifikation.

**Methylinosit**, Pinit, Kathartomannit,  $C_7H_{14}O_5$  oder  $C_6(CH_3)(OH)_6(H)_5$ , im Harze von Pinus lambertina und in den \*Folia Sennae, bildet farblose, süße Kristalle.

#### e. Amidoderivate oder Amine.

**Anilin**, Amidobenzol, Phenylamin,  $C_6H_5^-NH_2$ , entsteht, wie alle aromatischen Amidoderivate, durch Reduktion der entsprechenden Nitroverbindung (S. 467), ferner bei der trockenen Destillation vieler organischer Körper, wie der Steinkohlen (daher es sich im Steinkohlenteer findet), der Knochen, des Indigos (unter anderem aus Indigofera Anil gewonnen, woher Anilin seinen Namen erhielt). Man stellt es ausschließlich durch Reduktion von Nitrobenzol dar, indem man dasselbe mit Eisenfeile und Salzsäure erwärmt; man kann die Reduktion auch mit Zink oder Zinn und Salzsäure, ferner mit Schwefelammonium vornehmen, wobei der Schwefelwasserstoff die reduzierende Substanz ist:



Farblose, giftige Flüssigkeit von eigentümlichem Geruch, welche bei 184° siedet und sich an der Luft braun färbt; in Wasser ist es wenig löslich, leicht in Alkohol und Äther. Selbst in sehr verdünnter Lösung läßt es sich nachweisen durch die vorübergehend tiefviolette Färbung, welche es mit Chlorkalklösung giebt, sowie durch die blaue, bald verschwindende Färbung mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure.

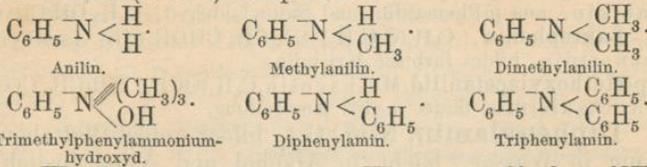
Anilin reagiert neutral, verbindet sich aber, wie alle Aminbasen, mit Säuren direkt zu wohlkristallisierten,

farblosen Salzen, z. B.  $(C_6H_5 \cdot NH_2)HNO_3$ ,  $(C_6H_5 \cdot NH_2)_2H_2SO_4$ ; durch Alkalien wird daraus das Anilin wieder abgeschieden.

Beim Erhitzen von Anilin mit rauchender Schwefelsäure entsteht p-Amidobenzolsulfonsäure oder Sulfanilsäure,  $C_6H_4(SO_3H)NH_2$ .

Die sogen. Anilinfarbstoffe leiten sich nicht vom Anilin, sondern größtenteils vom Triphenylmethan (siehe dieses) ab und führen also eine falsche Bezeichnung.

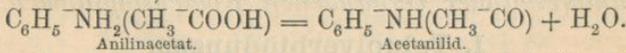
Wird im Anilin der Wasserstoff der  $NH_2$ -Gruppe durch Alkoholradikale ersetzt, so entstehen die Aniline, deren Darstellung und Verhalten demjenigen der Amine (S. 366) entspricht.



Wird im Anilin der Wasserstoff der  $NH_2$ -Gruppe durch Säureradikale ersetzt, so erhält man den Amidin ähnliche Verbindungen, welche wie diese (S. 355) hergestellt werden und Anilide heißen.

Wird im Anilin der Wasserstoff des Benzolrestes durch  $OCH_3$  ersetzt, so entstehen die Anisidine oder Methoxyaniline, tritt  $O \cdot C_2H_5$  ein, so entstehen die Phenetidine oder Äthoxyaniline.

**Acetanilid**, Antifebrin, \*Acetanilidum,  $C_6H_5 \cdot NH(CH_3 \cdot CO)$ , bildet schwer in Wasser, leicht in Alkohol und Äther lösliche, bei  $113^\circ$  schmelzende Blättchen. Wie Ammoniumacetat erhitzt in Acetamid und Wasser zerfällt, so Anilinacetat in Acetanilid und Wasser:



Anilinacetat.

Acetanilid.

**p-Bromacetanilid**, Antiseptin,  $C_6H_4Br \cdot NH(CH_3 \cdot CO)$ , bildet farblose, wasserunlösliche Prismen, bei  $166^\circ$  schmelzend.

**Methylacetanilid**, Exalgin,  $C_6H_5 \cdot N(CH_3)(CH_3 \cdot CO)$ , und **Formanilid**, Phenylformamid,  $C_6H_5 \cdot NH(H \cdot CO)$ , sowie **Gallussäureanilid**, Gallanol,  $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_2(OH)_3$ , bilden farblose Kristalle und finden ebenfalls mediz. Anwendung.

**Karbanilid**, Diphenylharnstoff,  $(C_6H_5)HN > CO$ , entsteht

durch Eintritt von  $\text{CO}$  in 2 Mol. Anilin und ist also Harnstoff, in dem 2H-Atome durch zwei  $\text{C}_6\text{H}_5$ -Gruppen ersetzt sind.

**p-Athoxylacetanilid**, \*Phenacetinum, Acetphenetidin,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{O}\cdot\text{C}_2\text{H}_5)\text{NH}(\text{CH}_3\cdot\text{CO})$ , bildet ein weißes, kristallinisches, geruch- und geschmackloses Pulver, fast unlöslich in Wasser, bei  $135^\circ$  schmelzend. Wird durch Kochen von Paraamidophenetol,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{O}\cdot\text{C}_2\text{H}_5)\text{NH}_2$ , mit Essigsäure unter Wasserabspaltung erhalten.

**Phenokoll**,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{O}\cdot\text{C}_2\text{H}_5)\text{NH}(\text{OC}\cdot\text{CH}_3\cdot\text{NH}_2)$ , Glykokollparaphenetidin, dient als Ersatz des Phenacetins, weil es in Wasser lösliche Salze bildet. Sein Salicylat heißt Salokoll.

**Salicylparaphenetidin**,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{O}\cdot\text{C}_2\text{H}_5)\text{NH}(\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OH}\cdot\text{CO})$ , Saliphen, findet mediz. Anwendung, ebenso

**Salicylidenparaphenetidin**,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{O}\cdot\text{C}_2\text{H}_5)\text{N}^-(\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OH}\cdot\text{CH})$ , Malakin, aus p-Phenetidin und Salicylaldehyd,  $\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OH}\cdot\text{CHO}$ .

**Laktophenin**,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{O}\cdot\text{C}_2\text{H}_5)\text{NH}(\text{CH}_3\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CO})$ , Laktylphenetidid, bildet farblose Kristalle.

**p-Methoxylacetanilid**, Methacetin,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)\text{NH}(\text{CH}_3\cdot\text{CO})$ , p-Acetanisidin, findet mediz. Anwendung.

**Diphenylamin**,  $\text{NH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ , bildet weiße Blättchen, kaum in Wasser, leicht in Alkohol und Äther löslich; die Lösung in Schwefelsäure wird noch durch Spuren von  $\text{HNO}_3$  oder  $\text{HNO}_2$  tiefblau gefärbt und dient daher zum Nachweise derselben.

Als Diphenylaminderivate können drei Gruppen blauer und grüner Farbstoffe gelten (siehe Chinone S. 474), nämlich die

**Indophenole**, z. B.  $\text{O}\text{---}\text{H}_4\text{C}_6\text{---}\text{N}^-\text{C}_6\text{H}_4\text{---}\text{OH}$ ,

**Indoaniline**, z. B.  $\text{O}\text{---}\text{H}_4\text{C}_6\text{---}\text{N}^-\text{C}_6\text{H}_4\text{---}\text{NH}_2$ ,

**Indamine**, z. B.  $\text{HN}\text{---}\text{H}_4\text{C}_6\text{---}\text{N}^-\text{C}_6\text{H}_4\text{---}\text{NH}_2$ .

*Verbindungen mit sieben untereinander verbundenen Kohlenstoffatomen.*

### 1. Toluolverbindungen.

**Toluol**, Methylbenzol,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{---}\text{CH}_3$ , entsteht neben Benzol etc. bei der trockenen Destillation gewisser Harze, namentlich des Tolubalsams, ferner des Holzes und der Steinkohlen und wird aus dem Steinkohlenteer (S. 462) durch fraktionierte Destillation als eine dem Benzol ähnliche, bei  $110^\circ$  siedende Flüssigkeit gewonnen.

**Chlortoluole**,  $C_6H_4Cl-CH_3$ , sind alle drei Isomeren bekannt, ebenso die Brom- und Jodtoluole. Darstellung S. 463.

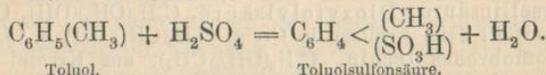
**Nitrotoluole**,  $C_6H_4(NO_2)-CH_3$ , sind alle drei Isomeren bekannt; bei Einwirkung von konz. Salpetersäure auf Toluol erhält man das kristallisierende Para- und das flüssige Orthonitrotoluol.

**Toluidine**, Amidotoluole,  $C_6H_4(NH_2)-CH_3$ . Die drei Isomeren entstehen durch Reduktion der drei Nitrotoluole. Ortho- und Metatoluidin sind flüssig, Paratoluidin ist fest.

a. Einwertige Phenole,  $C_6H_4(OH)(CH_3)$ , und ihre Derivate.

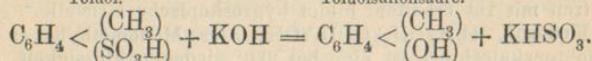
Alle drei möglichen Oxytoluole, die Kresole, sind bekannt.

**Kresole**, Methylphenole,  $C_6H_4(OH)-CH_3$ , und zwar alle drei Isomeren, finden sich im schweren Steinkohlen- und Holzteeröle neben Phenol,  $C_6H_5OH$ , und bilden als kresolschwefelsaure Alkalien den Hauptbestandteil der im Fleisch- und Pflanzenfresserharn enthaltenen Phenole. Die Kresole sind farblose, nach Phenol riechende, in Wasser schwerlösliche Prismen; m-Kresol, Kresylol, Acid. cresylicum, schmilzt schon bei  $4^{\circ}$ . Ein flüssiges Gemenge der drei Kresole, rein Trikresol, wenn 10–15 Proz. Kohlenwasserstoffe etc. enthaltend, \*Cresolum crudum oder rohe Karbolsäure genannt, bildet das zwischen  $187^{\circ}$  und  $210^{\circ}$  Überdestillierende des Steinkohlenteers; dieses Gemenge läßt sich nur schwer trennen, weshalb man die reinen Kresole aus den entsprechenden drei Toluolsulfonsäuren durch Schmelzen mit Ätzkali darstellt:



Toluol.

Toluolsulfonsäure.



Toluolsulfonsäure.

Kresol.

Seifenzusatz erhöht die Wasserlöslichkeit der Kresole, weshalb Gemenge beider unter den Namen \*Liquor Cresoli saponatus und Lysol (beide 50 Proz. Kresole enthaltend), Desinfektol, Kreolin, Kresolin, Phenolin, Sapokarbol als weniger giftige Desinfektionsmittel wie Karbolsäure dienen; beim sog. Solveol vermittelt kresotinsaures Natrium, beim Solutol Kresolnatrium die Löslichkeit in Wasser. \*Aqua cresolica ist eine Lösung von Liquor Cresoli saponatus in 9 Tln Wasser.

**Dinitroorthokresolkalium**,  $C_6H_3(NO_2)_2(CH_3)(OK)$ , dient als Antinonin zum Vertilgen der Nonnenraupe.

**Trijodmetakresol**, Losophan,  $C_6H_3(OH)(CH_3)$ , bildet farblose, wasserunlösliche Kristalle, bei  $121,5^{\circ}$  schmelzend.

**Kresalol**,  $C_6H_4(OH)COO(C_6H_4CH_3)$ , salicylsäures m-Kresol, farblose, wasserunlösliche Kristalle, bei  $74^\circ$  schmelzend.

**Europfen**,  $(OCH_3)(C_6H_4)C_6H_3(C_6H_4)(CH_3)(OJ)$ , Isobutylorthokresoljodid, ist gelb, amorph, wasserunlöslich.

**Methylamidokresol**, Amidol,  $C_6H_3(NH \cdot CH_3)(CH_3)(OH)$ , bildet farblose Kristalle, dient in der Photographie als Entwickler.

b. Zweiwertige Phenole,  $C_6H_3(OH)_2(CH_3)$  und ihre Derivate.

Alle sechs möglichen Dioxytoluole sind bekannt, von denen Orcin und Homobrenzkatechin zu erwähnen sind.

**Orcin**,  $C_6H_3(OH)_2(CH_3)$ , in kleiner Menge frei in den Evernia-, Roccella- und Lecanora Flechten, kann aus einem in diesen Flechten enthaltenen Ester, dem Erythrin (siehe unten), erhalten werden. Farblose, in Wasser, Alkohol, Ammoniak, Äther lösliche, süße Kristalle; die wässrige Lösung wird mit Ferrichlorid blauviolett, mit Chlorkalklösung vorübergehend dunkelviolett.

Läuft man ammoniakalische Orcinlösung an der Luft stehen, so entsteht unter Sauerstoff- und Stickstoffaufnahme:

a. ein roter, kristallinischer Farbstoff, das **Orcin**,  $C_{26}H_{24}N_2O_7$ .

b. ein gelber, kristallinischer Farbstoff,  $C_{21}H_{19}N_2O_5$ .

c. ein blauer, amorpher Farbstoff, der Lackmus.

Gemenge dieser Farbstoffe bilden den Orseillefarbstoff (gereinigt Persio, Cudbear, roter Indigo), durch Gärung der erwähnten Flechten mit  $NH_3$  entstehend.

Läuft man ammoniakalische Orcinlösung mit  $K_2CO_3$  stehen, so entsteht vorwiegend der blaue Farbstoff Lackmus, welcher durch Säuren rot, durch Alkalien wieder blau wird (S. 51).

