

II. Verbindungen mit geschlossener Kohlenstoffkette.

A. Benzolderivate mit einem Benzolkern.

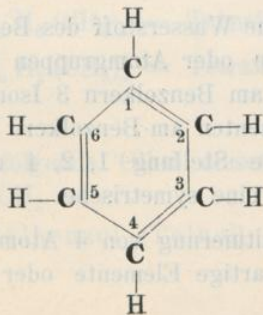
Hierher gehören die Naphtene und aromatischen Verbindungen.

Naphtene.

Siehe bei den Kohlenwasserstoffen der Sumpfgasreihe Seite 19.

Aromatische Verbindungen.

Die aromatischen Verbindungen leiten sich vom Benzol, C_6H_6 , und seinen Homologen ab. Sie enthalten einen Benzolkern, dessen 6 Kohlenstoffatome einen geschlossenen Ring bilden; sie sind abwechslungsweise mit je einer und je zwei Wertigkeiten unter sich verbunden, so dass von den 24 Wertigkeiten der 6 Kohlenstoffatome nur mehr 6 freie Wertigkeiten übrig bleiben. Werden diese Wertigkeiten durch 6 Wasserstoffatome gesättigt, so erhält man das Benzol, C_6H_6 . Es findet sich vorzüglich in dem leichten Steinkohlenteeröl und in vielen Erdölen.



Die Wasserstoffatome des Benzols können ganz oder teilweise durch andere Elemente, wie Chlor, Brom, Jod oder Atomgruppen wie Hydroxyle OH, Nitrogruppen NO_2 , Amidogruppen NH_2 , Schwefelsäurereste HSO_3 oder Alkoholradikale wie Methyl, Aethyl, Propyl etc. ersetzt werden, und es werden auf diese Weise Derivate des Benzols gebildet. Letztere heissen auch aromatische Verbindungen, weil dieselben zuerst aus aromatisch riechenden Oelen und Harzen abgeschieden wurden.

Wird im Benzol nur ein Wasserstoffatom durch ein Element oder eine Atomgruppe ersetzt, so ist es ganz gleich, welches von den 6 Wasserstoffatomen substituiert wird. Es existieren von diesen Verbindungen keine Isomere.

Werden 2 Wasserstoffatome des Benzols substituiert, so sind 3 Isomere (Stellungsisomere) möglich, je nachdem die beiden substituierenden Elemente oder Atomgruppen eine Stellung zu einander besitzen. Um diese Stellung zu bezeichnen, numeriert man die Kohlenstoffatome des Benzolkernes, wie oben.

Findet die Substitution bei den Kohlenstoffatomen 1 und 2 oder 1 und 6 statt, so heissen diese Verbindungen Orthoverbindungen, findet dieses bei den Kohlenstoffatomen 1 und 3 oder 1 und 5 statt, so dass eine CH gruppe dazwischen liegt, so erhält man Metaverbindungen, und ist dieses bei den Kohlenstoffatomen 1 und 4 der Fall, so dass 2 CH gruppen dazwischen liegen, so heissen sie Paraverbindungen.

Werden 3 Atome Wasserstoff des Benzols durch andere gleichartige Elemente oder Atomgruppen ersetzt, so sind je nach ihrer Stellung am Benzolkern 3 Isomere möglich. Die Stellung der Substituenten am Benzolkern 1, 2, 3 nennt man eine benachbarte, die Stellung 1, 2, 4 eine unsymmetrische, die Stellung 1, 3, 5 eine symmetrische.

Auch bei Substituierung von 4 Atomen Wasserstoff des Benzols durch gleichartige Elemente oder Atomgruppen sind

3 Isomere möglich. Man nennt hier die Stellung 1, 2, 3, 4 eine benachbarte, die Stellung 1, 2, 3, 5 eine unsymmetrische, die Stellung 1, 2, 4, 5 eine symmetrische.

Werden 5 oder 6 Wasserstoffatome des Benzols durch gleiche Substituenten vertreten, so existieren von diesen Verbindungen keine Isomere.

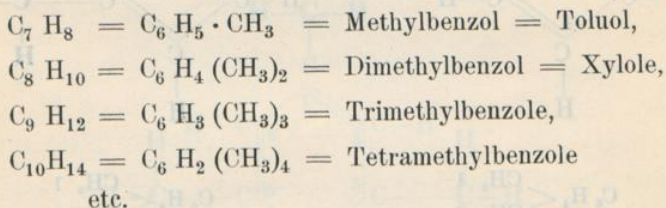
Sind die substituierenden Elemente oder Atomgruppen teilweise oder vollständig verschieden, so erhöht sich bei 4, 5 oder 6 facher Vertretung die Anzahl der Isomere.

Werden die Wasserstoffatome des Benzols durch Alkoholradikale ersetzt, so entstehen noch mehr Isomere, indem die Substituierung auch in den Alkoholradikalen stattfinden kann.

a) Kohlenwasserstoffe.

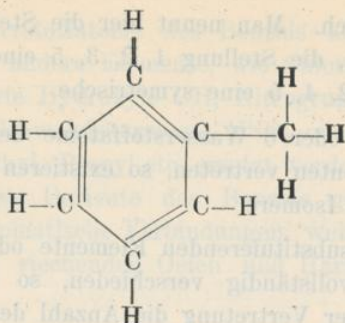
Werden ein oder mehrere Wasserstoffatome des Benzols durch einwertige Alkoholradikale, wie Methyl CH_3 , Aethyl C_2H_5 , Propyl C_3H_7 etc. ersetzt, so entstehen Homologe des Benzols. Von diesen Homologen existieren zahlreiche Isomere, je nach der Stellung der substituierenden Alkoholradikale am Benzolkern und je nach der Isomerie der Substituenten, z. B. $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$ und $\text{C}_6\text{H}_5(\text{C}_2\text{H}_5)$.

Homologe des Benzols sind:

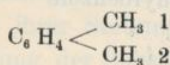
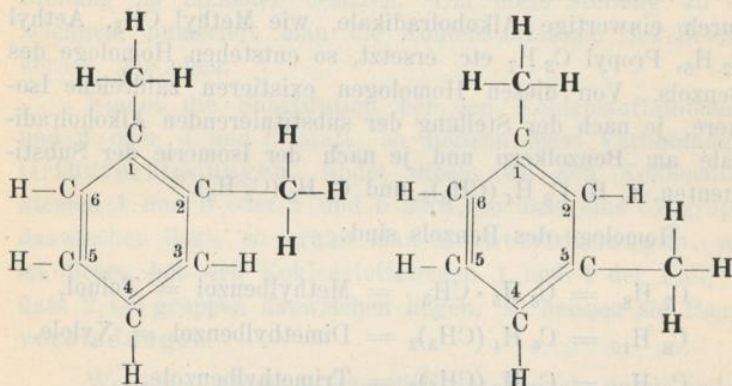


Jedes nachfolgende Glied dieser Reihe besitzt einen Mehrgehalt von CH_2 .

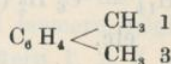
Vom Methylbenzol (Toluol), $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_3$, existiert keine Isomerie.



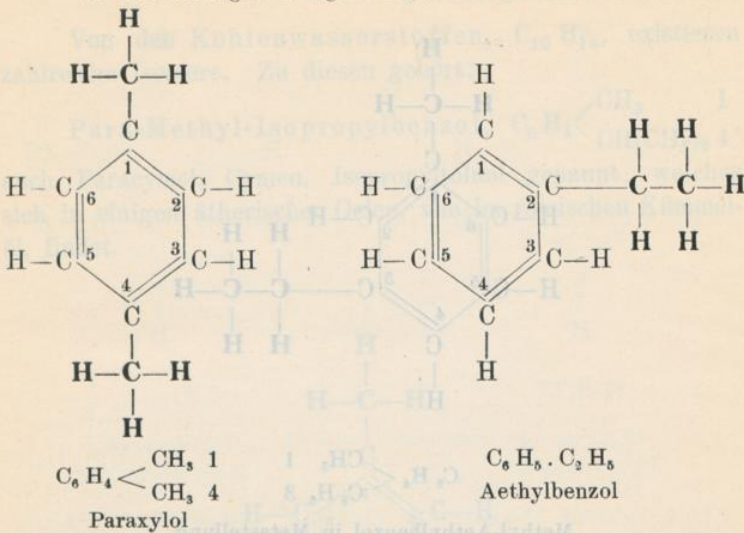
Von den Kohlenwasserstoffen, C_8H_{10} , existieren 4 Isomere, nämlich 3 Dimethylbenzole (Xylole), $C_6H_4(CH_3)_2$, je nachdem die beiden Methylgruppen Ortho-, Meta- oder Parastellung besitzen und ein Aethylbenzol, $C_6H_5 \cdot C_2H_5$.



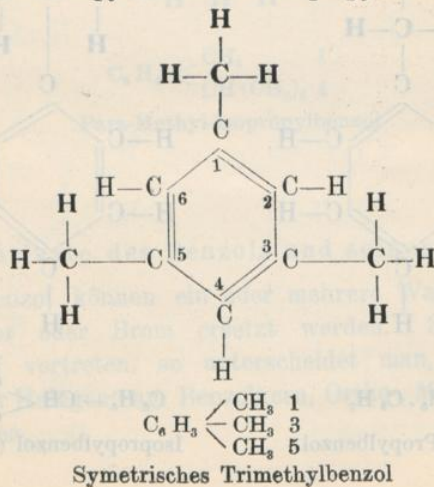
Orthoxylole

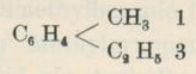
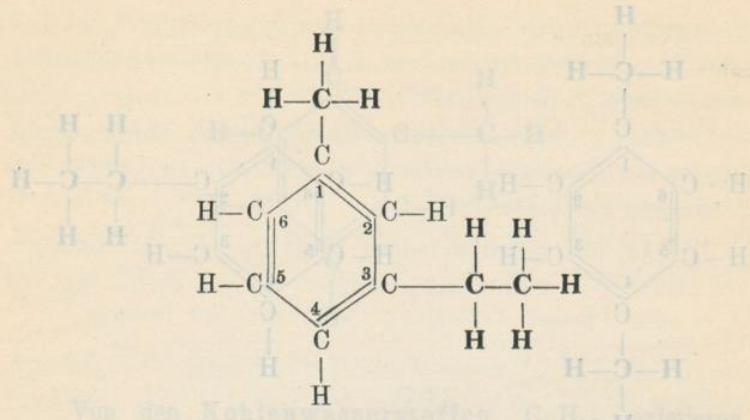


Metaxylole

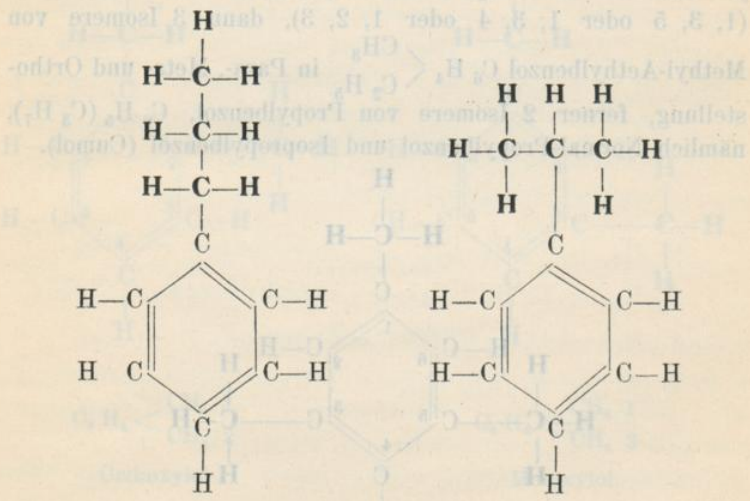


Von den Kohlenwasserstoffen, C_9H_{12} , existieren 8 Isomere, nämlich 3 isomere Trimethylbenzole, $C_6H_3(CH_3)_3$, je nach der Stellung der Methylgruppen am Benzolkern (1, 3, 5 oder 1, 3, 4 oder 1, 2, 3), dann 3 Isomere von Methyl-Aethylbenzol $C_6H_4 \begin{cases} CH_3 \\ C_2H_5 \end{cases}$ in Para-, Meta- und Orthostellung, ferner 2 Isomere von Propylbenzol, $C_6H_5(C_3H_7)$, nämlich Normal-Propylbenzol und Isopropylbenzol (Cumol).





Methyl-Aethylbenzol in Metastellung

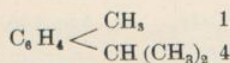
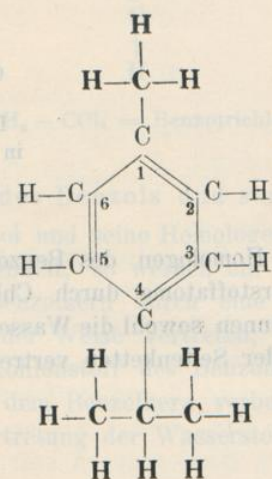


$C_6H_5 \cdot C_3H_7$
Normal-Propylbenzol

$C_6H_5 - CH \begin{cases} CH_3 \\ CH_3 \end{cases}$
Isopropylbenzol (Cumol)

Von den Kohlenwasserstoffen, $C_{10}H_{14}$, existieren zahlreiche Isomere. Zu diesen gehört:

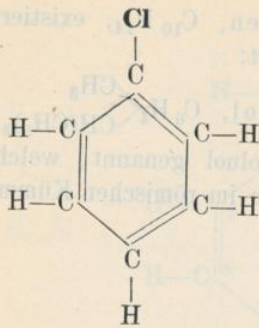
Para-Methyl-Isopropylbenzol, $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CH}_3 & 1 \\ \text{CH}(\text{CH}_3)_2 & 4 \end{matrix}$,
 auch Paracymol, Cymen, Isopropyltoluol genannt, welches sich in einigen ätherischen Oelen, wie im römischen Kümmelöl, findet.



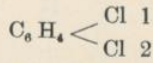
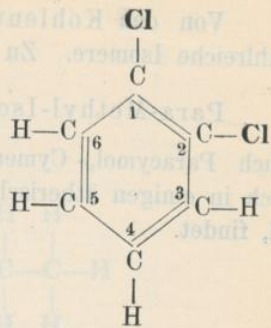
Para-Methyl-Isopropylbenzol

Halogenderivate des Benzols und seiner Homologen.

Im Benzol können ein oder mehrere Wasserstoffatome durch Chlor oder Brom ersetzt werden. Sind 2 Atome Wasserstoff vertreten, so unterscheidet man, je nach der Stellung der Halogene am Benzolkern, Ortho-, Meta- und Para-Verbindungen.

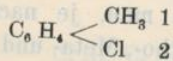
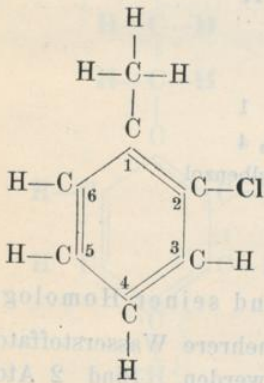


Chlorbenzol
(Phenylchlorür)

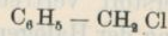
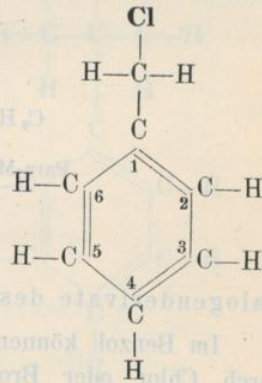


Dichlorbenzol
in Orthostellung

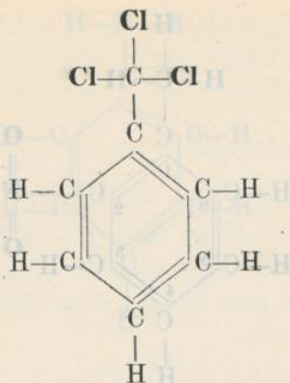
Auch in den Homologen des Benzols lassen sich ein oder mehrere Wasserstoffatome durch Chlor oder Brom ersetzen, und zwar können sowohl die Wasserstoffe des Benzolkerns als auch die der Seitenketten vertreten werden, z. B.



Orthomonochlortoluol



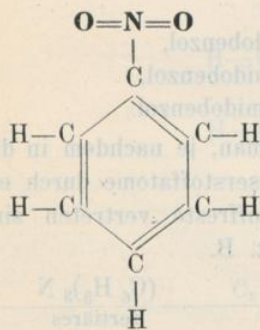
Benzylchlorid



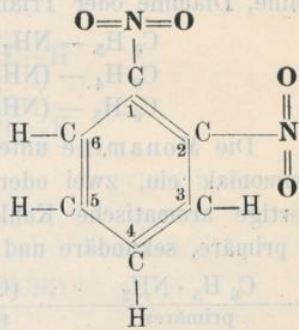
$C_6H_5 - CCl_3 =$ Benzotrichlorid

Nitroderivate des Benzols und seiner Homologen.

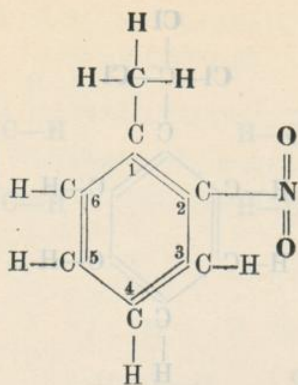
Werden Benzol und seine Homologen mit konzentrierter Salpetersäure behandelt, so werden ein oder mehrere Atome Wasserstoff am Benzolkern durch eine oder mehrere Nitrogruppen NO_2 in der Weise vertreten, dass der Stickstoff direkt mit dem Kohlenstoff des Benzolkerns in Verbindung tritt. In den mit dem Benzolkern verbundenen Seitenketten findet niemals Vertretung der Wasserstoffatome durch Nitrogruppen statt.



$C_6H_5 - NO_2$
Nitrobenzol



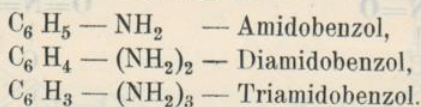
$C_6H_4 \begin{cases} NO_2 & 1 \\ NO_2 & 2 \end{cases}$
Orthodinitrobenzol



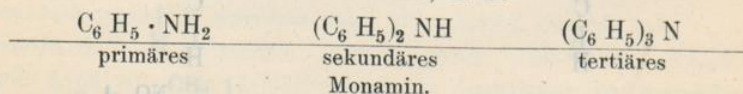
C_6H_4 $\left\{ \begin{array}{l} CH_3 \quad 1 \\ NO_2 \quad 2 \end{array} \right.$
 Orthonitrotoluol

Amidoderivate des Benzols und seiner Homologen.
(Amine.)

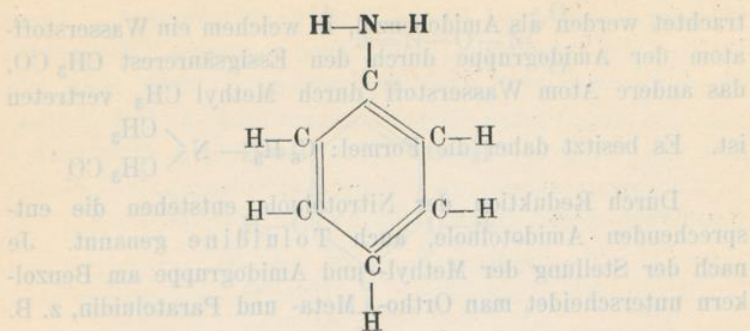
Durch Reduktion der Nitroverbindungen des Benzols und seiner Homologen entstehen die Amidverbindungen, indem ein oder mehrere Wasserstoffatome am Benzolkern durch Amidgruppen NH_2 ersetzt werden. Je nach der Anzahl der vorhandenen Amidgruppen unterscheidet man Monamine, Diamine oder Triamine, z. B.



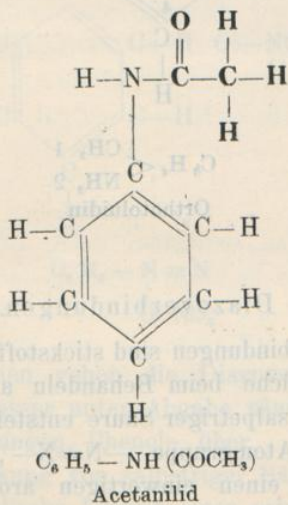
Die Monamine unterscheidet man, je nachdem in dem Ammoniak ein, zwei oder drei Wasserstoffatome durch einwertige aromatische Kohlenwasserstoffreste vertreten sind, in primäre, sekundäre und tertiäre, z. B.



Durch Reduktion des Nitrobenzol erhält man das Amidobenzol (Anilin), $C_6H_5 \cdot NH_2$.



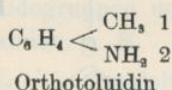
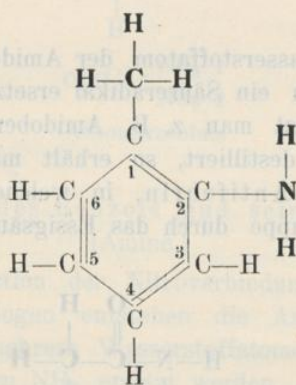
Wird ein Wasserstoffatom der Amidogruppe NH_2 des Amidobenzols durch ein Säureradikal ersetzt, so erhält man ein Anilid. Erhitzt man z. B. Amidobenzol längere Zeit mit Eisessig und destilliert, so erhält man das officinelle Acetanilid, d. i. Antifebrin, in welchem 1 Wasserstoffatom der Amidogruppe durch das Essigsäureradikal CH_3CO ersetzt ist.



Dem Acetanilid sehr nahe steht das Methylacetanilid (Methylantifebrin), auch Exalgin genannt. Es kann be-

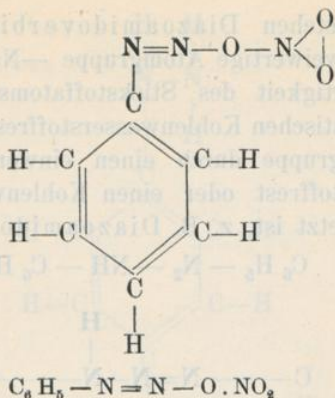
trachtet werden als Amidobenzol, in welchem ein Wasserstoffatom der Amidogruppe durch den Essigsäurerest CH_3CO , das andere Atom Wasserstoff durch Methyl CH_3 vertreten ist. Es besitzt daher die Formel: $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{N} \begin{cases} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3\text{CO} \end{cases}$

Durch Reduktion der Nitrotoluole entstehen die entsprechenden Amidotoluole, auch Toluidine genannt. Je nach der Stellung der Methyl- und Amidogruppe am Benzolkern unterscheidet man Ortho-, Meta- und Paratoluidin, z. B.

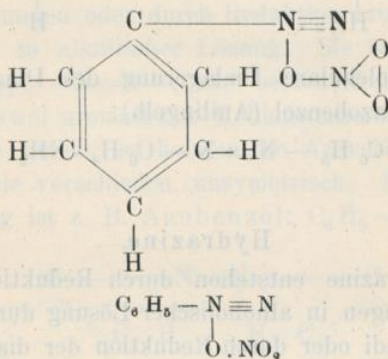


Diazoverbindungen.

Die Diazoverbindungen sind stickstoffhaltige aromatische Verbindungen, welche beim Behandeln aromatischer Amidoverbindungen mit salpetriger Säure entstehen. Sie enthalten die zweiwertige Atomgruppe $-\text{N}=\text{N}-$, deren eine freie Wertigkeit durch einen einwertigen aromatischen Kohlenwasserstoffrest, und deren andere durch eine einwertige elektronegative Gruppe ersetzt ist, z. B. Diazobenzolnitrat:



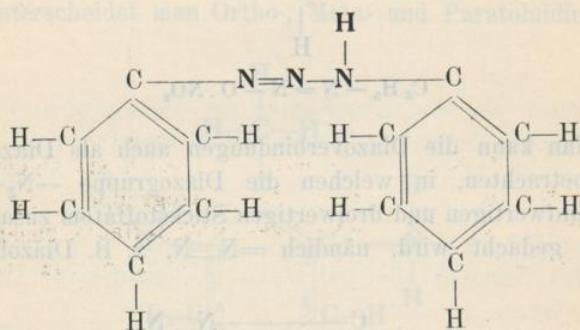
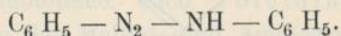
Man kann die Diazoverbindungen auch als Diazoniumsalze betrachten, in welchen die Diazogruppe $-\text{N}_2-$ aus einen fünfwertigen und dreiwertigen Stickstoffatom zusammengesetzt gedacht wird, nämlich $=\text{N}\equiv\text{N}$, z. B. Diazobenzolnitrat:



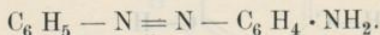
Beim Erwärmen gehen die Diazoverbindungen unter Mitwirkung von Wasser unter Abgabe sämtlichen Stickstoffs in Hydroxylverbindungen, Phenole, über.

Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf eine ätherische oder alkoholische Lösung eines primären oder sekundären Monamins (siehe vorne) oder durch Einwirkung der Salze der Diazoverbindungen auf primäre oder sekundäre

Monamine entstehen Diazoamidoverbindungen. Diese besitzen die zweiwertige Atomgruppe $-\text{N}=\text{N}-\text{NH}-$, wobei die freie Wertigkeit des Stickstoffatoms durch einen einwertigen aromatischen Kohlenwasserstoffrest, die freie Wertigkeit der NH Gruppe durch einen einwertigen aromatischen Kohlenwasserstoffrest oder einen Kohlenwasserstoffrest der Fettkörper ersetzt ist, z. B. Diazoamidobenzol:

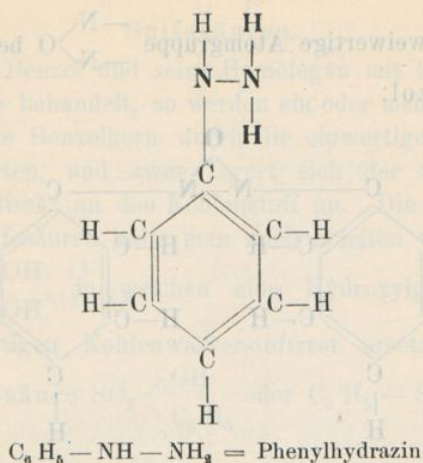


Durch molekulare Umlagerung des Diazoamidobenzols entsteht Amidoazobenzol (Anilingelb):



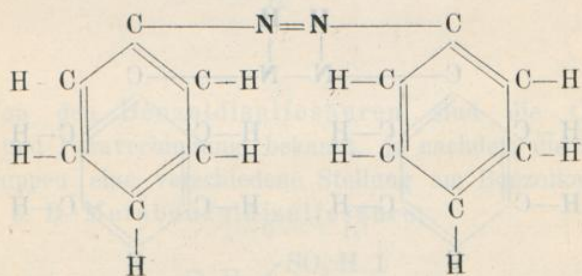
Hydrazine.

Die Hydrazine entstehen durch Reduktion der Diazoamidoverbindungen in alkoholischer Lösung durch Wasserstoff in statu nascendi oder durch Reduktion der diazobenzosulfonsauren Salzen durch Wasserstoff. Sie stellen stickstoffhaltige Basen dar, welche sich von Diamin $\text{NH}_2 - \text{NH}_2$, welches in freiem Zustande nicht bekannt ist, dadurch ableiten, dass ein Wasserstoffatom durch einen einwertigen aromatischen Kohlenwasserstoffrest ersetzt wird, z. B. Phenylhydrazin, $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{NH} - \text{NH}_2$. Diese Verbindung bildet mit der Acetessigsäure das Ausgangsmaterial zur Darstellung von Antipyrin (siehe dieses).



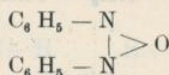
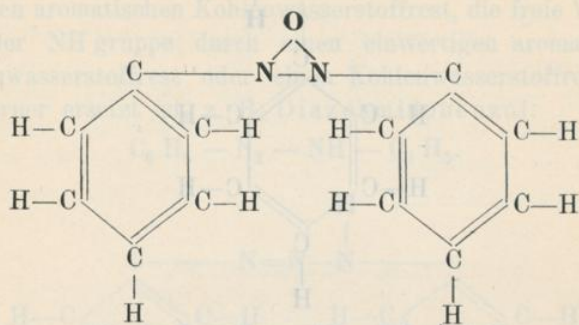
Azoverbindungen.

Sie entstehen durch Oxydation der primären aromatischen Amidverbindungen oder durch Reduktion aromatischer Nitroverbindungen in alkalischer Lösung. Sie besitzen die zweiwertige Gruppe $-N=N-$; die beiden freien Wertigkeiten sind durch zwei aromatische Kohlenwasserstoffreste ersetzt. Sind letztere gleich, so heissen die Azoverbindungen symmetrisch, sind sie verschieden, unsymmetrisch. Eine symmetrische Azoverbindung ist z. B. Azobenzol: $C_6H_5 - N=N - C_6H_5$.



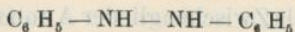
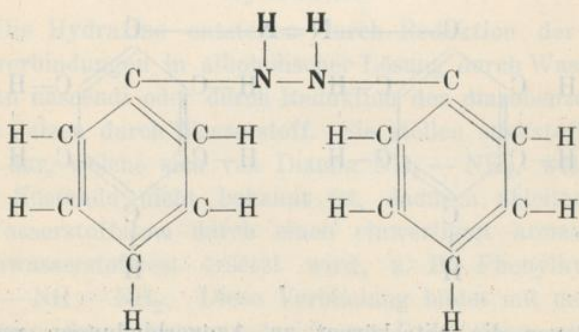
Bevor die Nitrokörper zu Azoverbindungen reduziert werden, entstehen als Zwischenglieder Azooxyverbindungen,

welche die zweiwertige Atomgruppe $\begin{array}{l} -N \\ \diagup \\ -N \end{array} \begin{array}{l} \\ \diagdown \\ O \end{array}$ besitzen; z. B. Azooxybenzol:



Bei weiterer Reduktion der Azoverbindungen entstehen Hydrazoverbindungen und zuletzt Amidverbindungen.

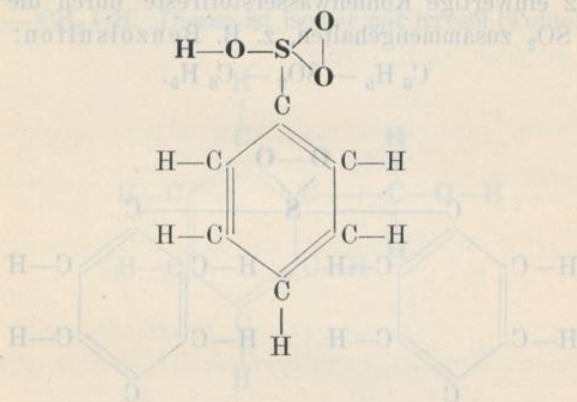
Die Hydrazoverbindungen entstehen, indem sich an die beiden Stickstoffatome der Azoverbindungen je 1 Atom Wasserstoff anlagert, so dass die doppelte Bindung der Stickstoffatome aufgehoben wird, z. B. Hydrozobenzol:



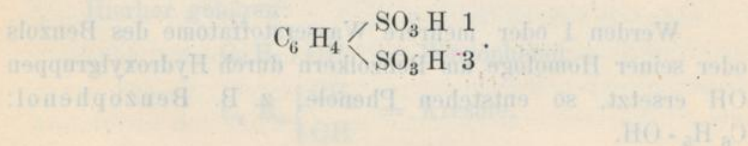
Sulfosäuren.