**Erythrin**, Diorsellin-  $C_6H_3(CH_3)(OH)_2COO$  säure-Erythritester,  $C_6H_3(CH_3)_2(OH)_2COO > C_4H_6(OH)_2$ , zerfällt beim Kochen mit  $Ba(OH)_2$  in Erythrit  $C_4H_6(OH)_4$  und

**Orsellinsäure**, Dioxytolylsäure,  $C_6H_3(CH_3)(OH)_2COOH$ ; diese zerfällt beim Erhitzen in Orcin,  $C_6H_3(CH_3)(OH)_2 + CO_2$ .

**Homobrenzkatechin**,  $C_6H_3(OH)_2(CH_3)$ , aus Kresol durch Erhitzen mit HJ erhalten, bildet hygroskopische Kristalle.

**Kresol**,  $C_6H_3(CH_3)(OCH_3)(OH)$ , der Monomethyläther des Homobrenzkatechins, ist eine bei  $220^\circ$  siedende Flüssigkeit, dem Guajakol (S. 473) sehr ähnlich, und bildet mit diesem gemengt, das Kresot (\*Kresotum), welches aus dem Buchenholztee, durch fraktionierte Destillation zwischen  $200$  und  $220^\circ$ , als gelbliche, durchdringend riechende Flüssigkeit erhalten wird.

Kresotal heißen die gemischten Guajakol- und Kresolkarbonate, welche statt des Kresots med. verwendet werden.

## 2. Benzyl- und Benzoylverbindungen.

Diese Verbindungen enthalten das einwertige Radikal Benzyl,  $C_6H_5CH_2$ , oder Benzoyl,  $C_6H_5CO$ .

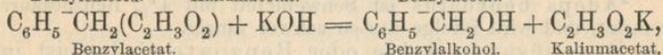
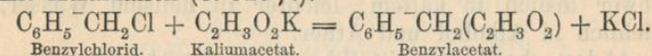
**Benzylchlorid**,  $C_6H_5CH_2Cl$ , sowie das Bromid und Jodid bilden farblose, stechend riechende Flüssigkeiten. Darstellung S. 463.

**Benzalchlorid**,  $C_6H_5-CHCl_2$ , und **Benzotrichlorid**,  $C_6H_5-CCl_3$ , entstehen bei der weiteren Chlorierung von siedendem Toluol.

**Benzylamin**,  $C_6H_5-CH_2-NH_2$ , erhält man durch Erhitzen von Benzylchlorid mit Ammoniak als basische, farblose Flüssigkeit.

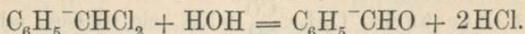
**Benzilycyanid**,  $C_6H_5-CH_2-CN$ , ist der Hauptbestandteil des äth. Öles der Kapuziner- und Gartenkresse (*Lepidium sativum*).

**Benzylalkohol**,  $C_6H_5-CH_2OH$ , findet sich als Zimtsäure- und Benzoësäure-Benzylester im Storax, Peru- und Tolubalsam und entsteht durch Erhitzen von Benzylacetat mit Ätzalkalien (S. 329  $\gamma$ ):



oder durch Einwirkung naszierenden Wasserstoffes auf Benzaldehyd. Er bildet eine farblose, ölige, bei 207° siedende Flüssigkeit.

**Benzaldehyd**, Bittermandelöl,  $C_6H_5-CHO$ , Oleum Amygdalarum aethereum, wird analog den anderen Aldehyden durch Destillation eines benzoësauren mit einem ameisensauren Salze erhalten (S. 337  $\beta$ .), ferner durch Erhitzen von Benzalchlorid mit Wasser:



Gewöhnlich wird er aus den bitteren Mandeln durch Zerlegung des in denselben enthaltenen Glykosides Amygdalin (siehe dieses) dargestellt und enthält dann meist auch Blausäure. Farblose, bei 180° siedende Flüssigkeit, von charakteristischem Geruche, alle Reaktionen der Aldehyde zeigend und durch Oxydation in Benzoësäure, durch Reduktion (Natriumamalgam) in Benzylalkohol übergehend.

**Benzoësäure**,  $C_6H_5-COOH$ , findet sich in vielen Harzen, namentlich im Benzoëharz, ferner im Peru- und Tolubalsam, als Bestandteil der Hippursäure im frischen, frei im faulenden Harn der Pflanzenfresser, als Bestandteil des Glukosids Populin in der Zitterpappel.

Sie bildet sich bei der Oxydation aller Benzolderivate, welche nur ein Alkoholradikal enthalten;  $C_6H_5-CH_3$ ,  $C_6H_5-C_2H_5$ ,  $C_6H_5-C_3H_7$ , etc. geben alle bei der Oxydation  $C_6H_5-COOH$  (S. 462). Synthetisch erhält man sie aus Monobrombenzol, Natrium und Kohlendioxyd:



Gewöhnlich stellt man sie durch Erhitzen von Benzoëharz dar, wobei sie sublimiert (\*Acidum benzoicum), oder durch Kochen der Hippursäure (siehe unten) mit Salzsäure, wobei erstere in Glykokoll und Benzoësäure zerfällt (Benzoësäure aus Harn), oder durch Erhitzen von Benzotrichlorid mit Wasser:



Grofse, glänzende, schwach aromatisch riechende Blätter, schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser, reichlich in Alkohol und Äther.

\*Adeps benzoatus ist Schweinefett mit 1% Benzoësäure versetzt, und wird infolge dessen schwer ranzig.

Benzoësaure Salze oder Benzoate sind meist in Wasser leicht löslich; Ferrichlorid fällt aus neutralen Lösungen rötlichgelbes Ferribenzoat,  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_3\text{Fe}$ .

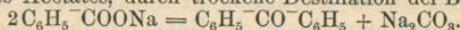
**Wismutbenzoat**,  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_3\text{Bi} + \text{Bi}(\text{OH})_3$ , Bismutum benzoicum, ist ein weißes, amorphes, wasserunlösliches Pulver.

**Quecksilberbenzoat**,  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2\text{Hg} + \text{H}_2\text{O}$ , Hydrargyrum benzoicum, bildet farblose glänzende Nadeln.

**Orthosulfaminbenzoësäure**,  $\text{C}_6\text{H}_4 < \text{SO}_2 \text{NH}_2$ , liefert das

**Orthosulfaminbenzoësäureanhydrid**, **Orthobenzoësäure-sulfimid**, Saccharin,  $\text{C}_6\text{H}_4 < \text{SO}_2 > \text{NH}$ , ein weißes, schwer in Wasser, leicht in Alkohol und Äther lösliches Pulver, 500mal süßer wie Rohrzucker, daher als Versüßungsmittel dienend. Die entsprechenden m- und p-Verbindungen besitzen keinen süßen Geschmack.

**Benzophenon**,  $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}$  oder  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}\text{C}_6\text{H}_5$ , ist ein Keton und entsteht in analoger Weise wie Aceton durch trockene Destillation eines Acetates, durch trockene Destillation der Benzoate:

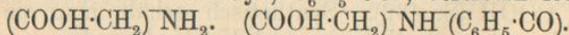


Destilliert man ein Benzoat mit einem anderen organischen Salze, so entstehen gemischte Phenone, z. B.:

**Methylphenylketon**,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}\text{CH}_3$ , Acetophenon, Hypnonum, ist eine farblose Flüssigkeit, eigenartig riechend, schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, bei 14° kristallisierend.

**Benzoylanilin**, Benzanilid,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}(\text{NH}\text{C}_6\text{H}_5)$ , findet als Antipyretikum Anwendung, bildet farblose Kristalle.

**Hippursäure**,  $\text{C}_9\text{H}_9\text{NO}_3$ , ist Benzoylglykokoll, d. h. Glykokoll, in dem ein H der Amidgruppe durch das Säureradikal Benzoyl,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$ , vertreten ist.

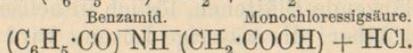


Glykokoll.

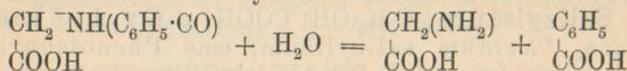
Hippursäure.

Sie findet sich reichlich im Harn der Pflanzenfresser, in

geringer Menge im Harn der Fleischfresser. Beim Durchgang von Benzoësäure, Toluol, Zimtsäure und anderen aromatischen Stoffen, welche oxydiert Benzoësäure liefern, durch den Organismus werden dieselben in Hippursäure übergeführt und als solche im Harn ausgeschieden; bei ausschließlicher Pflanzenkost ist die Menge der Hippursäure im Harn der Fleischfresser und der Pflanzenfresser gleich groß. Künstlich erhält man Hippursäure durch Erhitzen von  $(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO})\text{NH}_2 + \text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{COOH} =$



Im großen stellt man sie aus frischem Harn der Pflanzenfresser dar, indem man denselben stark eindampft und nach dem Erkalten (S. 482) mit Salzsäure versetzt; die sich hierauf ausscheidende Hippursäure wird durch Umkristallisieren gereinigt. Farblose Säulen, kaum in kaltem, leichter in heißem Wasser löslich, sehr löslich in Alkohol, unlöslich in Petroleumäther (Unterschied von Benzoësäure); beim Kochen mit Säuren oder Alkalien zerfällt sie unter Wasseraufnahme in Glykokoll und Benzoësäure:



Dieselbe Zersetzung erleidet sie bei der durch Micrococcus Urae erzeugten alkalischen Harn gärung, weshalb man ausefaultem Pferdeharn nur Benzoësäure erhält.

Von den hippursäuren Salzen zeichnet sich das gelbe Ferrisalz durch seine Unlöslichkeit aus.

Viele aromatische Säuren verbinden sich unter Wasseraustritt im Organismus mit Glykokoll und es werden diese Verbindungen als sog. -ursäuren durch den Harn ausgeschieden, z. B. Salizylsäure als Salizylursäure  $(\text{HOOC}\cdot\text{CH}_2)\text{NH}(\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OH}\cdot\text{CO})$ , Tolnylsäure als Tolnylsäure,  $(\text{HOOC}\cdot\text{CH}_2)\text{NH}(\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3\cdot\text{CO})$ , Cymol als Kuminursäure  $(\text{HOOC}\cdot\text{CH}_2)\text{NH}(\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{C}_3\text{H}_7\cdot\text{CO})$ , etc.

### 3. Oxybenzyl- und Oxybenzoylverbindungen.

Diese Verbindungen können auch als Derivate der Oxytoluole,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})(\text{CH}_2)$  (S. 479) betrachtet werden. Sie leiten sich von den Benzyl- und Benzoylverbindungen ab, indem ein H des Benzolrestes durch ein OH ersetzt wird, weshalb sie zugleich Phenole sind.

Die drei Oxybenzylalkohole  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$  heißen Saligenin, Meta- und Paraoxybenzylalkohol und

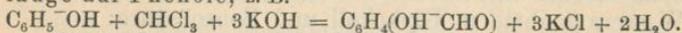
die diesen entsprechenden drei Säuren  $C_6H_4(OH)COOH$ , heißen Salizylsäure, Meta- und Paraoxybenzoësäure.

Die Methyläther der Paraoxybenzylreihe heißen Anisalkohol,  $C_6H_4(OCH_3)CH_2OH$ , Anisaldehyd,  $C_6H_4(OCH_3)CHO$ , und Anis- oder p-Methoxybenzoësäure,  $C_6H_4(OCH_3)COOH$ , da die beiden letzteren zuerst durch Oxydation von Anisöl (resp. von Anethol, S. 490) erhalten wurden.

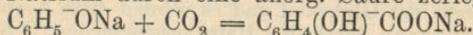
**Saligenin**, o-Oxybenzylalkohol,  $C_6H_4(OH)CH_2OH$ , ein Phenolalkohol, wird durch Zersetzung des in den Weidenrinden enthaltenen Glukosids Salizin (siehe dieses) erhalten. Glänzende Blättchen, löslich in heißem Wasser, Alkohol und Äther; die wässrige Lösung wird mit Ferrichlorid tief blau; durch Oxydation entsteht Salizylaldehyd und Salizylsäure.

**Salizylaldehyd**,  $C_6H_4(OH)CHO$ , früher salizylige Säure genannt, ist ein Phenolaldehyd, findet sich in flüchtigen Öle der Spiraea-Arten und entsteht bei der Oxydation von Saligenin. Er bildet eine aromatische, wenig in Wasser lösliche Flüssigkeit; die Lösung wird durch Ferrichlorid tief violett.

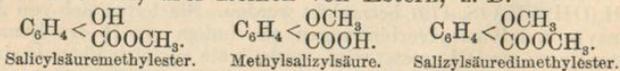
Alle aromatischen Oxyaldehyde lassen sich auch darstellen durch Einwirkung von Chloroform und Alkalilauge auf Phenole, z. B.



**Salizylsäure**,  $C_6H_4(OH)COOH$ , o-Oxybenzoësäure, \*Acidum salicylicum, eine Phenolsäure, findet sich frei neben Salizylaldehyd in verschiedenen Spiraeaarten, ihr Methylester im Wintergrünöl (von Gaultheria procumbens). Man erhält sie durch Oxydation von Saligenin und Salizylaldehyd, im großen, indem man Natrium in Phenol einträgt und mit  $CO_2$  in geschlossenen Gefäßen auf  $130^\circ$  erhitzt, worauf man das entstandene salizyls. Natrium durch eine anorg. Säure zerlegt.



Farblose Nadeln oder kristallinisches Pulver, in kaltem Wasser schwer (in 450 Tln.), in Alkohol und Äther leicht löslich; die wässrige Lösung wird, ebenso wie die ihrer Salze, mit Ferrichlorid violett. Sie dient als fäulnisverhinderndes, ungiftiges Mittel und bildet, da sie zugleich ein Phenol ist, drei Reihen von Estern, z. B.