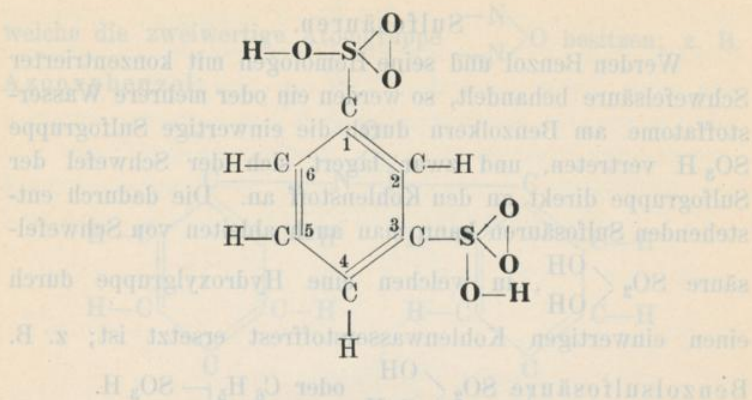
Werden Benzol und seine Homologen mit konzentrierter Schwefelsäure behandelt, so werden ein oder mehrere Wasserstoffatome am Benzolkern durch die einwertige Sulfogruppe SO_3H vertreten, und zwar lagert sich der Schwefel der Sulfogruppe direkt an den Kohlenstoff an. Die dadurch entstehenden Sulfosäuren kann man auch ableiten von Schwefelsäure $\text{SO}_2 \begin{matrix} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{matrix}$, in welchen eine Hydroxylgruppe durch einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest ersetzt ist; z. B.

Benzolsulfosäure $\text{SO}_2 \begin{matrix} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$ oder $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{SO}_3\text{H}$.

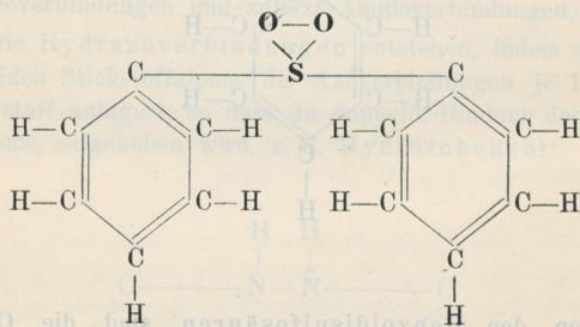
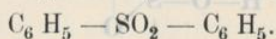


Von den Benzoldisulfosäuren sind die Ortho-, Meta- und Paraverbindung bekannt, je nachdem die beiden Sulfogruppen eine verschiedene Stellung am Benzolkern besitzen; z. B. Metabenzoldisulfosäure:



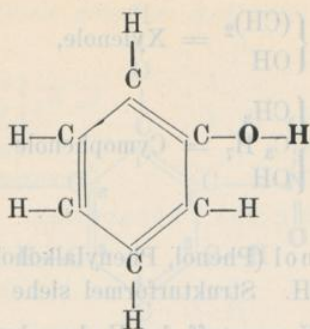


Durch Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf aromatische Kohlenwasserstoffe entstehen Sulfone. Diese besitzen 2 einwertige Kohlenwasserstoffreste durch die Atomgruppe SO_2 zusammengehalten, z. B. Benzolsulfon:

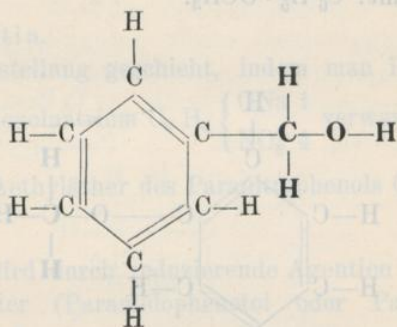


b) Phenole.

Werden 1 oder mehrere Wasserstoffatome des Benzols oder seiner Homologe am Benzolkern durch Hydroxylgruppen OH ersetzt, so entstehen Phenole, z. B. Benzophenol: $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{OH}$.



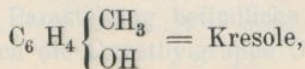
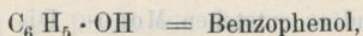
Tritt bei den Homologen des Benzols die Hydroxylgruppe in die Seitenkette ein, Wasserstoffatom substituierend, so erhält man Alkohole der aromatischen Reihe, welche mit den Phenolen isomer sind, z. B. Benzylalkohol: $C_6H_5 - CH_2OH$. Dieser ist isomer mit Kresol (Toluolphenol).

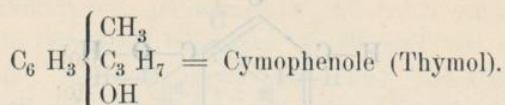
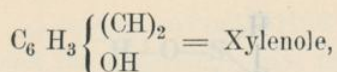


Je nach der Anzahl der am Benzolkern angelagerten Hydroxyle unterscheidet man ein-, zwei- und mehratomige Phenole.

1. Einatomige Phenole.

Hierher gehören:

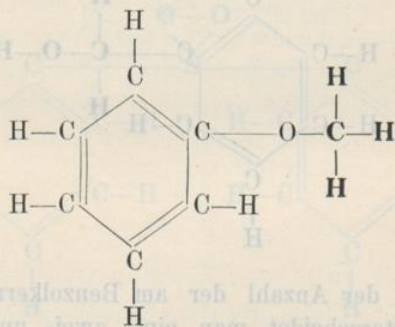




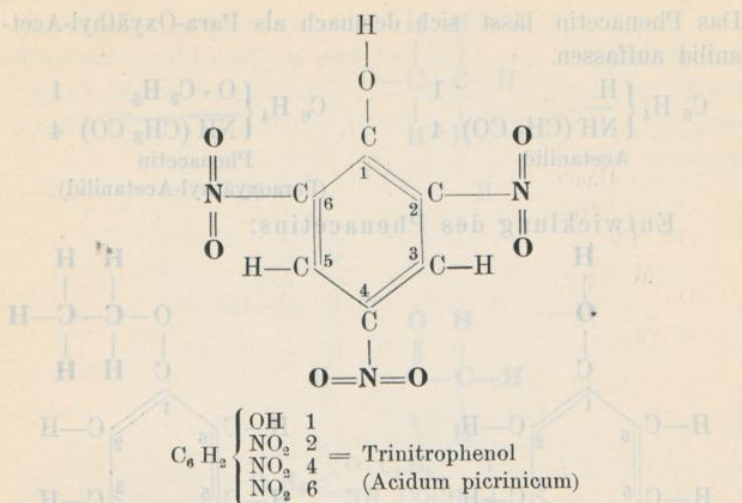
Benzophenol (Phenol, Phenylalkohol, Carbonsäure, Oxybenzol) $C_6 H_5 \cdot OH$. Strukturformel siehe oben.

Wird der Wasserstoff der Hydroxylgruppe durch Alkali- oder alkalische Erdmetalle vertreten, so erhält man Phenylate, z. B. Natriumphenylat: $C_6 H_5 \cdot O Na$.

Wird der Wasserstoff der Hydroxylgruppe durch ein einwertiges Alkoholradikal vertreten, so erhält man einen Phenyläther (Alkylphenol), z. B. Methyl-Phenyl-Aether, auch Anisol genannt: $C_6 H_5 \cdot OCH_3$.



Durch Einwirkung von Salpetersäure auf Phenol werden 1, 2 oder 3 Wasserstoffatome durch 1, 2 oder 3 Nitrogruppen NO_2 ersetzt, und es entstehen Mono-, Di- oder Trinitrophenol, z. B.



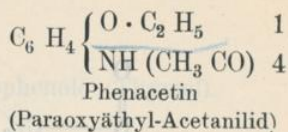
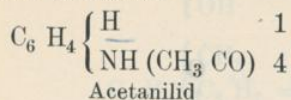
Ein Abkömmling des Paranitrophenols $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{OH} & 1 \\ \text{NO}_2 & 4 \end{cases}$ ist das Phenacetin.

Die Darstellung geschieht, indem man Paranitrophenol in Paranitrophenolnatrium $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{ONa} & 1 \\ \text{NO}_2 & 4 \end{cases}$ verwandelt, und letzteres in den Aethyläther des Paranitrophenols $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{OC}_2\text{H}_5 & 1 \\ \text{NO}_2 & 4 \end{cases}$ überführt.

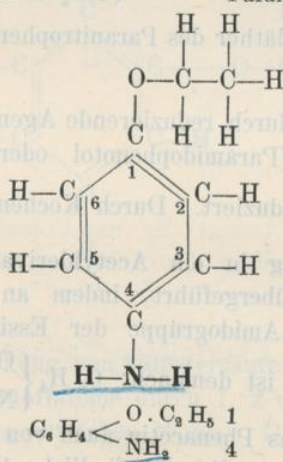
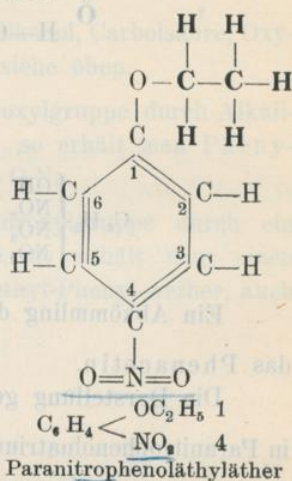
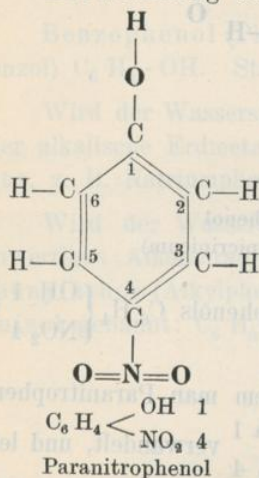
Dieses wird durch reduzierende Agentien zu Paraamidophenoläthyläther (Paramidophenotol oder Para-Phenetidin) $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{OC}_2\text{H}_5 & 1 \\ \text{NH}_2 & 4 \end{cases}$ reduziert. Durch Kochen mit Eisessig wird letztere Verbindung in ein Acetylderivat, Acetophenetidin, d. i. Phenacetin übergeführt, indem an Stelle des einen Wasserstoffs der Amidgruppe der Essigsäurerest CH_3CO tritt. Die Formel ist demnach: $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{OC}_2\text{H}_5 & 1 \\ \text{NH} \cdot \text{CH}_3\text{CO} & 4 \end{cases}$

Man kann das Phenacetin auch von Acetanilid ableiten, indem das in Parastellung befindliche Wasserstoffatom des Acetanilids durch die Oxyäthylgruppe $\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ ersetzt wird.

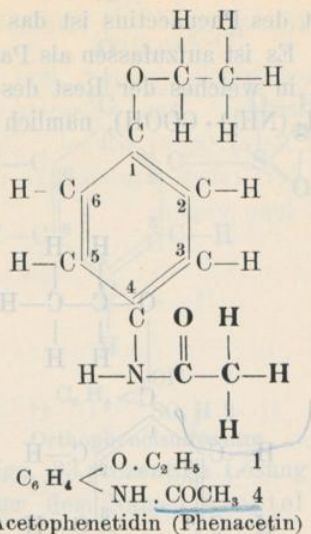
Das Phenacetin lässt sich demnach als Para-Oxyäthyl-Acetanilid auffassen.



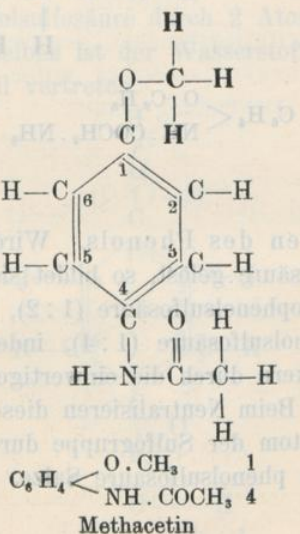
Entwicklung des Phenacetins:



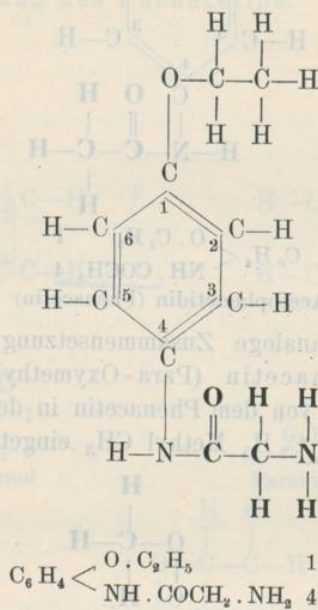
Paramidophenoläthyläther (Paramidophenetol)
(Para Phenetidin)



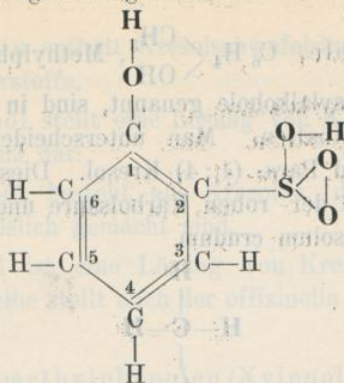
Eine ganz analoge Zusammensetzung wie Phenacetin besitzt das Methacetin (Para-Oxymethylacetanilid). Es unterscheidet sich von dem Phenacetin in der Weise, dass an Stelle des Aethyls C_2H_5 Methyl CH_3 eingetreten ist.



Ein Derivat des Phenacetins ist das Phenocoll (Amido-Acetphenetidin). Es ist aufzufassen als Para-Phenetidin (siehe bei Phenacetin), in welches der Rest des Glycocolls (Amido-essigsäure = $\text{CH}_2(\text{NH}_2) \cdot \text{COOH}$), nämlich $\text{CH}_2(\text{NH}_2)\text{CO}$ eingetreten ist.



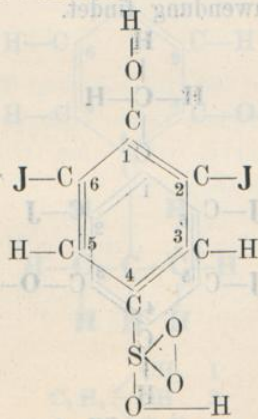
Sulfosäuren des Phenols. Wird Phenol in konzentrierter Schwefelsäure gelöst, so bildet sich bei gewöhnlicher Temperatur Orthophenolsulfosäure (1 : 2), bei Einwirkung von Wärme Paraphenolsulfosäure (1 : 4), indem ein Wasserstoffatom am Benzolkern durch die einwertige Sulfogruppe SO_3H vertreten wird. Beim Neutralisieren dieser Sulfosäuren wird das Wasserstoffatom der Sulfogruppe durch Metall vertreten und es entstehen phenolsulfosaure Salze.



C_6H_5 $\begin{matrix} \text{OH} & 1 \\ \text{SO}_3\text{H} & 2 \end{matrix}$
 Orthophenolsulfosäure

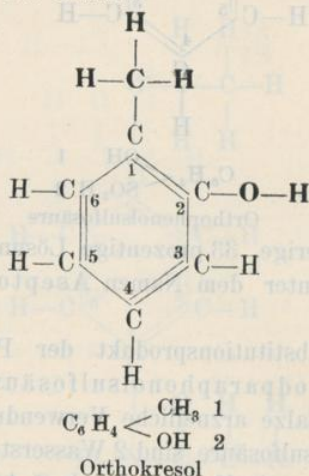
Eine wässrige, 33 prozentige Lösung der Orthophenolsulfosäure ist unter dem Namen Aseptol als Antiseptikum im Gebrauch.

Ein Jodsubstitutionsprodukt der Paraphenolsulfosäure (1:4) ist die Dijodparaphenolsulfosäure oder Soziodolsäure, deren Salze arzneiliche Verwendung finden. In der Dijodparaphenolsulfosäure sind 2 Wasserstoffatome am Benzolkern der Paraphenolsulfosäure durch 2 Atome Jod vertreten. In den Salzen derselben ist der Wasserstoff der Sulfogruppe SO_3H durch Metall vertreten.

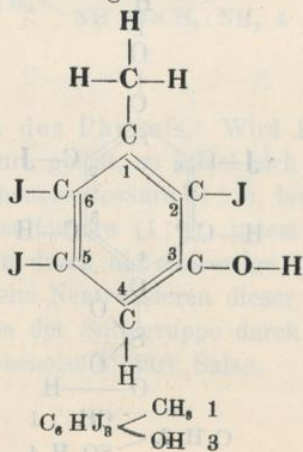


$C_6H_3I_2$ $\begin{matrix} \text{OH} & 1 \\ \text{SO}_3\text{H} & 4 \end{matrix}$
 Dijodparaphenolsulfosäure (Soziodolsäure)

Die Kresole, $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{OH} \end{matrix}$, Methylphenole, auch Oxytoluole oder Kresylalkohole genannt, sind in schwerem Steinkohlenteeröle enthalten. Man unterscheidet Ortho- (1:2), Meta- (1:3) und Para- (1:4) Kresol. Dieselben bilden den Hauptbestandteil der rohen Karbolsäure und der officinellen Kresylsäure, Cresolum crudum.



Ein Jodsubstitutionsprodukt des Metakresols (1:3) ist das Trijodmetakresol, welches unter dem Namen Losophan arzneiliche Anwendung findet.



Das Creolin enthält Kresolschwefelsäure, Phenole und Teerkohlenwasserstoffe.

Das Solveol stellt eine Lösung von Kresolen in kresolinsaurem Natrium dar.

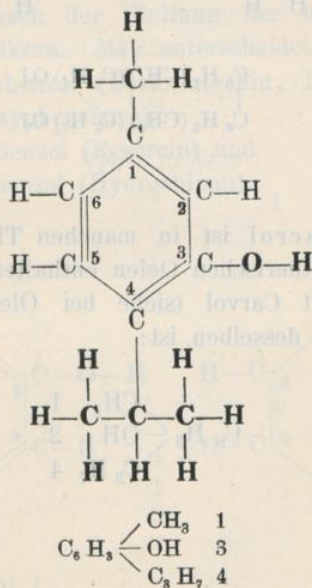
Das Solutol besteht aus Kresolen, die durch Kresolnatrium wasserlöslich gemacht sind.

Das Lysol ist eine Lösung von Kresolen in Leinölkaliseife. Dasselbe stellt auch der officinelle Liquor Cresoli saponatus dar.

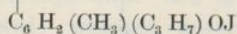
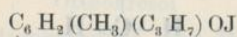
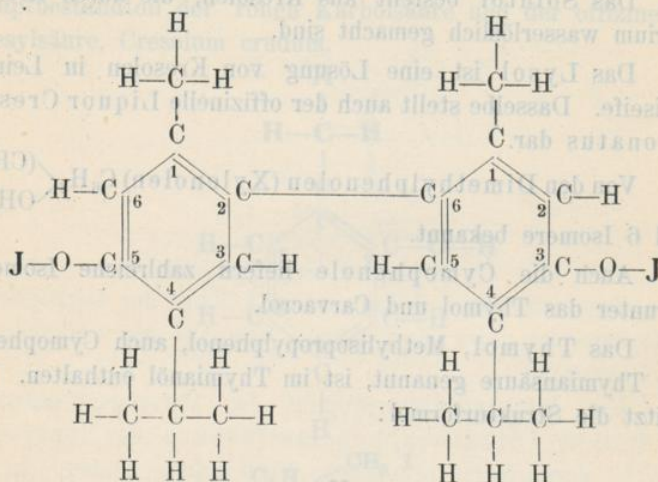
Von den Dimethylphenolen (Xylenolen) $C_6H_3 \begin{matrix} (CH_3)_2 \\ \backslash \\ OH \end{matrix}$ sind 6 Isomere bekannt.

Auch die Cymophenole liefern zahlreiche Isomere, worunter das Thymol und Carvacrol.

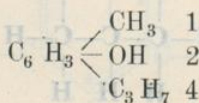
Das Thymol, Methylisopropylphenol, auch Cymophenol und Thymiansäure genannt, ist im Thymianöl enthalten. Es besitzt die Strukturformel:

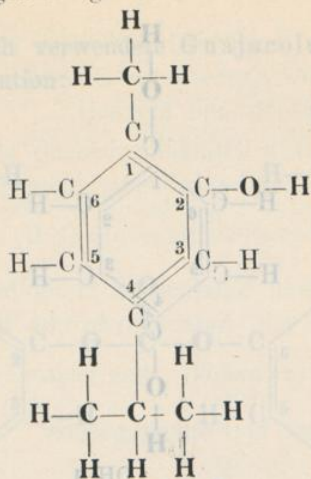


Ein Jodsubstitutionsprodukt des Thymols ist das Dithymoljodid, welches unter dem Namen Aristol arzneiliche Verwendung findet.



Das Carvacrol ist in manchen Thymianölen und in verschiedenen ätherischen Oelen enthalten. Es ist mit dem Thymol und mit Carvol (siehe bei Oleum Carvi) isomer. Die Konstitution desselben ist:



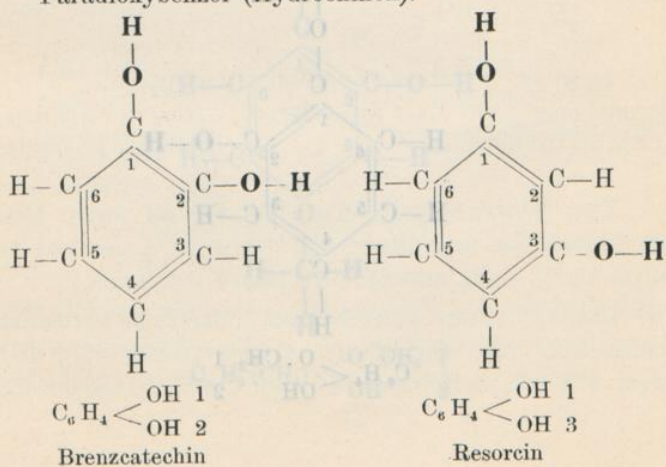


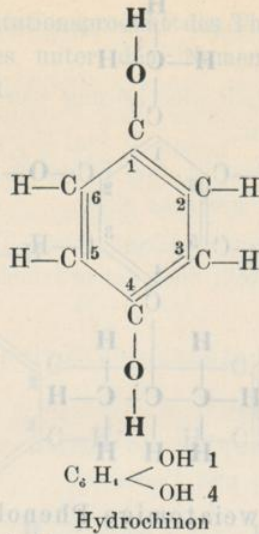
2. Zweiatomige Phenole.

Werden 2 Wasserstoffatome des Benzols am Benzolkern durch zwei Hydroxylgruppen ersetzt, so entstehen die zweiatomigen Phenole, Dioxybenzole. Das Benzol bildet 3 isomere Dioxybenzole je nach der Stellung der beiden Hydroxylgruppen am Benzolkern. Man unterscheidet:

Orthodioxybenzol (Brenzcatechin, Pyrocatechusäure, Oxyphensäure),

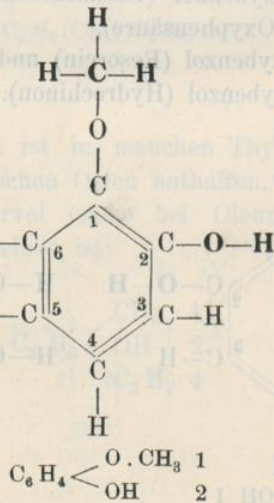
Metadioxybenzol (Resorcin) und
Paradioxybenzol (Hydrochinon).



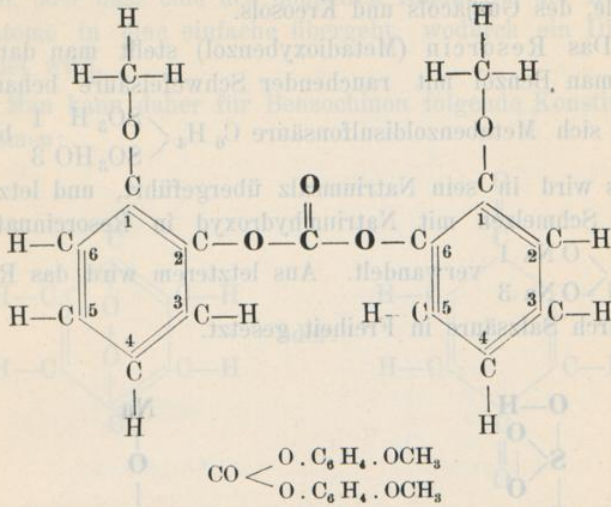


Das Buchenholzteercreosot enthält als Hauptbestandteil Guajacol und Kreosol. Ausserdem enthält es noch kleine Mengen von Kresolen und Xylenolen (siehe beide bei den einatomigen Phenolen) etc.

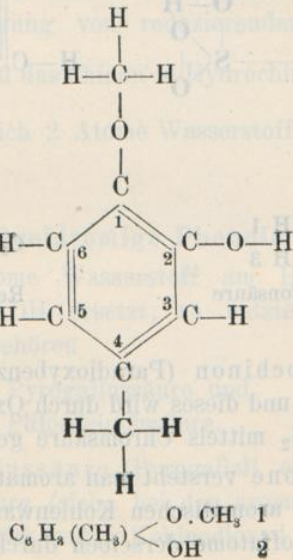
Das Guajacol ist der Methyläther des Brenzcatechins. Die Konstitution ist:



Das arzneilich verwendete Guajacolum carbonicum besitzt die Konstitution:



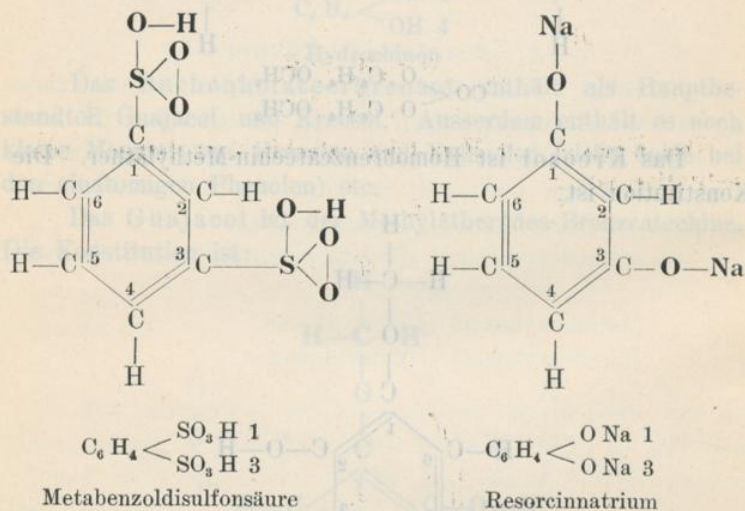
Das Kreosol ist Homobrenzcatechin-Methyläther. Die Konstitution ist:



Das Kreosotum carbonicum ist je nach der Zusammensetzung des Kreosots ein Gemenge der Carbonate der Kresole, des Guajacols und Kreosols.

Das Resorcin (Metadioxybenzol) stellt man dar, indem man Benzol mit rauchender Schwefelsäure behandelt, wobei sich Metabenzoldisulfonsäure $C_6H_4 \begin{matrix} \text{SO}_3H & 1 \\ \text{SO}_3HO & 3 \end{matrix}$ bildet.

Dieses wird in sein Natriumsalz übergeführt, und letzteres durch Schmelzen mit Natriumhydroxyd in Resorcinnatrium $C_6H_4 \begin{matrix} ONa & 1 \\ ONa & 3 \end{matrix}$ verwandelt. Aus letzterem wird das Resorcin durch Salzsäure in Freiheit gesetzt.

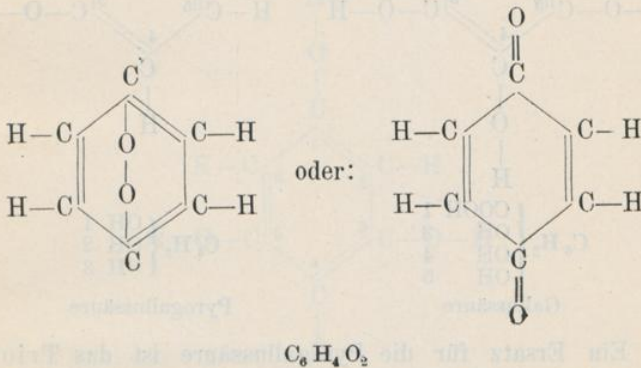


Das Hydrochinon (Paradioxybenzol) stellt man aus dem Chinon dar, und dieses wird durch Oxydation von Amidobenzol $C_6H_5 \cdot NH_2$ mittels Chromsäure gewonnen.

Unter Chinone versteht man aromatische Verbindungen, welche sich von aromatischen Kohlenwasserstoffen ableiten, indem 2 Wasserstoffatome derselben durch 2 Sauerstoffatome

ersetzt werden. Es geschieht dieses in der Weise, dass sich die beiden Sauerstoffatome mit je 1 Wertigkeit unter sich binden, oder dass eine der doppelten Bindungen der Kohlenstoffatome in eine einfache übergeht, wodurch ein Diketon gebildet wird.

Man kann daher für Benzochinon folgende Konstitution annehmen:



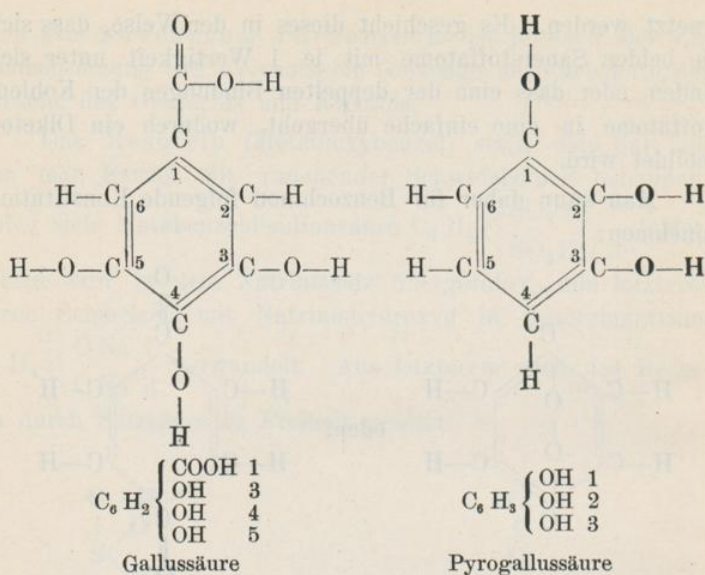
Durch Einwirkung von reduzierenden Agentien wie schweflige Säure wird das Chinon in Hydrochinon C_6H_4 $\begin{matrix} \text{OH } 1 \\ \text{OH } 4 \end{matrix}$ verwandelt, indem sich 2 Atome Wasserstoff an die 2 Sauerstoffatome anlagern.

3. Dreiatomige Phenole.

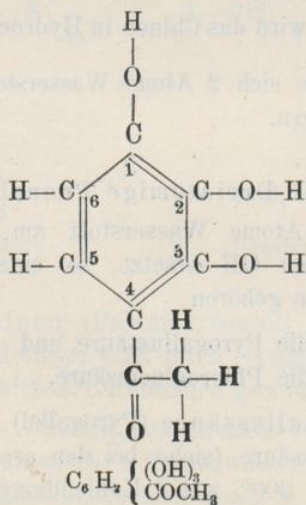
Werden 3 Atome Wasserstoff am Benzolkern durch 3 Hydroxylgruppen OH ersetzt, so entstehen dreiatomige Phenole. Hierher gehören

die Pyrogallussäure und
die Phloroglucinsäure.

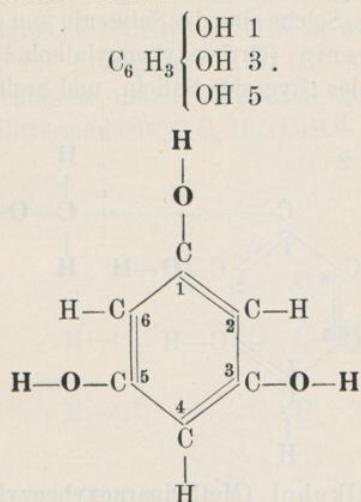
Die Pyrogallussäure (Pyrogallol) entsteht beim Erhitzen der Gallussäure (siehe bei den aromatischen Alkoholsäuren) auf etwa 200° , wobei Kohlendioxyd entweicht.