Salizylsäuremethylester. Methylsalizylsäure. Salizylsäuredimethylester.

\*Pulvis salicylicus cum Talco, Salizylsäurestreupulver, ist eine Mischung von Salizylsäure, Talk und Stärkemehl.

\*Sebum salicylatum, Salizyltalg, ist Talg mit 2 Proz. Salizylsäure gemischt.

**Natriumsalizylat**,  $C_6H_4(OH)COONa$ , \*Natrium salicylicum, bildet weiße, lösliche, süß-salzig schmeckende Schuppen.

**Lithiumsalizylat**,  $2C_6H_4(OH)COOLi + H_2O$ , \*Lithium salicylicum, ist ein weißes, kristallinisches, wasserlösliches Pulver.

**Magnesiumsalizylat**,  $(C_6H_4 \cdot OH \cdot COO)_2Mg + 4H_2O$ , bildet farblose, in Wasser und Alkohol lösliche Kristalle.

**Aluminiumsalizylat**,  $(C_6H_4 \cdot OH \cdot COO)_3Al_2 + 3H_2O$ , Saluminium insolubile, ist ein weißes, unlösliches, antiseptisches Pulver, Saluminium solubile ist  $(C_6H_4 \cdot ONH_4 \cdot COO)_3Al_2 + 2H_2O$ .

**Wismutsalizylat, basisches**,  $C_6H_4(OH)COO \cdot BiO + BiO(OH)$  \*Bismuthum subsalicylicum, bildet ein kristallinisches, weißes, unlösliches, geruch- und geschmackloses Pulver.

**Salizylsäure-Phenylester**, \*Salolum,  $C_6H_4(OH)COO \cdot C_6H_5$ , bildet ein weißes, mikrokristallinisches Pulver, fast unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther, bei 42° schmelzend.

**Salizylsäureparaamidophenylacetylesther**, Salophen,  $C_6H_4(OH)COO \cdot C_6H_4 \cdot NH(CH_3 \cdot CO)$ , wasserunlösliche Blättchen.

**Salizylaceton**, Salacetol,  $C_6H_4(OH)COO(CH_2 \cdot CO \cdot CH_3)$ , bildet weiße, wasserunlösliche Nadeln.

**Dithiosalizylsäure**,  $HOOC(HO)H_3C_6S \cdot S \cdot C_6H_3(OH)COOH$ . Das Natriumsalz findet als Natrium dithiosalicylicum, das basische Wismutsalz als Thioform mediz. Anwendung.

**Dijodsalizylsäure**,  $C_6H_2J_2(OH)COOH$ , ist ein farbloses, kristallinisches, in Wasser wenig lösliches Pulver.

#### 4. Dioxybenzyl- und Dioxybenzoylverbindungen.

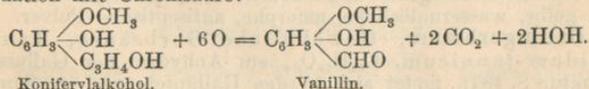
Diese Verbindungen können auch als Derivate der Dioxytoluole,  $C_6H_3(OH)_2(CH_3)$  (S. 480) betrachtet werden.

**Protokatechualkohol**,  $C_6H_3(OH)_2 \cdot CH_2OH$ , ist unbekannt.

**Protokatechualdehyd**,  $C_6H_3(OH)_2 \cdot CHO$ , aus Vanillin (siehe unten), und mittels der Chloroformreaktion (S. 484) aus Brenzkatechin erhalten, bildet farblose, in Wasser lösliche Kristalle; die wässrige Lösung wird durch Ferrichlorid tiefgrün.

**Vanillin**, Methylprotokatechualdehyd,  $C_8H_8O_3$ , (Struktur unten), der wirksame und riechende Bestandteil der Vanille (\*Fructus Vanilla), wird durch Ausziehen derselben mit Äther erhalten; findet sich auch in der Siambenzoë in geringer Menge.

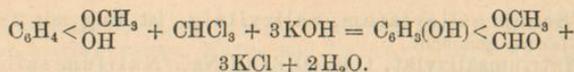
Künstlich dargestellt wird es aus dem im Glukoside Koniferin (siehe dieses) enthaltenen Koniferylalkohol (S. 490) durch Oxydation mit Chromsäure:



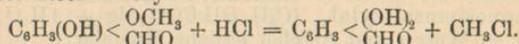
Koniferylalkohol.

Vanillin.

Ferner entsteht es aus Guajakol und Chloroform (S. 484):



Vanillin kristallisiert in langen Nadeln, die in Wasser, Alkohol und Äther löslich sind und, mit Salzsäure erhitzt, in Methylchlorid und Protokatechualdehyd zerfallen:



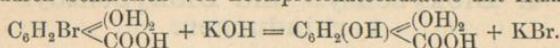
**Protokatechusäure**, Brenzkatechinkarbonsäure,  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2\text{COOH}$ , eine der sechs bekannten Oxysalizyl- oder Dioxybenzoësäuren, erhält man beim Schmelzen von Katechu, Kino, Benzoë, Asa foetida, Myrrha etc. mit Ätzkali, ferner durch Oxydation ihres Aldehyds, in farblosen, leicht in Wasser, Alkohol, Äther löslichen Nadeln; die Lösung wird durch  $\text{FeCl}_3$  grün.

**Veratrumsäure**,  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2\text{COOH}$ , Protokatechusäure-dimethyläther, kommt im Sabadillsamen vor. Farblose Kristalle.

## 5. Höhere Oxybenzyl- und Oxybenzoylverbindungen.

Von den sechs möglichen Trioxybenzoësäuren (S. 466)  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_3\text{COOH}$  sind drei bekannt. Die wichtigste ist die

**Gallussäure**,  $\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$ , Acid. gallicum, neben Tannin in den Galläpfeln, Divi-Divifrüchten, im Thee, in der Granatwurzelnrinde und vielen Pflanzen vorkommend; gebunden, und zwar meist als Glykosid, findet sie sich in einigen Gerbsäuren. Man gewinnt sie aus Tannin durch Kochen mit verd. Säuren (siehe unten) oder durch Schmelzen von Bromprotokatechusäure mit Ätzkali:



Feine, weiße Nadeln, in heißem Wasser, Alkohol, Äther löslich. Ferrichlorid erzeugt in der wässrigen Lösung eine schwarzblaue Fällung, Leimlösung giebt keine Fällung, Cyankalium giebt rote Färbung (Unterschied von Tannin). Beim Erhitzen zerfällt sie in  $\text{CO}_2$  und Pyrogallol (S. 475):  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_3\text{COOH} = \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_3 + \text{CO}_2$ . Sie reduziert sowohl Gold- wie Silbersalze und beruht hierauf ihre Anwendung in der Photographie. Obgleich nur einbasisch, besitzt die Gallussäure, da sie zugleich ein dreiwertiges Phenol ist, vier durch Metalle ersetzbare Wasserstoffatome.

**Aluminium subgallicum**, Gallal,  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_3\text{COO}^-\text{Al}(\text{OH})_2$ , ist ein braunes, wasserunlösliches Pulver.

**Basisch gallussaures Wismutoxyjodid**, Aïrol,  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_3\text{COO}^-\text{Bi}(\text{OJ})_2$ , und

**Bismutum subgallicum**, Dermatol,  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_3\text{COO}^-\text{Bi}(\text{OH})_2$ , sind gelbe, wasserunlösliche, amorphe, antiseptische Pulver.

**Gallusgerbsäure**, Gewöhnliche Gerbsäure, Tannin, \*Acidum tannicum,  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_9$ , ein Anhydrid der Gallussäure (Struktur S. 487), findet sich in den Galläpfeln und im Sumach. Sie wird durch wasserentziehende Mittel aus Gallussäure erhalten

und kann umgekehrt durch Kochen mit verd. Säuren oder Alkalien in Gallussäure zerlegt werden:  $C_6H_2(OH)_3^-COO^-C_9H_2(OH)_2^-COOH + HOH = 2C_6H_2(OH)_3^-COOH$ . Gewöhnlich stellt man sie durch Ausziehen der Galläpfel (\*Galla e) mit weingeisthaltigem Äther dar.

Farbloses, amorphes, neutrales, rechtsdrehendes Pulver, leicht löslich in Wasser, Weingeist, Glycerin, nicht in Äther; reduziert die Salze des Silbers, Kupfers etc. Ferrisalze bewirken in den Lösungen einen blauschwarzen Niederschlag, mit Jod entsteht, wie mit Gallussäure rote Färbung. Beim Erhitzen zersetzt sie sich unter Bildung von Pyrogallol. Weitere Eigenschaften bei „Gerbstoffe“.

**Tannigen**, Diacetyltannin,  $C_{14}H_8(CH_3CO)_2O_9$ , und

**Tanniform**, Methylenditannin,  $CH_2(C_{14}H_8O_9)_2$ , aus Formaldehyd und Gallusgerbsäure entstehend, finden med. Anwendung.

**Aluminiumtannat-tartrat**,  $Al_2(C_4H_4O_6)_2(C_{14}H_8O_9)_2$ , Tannalum solubile, ist ein braunes, wasserlösliches Pulver.

**Mercurtannat**, Hydrargyrum oxydulatum tannicum, farb- und geruchlose, mattgrüne, unlösliche Schuppen.

**Bleitannat**, aus Bleiessig und Gerbsäure entstehend, bildet mit Fett gemengt das \*Unguentum Plumbi tannici.

**Gerbstoffe**, Gerbsäuren nennt man im Pflanzenreiche verbreitete Körper, welche in Wasser löslich sind, zusammenziehend schmecken, durch Eisensalze schwarz oder grün gefällt werden (Tinte), Leimlösungen fällen, und mit tierischen Häuten (leimgebenden Geweben) unlösliche Verbindungen bilden, in welchen die Neigung der Häute zur Fäulnis aufgehoben ist (Lederfabrikation). Dieselben bilden keine chemisch einheitliche Gruppe; die meisten sind Verbindungen der Gallussäure oder der Oxyzimtsäuren mit Traubenzucker (siehe Glukoside). Man unterscheidet nach der Herkunft Thee-, Kaffee-, Katechu, Kino-, China-, Eichengerbsäure etc.

### Verbindungen mit acht

#### untereinander verbundenen Kohlenstoffatomen.

### 1. Dimethylbenzolverbindungen.

**Dimethylbenzole**, Xylole,  $C_6H_4(CH_3)_2$ . Aus dem Steinkohlenteer erhält man bei der frakt. Destillation bei  $140^\circ$  eine farblose Flüssigkeit, welche ein Gemenge der drei isomeren Xylole ist, welche sich nicht durch fraktionierte Destillation trennen lassen, weshalb man dieselben synthetisch darstellt (S. 461).

Bei der Oxydation liefern sie, nach der Energie derselben, entweder Toluylsäuren,  $C_7H_4(CH_3)COOH$ , oder Phtalsäuren,  $C_8H_4(COOH)_2$ . Darstellung der Halogenderivate S. 463.

#### a. Phenole und Phenolsäuren.

**Oxyxylole**, Xylenole,  $C_6H_3(OH) < \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}$ , zeigen alle Eigenschaften des Phenols und finden sich im Buchenholzteer. Alle

sechs Isomeren sind bekannt und vier davon durch Schmelzen der isomeren Xylolsulfonsäuren mit Ätzalkali erhalten worden.

**Oxytoluylsäuren**, Kresotinsäuren,  $C_6H_3(OH) < \begin{matrix} CH_3 \\ COOH \end{matrix}$ .

Alle zehn möglichen Isomeren sind dargestellt worden.

**Oxyphthalsäuren**,  $C_6H_3(OH) < \begin{matrix} COOH \\ COOH \end{matrix}$ . Alle 6 sind dargestellt.

**Dioxyxylole**,  $C_6H_2(OH)_2 < \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}$ , sind fünf bekannt; dieselben heißen m- und p-Xylorcin ( $\beta$ -Örcin), o-, m- und p-Xylhydrochinon (Hydrophloron).

**Dioxytoluylsäuren**,  $C_6H_2(OH)_2 < \begin{matrix} CH_3 \\ COOH \end{matrix}$ ; von den bekannten Isomeren ist von Interesse die Orsellinsäure (S. 480).

**Dioxyphthalsäuren**,  $C_6H_2(OH)_2 < \begin{matrix} COOH \\ COOH \end{matrix}$ , sind sechs bekannt.

#### b. Alkohole und Säuren.

Es sind von allen die o-, m- und p-Verbindungen bekannt.

**Tolylalkohole**,  $C_6H_4 < \begin{matrix} CH_3 \\ CH_2OH \end{matrix}$ .

**Methylbenzoe- oder Toluylsäuren**,  $C_6H_4 < \begin{matrix} CH_3 \\ COOH \end{matrix}$ .

**Xylylen- oder Tolylenalkohole**,  $C_6H_4 < \begin{matrix} CH_2OH \\ CH_2OH \end{matrix}$ .

**Oxymethylbenzoesäuren**,  $C_6H_4 < \begin{matrix} CH_2OH \\ COOH \end{matrix}$ .

**Phthalsäuren**,  $C_6H_4(COOH)_2$ . Es sind die drei möglichen isomeren Säuren bekannt. Sie entstehen bei der Oxydation der entsprechenden drei Xylole, sowie aller aromatischen Verbindungen, welche zwei Alkoholradikale enthalten.

Gewöhnliche oder Orthophthalsäure wird durch Oxydation des Naphtalins dargestellt. Hierdurch ist zugleich bewiesen, daß die Karboxyle die Stellung 1:2 einnehmen (siehe Naphtalin).

Sie bildet farblose, leicht in heißem Wasser, Alkohol, Äther lösliche Kristalle, bei 213° schmelzend, beim weiteren Erhitzen in

Phthalsäureanhydrid,  $C_6H_4 < \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} > O$ , und Wasser zerfallend.