Ein Ersatz für die Pyrogallussäure ist das Trioxyacetophenon, auch Gallactophenon genannt. Es leitet sich von Pyrogallussäure ab, indem 1 Wasserstoffatom am Benzolkern durch den Essigsäurerest $CH_3 CO$ ersetzt wird.

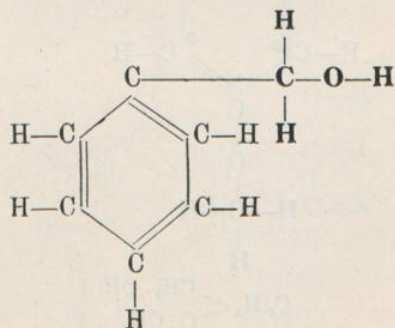


Das Phloroglucin, isomer mit der Pyrogallussäure, entsteht beim Schmelzen verschiedener Harze mit Aetzkalien etc. Die Strukturformel ist:



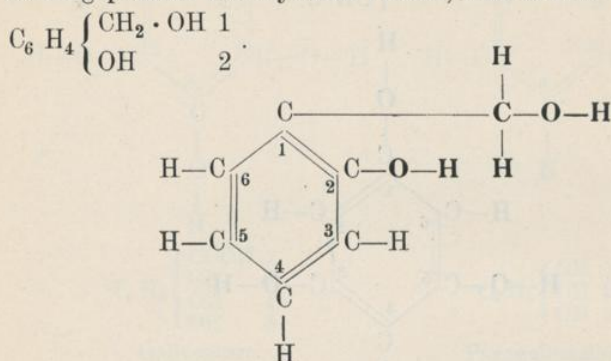
c) Aromatische Alkohole.

Die aromatischen Alkohole sind mit den Phenolen isomer; sie unterscheiden sie sich von letzteren, bei welchen die Hydroxylgruppen an dem Benzolkern gelagert sind, dadurch, dass die Hydroxylgruppen an eine Seitenkette gebunden sind, z. B. Benzylalkohol: $\text{C}_6 \text{H}_5 - \text{CH}_2 (\text{OH})$.

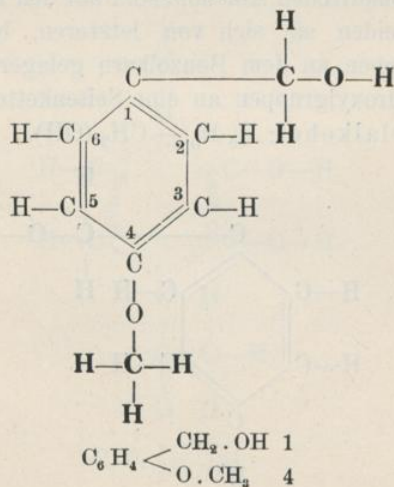


Lagert sich nicht nur an die Seitenkette, sondern auch am Benzolkern eine Hydroxylgruppe an, so erhält man Alkoholphenole, welche sowohl den Charakter der Phenole wie der Alkohole besitzen. Solche sind das Saligenin und der Anisalkohol.

Das Saligenin (Orthooxybenzylalkohol) ist ein Zeretzungsprodukt des Glycosids Salicin, und besitzt die Formel:

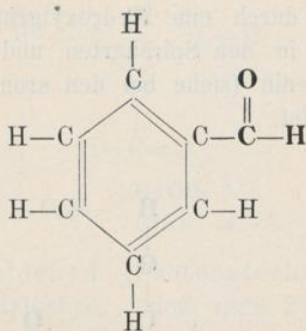


Der Anisalkohol (Methylparaoxybenzylalkohol) leitet sich vom Saligenin ab, indem der Wasserstoff der am Benzolkern gelagerten Hydroxylgruppe durch Methyl vertreten wird, und die beiden substituierenden Atomgruppen in Parastellung (1:4) treten. Die Konstitution ist:

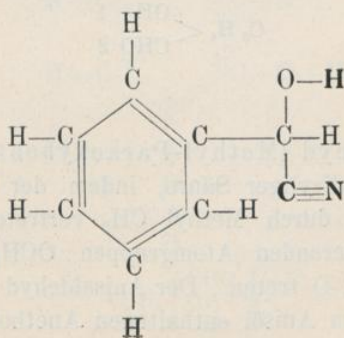


d) Aromatische Aldehyde.

Durch Oxydation der primären aromatischen Alkohole entstehen aromatische Aldehyde, indem 2 Atome Wasserstoff austreten, und die Atomgruppe CH_2OH sich in CHO verwandelt. So entsteht durch Oxydation von Benzylalkohol Benzaldehyd (Bittermandelöl), $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHO}$.

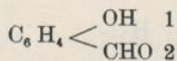
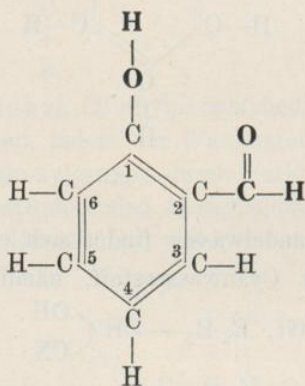


Im Bittermandelwasser findet sich eine Verbindung von Benzaldehyd mit Cyanwasserstoff, nämlich Benzaldehyd-Cyanwasserstoff, $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH} \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{CN} \end{matrix}$.

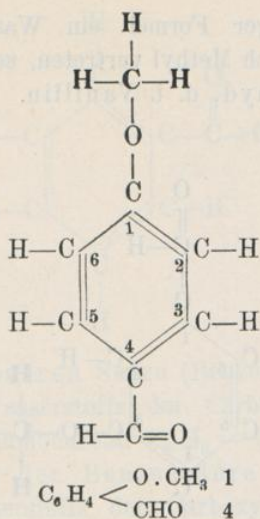


Oxyaldehyde oder Phenolaldehyde heissen die Verbindungen, welche ausser der Aldehydgruppe CHO auch noch 1 oder 2 Hydroxylgruppen OH am Benzolkern angehängt enthalten. Dieselben besitzen den Charakter von Aldehyden und Phenolen. Hierher gehören die salicylige Säure, Anisaldehyd, Dioxybenzaldehyd etc.

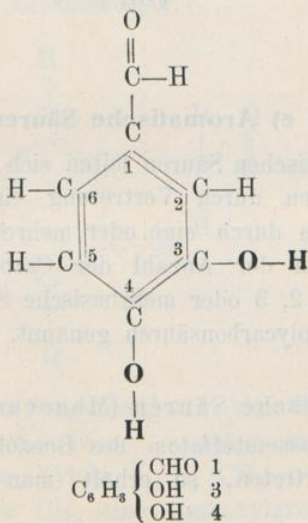
Die salicylige Säure, Orthooxybenzaldehyd, leitet sich vom Benzaldehyd ab, indem ein Wasserstoffatom am Benzolkern noch durch eine Hydroxylgruppe vertreten wird. Sie findet sich in den Spiräaarten und wird bei der Oxydation von Saligenin (siehe bei den aromatischen Alkoholen Seite 132) gebildet.



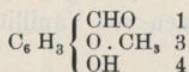
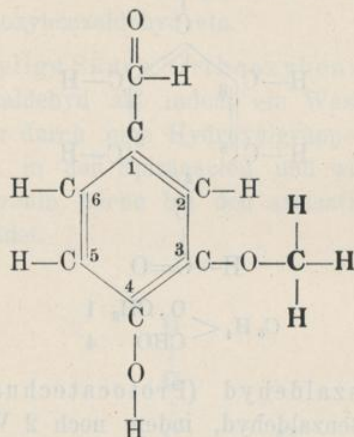
Anisaldehyd (Methyl-Paraoxybenzaldehyd) leitet sich ab von salicyliger Säure, indem der Wasserstoff der Hydroxylgruppe durch Methyl CH_3 vertreten wird, und die beiden substituierenden Atomgruppen OCH_3 und CHO in Parastellung (1:4) treten. Der Anisaldehyd entsteht bei der Oxydation des im Anisöl enthaltenen Anethol.



Dioxybenzaldehyd (Protocatechualdehyd) leitet sich ab von Benzaldehyd, indem noch 2 Wasserstoffatome am Benzolkern durch 2 Hydroxylgruppen OH ersetzt sind. Es entsteht beim Erhitzen von Vanillin mit verdünnter Salzsäure.



Wird in obiger Formel ein Wasserstoffatom einer Hydroxylgruppe durch Methyl vertreten, so entsteht Methylprotocatechualdehyd, d. i. Vanillin.

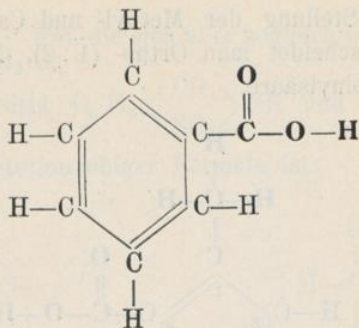


e) Aromatische Säuren.

Die aromatischen Säuren leiten sich ab von Benzol und seinen Homologen durch Vertretung eines oder mehrerer Wasserstoffatome durch eine oder mehrere Carboxylgruppen COOH . Je nach der Anzahl der Carboxylgruppen unterscheidet man 1, 2, 3 oder mehrbasische Säuren, auch Mono-, Di-, Tri- oder Polycarbonsäuren genannt.

1. Einbasische Säuren (Monocarbonsäuren).

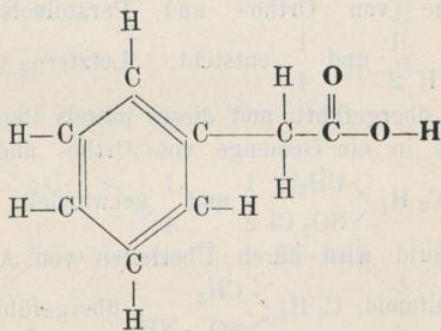
Wird 1 Wasserstoffatom des Benzols durch eine Carboxylgruppe vertreten, so erhält man die Benzoësäure, $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{COOH}$.



Die benzoësauren Salze (Benzoate) entstehen durch Vertretung des Wasserstoffs der Carboxylgruppe durch ein Metall, z. B. Natriumbenzoat, $C_6H_5 - COONa$.

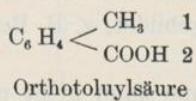
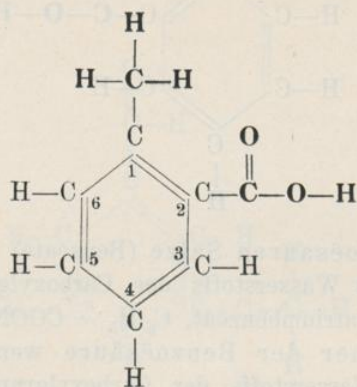
Die Aether der Benzoësäure werden durch Vertretung des Wasserstoffs der Carboxylgruppe durch einen Kohlenwasserstoffrest gebildet, z. B. Benzoësäure-Benzyläther, $C_6H_5 - COO(C_7H_7)$.

Die Carboxylgruppe kann nicht nur am Benzolkern angelagert sein, sondern auch an eine Seitenkette des Benzolkerns, z. B. $C_6H_5 - CH_2 \cdot COOH$, Phenyllessigsäure, ein Fäulnisprodukt der Eiweisskörper.



Isomer mit der Phenyllessigsäure sind die Toluylsäuren (Methylbenzoësauren). Diese entstehen bei der Oxydation der entsprechenden Xylole, $C_6H_4(CH_3)_2$, indem an Stelle einer Methylgruppe CH_3 eine Carboxylgruppe $COOH$ tritt.

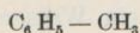
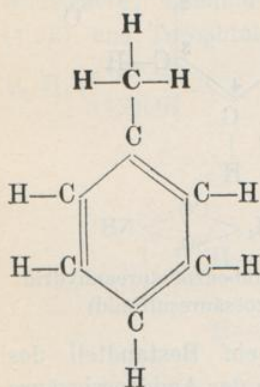
Je nach der Stellung der Methyl- und Carboxylgruppe zu einander unterscheidet man Ortho- (1 : 2), Meta- (1 : 3) und Para- (1 : 4) Toluylsäure.



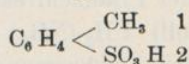
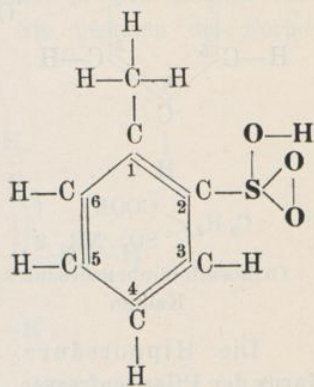
Anhydrosulfominbenzoësäure (Benzoësäuresulfimid, Saccharin). Man stellt diese Verbindung her, indem man Toluol $C_6 H_5 \cdot CH_3$ mit Schwefelsäure behandelt, wodurch ein Gemenge von Ortho- und Paratoluolschwefelsäure $C_6 H_4 \begin{cases} CH_3 & 1 \\ SO_3 H & 2 \end{cases}$ und $\begin{matrix} 1 \\ 4 \end{matrix}$ entsteht. Letztere wird in das Natriumsalz übergeführt und dieses mittels Phosphorchlorür und Chlorgas in ein Gemenge von Ortho- und Paratoluolsulfochlorid $C_6 H_4 \begin{cases} CH_3 & 1 \\ SO_2 Cl & 2 \end{cases}$ und $\begin{matrix} 1 \\ 4 \end{matrix}$ verwandelt. Das Orthotoluolsulfochlorid wird durch Überleiten von Ammoniak in Orthotoluolsulfamid, $C_6 H_4 \begin{cases} CH_3 \\ SO_2 \cdot NH_2 \end{cases}$ übergeführt und dieses mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung zu orthosulfominbenzoësaurem Kalium $C_6 H_4 \begin{cases} COOK \\ SO_2 \cdot NH_2 \end{cases}$ oxydiert. Auf Zusatz von Salzsäure wird die Orthosulfominbenzoësäure

C_6H_4 $\left\langle \begin{array}{l} COOH \\ SO_2 \cdot NH_2 \end{array} \right.$ frei, die sich aber sogleich in Orthosulfaminbenzoësäureanhydrid $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} CO \\ SO_2 \end{array} \right\rangle NH$ und Wasser spaltet.

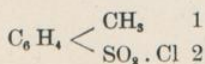
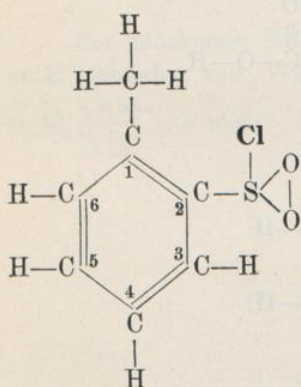
Die Konstitution obiger Formeln ist:



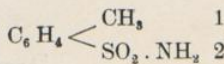
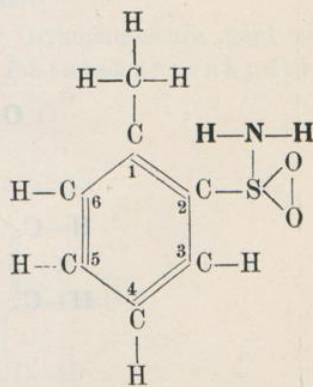
Toluol



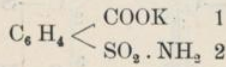
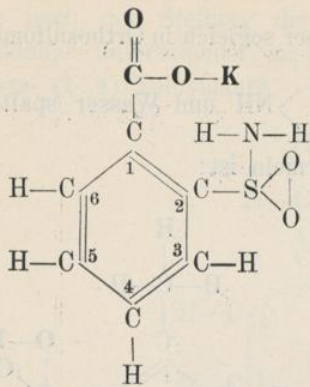
Orthotoluolsulfosäure



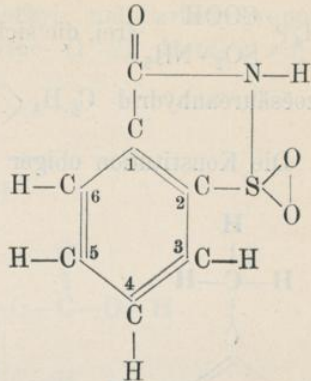
Orthotoluolsulfochlorid



Orthotoluolsulfamid

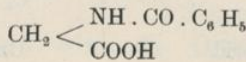
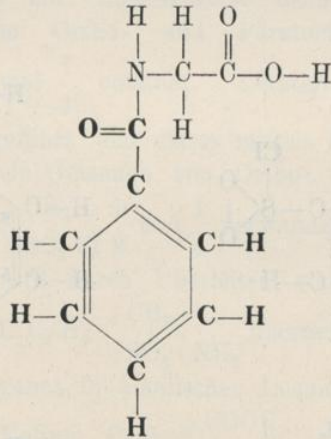


Orthosulfaminbenzoesäures
Kalium



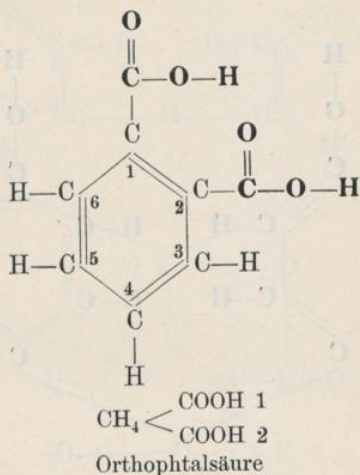
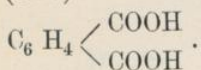
Orthosulfaminbenzoesäureanhydrid
(Benzoesäuresulfimid)

Die Hippursäure, $\text{C}_9\text{H}_9\text{NO}_3$, ein Bestandteil des Harns der Pflanzenfresser, leitet sich von der Amidoessigsäure (Glycocoll) $\text{CH}_2(\text{NH}_2) - \text{COOH}$ ab, indem ein Wasserstoffatom der Amidogruppe durch den Benzylrest $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO}$ ersetzt ist. Sie führt deshalb auch den Namen Benzoylglycocoll.

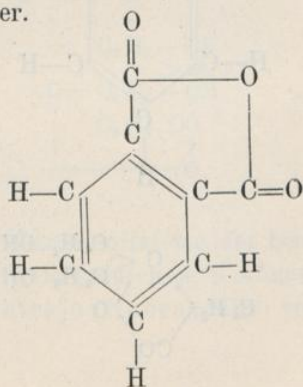
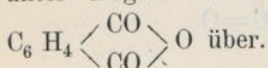


2. Zweibasische Säuren (Dicarbonsäuren).

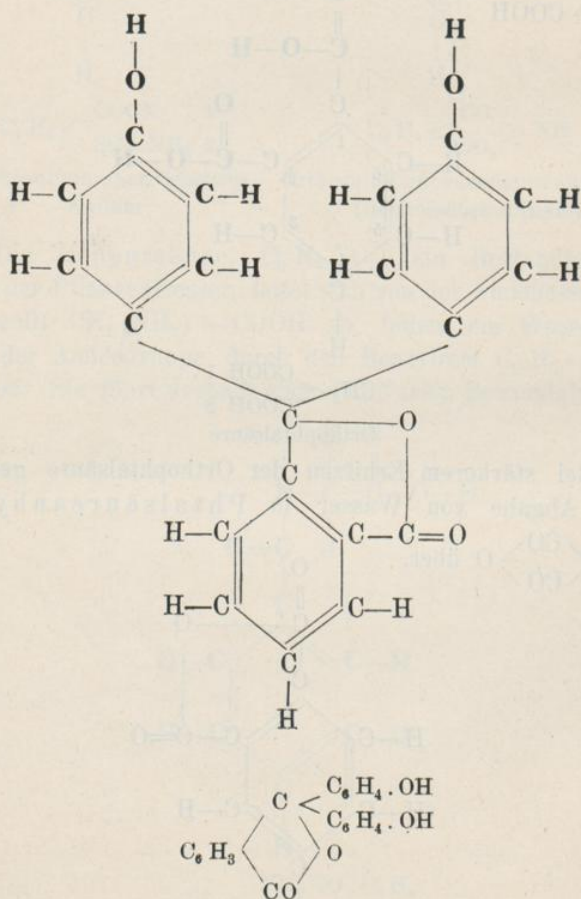
Werden am Benzol oder seinen Homologen 2 Atome Wasserstoff durch 2 Carboxylgruppen ersetzt, so entstehen zweibasische Säuren. Hierher gehören die Phtalsäuren, welche sich vom Benzol ableiten. Je nach der Stellung dieser beiden Carboxylgruppen am Benzolkern unterscheidet man 3 Isomere, nämlich Orthophtalsäure (1:2), Isophtalsäure (1:3) und Terephtalsäure (1:4). Sie besitzen die Formel



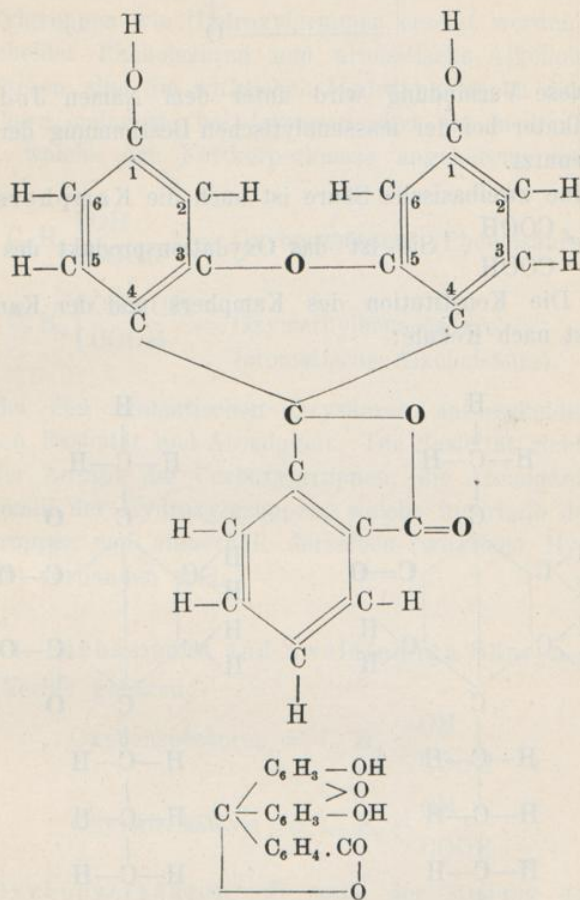
Bei stärkerem Erhitzen der Orthophtalsäure geht sie unter Abgabe von Wasser in Phtalsäureanhydrid



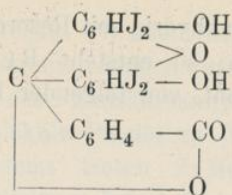
Erhitzt man 1 Molekül Phtalsäureanhydrid mit 2 Molekülen Phenol und wasserentziehenden Stoffen, so verbindet sich 1 Atom Sauerstoff des Phtalsäureanhydrids mit je 1 Atom Wasserstoff der 2 Moleküle Phenol zu Wasser, und an die Stelle des Sauerstoffatoms treten 2 Moleküle Oxyphenyl, C_6H_4OH . Diese Verbindung heisst Phenolphtaleïn, und wird als Indikator in der Massanalyse benutzt. Die Konstitution ist:



Wird Phtalsäureanhydrid mit Resorcin (Metadioxybenzol) zusammenschmolzen, so entsteht Resorcinphtalein, Fluorescein genannt, von folgender Konstitution:

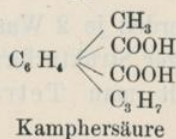
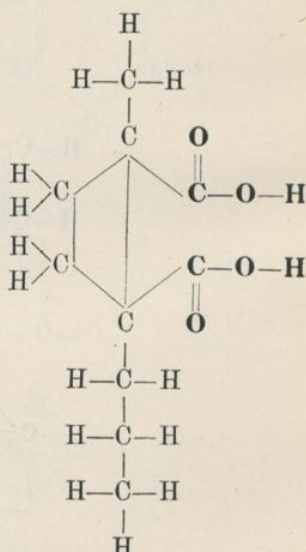
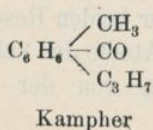
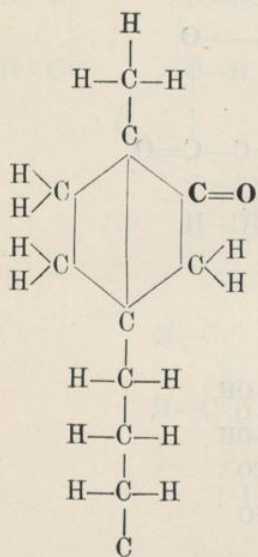


Werden je 2 Wasserstoffatome der beiden Resorcinreste CH_3 obiger Strukturformel durch je 2 Atome Jod substituiert, so erhält man Tetrajodfluorescein von der Strukturformel:



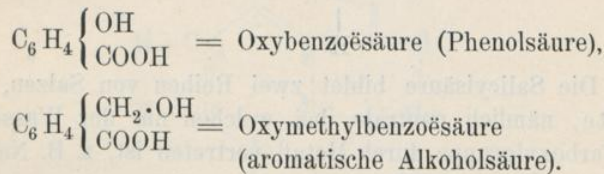
Diese Verbindung wird unter dem Namen Jodeosin als Indikator bei der massanalytischen Bestimmung der Alkaloide benutzt.

Eine zweibasische Säure ist auch die Kamphersäure, $\text{C}_8 \text{ H}_{14} \begin{cases} \text{COOH} \\ \text{COOH} \end{cases}$. Sie ist das Oxydationsprodukt des Kamphers. Die Konstitution des Kamphers und der Kamphersäure ist nach Kekulé:



f) Aromatische Oxysäuren.

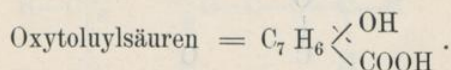
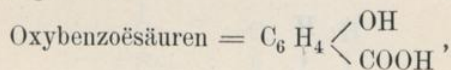
Die aromatischen Oxysäuren leiten sich von Benzol und seinen Homologen ab, indem Wasserstoffatome sowohl durch Carboxylgruppen wie Hydroxylgruppen ersetzt werden. Man unterscheidet Phenolsäuren und aromatische Alkoholsäuren. Bei ersteren sind die wirklichen Hydroxylgruppen direkt am Benzolkern gelagert, bei letzteren sind sie in den Seitenketten, welche der Fettkörperklasse angehören, enthalten, z. B.:



Bei den aromatischen Oxysäuren unterscheidet man zwischen Basicität und Atomigkeit. Die Basicität richtet sich nach der Anzahl der Carboxylgruppen, die Atomigkeit nach der Anzahl der Hydroxylgruppen, welche innerhalb der Carboxylgruppen und ausserhalb derselben (wirkliche Hydroxylgruppen) vorhanden sind.

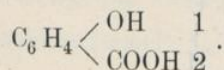
1. Einbasische und zweiatomige Säuren.

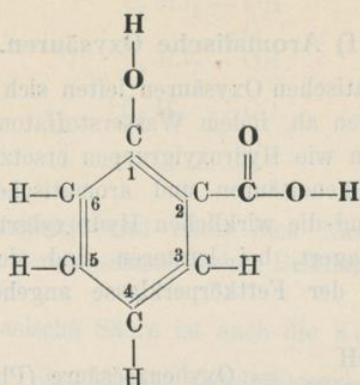
Hierher gehören:



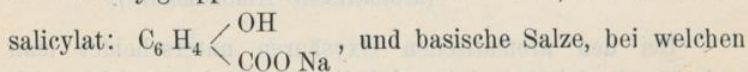
Oxybenzoësäuren. Je nach der Stellung der Carboxyl- und Hydroxylgruppe am Benzolkern unterscheidet man Ortho- (1:2), Meta- (1:3) und Para- (1:4) Oxybenzoësäure.

Die officinelle Salicylsäure ist Ortho-Oxybenzoësäure:

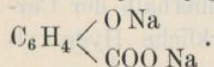




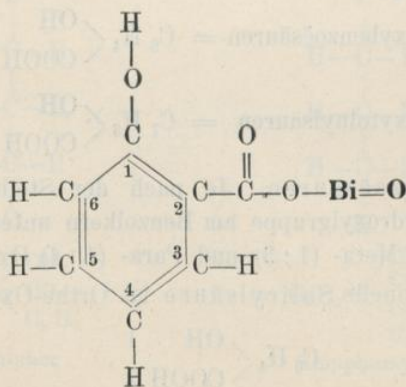
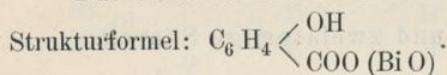
Die Salicylsäure bildet zwei Reihen von Salzen, Salicylate, nämlich neutrale, bei welchen nur der Wasserstoff der Carboxylgruppe durch Metall vertreten ist, z. B. Natriumsalicylat:



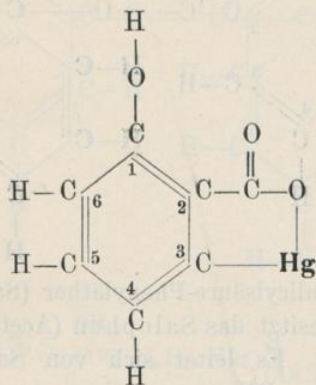
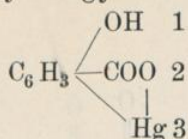
der Wasserstoff sowohl der Carboxylgruppe wie der wirklichen Hydroxylgruppe durch Metall vertreten ist, z. B.:



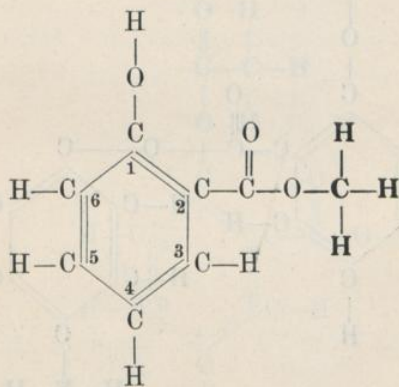
Das officinelle Bismutum subsalicylicum besitzt die



Das officinelle Hydrargyrum salicylatum besitzt die Strukturformel:

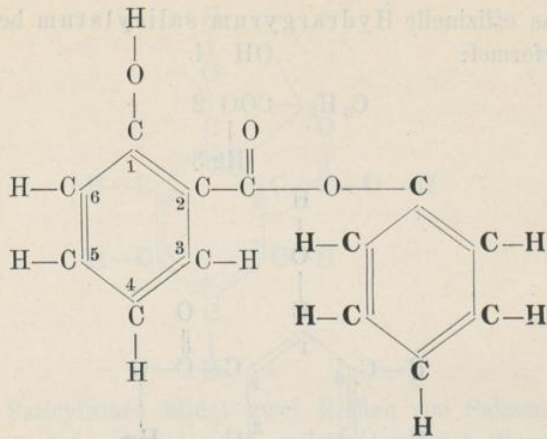


Der Salicylsäure-Methyläther ist der Hauptbestandteil des ätherischen Öles von *Gaultheria procumbens*. Die Konstitution ist: $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{OH} & 1 \\ \text{COO}(\text{CH}_3) & 2 \end{cases}$.