Iso- oder Metaphthalsäure bildet feine, bei 300° schmelzende Nadeln, ohne Zersetzung sublimierend, selbst in heißem Wasser schwer löslich.

Tere- oder Paraphthalsäure wurde zuerst durch Oxydation von Terpentinöl erhalten. Sie bildet ein in Wasser nahezu unlösliches, amorphes Pulver, beim Erhitzen sublimierend.

## 2. Äthylbenzolverbindungen.

**Äthylbenzol**,  $C_6H_5(C_2H_5)$  oder  $C_6H_5^-CH_2^-CH_3$ , eine farblose, bei 134° siedende Flüssigkeit, wurde nur synthetisch erhalten.

**Styrol**, Cinnamol, Phenyläthylen,  $C_6H_5^-CH=CH_2$ , ent-

steht durch Destillation von Zimtsäure mit Ätzkalk unter  $\text{CO}_2$ -Abspaltung; es findet sich im flüssigen Storax und ist eine farblose Flüssigkeit, bei  $146^\circ$  siedend, welche leicht sich polymerisiert.

**Phenyllessigsäure**, Alphenylsäure,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-COOH}$ , die einzig bekannte, den Toluylsäuren isomere Säure des Äthylbenzols, findet sich im Harn und bei der Fäulnis des Eiweißes, und entsteht beim Kochen von Benzylcyanid mit Kalilauge.

**Oxyphenyllessigsäure**,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{-CH}_2\text{-COOH}$ , findet sich im Harn und bei der Fäulnis des Tyrosins.

**Oxyphenylamidoessigsäure**,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{-CH}(\text{NH}_2)\text{-COOH}$ , Glycin, dient als Entwickler in der Photographie.

**Mandelsäure**, Phenylglykolsäure,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}(\text{OH})\text{-COOH}$ , wird durch Kochen von Benzaldehyd mit Blausäure und Salzsäure erhalten (S. 394 d.); man kennt rechts- und linksdrehende Mandelsäure, welche gemischt inaktive geben.

### *Verbindungen mit neun untereinander verbundenen Kohlenstoffatomen.*

#### 1. Trimethylbenzolverbindungen.

Die drei Trimethylbenzole,  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3$ , Mesitylen, Pseudokumol, Hemellithol, finden sich im Steinkohlenteer.

1. **Mesitylen**,  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3$ , wird erhalten, wenn man Aceton mit Schwefelsäure erhitzt, woraus sich sein Aufbau (1:3:5) ergibt (S. 459). Es ist eine eigentümlich riechende, bei  $163^\circ$  siedende Flüssigkeit, welche durch successive Oxydation drei Säuren liefert:

**Mesitylsäure**,  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2\text{-COOH}$ , isomer den Xylylsäuren.

**Uvitinsäure**,  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)(\text{COOH})_2$ , isomer der Methylphtalsäure.

**Trimesinsäure**,  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{COOH})_3$ , isomer der Trimellithsäure.

2. **Pseudokumol**,  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3$ , ist eine bei  $169^\circ$  siedende Flüssigkeit; sie giebt oxydiert zuerst zwei isomere

**Xylylsäuren**,  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2(\text{COOH})$ , bei weiterer Oxydation die

Letztere zwei isomeren Säuren **Methylphtalsäure** und **Xylidinsäure**,  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)(\text{COOH})_2$ .

wird leicht zu **Trimellithsäure**,  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{COOH})_3$ , oxydiert.

3. **Hemellithol**,  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3$ , bei  $175^\circ$  siedend, giebt oxydiert

**Hemellitylsäure**,  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2(\text{COOH})$ , und schliesslich

**Hemimellithsäure**,  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{COOH})_3$ .

#### 2. Allylverbindungen.

Das Radikal  $\text{C}_3\text{H}_5$  kann dreiwertig (als Glyzeryl) und einwertig (als Allyl) funktionieren (S. 427). Wie nun die Derivate des Allyls der Fetreihe als ungesättigte Verbindungen auftreten und leicht in die gesättigten Propylverbindungen übergehen, so auch die aromatischen Derivate des Allyls; dieselben werden von naszierendem Wasserstoff in gesättigte Propylbenzolderivate übergeführt.

**Allylbenzol**,  $C_6H_5-C_3H_5$  oder  $C_6H_5-CH=CH-CH_3$ , wird durch Einwirkung von Bromallyl auf Brombenzol bei Gegenwart von Natrium (S. 461) als angenehm riechende Flüssigkeit erhalten.

**Anethol**, Aniskampfer,  $C_6H_4(O-CH_3)(C_3H_5)$ , der Hauptbestandteil des Anis-, Fenchel-, Estragonöles, kristallisiert beim Abkühlen dieser Öle in farblosen Schuppen aus, bei  $21^\circ$  schmelzend.

**Eugenol**, Nelkensäure,  $C_6H_3(OH)(O-CH_3)(C_3H_5)$ , im Nelken- und Pimentöle enthalten (neben  $C_{10}H_{16}$ , S. 493), bildet eine aromatisch riechende Flüssigkeit, bei  $247^\circ$  siedend.

**Koniferalkohol**,  $C_6H_3(OH)(OCH_3)(C_3H_5 \cdot OH)$ , im Glukoside Koniferin, schmilzt bei  $85^\circ$ , giebt oxydiert Vanillin (S. 485).

**Asaron**,  $C_6H_2(O-CH_3)_3(C_3H_5)$ , neben  $C_{10}H_{16}$  in Asarum europaeum enthalten, bildet bei  $61^\circ$  glänzende Kristalle.

**Apiol**,  $C_6H(O-CH_3)_2(O-CH_2 \cdot O)(C_3H_5)$ , im äth. Öle des Petersiliensamens enthalten, bildet bei  $32^\circ$  schmelzende Kristalle.

**Zimtalkohol**, Cinnamylalkohol, Phenylallylalkohol,  $C_6H_5-C_3H_4(OH)$  oder  $C_6H_5-CH=CH-CH_2OH$ , findet sich als Zimtsäureester im Styrax und wird daraus durch Destillation mit Natronlauge abgeschieden. Er bildet nadelförmige Kristalle, riecht hyazinthartig und ist in Wasser kaum löslich; durch Oxydation geht er in Zimtaldehyd und Zimtsäure über.

**Zimtaldehyd**,  $C_6H_5-CH=CH-CHO$ , der Hauptbestandteil des Zimt- und Cassiaöls, bildet eine farblose, nach Zimt riechende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, welche sich schon an der Luft zu Zimtsäure oxydiert.

**Zimtsäure**,  $\beta$ -Phenylakrylsäure, Acid. cinnamylicum,  $C_6H_5-C_3H_3O_2$  oder  $C_6H_5-CH=CH-COOH$ , findet sich im Storax, Peru- und Tolubalsam, sowie in gewissen Benzoecharzen. Sie wird durch Kochen von Storax mit Natronlauge und Fällen der erhaltenen Lösung von zimtsaurem Natrium durch Salzsäure dargestellt, sowie durch Kochen von Benzaldehyd mit trockenem Natriumacetat und Essigsäureanhydrid, welches wasserentziehend wirkt (PERKINS Reaktion):  $C_6H_5-CHO + CH_3-COONa = C_6H_5-CH=CH-COONa + H_2O$ . Farb- und geruchlose Kristalle, bei  $133^\circ$  schmelzend, schwer in kaltem Wasser löslich; Ferrichlorid erzeugt in der Lösung einen gelben Niederschlag von Ferricinnamat; durch Oxydation entsteht Benzaldehyd und dann Benzoësäure (S. 462).

**Atropasäure**,  $\alpha$ -Phenylakrylsäure,  $CH_2=C(C_6H_5)(COOH)$ , entsteht aus Atropin beim Kochen mit Säuren oder Alkalien.

**Allozimtsäure**, stereoisomer der Zimtsäure, wird aus Isocinnamylkokain erhalten, schmilzt bei  $57^\circ$ , ist in Wasser löslich und geht leicht in gewöhnliche Zimtsäure über.

**Cinnamonin**,  $C_6H_5-CH=CH-COO(C_6H_5-CH_2)$ , Benzylcinnamat, findet sich im Peru- und Tolubalsam.

**Styracin**,  $C_6H_5-CH=CH-COO(C_6H_5-C_3H_4)$ , Cinnamylcinnamat, ein Bestandteil des Storax, bildet farblose Nadeln.

**o-Oxyzimtsäure**, Kumarsäure,  $C_6H_4(OH)-CH=CH-COOH$  oder  $C_9H_8O_3$ , findet sich im Steinklee (*Melilotus officinalis*), kristallisiert in farblosen Nadeln, wird aus Kumarin erhalten.

**Kumarsäureanhydrid, Kumarin**,  $C_6H_4 < \overset{O}{\parallel} C_2H_2 > CO$  oder  $C_9H_6O_2$ , findet sich im Waldmeister, in den Tonkabohnen, im Steinklee, Ruchgras, sowie anderen Pflanzen und kristallisiert in farblosen Prismen, die den Geruch des Waldmeisters besitzen. Synthetisch erhält man es durch Erhitzen von Salizylaldehyd mit Essigsäureanhydrid:  $C_6H_4(OH)COH + (CH_3CO)_2O = C_6H_4 < \overset{O}{\parallel} C_2H_2 > CO + CH_3COOH + H_2O$ . Beim Kochen mit Ätzalkalien geht es unter Wasseraufnahme in Kumarsäure über.

**Umbelliferon**,  $C_9H_6O_3$ , ist ein Oxykumarin, findet sich im Seidelbaste und bildet sich bei der trockenen Destillation vieler Umbelliferenharze, z. B. von *Asa foetida*, Galbanum etc.

**Daphnetin und Askuletin**,  $C_9H_6O_4$ , sind Dioxykumarine, aus den Glukosiden Daphnin und Askulin abspaltbar.

**Dioxyzimsäuren**,  $C_9H_6O_4$  oder  $C_6H_3(OH)_2CH=CHCOOH$ . Kaffeesäure wird aus dem im Kaffee vorkommenden Glukoside Kaffeegerbsäure in gelben Blättchen erhalten. Die isomere Umbellsäure entsteht aus Umbelliferon durch Wasseraufnahme.

### 3. Propylverbindungen.

Durch naszierenden Wasserstoff werden die Allylderivate in die Propylderivate übergeführt (S. 489).

**Kumol**, Isopropylbenzol,  $C_6H_5-C_3H_7$ , im Öle des römischen Kümmels, ist eine farblose, bei  $151^\circ$  siedende Flüssigkeit.

**Phenylpropylalkohol**,  $C_6H_5-C_2H_4-CH_2OH$ , entsteht durch naszierenden Wasserstoff (Natriumamalgam) auf Zimtalkohol.

**$\beta$ -Phenylpropionsäure**,  $C_6H_5-C_2H_4COOH$ , Hydrozimsäure, durch Einwirkung naszierenden Wasserstoffs aus Zimsäure erhalten, ist ein Fäulnisprodukt des Eiweißes.

**Tropasäure**,  $C_6H_5-C_2H_3(OH)COOH$ , isomer den Phenylmilchsäuren, entsteht bei der Spaltung von Atropin und Hyoscyamin.

**$\beta$ -Phenylamidopropionsäure**,  $C_6H_5-C_2H_3(NH_2)COOH$ , ein Spaltungsprodukt des Eiweißes, findet sich in Pflanzenkeimen.

**Melilotsäure**,  $C_6H_4(OH)C_2H_4COOH$ , o-Hydrokumarsäure, eine der existierenden sechs Oxyphenylpropionsäuren, findet sich neben Kumarin im Steinklee. Bei  $38^\circ$  schmelzende Nadeln.

**p-Hydrokumarsäure**, isomer der Melilotsäure, findet sich im Harn und bei der Fäulnis des Tyrosins.

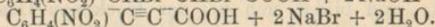
**p-Oxyhydrokumarsäure**,  $C_6H_4(OH)C_2H_3(OH)COOH$ , findet sich im Harn bei akuter Leberatrophie und Phosphorvergiftung.

**Tyrosin**,  $C_6H_4(OH)C_2H_3(NH_2)COOH$  oder  $C_9H_{11}NO_3$ , Amidhydrokumarsäure, p-Oxyphenylamidopropionsäure, findet sich nur bei pathologischen Zuständen im Organismus, fast stets in Begleitung von Leuzin. Es ist ein Spaltungsprodukt der Hornsubstanzen und Eiweißkörper (nicht des Leims) bei Einwirkung von Pankreasflüssigkeit, beim Kochen mit Säuren oder Schmelzen mit

Alkalihydrat, sowie bei Fäulnis und findet sich daher auch im alten Käse (*τυρός*). Kann auch synthetisch dargestellt werden. Es kristallisiert in feinen, charakteristisch gruppierten Nadeln, schwerlöslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther, bei  $235^{\circ}$  schmelzend.

**Phenylpropionsäure**,  $C_6H_5-C \equiv C-COOH$ , bildet lange, glänzende Nadeln. (Propionsäure S. 433).

**Orthonitrophenylpropionsäure**,  $C_6H_4(NO_2)-C \equiv C-COOH$ , entsteht aus dem Dibromid der o-Nitrozimtsäure durch alkoholische Alkalilauge:  $C_6H_4(NO_2)-CHBr-CHBr-COOH + 2NaOH =$



Sie kristallisiert in farblosen Nadeln und geht beim Erwärmen mit alkalischen Reduktionsmitteln in Indigoblau über.

*Verbindungen mit zehn  
untereinander verbundenen Kohlenstoffatomen.*

### 1. Tetramethylbenzolverbindungen.

**Tetramethylbenzole**,  $C_6H_2(CH_3)_4$ . Dieselben heißen Durool, Isodurool, Prehnitol. Ersteres findet sich im Steinkohlenteere.