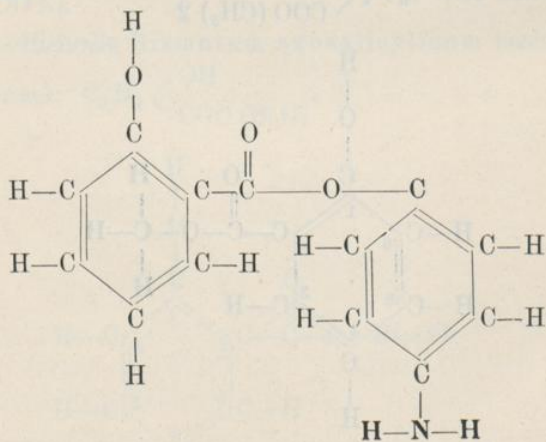


Das officinelle Phenylum salicylicum, auch Salol genannt, besitzt die Strukturformel: $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{OH} \\ \text{COO}(\text{C}_6\text{H}_5) \end{cases}$.

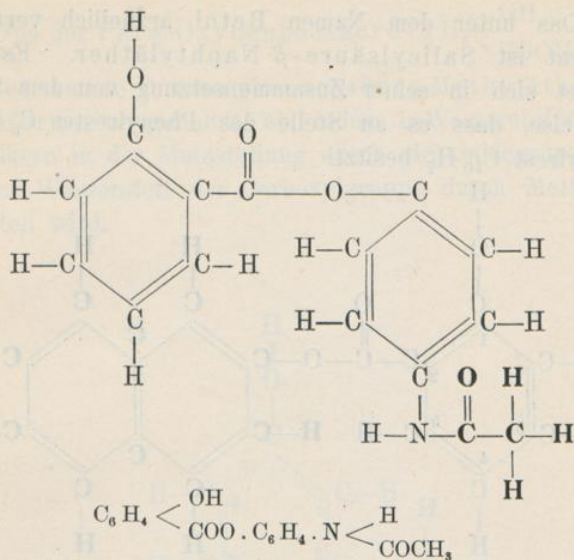
10*



Eine dem Salicylsäure-Phenyläther (Salol) ähnliche Zusammensetzung besitzt das Salophen (Acetylparamidophenylsalicylsäureester). Es leitet sich von Salicylsäure-Amidophenolester, $C_6H_4 \begin{cases} OH \\ COO \cdot C_6H_4 \cdot NH_2 \end{cases}$ ab, indem 1 Wasserstoffatom des Amids NH_2 durch den Essigsäurerest CH_3CO ersetzt ist.

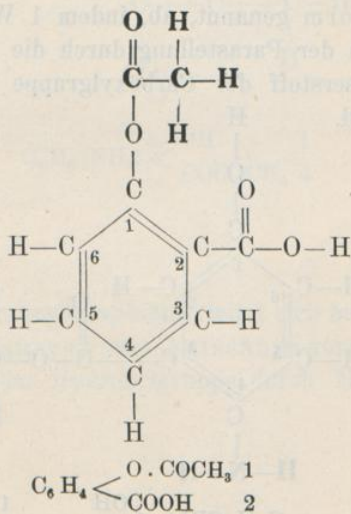


$C_6H_4 \begin{cases} OH \\ COO \cdot C_6H_4 \cdot NH_2 \end{cases}$
Salicylsäure-Amidophenolester

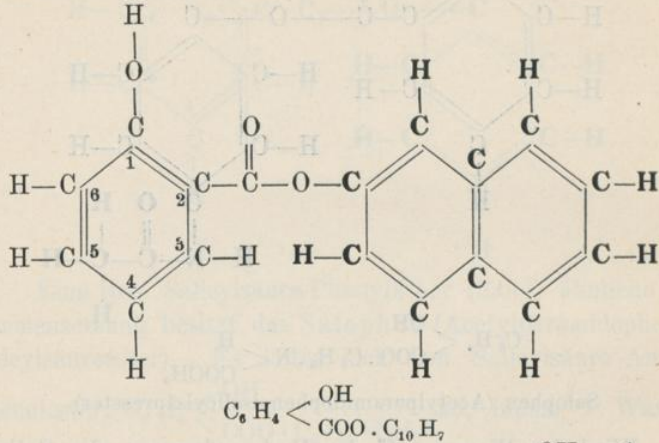


Salophen (Acetylparamidophenolsalicylsäureester)

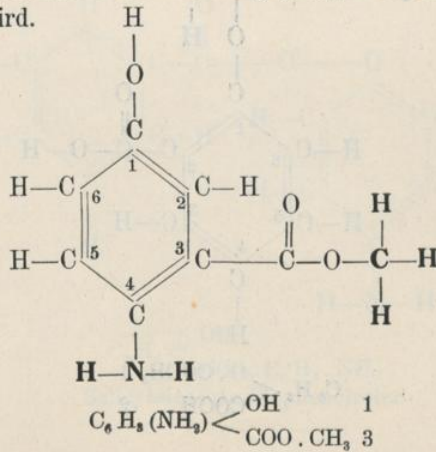
Wird der Wasserstoff der Hydroxylgruppe der Salicylsäure durch den Essigsäurerest Acetyl CH_3CO vertreten, so erhält man Acetylsalicylsäure, auch Aspirin genannt.



Das unter dem Namen Betol arzneilich verwendete Präparat ist Salicylsäure- β Naphtyläther. Es unterscheidet sich in seiner Zusammensetzung von dem Salol in der Weise, dass es an Stelle des Phenylrestes C_6H_5 den Naphtylrest $C_{10}H_7$ besitzt.

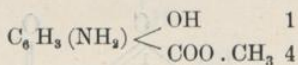
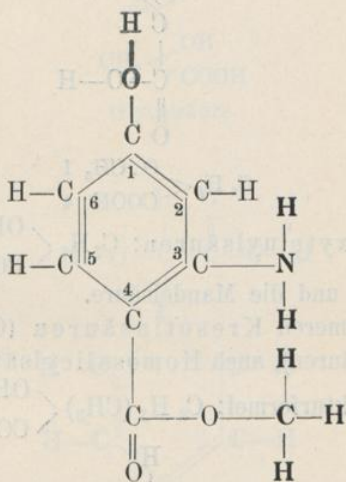


Von der Meta-Oxybenzoësäure $C_6H_4 \begin{cases} \text{OH} & 1 \\ \text{COOH} & 3 \end{cases}$ leitet sich der Paramido-Metaoxybenzoësäure-Methyläther, auch Orthoform genannt, ab, indem 1 Wasserstoffatom am Benzolkern in der Parastellung durch die Amidogruppe NH_2 , und der Wasserstoff der Carboxylgruppe durch Methyl CH_3 vertreten wird.

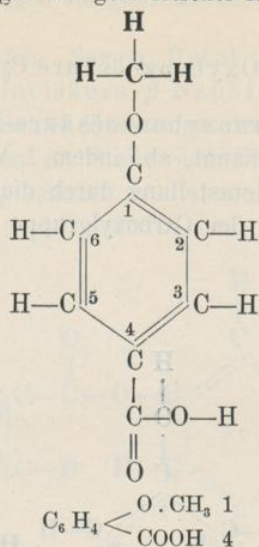


Von der Para-Oxybenzoësäure $C_6H_4 \begin{matrix} \text{OH} & 1 \\ \text{COOH} & 4 \end{matrix}$ leitet

sich Metaamido-Paraoxybenzoësäure-Methyläther, auch Orthoform-Neu genannt, ab, indem 1 Wasserstoffatom am Benzolkern in der Metastellung durch die Amidogruppe NH_2 , und der Wasserstoff der Carboxylgruppe durch Methyl CH_3 vertreten wird.

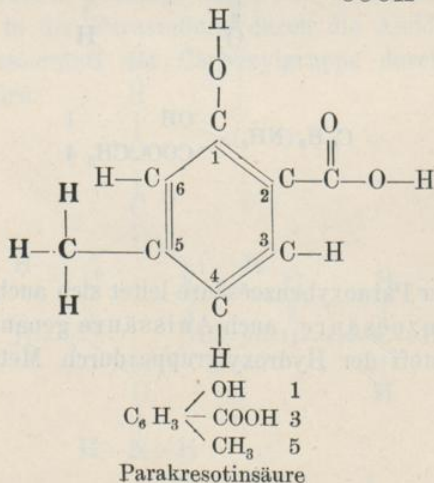


Von der Paraoxybenzoësäure leitet sich auch die Methylparaoxybenzoësäure, auch Anissäure genannt, ab, indem der Wasserstoff der Hydroxylgruppe durch Methyl CH_3 vertreten wird.

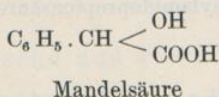
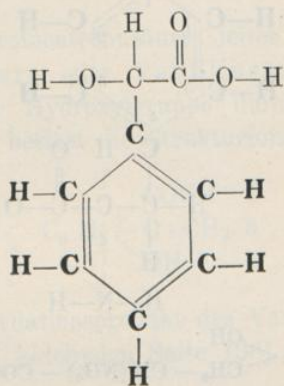
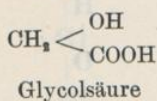
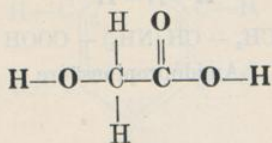


Zu den Oxytoluylsäuren: $C_7H_6 \begin{cases} \text{OH} \\ \text{COOH} \end{cases}$ gehören die Kresotinsäuren und die Mandelsäure.

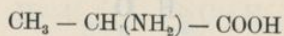
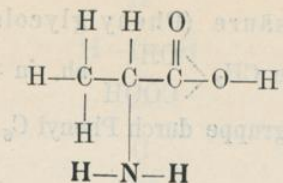
Die 3 isomeren Kresotinsäuren (Ortho-, Meta- und Para-Kresotinsäuren), auch Homosalicylsäuren genannt, besitzen die Strukturformel: $C_6H_3(CH_3) \begin{cases} \text{OH} \\ \text{COOH} \end{cases}$.



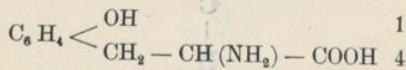
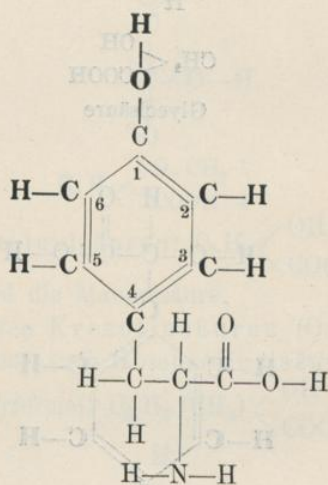
Die Mandelsäure (Phenylglycolsäure) leitet sich von der Glycolsäure $\text{CH}_2 \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{COOH} \end{matrix}$ ab, in welcher 1 Wasserstoffatom der CH_2 gruppe durch Phenyl C_6H_5 vertreten wird.



Das Tyrosin, identisch mit Para-Oxyphenylamido-propionsäure, ist ein Zersetzungsprodukt der Eiweisskörper. Diese Verbindung leitet sich von Amidopropionsäure (Alanin) $\text{CH}_3 - \text{CH}(\text{NH}_2) - \text{COOH}$ ab, indem ein Wasserstoffatom der CH_3 gruppe durch Oxyphenyl $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}$ vertreten wird. Sie führt deshalb auch den Namen Oxyphenylanilin.



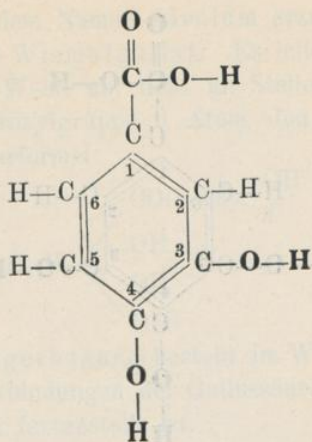
Amidopropionsäure



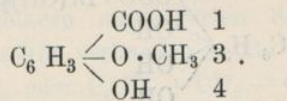
Paraoxyphenylamidopropionsäure (Tyrosin)

2. Einbasische und dreiatomige Säure.

Hierher gehören die Dioxybenzoësäuren: $\text{C}_6\text{H}_3 \begin{cases} (\text{OH})_2 \\ \text{COOH} \end{cases}$,
 worunter die Protocatechusäure, $\text{C}_6\text{H}_3 \begin{cases} \text{COOH} & 1 \\ \text{OH} & 3, \text{ welche} \\ \text{OH} & 4 \end{cases}$
 sich beim Schmelzen verschiedener Harze mit Kalihydrat bildet.



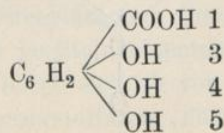
Von der Protocatechusäure leitet sich die Methylprotocatechusäure oder Vanillinsäure ab, indem der Wasserstoff einer Hydroxylgruppe durch Methyl CH_3 vertreten wird. Sie besitzt die Strukturformel:

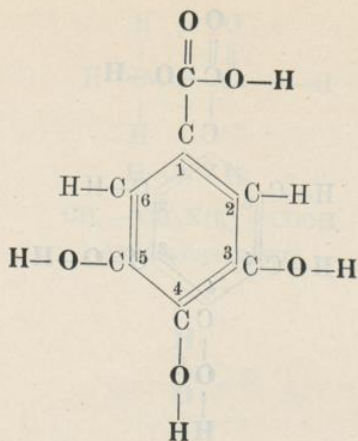


Sie stellt das Oxydationsprodukt des Vanillins dar (siehe bei den aromatischen Aldehyden Seite 136).

3. Einbasische und vieratomige Säuren.

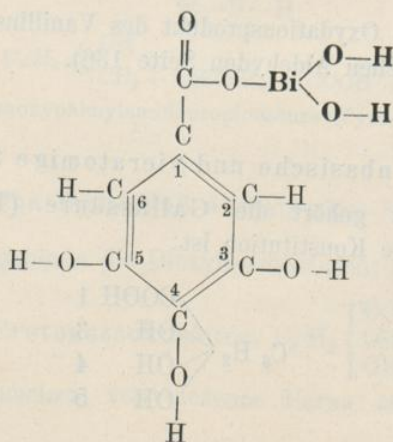
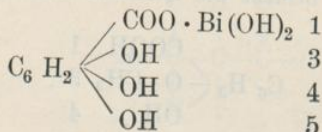
Hierher gehört die Gallussäure (Trioxybenzoësäure). Ihre Konstitution ist:



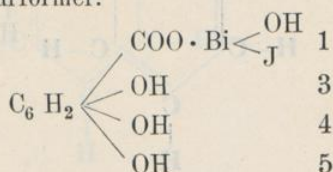


Beim Erhitzen zerfällt die Gallussäure in Kohlendioxyd und Pyrogallussäure (siehe bei den dreiatomigen Phenolen Seite 130).

Das officinelle Bismutum subgallicum, das auch den Namen Dermatol führt, besitzt die Strukturformel:



Das unter dem Namen Aiololum arzneilich verwendete Präparat ist Jod-Wismutgallat. Es leitet sich vom Wismutgallat in der Weise ab, dass an Stelle einer an Wismut gebundenen Hydroxylgruppe 1 Atom Jod tritt. Es besitzt daher die Strukturformel:



Die Gallusgerbsäure besteht im Wesentlichen aus anhydridartigen Verbindungen der Gallussäure, deren chemische Natur noch nicht festgestellt ist.

g) Styrolverbindungen.

Die Styrolverbindungen sind aromatische Verbindungen, welche stets 2 Atome Wasserstoff weniger besitzen, als die entsprechenden Benzolderivate mit gleichem Kohlenstoffgehalt. Die Styrolverbindungen enthalten deshalb 2 Atome Kohlenstoff der am Benzolkern angelagerten Seitenkette mit je 2 Wertigkeit gegenseitig verbunden, z. B.:

Aethylbenzol: $\text{C}_8 \text{H}_{10}$ oder $\text{C}_6 \text{H}_5 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$;

die entsprechende Styrolverbindung ist:

Styrol: $\text{C}_8 \text{H}_8$ oder $\text{C}_6 \text{H}_5 - \text{CH} = \text{CH}_2$.