**Tetrakarbonsäuren**,  $C_6H_2(COOH)_4$ . Es sind alle drei theoretisch möglichen bekannt, nämlich die Pyromellithsäure (S. 499), die Prehnitsäure und die Mellophansäure.

### 2. Methylpropylbenzolverbindungen.

**p-Methylisopropylbenzol**, Cymol,  $C_{10}H_{14}$  oder  $C_6H_4(C_3H_7)(CH_3)$ , eines der zahlreichen, isomeren Methylpropylbenzole, Struktur S. 493, findet sich im römischen Kümmelöle und entsteht beim Erhitzen der Terpene  $C_{10}H_{16}$  mit Jod und des Kampfers  $C_{10}H_{16}O$  mit  $P_2O_5$  (siehe S. 497). Es ist eine bei  $175^{\circ}$  siedende Flüssigkeit, die bei der Oxydation p-Toluylsäure,  $C_6H_4(CH_3)(COOH)$  (S. 487), und dann Terephtalsäure,  $C_6H_4(COOH)_2$ , liefert (S. 463 und 488).

**Kuminaldehyd** oder Kuminol,  $C_6H_4(C_3H_7)(CHO)$ , im römischen Kümmelöl und Cicutäole, eine farblose Flüssigkeit, dient zur Herstellung von **Kuminalkohol**,  $C_6H_4(C_3H_7)(CH_2OH)$ , einer farblosen Flüssigkeit, und **Kuminsäure**,  $C_6H_4(C_3H_7)(COOH)$ , bei  $116^{\circ}$  schmelzende Blättchen.

**Thymol**,  $C_6H_3(OH)(CH_3)(C_3H_7)$ , \*Thymolum, Thymiankampfer, **Thymiansäure**, eines der 20 möglichen, isomeren Phenole  $C_6H_3(OH)(CH_3)(C_3H_7)$ , findet sich im Thymianöle, bildet farblose Kristalle von thymianartigem Geruche und brennendem Geschmacke, bei  $51^{\circ}$  schmelzend; dient als ungiftiges Antiseptikum.

**Thymolquecksilberacetat**, Hydrargyrum thymico-aceticum,  $\text{CH}_3\text{COO}^-\text{Hg}^+\text{O}^-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)(\text{C}_3\text{H}_7) + (\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Hg}$ , ist ein mikrokristallinisches, weißes, schwerlösliches Pulver.

**Dithymoldijodid**,  $(\text{C}_9\text{H}_7)(\text{CH}_3)(\text{JO})\text{H}_2\text{C}_6\text{C}_6\text{H}_2(\text{OJ})(\text{CH}_3)(\text{C}_3\text{H}_7)$ , Aristol, entsteht beim Versetzen einer alkalischen Thymollösung mit Jodlösung als rötliches, geruchloses, unlösliches Pulver.

**Karvakrol**,  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$ , isomer dem Thymol, im äth. Öle von Origanum- und Saturejaarten, bildet bei  $0^\circ$  schmelzende, farblose Kristalle. Es entsteht beim Erhitzen von Kampfer mit Jod (S. 447), sowie beim Erhitzen von Phosphorsäure mit dem isomeren

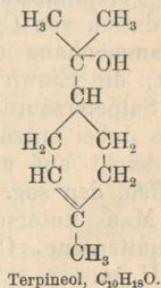
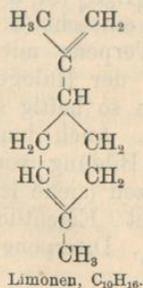
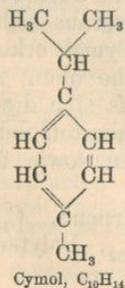
**Karvol** oder **Karvon**,  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$ , welches in äth. Kümmelöle vorkommt und zu den Kampferarten gehört.

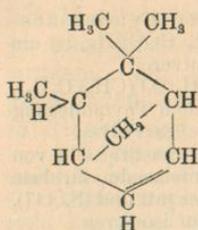
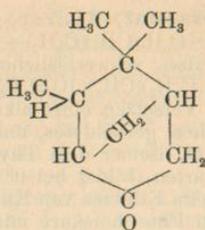
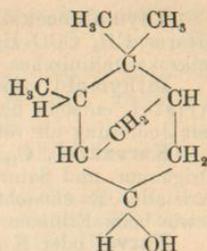
### 3. Terpene und Kampferarten.

In enger Beziehung zu den Methylpropylbenzolen,  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}$ , steht eine Anzahl von isomeren Körpern der Formel  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ , und Polymeren derselben, die Terpene; dieselben enthalten einen Benzolring, in welchem die doppelte Bindung teilweise oder ganz in eine einfache verwandelt ist, so daß sich an den Benzolring mehr wie sechs einwertige Atome oder Atomgruppen anlagern konnten (jedoch nicht über 12 derselben, siehe S. 452).

Die Terpene sind also alicyclische Verbindungen und die Kampferarten sind keton- oder alkoholartige Derivate derselben; im Gegensatz zu den isocyclischen Verbindungen sind bei den Terpenen etc. die Atome in sehr labilem Gleichgewichtszustande, so daß sie unter geeigneten Bedingungen leicht wieder in isocyclische Verbindungen übergehen.

Aus nachstehenden, allerdings noch nicht mit voller Sicherheit erforschten Strukturformeln sind die Beziehungen zum Cymol ersichtlich:



Pinen,  $C_{10}H_{16}$ .Jankampfer,  $C_{10}H_{16}O$ .Borneokampfer,  $C_{10}H_{16}O$ .

**Terpene** finden sich zum Teil in vielen Harzen und ätherischen Ölen (siehe diese), zum Teil sind sie synthetisch erhalten worden. Sie sind mit Ausnahme des Kampfers und der Polyterpene farblose, charakteristisch riechende Flüssigkeiten, einander chemisch sehr ähnlich und unterscheiden sich namentlich durch ihre Fähigkeit 1 oder 2 Mol. HCl oder Br<sub>2</sub>, einige dadurch nur N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zu binden, sowie durch ihre physikalischen Eigenschaften. Sie besitzen verschiedene Schmelz- resp. Siedepunkte (bei 150—180°), verschiedene Dichte, große Verschiedenheit in ihren Gerüchen und sind meistens optisch aktiv. Fast jedes Terpen ist in einer rechts- und linksdrehenden Modifikation bekannt, aus denen durch Vermischen gleicher Teile die optisch inaktive Form hervorgeht (S. 304); auch durch wiederholte Destillation oder Schütteln mit geringen Mengen konz. Schwefelsäure werden sie inaktiv oder gehen in polymere Modifikationen über. Beim Erhitzen mit Jod geben viele Cymol:  $C_{10}H_{16} + 2J = C_{10}H_{14} + 2HJ$ , bei der Oxydation mit verd. Salpetersäure entsteht namentlich Terephtalsäure,  $C_8H_6O_4$  (S. 488), welche auch bei der Oxydation von Cymol entsteht (S. 492), woraus sich der Zusammenhang der Terpene mit dem Cymol erkennen läßt; die Einwirkung der Halogene (siehe oben) sowie der Salpetersäure kann so heftig sein, daß sich die Terpene dabei entzünden. Auch den Luftsauerstoff nehmen sie leicht auf unter Bildung von Säuren sowie festen Stoffen, den sog. Harzen (siehe letztere).

Man unterscheidet Eigentliche Terpene,  $C_{10}H_{16}$ , Sesquiterpene,  $C_{15}H_{24}$ , Diterpene,  $C_{20}H_{32}$ , Polyterpene ( $C_{10}H_{16}$ )<sup>x</sup>.

a. Eigentliche Terpene,  $C_{10}H_{16}$ .

Dieselben sieden bei 160—190° und werden nach ihrem chem. Verhalten eingeteilt in folgende drei Gruppen:

α. Kamphangruppe, umfassend die ein Molekül HCl, HBr, H oder Brom bindenden Terpene:

**Pinen**, (Struktur S. 494), bei 156° siedend, findet sich als Linkspinen oder Terepenten im deutschen, französischen und venetianischen Terpentingöle (siehe unten), im Kanadabalsam, Weihrauch und vielen äth. Ölen; Rechtspinen oder Australen findet sich im englischen und amerikanischen Terpentingöle und ebenfalls in vielen äth. Ölen. Pinenbromid schmilzt bei 107°.

Pinenhydrochlorid,  $C_{10}H_{16} \cdot HCl$ , entsteht beim Einleiten von Salzsäuregas in Pinen und bildet nach Kampfer riechende, flüchtige Kristalle, „künstlicher Kampfer“ genannt.

Terpentingöl, \*Oleum Terebinthinae, besteht je nach seinem Ursprunge namentlich aus Rechts- oder Linkspinen und ist eine farblose, eigentümlich riechende, bei 160° siedende Flüssigkeit von 0,86 spez. Gew., unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther, fetten Ölen; es löst Schwefel, Phosphor, Harze, Kautschuk; durch Destillation mit Kalkwasser erhält man es säure- und harzfrei (\*Oleum Terebinthinae rectificatum); an der Luft nimmt es Sauerstoff auf und verharzt (Anwendung zur Bereitung von Harzfirnissen und Ölfarben).

Tereben, ein Gemenge von Terpenen und deren Zersetzungsprodukten, entsteht durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Terpentingöl und nachfolgende Destillation mit Wasserdämpfen.

**Kampfen**, entsteht durch Einwirkung von Alkalien auf Pinenhydrochlorid als farblose, kristallinische nach Kampfer riechende Masse; es schmilzt gegen 50° und siedet gegen 160°. Je nach der Natur des angewandten Pinenhydrochlorids entstehen Kampfene von verschiedenem Drehungsvermögen.

**Fenchen**, aus Fenchon,  $C_{10}H_{16}O$ , entstehend, ist dem Kampfen sehr ähnlich, aber flüssig und siedet gegen 160°.

β. Terpangruppe, umfassend die zwei Moleküle HCl, HBr, H oder Brom bindenden Terpene:

**Limonen**, Citren, Karven, Hesperiden, Struktur S. 493, siedet bei 175°. Rechtslimonen findet sich im Dill-, Kümmel-, Pomeranzen, Bergamottöl, neben Pinen im Zitronenöl, Linkslimonen neben Linkspinen im Fichtennadelöle.

Inakt. Limonen, Dipenten, Cinen, siedet bei 180°, findet sich im schwed. und russ. Terpentingöle neben Sylvestren, im Kampferöle und Ol. Cinae; entsteht beim Erhitzen der aktiven Limonene auf 300° oder durch  $H_2O$ -Abspaltung aus Terpinhydrat.

**Terpinolen**, durch Kochen von Terpinhydrat, Terpeneol, Cineol mit verd. Schwefelsäure entstehend, siedet bei 185°.

**Sylvestren**, der Hauptbestandteil des schwed. Terpentingöles, siedet bei 176°, ist als Rechts- und Linkssylvestren bekannt; inakt. Sylvestren oder Karvestren wurde synthet. erhalten.

γ. Kein Br oder HCl, aber  $N_2O_3$  bindende Terpene.

**Phellandren**, in äth. Fenchel-, Wasserfenchel- und Eukalyptus-öle, siedet bei  $170^\circ$ , die Verbindung mit  $N_2O_3$  schmilzt bei  $102^\circ$ .

**Terpinen**, entsteht fast aus allen Terpenen beim Kochen mit verd. Schwefelsäure, siedet bei  $180^\circ$ .

b. Sesquiterpene,  $C_{15}H_{24}$ .

Dieselben finden sich im äth. Kubeben-, Sadebaum- und Pat-schoulyöle und sieden bei  $250-280^\circ$ .

c. Diterpene,  $C_{20}H_{32}$ .

Sie finden sich im Kopaiyabalsam, entstehen bei der Destillation von Kolophonium (als Kolophen, Retinol) und sieden über  $300^\circ$ .

d. Polyterpene,  $(C_{10}H_{16})_n$ .

**Kautschuk**, der eingetrocknete Milchsaft tropischer Euphorbiaceen, Apocynen etc. und

**Guttapercha**, der eingetrocknete Milchsaft tropischer Sapota-ceen. Beide Körper sind kaum löslich in Alkohol, löslich in  $CS_2$ ,  $CHCl_3$ ,  $C_6H_6$  und Terpentinöl, bei gewöhnlicher Temperatur sind sie zähe und elastisch, in der Kälte werden sie hart. Die Elasticität des Kautschuks wird durch Einverleibung von Schwefel (sog. Vulkanisieren) erhöht; vulkanisierte Kautschukwaren (Schläuche, Bälle etc.) enthalten 2—4% Schwefel; wird der Schwefelgehalt erhöht, so wird der Kautschuk hart, hornartig und als Ebonit oder Vulkanit zu Kämmen, Sonden, Elektrisiermaschinen etc. verarbeitet; gewalzte Guttapercha dient als Guttaperchapapier (\*Percha lamellata) zu Unterlagen, Eisbeuteln, Verbänden etc.; gereinigte Guttapercha ist weiß und meist in Stangenform gegossen (Guttapercha depurata).

**Kampfer** sind keton- oder alkoholartige Derivate der Terpene und ebenfalls in den Pflanzen, namentlich in den ätherischen Ölen derselben, sehr verbreitet; auch die Cholesterine gehören wahrscheinlich hierher. Die Kampfer bilden meistens farblose Kristalle, seltener Flüssigkeiten, sind optisch aktiv, durch eigen-tümlichen Geruch charakterisiert und enthalten zehn Atome Kohlenstoff; sie zeigen die Eigenschaften des Hauptrepräsentanten, des Japankampfers, und sind wahr-scheinlich durch Oxydation der stets mit ihnen in der Natur vorkommenden Terpene entstanden; dementsprechend lassen sich viele Kampferarten auch durch Oxydation bestimmter Terpene darstellen.

a. Kampferarten,  $C_{10}H_{16}O$ .

**Japankampfer**, Laurineen- oder gewöhnlicher Kampfer, \*Camphora (Struktur S. 494) findet sich im Kampferbaume und

wird daraus durch Sublimation gewonnen. Er bildet weiße, kristallinische Massen von charakteristischem Geruche und brennendem Geschmacke, schon bei gewöhnlicher Temperatur flüchtig, bei 175° schmelzend und bei 204° siedend, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol (\**Spiritus camphoratus*), in Äther, Essigsäure, ätherischen und fetten Ölen; eine Lösung in Olivenöl ist das \**Oleum camphoratum*; er ist rechtsdrehend und mit rufsender Flamme brennbar. Eine linksdrehende Modifikation findet sich im ätherischen Öle von *Matricaria Parthenum*.

Erwärmt man eine Lösung des Kampfers mit Natrium, so bildet sich Natriumkampfer und Natriumborneol:  $2C_{10}H_{16}O + 2Na = C_{10}H_{15}NaO + C_{10}H_{17}NaO$ , welche durch Wasser in Ätznatron, Kampfer und Borneol,  $C_{10}H_{18}O$ , zersetzt werden.

Durch wasserentziehende Substanzen ( $P_2O_5$ ,  $ZnCl_2$ ,  $P_2S_5$ ) wird Kampfer in Cymol verwandelt:  $C_{10}H_{16}O = C_{10}H_{14}O + H_2O$ .

Mit Jod erhitzt, geht er in das Cymolphenol Karvákrol (S. 493)  $C_{10}H_{14}O$ , über:  $C_{10}H_{16}O + 2J = C_{10}H_{14}O + 2HJ$ .

Hieraus folgt die Zugehörigkeit zur Cymolgruppe (S. 493).

**Kampfersäure**, \**Acidum camphoricum*,  $C_{10}H_{16}O_4$  oder  $C_8H_{14}(COOH)_2$ , entsteht neben Kampforonsäure,  $C_9H_{14}O_6$ , beim Kochen von Kampfer mit  $HNO_3$ , bildet farb- und geruchlose Kristalle, bei 178° schmelzend, schwer löslich in kaltem Wasser.

**Monobromkampfer**,  $C_{10}H_{15}BrO$ , und **Dibromkampfer**,  $C_{10}H_{14}B_2O$ , entstehen durch Einwirkung von Brom auf Kampfer und bilden farblose, kaum in Wasser lösliche Kristalle.

**Alantkampfer**, Alantol in der \**Radix Inulae*.

**Fenchon** im äth. Fenchelöle und Thujaöle.

**Wermutkampfer**, Absinthol im äth. Wermutöle.

**Pulegon** im äth. Puleiöle, farblose Flüssigkeit.

**Myristikol** im äth. Muskatnufsöle.

**Karon** und **Pinol** wurden synthetisch erhalten.

**Thujon**, **Tanacetol**, im äth. Thuja- und Rainfarnöle.

#### b. Kampferarten, $C_{10}H_{16}O$ .

**Borneokampfer**, **Rechtsborneol** (Struktur S. 494), findet sich in dem Baume *Dryobalanops Camphora*, unterscheidet sich vom Japankampfer durch andere Kristallform, größere Härte, den Schmelzpunkt (208°) und Siedepunkt (212°). Er ist der dem Japankampfer entsprechende Alkohol, entsteht aus diesem durch Einwirkung von naszierendem Wasserstoff oder von Natrium (siehe oben) und geht durch gemäßigte Oxydation wieder in Japankampfer über. Auch linksdrehendes Borneol ist bekannt.

**Cineol**, Eukalyptol, **Kajeputol**, im äth. Eukalyptus-, **Kajeput**-, **Wurmsamenöle** etc., ist eine farblose Flüssigkeit.

**Fenchylalkohol**, entsteht durch Reduktion des Fenchons,

**Menthon** entsteht durch Oxydation von Menthol,  $C_{10}H_{20}O$ .

**Terpineol** (Struktur S. 493) bei 37° schmelzend, in verschiedenen äth. Ölen enthalten, entsteht durch Einwirkung kochender, verd. Schwefelsäure auf Terpin neben einer flüssigen Form und neben

**Terpenol**, welches bei 76° schmilzt.

Ein Gemenge von Terpeneol mit Terpinen, Terpinolen und Dipenten entsteht beim Kochen von Terpinhydrat (siehe unten) mit verd. Schwefelsäure und findet als Terpinol med. Anwendung.

c. Kampferarten  $C_{10}H_{20}O$ ,  $C_{10}H_{20}O_2$ .

**Menthol**, Mentholkampfer, \*Mentholum,  $C_{10}H_{20}O$ , aus dem äth. Pfefferminzöle bei starker Abkühlung sich ausscheidend, bildet farblose, bei  $43^\circ$  schmelzende Kristalle, aus denen durch Pressen die Migränestifte dargestellt werden; giebt oxydiert den Keton Menthon,  $C_{10}H_{18}O$ .

**Terpin**,  $C_{10}H_{20}O_2$ , schmilzt bei  $108^\circ$  und entsteht durch Wasser-  
austritt beim Erwärmen von Terpinhydrat,  $C_{10}H_{20}O_2 + H_2O$ ;  
dieses entsteht in farblosen und geruchlosen, bei  $116^\circ$  schmelzenden  
Kristallen beim Stehen von Pinen, Terpeneol oder Linalool (siehe  
unten) mit verd. Mineralsäuren.

d. Den Kampferarten nahestehende Fettkörper sind:

**Linalool**,  $C_{10}H_{18}O$ , ein optisch aktiver, tertiärer Alkohol, welcher mit verd. Säuren leicht übergeht in

**Geraniol**, Reuniol, Rhodinol,  $C_{10}H_{18}O$ , einen optisch aktiven, primären Alkohol, der bei vorsichtiger Oxydation in

**Geranial**, Citral,  $C_{10}H_{16}O$ , seinen Aldehyd, übergeht.

**Citronellal**,  $C_{10}H_{18}O$ , ist ein Aldehyd der Akroleinreihe.

Diese Körper finden sich einzeln oder nebeneinander in vielen äth. Ölen, z. B. im Geranium-, Rosen-, Lavendel-, Linalool-, Zitronenöle etc. Linalool und Geraniol gehen leicht in Terpinhydrat,  $C_{10}H_{20}O_2 + H_2O$ , über, welches andererseits leicht aus Pinen erhalten wird, wodurch das gleichzeitige Vorkommen dieser drei Fettkörper neben Terpenen in vielen Pflanzen verständlich wird.

### *Verbindungen mit mehr als zehn unter sich verbundenen Kohlenstoffatomen*

sind nur wenige bekannt, von denen zu erwähnen sind:

**Pentamethylbenzol**,  $C_6H(CH_3)_5$ , und **Hexamethylbenzol**,  $C_6(CH_3)_6$ , beide sind farblose Kristalle. Darstellung S. 461.

**Mellithsäure**, Honigsteinsäure,  $C_6(COOH)_6$ , findet sich als Mellith oder Honigstein,  $C_6(COO)_6Al_2 + 18H_2O$  in hellgelben Kristallen in Braunkohlenlagern. Mellithsäure kristallisiert in weißen Nadeln, in Wasser und Alkohol löslich; beim Erhitzen schmilzt sie und zersetzt sich bei höherer Temperatur zu Pyromellithsäure,  $C_6H_2(COOH)_4$ , und  $2CO_2$ . Mit naszierendem H giebt sie Hydromellithsäure,  $C_6H_6(COOH)_6$  (S. 452).

**Trinitrobutyltoluol**,  $C_6H(NO_2)_3(CH_3)(C_4H_9)$ , bildet weiße Nadeln, welche als künstlicher Moschus in den Handel kommen.

### *Verbindungen mit mehreren Benzolkernen.*

Die Benzolkerne besitzen im hohen Grade die Fähigkeit, sich unter Austritt von Wasserstoff teils direkt, teils

durch Vermittelung von C-Atomen zu verbinden. Von den so entstehenden Kohlenwasserstoffen leiten sich, ganz wie vom Benzol, zahlreiche Derivate ab.

Man kann folgende vier Gruppen unterscheiden:

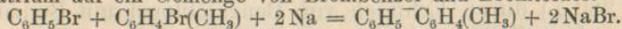
1. Mit direkt verbundenen Benzolkernen, z. B.  $C_6H_5-C_6H_5$  Diphenyl,  $C_6H_4(C_6H_5)_2$  Diphenylbenzol.
2. Mit durch 1 C-Atom verbundenen Benzolkernen, z. B.  $C_6H_5-CH-C_6H_5$  Diphenylmethan,  $C_6H_5-CH(C_6H_5)_2$  Triphenylmethan.
3. Mit durch 2 C-Atome verbundenen Benzolkernen, z. B.  $C_6H_5-CH_2-CH_2-C_6H_5$  Diphenyläthan,  $C_6H_5-C\equiv C-C_6H_5$  Diphenylacetylen.
4. Mit durch verschiedene Atome verb. Benzolkernen.
5. Mit kondensierten Benzolkernen. (S. 503).

### 1. Verbindungen mit direkt verbundenen Benzolkernen.

**Diphenyl**,  $C_{12}H_{10}$  oder  $H_5C_6-C_6H_5$ , wird durch Einwirkung von Natrium auf Brombenzol erhalten, kristallisiert in farblosen Blättern und bildet wie das Benzol den Ausgangspunkt zahlreicher Derivate. Durch Einwirkung der Halogene, der Salpeter- oder Schwefelsäure entstehen Mono- und Disubstitutionsprodukte, wie  $C_{12}H_9Br$ ,  $C_{12}H_9SO_3H$ ,  $C_{12}H_8(SO_3H)_2$ ,  $C_{12}H_9NO_2$ , etc.; durch Reduktion der Nitrodiphenyle erhält man Amidodiphenyl,  $C_{12}H_9(NH_2)$  und Diamidodiphenyle,  $C_{12}H_8(NH_2)_2$ .

**p-Diamidodiphenyl**, Benzidin entsteht durch molekulare Umlagerung aus dem isomeren Hydrazobenzol (S. 468) und bildet die Muttersubstanz der Benzidinfarbstoffe (S. 468).

**Phenyltolyl**,  $C_6H_5-C_6H_4(CH_3)$ , entsteht durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemenge von Brombenzol und Bromtoluol:



Es bildet eine farblose Flüssigkeit, die bei der Oxydation in

**Diphenylkarbonsäure**,  $C_6H_5-C_6H_4-COOH$ , übergeht.

**Ditolyl**,  $(CH_3)_2C_6H_3-C_6H_4(CH_3)$ , durch Einwirkung von Natrium auf Bromtoluol erhalten, bildet bei der Oxydation

**Diphenyldikarbonsäure**,  $(COOH)_2C_6H_3-C_6H_4(COOH)$ .

Ebenfalls vom Diphenyl können abgeleitet werden:

**Diphenylenimid**, Karbazol,  $C_{12}H_9N$  oder  $\langle C_6H_4 \rangle NH$ , entsteht aus o-Diamidodiphenyl:  $C_{12}H_8(NH_2)_2 = C_{12}H_9N + NH_3$ .

**Diphenylenoxyd**,  $C_{12}H_8O$  oder  $\langle C_6H_4 \rangle O$ , leitet sich vom Dioxydiphenyl,  $C_{12}H_8(OH)_2$ , ab.

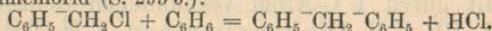
**Diphenylensulfid**,  $C_{12}H_8S$  oder  $\langle C_6H_4 \rangle S$ , leitet sich vom Dithiodiphenyl,  $C_{12}H_8(SH)_2$ , ab.

## 2. Verbindungen mit durch ein C-Atom verbundenen Benzolkernen.

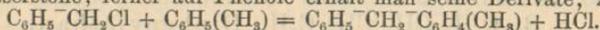
### a. Diphenylmethanverbindungen

enthalten zwei Benzolreste, durch ein C-Atom verkettet.

**Diphenylmethan**,  $C_{13}H_{12}$  oder  $C_6H_5-CH_2-C_6H_5$ , entsteht beim Erwärmen von Benzylchlorid und Benzol mit Zinkstaub oder Aluminiumchlorid (S. 295  $\delta$ ):

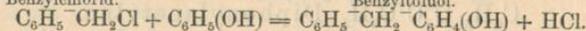


Es bildet nach Orangen riechende, farblose Nadeln. Durch Einwirkung von Benzylchlorid auf Toluol, Xylol und andere Kohlenwasserstoffe, ferner auf Phenole erhält man seine Derivate, z. B.



Benzylchlorid.

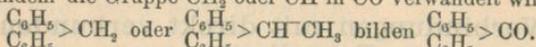
Benzyltoluol.



Benzylchlorid.

Benzylphenol.

Bei der Oxydation gehen diese Kohlenwasserstoffe in Ketone über, indem die Gruppe  $CH_2$  oder  $CH$  in  $CO$  verwandelt wird, z. B.

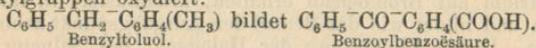


Diphenylmethan.

Diphenyläthan.

Diphenylketon.

Enthält der Benzolkern noch Alkyle, so werden diese zu Carboxylgruppen oxydiert:



Benzyltoluol.

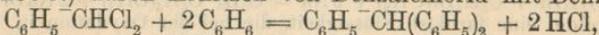
Benzoylbenzoesäure.

**Diphenylenmethan**, Fluoren,  $< \begin{array}{c} C_6H_4 \\ C_6H_4 \end{array} > CH_2$ , im Steinkohlenteer vorkommend, bildet violett fluoreszierende Blättchen.

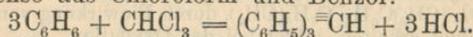
### b. Triphenylmethanverbindungen

enthalten drei Benzolreste, durch ein C-Atom verkettet.

**Triphenylmethan**,  $C_{19}H_{16}$  oder  $(C_6H_5)_3CH$ , entsteht bei Gegenwart von Zinkstaub oder Aluminiumchlorid (S. 280  $\delta$ ) durch Erhitzen von Benzalchlorid mit Benzol:



oder ebenso aus Chloroform und Benzol:



Farblose Blättchen, bei  $93^\circ$  schmelzend, bei  $360^\circ$  siedend, unlöslich in Wasser, bei der Oxydation in

**Triphenylkarbinol**,  $(C_6H_5)_3C-OH$  übergehend.

Triphenylmethan und seine Homologen bilden prachtvoll gefärbte, meist als Anilinfarben bezeichnete Derivate. Die unrichtige Bezeichnung als Anilinfarben (S. 477) rührt von der Anwendung des Anilins zur Darstellung einiger dieser Farbstoffe her.

Alle Farbstoffe dieser Gruppe, aber auch Indigo,

Methylenblau etc. können durch Reduktionsmittel in ungefärbte Leukoverbindungen übergeführt werden, welche bei der Oxydation wieder die Farbstoffe liefern. Die Leukobasen enthalten ein O-Atom weniger oder meistens zwei H-Atome mehr als die betr. Farbstoffbasen; Leukanilin,  $C_{20}H_{21}N_3$  und Paraleukanilin,  $C_{19}H_{19}N_3$ , sind die Leukobasen des Rosanilins und Pararosanilins.

Man unterscheidet folgende Triphenylmethanderivate:

- α. Triamidoderivate oder Gruppe des Rosanilins;
- β. Diamidoderivate oder Gruppe des Malachitgrüns;
- γ. Trioxyderivate oder Gruppe der Rosolsäure;
- δ. Triphenylmethankarbonsäurederivate oder Phtaleine.

Die künstlichen organischen Farbstoffe, Teer- oder Anilinfarben genannt, gehören fast alle zu den aromatischen Verbindungen, und kann man dieselben einteilen in 1. Triphenylmethanfarbstoff, 2. Azofarbstoffe (S. 468 und 506), 3. Anthrazenfarbstoffe (S. 508), 4. Nitroso- und Nitrofarbstoffe (S. 472 und 505), 5. Chinolinfarbstoffe, 6. Chinonimidfarbstoffe (Phenazin- und Diphenylaminderivate (S. 515 und 499)). Solche Farben finden sich auch in der Natur; die Molluske *Aplysia depilans* sondert eine Lösung von Anilinrot ab; auch das Rot- und Blauwerden von Speisen ist jedenfalls der Bildung von Anilinfarben durch Bakterien zuzuschreiben (blutendes Brot, blaue Milch etc.).

α. Triamidoderivate oder Gruppe des Rosanilins.

**Rosanilin**, Triamidodiphenyltolylkarbinol,  $C_{20}H_{21}N_3O$  oder  $(H_2N \cdot H_4C_6)_3C(OH)C_6H_3(CH_3)(NH_2)$ , und

**Pararosanilin**, Triamidotriphenylkarbinol,  $C_{19}H_{19}N_3O$  oder  $(H_2N \cdot H_4C_6)_3C(OH)(C_6H_4 \cdot NH_2)$ , die Basen der Rosanilinfarben, entstehen, wenn man ihre Salzlösungen mit Alkalilaugen versetzt, als weisse Nadeln, welche sich mit Säuren unter Wasseraustritt zu rot gefärbten Salzen verbinden, und sich selbst durch  $CO_2$  der Luft röten.

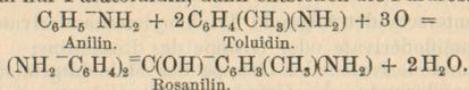
**Rosanilinsalze**, z. B.  $C_{20}H_{19}N_3(HCl)$  und

**Pararosanilinsalze**, z. B.  $C_{19}H_{17}N_3(C_2H_4O_2)$  etc., bilden metallglänzende Kristalle, welche in Wasser und Alkohol meist löslich sind und als Fuchsin und Anilinrot in den Handel kommen. Ihre Lösungen sind karmoisinsrot und färben tierische Faser direkt violettrot, pflanzliche Faser aber erst mit Hilfe von Beizen.

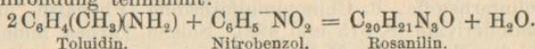
Indem der Wasserstoff der Amidgruppen in den Rosanilin- und Pararosanilinsalzen durch Alkyle oder Phenyle ersetzt wird, erhält man die verschieden gefärbten

Rosanilinfarbstoffe, welche sich beim Färben wie die Fuch sine verhalten, so z. B. Alkaliblauf, Wasserblauf, Lichtblauf, Diphenylaminblauf und nachstehende Farbstoffe.

*Darstellung der Rosanilin- und Pararosanilinsalze.* Durch Oxydation eines Gemenges von Anilin und o- und p-Toluidin (sog. Anilinöl) mit Arsensäure oder anderen Oxydationsmitteln unter Erhitzen, bis die Masse metallglänzend geworden ist. Nimmt man nur Paratoluidin, dann entstehen die Pararosanilinsalze.



Die Arsensäure wird hierbei zu arseniger Säure reduziert, und diese bildet arsenigsaures Rosanilin. Dieses wird mit Wasser aus der Schmelze ausgelaugt und die Lösung mit Kochsalz versetzt, worauf salzsaures Rosanilin auskristallisiert. Da dem Produkte Arsen anhaftet, so wendet man neuerdings zur Oxydation Nitrobenzol an, welches dabei reduziert wird und zugleich an der Rosanilinbildung teilnimmt:



**Anilinblauf, Lyonerblauf, Pariserblauf,** ist salzsaures Triphenylrosanilin,  $\text{C}_{20}\text{H}_{16}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{N}_3\text{-HCl}$ .

**Methylviolett,**  $\text{C}_{19}\text{H}_{11}(\text{CH}_3)_6\text{N}_3\text{-HCl}$ , wird auch in der Mikroskopie, sowie im reinen Zustande unter dem Namen

**Pyoktaninum coeruleum** als Antiseptikum verwendet.

**Methylgrün,**  $\text{C}_{16}\text{H}_{11}(\text{CH}_3)_6\text{N}_3\text{-HCl} + \text{CH}_3\text{Cl}$ , Lichtgrün, wird auch in der Mikroskopie angewendet.

β. Diamidoderivate oder Gruppe des Malachitgrüns.

**Malachitgrün, Bittermandelölgrün,** leitet sich ab von  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-C(OH) < C}_6\text{H}_4\text{-N(CH}_3)_2$ , welche Base gebunden an Chlorzink Kristalle bildet, Wolle und Seide färbend. Homologe desselben sind Brillant-, Viktoria-, Helvetia-, Lichtgrün.

γ. Trioxyderivate oder Gruppe der Rosolsäure.

**Aurin,**  $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{O}_3$  oder  $(\text{C}_6\text{H}_4\text{-OH})_2\text{-C-C}_6\text{H}_4\text{-O}$ , das Anhydrid des Trioxytriphenylkarbinols,  $(\text{C}_6\text{H}_4\text{-OH})_2\text{-C(OH)-C}_6\text{H}_4\text{-OH}$ , bildet metallglänzende Kristalle, in Alkohol und Säuren gelbrot löslich, in Alkalien fuchsinrot. Darstellung bei Rosolsäure.

**Rosolsäure,**  $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_3$  oder  $(\text{C}_6\text{H}_4\text{-OH})_2\text{-C-C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{-O}$ , löst sich in Alkohol gelb, in Alkalien rot, entsteht durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Rosanilin und Zersetzung der entstehenden Diazoverbindung durch Wasser (S. 469); ebenso kann Aurin aus Pararosanilin erhalten werden.

**Koralline** heißen rote (Päonin) und gelbe Farbstoffe, namentlich aus Gemengen von Aurin und Rosolsäure bestehend.

δ. Triphenylmetankarbonsäurederivate oder Phtaleine.

**Phenolphtalein**,  $C_{20}H_{14}O_4$  oder  $(C_6H_4 \cdot OH)_2 \cdot C \cdot C_6H_4 \cdot COO$ , durch

Erhitzen von Phtalsäureanhydrid mit Phenol und Schwefelsäure erhalten, bildet ein gelbliches Pulver, in Alkohol gelb, in Alkalien prachtvoll rot löslich; Säuren entfärben diese Lösung vollständig, weshalb es als Indikator beim Titrieren dient.

**Tetrajodphenolphtalein**,  $C_{20}H_{10}J_4O_4$ , Nosophen, ist ein gelbliches, fast geruchloses Pulver, als Ersatz des Jodoforms dienend. Sein Wismutsalz heißt Eudoxin, sein Natriumsalz Antinosin.

**Fluorescein**,  $C_{20}H_{12}O_5$  oder  $O < C_6H_3(OH) > C \cdot C_6H_4 \cdot COO$ .

Durch Erhitzen von Phtalsäureanhydrid mit Resorzin entsteht Resorzinphtalein, welches durch Wasserabspaltung Fluorescein giebt. Dieses bildet ein dunkelrotes Pulver, in Alkohol gelbrot, in Alkalien dunkelrot mit grüner Fluorescenz löslich.

**Tetrabromfluorescein**, Eosin,  $C_{20}H_8Br_4O_5$ , löst sich in Alkohol gelb, Spuren von Alkalien rufen sofort prachtvolle, gelbgrüne Fluorescenz hervor. Das Kaliumsalz  $C_{20}H_6K_2Br_4O_5$ , Eosin, färbt Seide und Wolle tief morgenrot, ähnlich wie Kochenille, wird auch in der Mikroskopie verwendet. Andere Eosine sind Primrose, Erythrosin, Rose Bengale, Phlagin, Safrosin.

**Gallein**,  $C_{20}H_{10}O_7$ , durch Erhitzen von Pyrogallol mit Phtalsäureanhydrid erhalten, löst sich in Alkalien blauviolett.

**Coerulein**, Anthrazengrün,  $C_{20}H_6O_6$ , entsteht durch Wasserabspaltung aus dem Gallein und gehört zu den Anthrazenfarben.

### 3. Verbindungen mit durch zwei C-Atome verbundenen Benzolkernen.

**Dibenzyl**,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ , symm. Diphenyläthan, entsteht durch Einwirkung von Natrium auf Benzylchlorid, bildet große Prismen bei  $52^\circ$  schmelzend; auf  $500^\circ$  im geschlossenen Rohre erhitzt, bildet es Stilben und Toluol.

**Hydrobenzoin**,  $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$ , giebt oxydiert **Benzoin**,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$ ; beide farblose Kristalle.

**Stilben**, Diphenyläthylen, Tolylen,  $H_5C_6 \cdot CH \cdot CH \cdot C_6H_5$ , entsteht z. B. bei der Einwirkung von Natrium auf Benzylaldehyd.

**Tolan**, Diphenylacetylen,  $H_5C_6 \cdot C \equiv C \cdot C_6H_5$ , entsteht aus Stilbenbromid beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge.

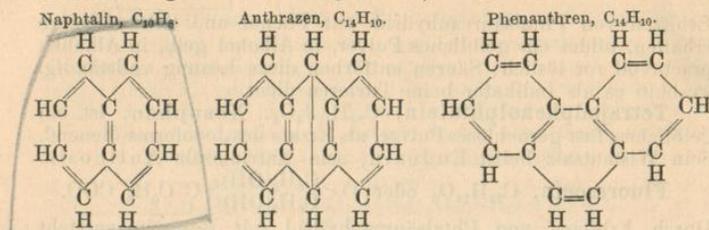
**Triphenyläthylen**,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5)_2$ , und

**Tetraphenyläthylen**,  $(C_6H_5)_2 \cdot CH \cdot CH(C_6H_5)_2$ , sind synthetisch dargestellt und bilden farblose Kristalle.

### 4. Verbindungen mit kondensierten Benzolkernen.

Die hierher gehörenden Verbindungen enthalten zwei oder mehrere Benzolkerne in der Art miteinander ver-

bunden, daß je zwei Kernen zwei benachbarte Kohlenstoffatome gemeinsam angehören, z. B.

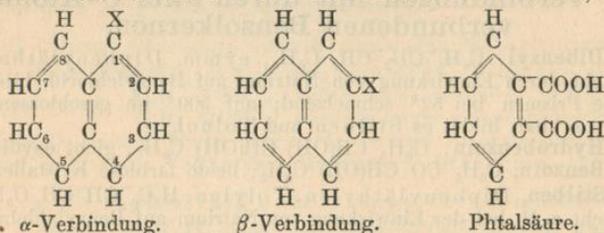


Ähnliche Strukturen besitzen Fluoranthren,  $C_{15}H_{10}$ , Pyren,  $C_{16}H_{10}$ , Chrysen,  $C_{18}H_{12}$ , Picen,  $C_{22}H_{14}$ , welche alle in den hochsiedenden Teilen des Steinkohlenteers enthalten sind.

Reten,  $C_{18}H_{18}$ , Methylisopropylphenanthren, kommt vor im Teer der Nadelhölzer, Perhydroreten,  $C_{18}H_{32}$ , kommt als Fichtelit in der Natur vor. Diese Verbindungen liefern eine noch größere Anzahl von Isomeren als das Benzol.

#### a. Naphtalinverbindungen.

Diese Verbindungen enthalten zwei Benzolkerne mit zwei gemeinsamen C-Atomen. Naphtalin kann schon zwei Reihen von Monosubstitutionsderivaten ( $\alpha$ - und  $\beta$ -) liefern, je nachdem der substituierende Körper in der Nähe der beiden wasserstofflosen C-Atome eintritt oder entfernter, z. B.



Sind im Naphtalin zwei Wasserstoffatome durch den gleichen Körper substituiert, so sind bereits 10 Isomere denkbar, nämlich, wenn wir wie in der Figur numerieren, folgende: 1:2; 1:3; 1:4; 1:5; 1:6; 1:7; 1:8; 2:3; 2:6; 2:7; hingegen sind identisch 2:4 und 1:3; 2:5 und 1:6; 2:8 und 1:7. Bei der Substitution durch ungleiche Körper ist die Zahl der Isomeren noch größer.

**Naphtalin**, \*Naphtalinum,  $C_{10}H_8$ , bildet sich bei der trockenen Destillation vieler Kohlenstoffverbindungen, namentlich wenn man deren Dämpfe durch glühende Röhren leitet. Künstlich erhält man es, analog dem

Anthrazen, wenn man Phenylbutylendämpfe über glühendes Bleioxyd leitet:  $C_6H_5-C_4H_7 = C_{10}H_8 + 4H$ . Es ist ein Hauptbestandteil des Steinkohlenteers und scheidet sich aus dem zwischen  $180^\circ$  und  $220^\circ$  siedenden Anteile beim Abkühlen aus, worauf es durch Sublimation gereinigt wird. Es kristallisiert in glänzenden, farblosen Blättern, schmilzt bei  $80^\circ$  und siedet bei  $218^\circ$ , ist aber schon bei geringerer Temperatur, namentlich mit Wasserdämpfen flüchtig, riecht eigentümlich, schmeckt brennend, ist in Wasser unlöslich, löslich in Weingeist, Äther, Chloroform, fetten Ölen. Von verd. Salpetersäure wird es zu einer Phtalsäure (S. 488) oxydiert, woraus sich für diese Säure die Orthostellung ergibt (S. 504).

Mit konz. Salpetersäure erhält man je nach der Dauer der Einwirkung Mono-, Di- oder Trinitronaphthalin, welche durch Reduktion leicht in die entsprechenden Amidonaphthaline (Naphtylamine) verwandelt werden. Durch konz. Schwefelsäure entstehen die Naphthalinsulfonsäuren, z. B.  $C_{10}H_7-SO_3H$ , welche beim Schmelzen mit KOH die Naphtole,  $C_{10}H_7(OH)$  geben. Chlor wirkt zuerst addierend, indem es die doppelte Bindung der C-Atome löst, und erst dann substituierend.

**Tetrahydro- $\beta$ -Naphtylamin**, Thermin,  $C_{10}H_7(NH_2)(H_4)$ , bildet weiße, leicht lösliche, bei  $237^\circ$  schmelzende Kristalle.

**Salicylsäure- $\beta$ -Naphtylester**,  $C_6H_4(OH)-COO(C_{10}H_7)$ , Naphthalol, Betol, ist ein weißes, selbst in heißem Wasser unlösliches, bei  $95^\circ$  schmelzendes, kristallinisches Pulver.

**Naphtole**,  $C_{10}H_7(OH)$ . Erhitzt man Naphthalin mit Schwefelsäure, so entstehen zwei isomere Naphthalinsulfonsäuren  $C_{10}H_7-SO_3H$ , welche, mit Kaliumhydroxyd geschmolzen, die entsprechenden Naphtole liefern. \*Naphtolum, Iso- oder  $\beta$ -Naphtol, bildet farblose Blättchen, schwer in Wasser, leicht in Weingeist löslich, bei  $123^\circ$  schmelzend; die Lösung wird mit Ferrichlorid grün.

$\alpha$ -Naphtol ist bedeutend giftiger, schmilzt bei  $95^\circ$ .  $\beta$ -Naphtolnatrium,  $C_{10}H_7-ONa$ , findet als Mikrocidin med. Anwendung.

**$\beta$ -Naphtolbenzoat**, Benzonaphtol,  $C_6H_5-COO(C_{10}H_7)$ , und  **$\beta$ -Naphtolmonosulfonsaures Calcium**,  $(C_{10}H_7-OH-SO_3)_2Ca + 3H_2O$ , Asaprol, bilden farblose, wasserlösliche Kristalle.

**$\beta$ -Naphtolsulfonsaures Aluminium**,  $(C_{10}H_7-OH-SO_3)_3Al$ , AlumnoI, bildet farblose, wasserlösliche Kristalle.

**Nitroso- $\beta$ -Naphtol- $\beta$ -Sulfonsäure**,  $C_{10}H_7(OH)(NO)(SO_3H)$ . Das Eisennatriumsalz ist das Solidgrün der Farbenfabriken.

**Amidonaphtolmonosulfonsäure**,  $C_{10}H_7(OH)(NH_2)(SO_3H)$ , bildet als Natriumsalz den photogr. Entwickler Eikonogen.

**$\beta$ -Naphtholdisulfonsaures Calcium**,  $C_{10}H_6(OH)(SO_3)_2Ca$ , Abrastol, dient als ungiftiges Konservierungsmittel.

**Dinitronaphtol**,  $C_{10}H_5(NO_2)_2(OH)$ , kristallisiert in gelben Nadeln; das Calcium- und Natriumsalz dienen als ausgezeichnete gelbe Farbstoffe (Naphthalin gelb oder Martius gelb).

**Naphtoesäuren**,  $C_{10}H_7COOH$ , erhält man aus den Cyan-naphtalinen (S. 331 b.) in farblosen Nadeln.

**$\alpha$ -Oxynaphtoesäure**,  $C_{10}H_6(OH)COOH$ ,  $\alpha$ -Naphtolkarbonsäure, bildet schwerlösliche Nadeln, als Desinfiziens dienend.

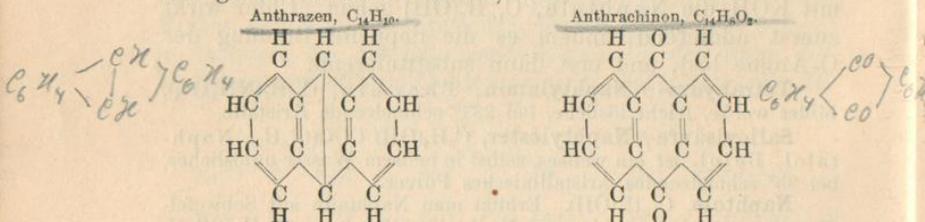
**Naphtalinfarbstoffe**. Die Naphtole, Naphtylamine und deren Sulfonsäuren dienen zur Darstellung der roten, rotblauen und braunen Azofarbstoffe, welche unter verschiedenen Namen wie Echtrot, Bordeaux, Ponceau, Biebricher Scharlach etc. in den Handel kommen; so ist z. B. das Echtrot Naphtolazo-naphtalinsulfonsäure:  $(HO)C_{10}H_6N=N-C_{10}H_6(SO_3H)$ .

**Iron**,  $C_{13}H_{20}O$ , den Geruch des \*Rhizoma Iridis bedingend, und **Jonon**,  $C_{13}H_{20}O$ , ein künstliches Ersatzmittel des Veilchenaromas, sind komplizierte Derivate des Naphtalins.

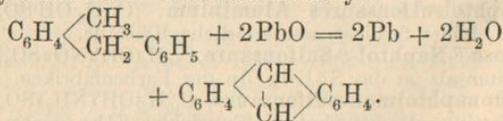
**Acenaphten**,  $C_{10}H_6=C_2H_4$ , findet sich im Steinkohlenteer, bildet farblose Prismen.

#### b. Anthrazenverbindungen.

Diese Verbindungen enthalten drei Benzolkerne mit vier gemeinsamen C-Atomen, z. B.



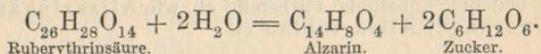
**Anthrazen**,  $C_{14}H_{10}$ , isomer dem Phenanthren (S. 504), bildet sich aus vielen Kohlenstoffverbindungen bei Glühhitze und findet sich im höchstsiedenden Teile des Steinkohlenteers, aus welchem es im großen gewonnen wird; entsteht auch durch Destillation von Alizarin oder Purpurin mit Zinkstaub und kann synthetisch nach vielen Methoden erhalten werden, so z. B. durch Leiten von o-Benzyltoluol über erhitztes Bleioxyd:



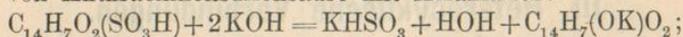
Farblose Schuppen, blau fluoreszierend, bei 213° schmelzend, bei 351° siedend.

**Anthrachinon**, Diphenylketon,  $C_{14}H_8O_2$ , entsteht durch Oxydation des Anthrazens, bildet gelbe Nadeln, giebt mit rauchender Schwefelsäure Anthrachinonsulfonsäure,  $C_{14}H_7O_2(SO_3H)$  und Anthrachinondisulfonsäure,  $C_{14}H_6O_2(SO_3H)_2$ .

**Alizarin**, Dioxyanthrachinon,  $C_{14}H_8O_4$  oder  $C_6H_4 < \begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix} > C_6H_2(OH)_2$ . *Vorkommen und Darstellung.* Alizarin ist, wie Indigoblau, ein Farbstoff, welcher nicht in den Pflanzen fertig vorkommt, sondern erst aus einem in der Krappwurzel enthaltenen Glukoside, der Ruberythrinsäure, gewonnen wird, indem dieselbe beim Gären oder Behandeln mit verd. Säuren oder Alkalien in Alizarin und Zucker zerfällt:



Jetzt gewinnt man Alizarin fast nur durch Schmelzen von Anthrachinonsulfonsäure mit Ätzalkalien:



aus letzterer Verbindung scheidet HCl Alizarin ab.

*Eigenschaften.* Technisches Alizarin ist ein gelbbrauner Brei, rein bildet es rotgelbe Nadeln, schwer in Wasser, leicht in Alkohol und Äther mit gelber Farbe löslich; es verhält sich, da es ein substituiertes Diphenol ist, wie eine Säure (S. 464); in Alkalien löst es sich purpurrot; Thonerde und Zinnsalze fallen aus der Lösung schöne rote, Ferrisalze schwarzviolette Verbindungen (Krapplacke). In der Kattundruckerei werden die Muster mit den erwähnten Metallsalzen auf das Zeug gedruckt und dieses in die Alizarinlösung getaucht, worauf sich die gefärbte Verbindung des Alizarins mit dem Metalle auf der gebeizten Stelle niederschlägt. Beizt man Baumwolle mit Alaun und Öl, so erzeugt Alizarin auf ihr das schöne Türkischrot.

**Frangulinsäure**,  $C_{14}H_8O_4$ , isomer dem Alizarin, entsteht neben Zucker aus dem Glukoside Frangulin der Faulbaumrinde.

**Anthrarobin**,  $C_{14}H_{10}O_3$  oder  $C_6H_4 < \begin{smallmatrix} C(OH) \\ | \\ CH \end{smallmatrix} > C_6H_2(OH)_2$ , ent-

steht durch Wasserstoff auf Alizarin als gelbweißes, wasserunlösliches Pulver; die alkalische Lösung absorbiert rasch Sauerstoff.

**Methylendioxyanthrachinon**, Chrysophansäure,  $C_{15}H_{10}O_4$  oder  $C_{14}H_8(CH_3)(OH)_2O_2$ , findet sich in den Senneblättern, der Rhabarberwurzel sowie in einigen Flechten und bildet goldgelbe Nadeln, die in Alkalien mit purpurroter Farbe löslich sind.

\***Chrysarobinum**, *Araroba depurata*,  $C_{30}H_{26}O_7$ , der wirksame Bestandteil einer Goa- oder Ararobapulver genannten Droge, ist ein gelbes, kristallinisches Pulver, schwer löslich in Wasser und Ammoniak, gelblöslich in ätzenden Alkalien; schüttelt man die alkalische Lösung mit Luft, so wird sie rot und enthält dann Chrysophansäure:  $C_{30}H_{26}O_7 + 4O = 2C_{15}H_{10}O_4 + 3H_2O$ .

**Purpurin**, Trioxyanthrachinon,  $C_{14}H_8(OH)_3O_2$ , kommt neben Alizarin in den Krappwurzeln vor, aus Alizarin durch Oxydation sich bildend, färbt Wolle ähnlich wie Alizarin.

**Methyltrioxyanthrachinon**, Emodin,  $C_{14}H_4(OH)_3(CH_3)O_2$ , in der Rhabarberwurzel und Faulbaumrinde. Orangegelbe Nadeln.

**Anthrazenfarben**. Vom Alizarin leiten sich durch Substitution mehrere beliebige, künstliche Farbstoffe ab, wie Alizarinkarmin, Alizarinorange, Alizarinblau etc.

### III. Heterocyklische Verbindungen.

Heterocyklische Verbindungen heißen solche Verbindungen mit ringförmig geschlossener Kette, welche außer C-Atomen im Ringe noch andere Atome enthalten. Diese Verbindungen sind in ihrem Verhalten den isocyklischen Verbindungen sehr ähnlich.

#### *Sechsgliedrige heterocyklische Verbindungen.*

##### 1. Verbindungen neben C-Atomen ein anderes Atom im Ringe enthaltend.

Hierher gehört Pyron  $C_5H_4O_2$  (S. 513), Pentiophen  $C_5H_6S$  (S. 513), sowie Pyridin  $C_5H_5N$ , Chinolin  $C_9H_7N$ , und Akridin  $C_{13}H_9N$  (S. 509).

Indem in diesen Kohlenwasserstoffen der Wasserstoff durch Alkyle ersetzt wird, leiten sich von ihnen eine Reihe von homologen Verbindungen ab, z. B.  $C_5H_4(CH_3)N$ ,  $C_5H_3(CH_3)_2N$  etc., aus welchen, wie aus den entsprechenden Benzolderivaten, durch Oxydation der Alkylgruppen Karbonsäuren entstehen, z. B. Pyridinmono-, Pyridindi-, Pyridintri-, Pyridintetrakarbonsäuren und Pyridinpenta-