Phenylpropionsäure: $\text{C}_9 \text{H}_{10} \text{O}_2$ oder $\text{C}_6 \text{H}_5 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$;

die entsprechende Styrolverbindung ist:

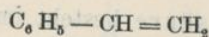
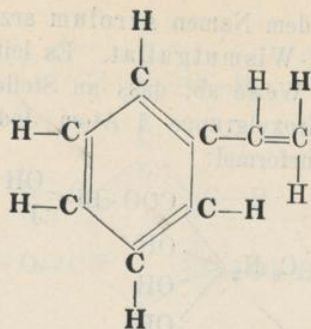
Zimmtsäure: $\text{C}_9 \text{H}_8 \text{O}_2$ oder $\text{C}_6 \text{H}_5 - \text{CH} = \text{CH} - \text{COOH}$.

Styrolverbindungen sind ferner:

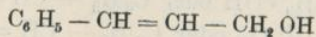
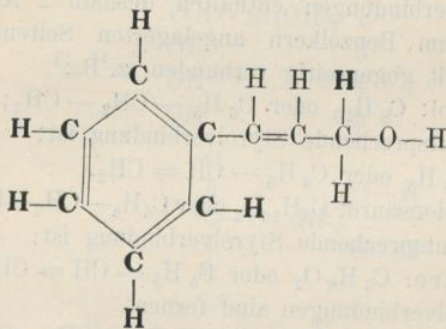
Zimmtalkohol: $\text{C}_9 \text{H}_9 \cdot \text{OH}$ oder $\text{C}_6 \text{H}_5 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 \text{OH}$,

Zimmtaldehyd: $\text{C}_9 \text{H}_8 \text{O}_2$ oder $\text{C}_6 \text{H}_5 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CHO}$.

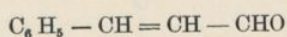
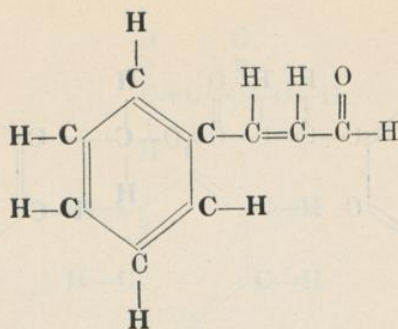
Das Styrol (Phenyläthylen, Cinnamol) ist ein Kohlenwasserstoff, der sich im Steinkohlenteer und im Storax findet. Die Strukturformel leitet sich ab von Aethylen $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$, in welchem ein Wasserstoffatom durch Phenyl $\text{C}_6 \text{H}_5$ vertreten ist.



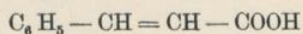
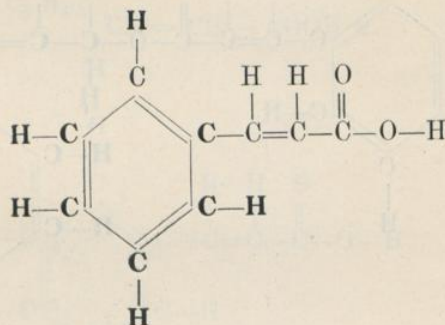
Der Zimmtalkohol (Styrylalkohol, Cinnamylalkohol, Phenylallylalkohol), $\text{C}_9\text{H}_9 \cdot \text{OH}$, findet sich an Zimmtsäure gebunden als Zimmtsäure-Zimmtäther in Storax und Perubalsam. Die Strukturformel leitet sich ab von Allylalkohol, $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2\text{OH}$, in welchem ein Wasserstoffatom der CH_2 gruppe durch Phenyl C_6H_5 vertreten ist.



Zimmtaldehyd (Phenylacrolein), $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}$, ist der Hauptbestandteil des ätherischen Zimmtöles. Die Strukturformel leitet sich ab von Acrolein (Allylaldehyd), $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CHO}$, in welchem 1 Wasserstoffatom der CH_2 gruppe durch Phenyl C_6H_5 vertreten ist.

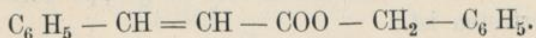


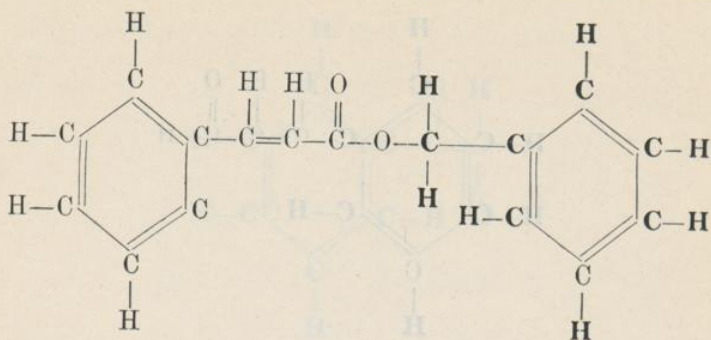
Zimmtsäure (Phenylacrylsäure), $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_2$, findet sich teils frei, teils als zusammengesetzter Aether in Storax, Peru- und Tolubalsam, sowie in einigen Benzoëharzen. Die Strukturformel leitet sich ab von Acrylsäure, $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{COOH}$, in welchem 1 Wasserstoffatom der CH_2 gruppe durch Phenyl C_6H_5 vertreten ist.



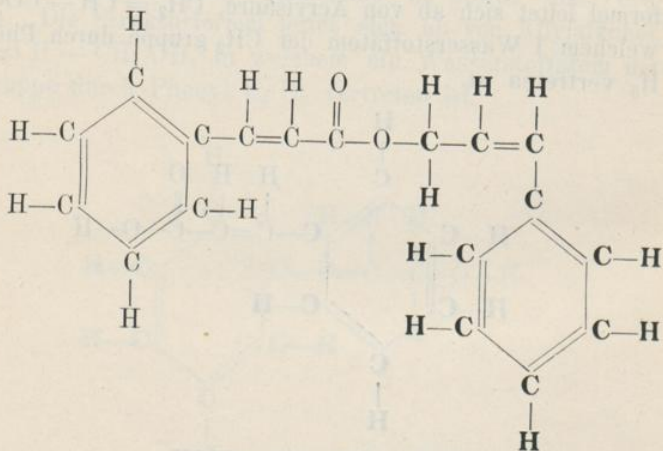
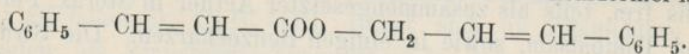
Zusammengesetzte Aether der Zimmtsäure sind: Zimmtsäure-Benzyläther und Zimmtsäure-Zimmtäther.

Der Zimmtsäure-Benzyläther (Cinnamein), $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_2 - \text{C}_7\text{H}_7$, ist im Storax, Peru- und Tolubalsam enthalten. Die Strukturformel ist:



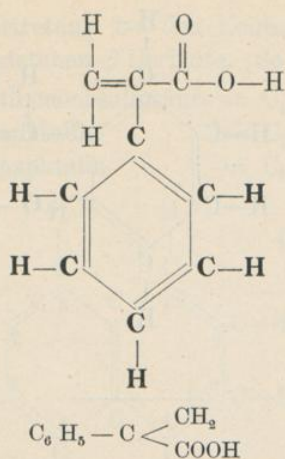


Der Zimmtsäure-Zimmtäther (Styracin) $C_9H_7O_2 - C_9H_9$ findet sich im Storax und Perubalsam. Die Strukturformel ist:

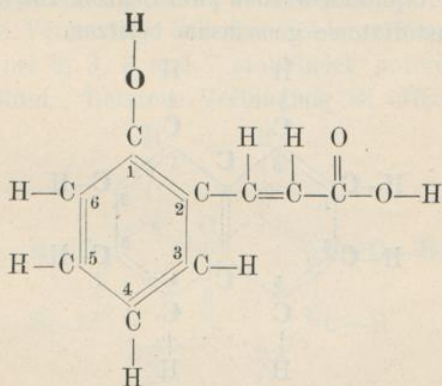
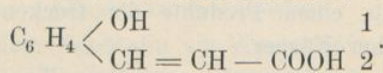


Isomer mit der Zimmtsäure ist die Atropasäure und Isoatropasäure, $C_9H_8O_2$.

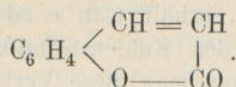
Die Atropasäure entsteht beim längeren Erhitzen von Atropin, Hyoscyamin oder Scopolamin mit Barytwasser. Die Strukturformel leitet sich von Acrylsäure, $CH_2 = CH - COOH$ ab, in welcher der Wasserstoff der CH gruppe durch Phenyl C_6H_5 vertreten ist.

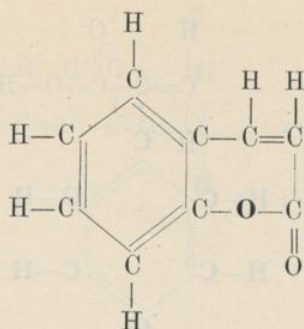


Die Cumarsäure, welche beim Kochen des Cumarins (Cumarsäureanhydrid) mit Kalilauge entsteht, ist Ortho-Oxyzimmtsäure und besitzt die Strukturformel:



Cumarin (Cumarsäureanhydrid), $\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_2$, findet sich in der Tonkabohne, im Waldmeister, im Steinklee und vielen Früchten. Die Strukturformel ist:

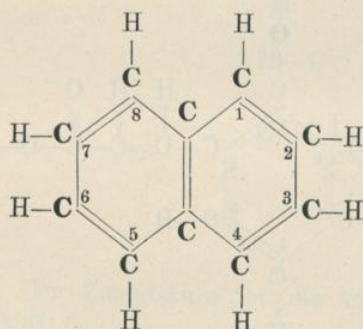




B. Benzolderivate mit mehreren Benzolkernen.

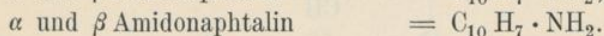
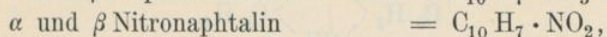
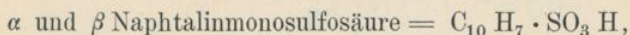
Die Verbindungen dieser Gruppe leiten sich von Naphtalin, $C_{10}H_8$ ab, einem Produkte der trockenen Destillation vieler organischer Körper.

In dem Naphtalin werden zwei Benzolkerne angenommen, die 2 Kohlenstoffatome gemeinsam besitzen.

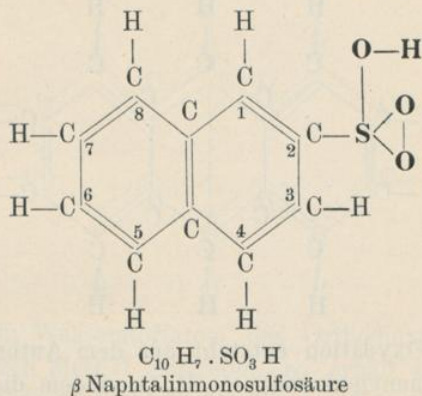


Im Naphtalin lassen sich wie im Benzol ein oder mehrere Wasserstoffatome durch andere Elemente oder Atomgruppen ersetzen. Je nachdem eines der Wasserstoffatome des Naphtalins vertreten wird, erhält man α oder β Derivate. Wird der Wasserstoff bei den Kohlenstoffatomen 1, 4, 5 oder 8 vertreten, so bezeichnet man diese Verbindungen als α Derivate.

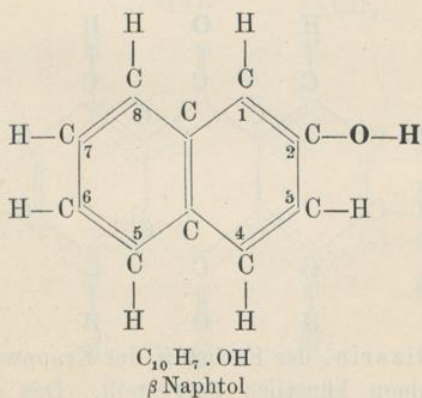
vate, findet die Vertretung bei den Kohlenstoffatomen 2, 3, 6 oder 7 statt, so entstehen β Derivate. So unterscheidet man



z. B.

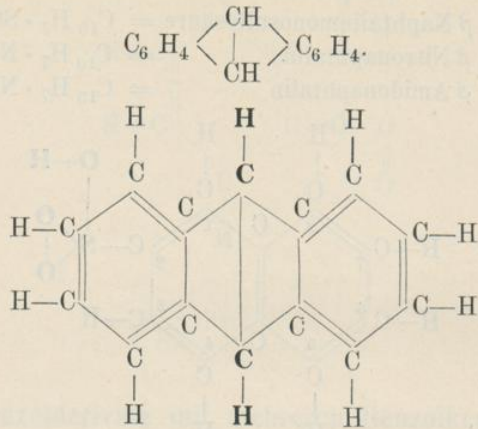


Wird in dem Naphtalin ein Wasserstoffatom durch eine Hydroxylgruppe OH vertreten, so entsteht ein Naphtol. Je nachdem die Vertretung bei den Kohlenstoffatomen 1, 4, 5 und 8 oder bei 2, 3, 6 und 7 stattfindet, unterscheidet man α und β Naphtol. Letztere Verbindung ist officinell.

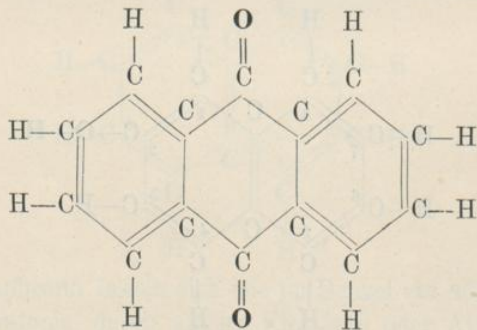


Das Anthracen ist im schweren Steinkohlenteer enthalten. Es besitzt die Formel $C_{14}H_{10}$. In dieser Verbindung

werden 2 Benzolkerne durch die Gruppe $>CH - CH<$ zusammengehalten. Die Strukturformel ist:



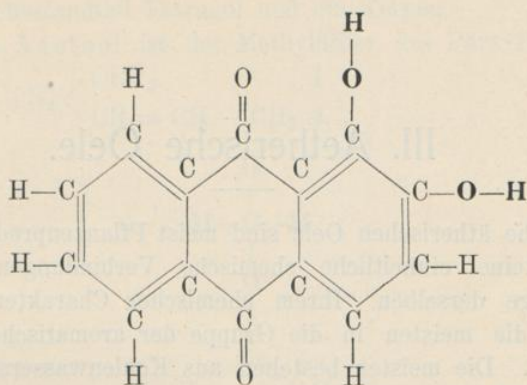
Durch Oxydation entsteht aus dem Anthracen Antrachinon (Diphenylenketon), $C_{14} H_8 O_2$, indem die beiden mittleren Wasserstoffatome durch 2 Sauerstoffatome ersetzt werden, und dadurch die gegenseitige Bindung der beiden mittleren Kohlenstoffatome aufgehoben wird. Die Strukturformel ist: $C_6 H_4 \left\langle \begin{array}{c} CO \\ | \\ CO \end{array} \right\rangle C_6 H_4$.



Das Alizarin, der Farbstoff der Krappwurzel wird aus dem Antrachinon künstlich dargestellt. Das Alizarin leitet sich vom Antrachinon ab, indem 2 Wasserstoffatome der einen $C_6 H_4$ gruppe durch 2 Hydroxylgruppen OH ersetzt werden.

Es kann daher als Orthodioxyantrachinon bezeichnet werden.

Die Strukturformel ist: $C_6 H_4 \begin{matrix} \diagup CO \\ \diagdown CO \end{matrix} C_6 H_2 \begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown OH \end{matrix}$.



Wird ein Wasserstoffatom des Orthodioxyantrachinons (Alizarin) durch Methyl vertreten, so erhält man Methyl-dioxyantrachinon (Methylalizarin), d. i. Crysophansäure. Sie ist in der Rhabarberwurzel enthalten und wird durch Oxydation des Chrysoarabins, einen Bestandteil des Ararobapulvers, dargestellt. Die Strukturformel ist:

