

Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Lehrbuch der Chemie für Oberrealschulen

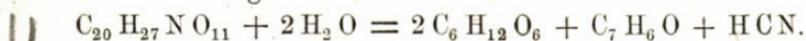
Organische Chemie

Mitteregger, Josef

Wien, 1879

V. Gruppe der aromatischen Substanzen

Amygdalin, $C_{20}H_{27}NO_{11}$, findet sich in den bitteren Mandeln, in den Kirschen-, Aprikosen- und Pfirsichkernen und in den Blättern und Beeren des Kirschlorbeers. Man erhält das Amygdalin aus den durch Pressen von fettem Oel befreiten bitteren Mandeln durch Ausziehen mit siedendem Alkohol und Fällen mit Aether. Es bildet glänzend weisse Krystalle von schwach bitterem Geschmack, die in Wasser und Alkohol, nicht aber im Aether löslich sind. Durch verdünnte Säuren oder in Berührung mit Wasser und Emulsin, dem in den Mandeln enthaltenen Ferment, wird es in Zucker, Bittermandelöl und Blausäure zerlegt:



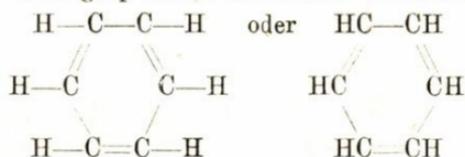
Andere Glycoside sind: Populin in der Rinde der Zitterpappel, Phloridzin in der Wurzel der Obstbäume, Aesculin in der Rinde der Rosskastanie, Quercitrin in der Rinde von *Quercus tinctoria* u. v. a.

V. Gruppe der aromatischen Substanzen.

Unter dem Namen aromatische Substanzen fasst man eine grosse Anzahl organischer Verbindungen zusammen, welche unter einander ähnliche Beziehungen aufweisen, wie die Fettkörper, sich aber von diesen dadurch unterscheiden, dass sie verhältnissmässig reicher an Kohlenstoff und ärmer an Wasserstoff sind. Die Bezeichnung, aromatische Substanzen, rührt davon her, dass viele derselben einen starken, aromatischen Geruch besitzen.

Die einfachste Verbindung dieser Gruppe ist das Benzol, C_6H_6 , ein gesättigter Kohlenwasserstoff, von dem sich alle aromatischen Substanzen ableiten lassen und der zugleich den Zusammenhang der Gruppe mit den Fettkörpern vermittelt, indem er auf sehr einfache Weise aus dem Acetylen dargestellt werden kann. Erhitzt man nämlich Acetylen nahe zur Rothglühhitze, so verwandelt es sich in das polymere Triacetylen oder Benzol: $3C_2H_2 = C_6H_6$.

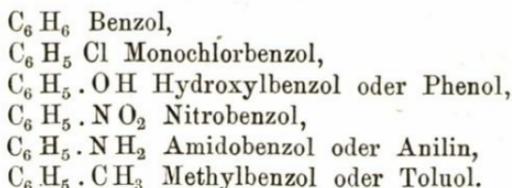
Nachdem im Benzol nur 6 Verbindungseinheiten des Kohlenstoffs durch H oder andere einwerthige Elemente gesättigt werden können, so schliesst man daraus, dass von den 24 Verbindungseinheiten der 6 Atome Kohlenstoff 18 zur gegenseitigen Bindung verbraucht werden, während die übrigen 6 durch H gesättigt werden können. Dieses kann auf folgende Weise graphisch versinnlicht werden:



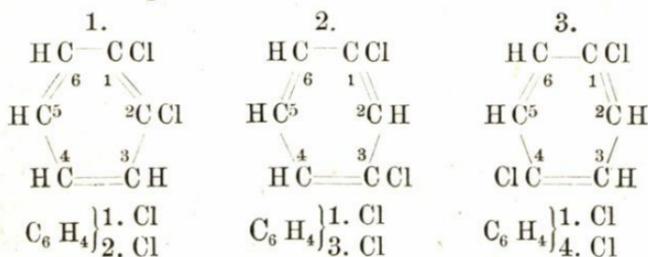
Die Kohlenstoffatome unter sich sind abwechselnd durch je eine und je zwei Verbindungseinheiten vereinigt, in der Weise, dass sie

eine ringförmig geschlossene Kette bilden. Die sechs Verbindungseinheiten dieses Kohlenstoffkerns können nicht nur durch sechs Atome Wasserstoff oder eines anderen einwerthigen Elements, sondern auch durch einwerthige Atomgruppen oder zusammengesetzte Radicale gesättigt werden.

Im Benzol können somit ein oder mehrere Atome H durch andere Elemente oder Radicale vertreten werden, so durch Cl, Br, J, OH, NO₂, NH₂, CH₃ etc. Wird im Benzol ein Atom H vertreten, so erhält man Derivate desselben, wie z. B.:

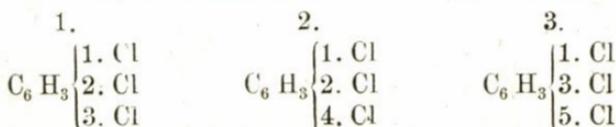


Isomeren. Wird in dem Benzol nur 1 Atom H ersetzt, so ist es gleichgiltig, welches vertreten wird, da alle 6 Wasserstoffatome auf ganz gleiche Weise gebunden sind. Es gibt also nur ein Monochlorbenzol, ein Hydroxylbenzol u. s. w. Werden jedoch zwei Atome H des Benzols ersetzt, so sind dreierlei Fälle möglich, da in Beziehung auf eines dieser Wasserstoffatome die fünf übrigen in drei verschiedenen Stellungen sich befinden. Treten z. B. 2 Atome Cl ein, so hat man folgende drei Fälle:

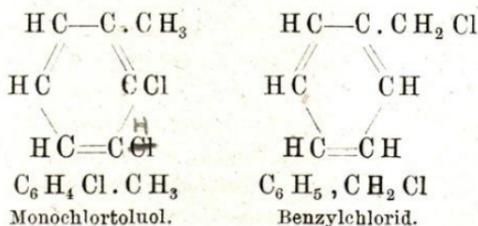


Es sind folglich die beiden eintretenden Cl-Atome entweder 1. nebeneinander gelagert, oder 2. durch ein Atom H getrennt, oder 3. durch 2 Atome H getrennt. Die gleichen Fälle sind auch bei anderen Elementen oder Radicalen möglich. Es gibt also theoretisch drei Dichlorbenzole, drei Dihydroxylbenzole u. s. w. und thatsächlich hat man in vielen Fällen drei derartig isomere Verbindungen dargestellt.

Werden drei Atome H durch drei einwerthige Elemente oder Atomgruppen ersetzt, so können auch wieder drei Isomeren existiren:



Ist im Benzol ein Atom Wasserstoff durch ein Alkoholradical z. B. durch Methyl ersetzt, so kann die Substitution von Cl z. B. sowohl im Benzol (in der Hauptkette) als im Methyl (in der Seitenkette) erfolgen, dann entsteht eine neue Art von Isomeren, z. B.:



1. Benzolgruppe.

Benzol (Benzin, Phenylwasserstoff), C_6H_6 . Das Benzol erhält man durch Synthese aus dem Acetylen, wie oben angegeben; es bildet sich bei der trocknen Destillation vieler organischer Substanzen, namentlich der Steinkohlen, und findet sich deshalb im Steinkohlentheer.

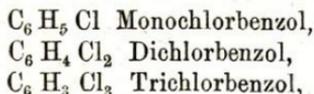
Wird der Steinkohlentheer der Destillation unterworfen, so gehen zunächst beim Erhitzen bis auf 150° die leichten Theeröle, bei höherer Temperatur die schweren Theeröle über. Aus dem leichten Steinkohlentheeröl erhält man das Benzol, wenn man den bei 80° — 90° überdestillirenden Theil auffängt und ihn bis auf -12° abkühlt, wobei sich das Benzol in Krystallen abscheidet. Am reinsten erhält man es durch Destillation von Benzoëssäure mit gebranntem Kalk:

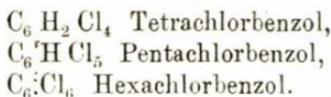


Das Benzol ist eine farblose, leicht bewegliche stark lichtbrechende Flüssigkeit von eigenthümlich ätherischem Geruche, welche bei 82° siedet und bei 0° krystallisirt. Es mischt sich mit Wasser nicht, aber mit Alkohol und Aether, löst J, S, P, ätherische Oele, Harze, Fette, Kautschuk, Guttapercha und verschiedene andere Substanzen. Es wird als wirksamstes Kleiderreinigungsmittel vielfach verwendet.

Derivate des Benzols.

Chlorbenzol. Wenn man Benzol mit Cl behandelt, so erhält man der Reihe nach folgende Substitutionsproducte, die sich durch grosse Beständigkeit auszeichnen:





Hydroxylderivate.

Monohydroxybenzol oder **Phenol** (Carbolsäure, Phenylalkohol), $\text{C}_6\text{H}_5\text{.OH}$, wird erhalten wenn man die bei der Destillation des schweren Steinkohlentheeröls zwischen 150° und 200° überdestillirenden Producte mit concentrirter Kalilauge vermischt, dann Wasser zusetzt, bis sich alles gelöst hat, das auf der Flüssigkeit schwimmende Oel entfernt und die Lösung mit Salzsäure ansäuert. Das Phenol scheidet sich aus, wird gewaschen und über Chlorcalcium destillirt.

Das Phenol krystallisirt in langen weissen Nadeln, welche bei 35° schmelzen und bei 185° sieden. Es ist giftig, hat einen durchdringenden, kresotähnlichen Geruch und einen brennenden, ätzenden Geschmack. löst sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Das gewöhnliche käufliche Phenol zieht an der Luft Wasser an und zerfließt zu einer röthlichen Flüssigkeit.

Der Hydroxylwasserstoff des Phenols verhält sich jenem der Alkohole der Fettkörper sehr ähnlich. Er wird durch Metalle nur schwierig, leichter durch Alkohol- oder Säureradiale vertreten. Er ist jedoch von den wirklichen Alkoholen dadurch unterschieden, dass er bei der Oxydation weder Aldehyd noch eine Säure bildet.

Das Phenol besitzt in hohem Grade die Eigenschaft, die Fäulniß organischer Stoffe zu verhindern und wird deshalb als Conservations- und Desinfectionsmittel, sowie in der Chirurgie zum Verband von Wunden, um die Eiterung zu unterdrücken, verwendet.

Trinitrophenol oder **Pikrinsäure**, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{.OH}$. Wird Phenol längere Zeit mit Salpetersäure erwärmt, so werden 3 Atome H des Benzolrestes durch NO_2 ersetzt. Das Trinitrophenol bildet gelbe glänzende Krystalle, welche sich in Wasser schwer, in Alkohol und Aether leicht lösen. Die Lösungen sind gelb, schmecken bitter und röthen Lackmus. Rasch erhitzt, explodirt es heftig. Färbt Wolle und Seide gelb und findet daher in der Färberei Verwendung. Mit Basen bildet es krystallisirbare Verbindungen, welche beim Erhitzen oder durch Schlagen heftig verpuffen.

Durch Einwirkung von Schwefelsäure und Salpetersäure auf Phenol entsteht Phenylbraun, und durch Schwefelsäure und Oxalsäure Corallin, als scharlachrother Farbstoff, welche beide in der Färberei (Phenylfarben) Anwendung finden.

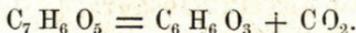
Dihydroxybenzole. Werden im Benzol 2 Atome H durch OH ersetzt, so sind 3 Isomeren möglich, die auch wirklich dargestellt worden sind, nämlich: Ortho-, Meta- und Para-Dihydroxybenzol, oder Hydrochinon, Brenzcatechin, Resorcin.

Hydrochinon, $C_6H_4 \begin{Bmatrix} 1 \cdot OH \\ 2 \cdot OH \end{Bmatrix}$, entsteht aus dem Chinon $C_6H_4O_2$ mittelst H im Entstehungszustand. Es krystallisirt in rhombischen Säulen und ist im Wasser leicht löslich. Durch Oxydation geht es in Chinon $C_6H_4 \begin{Bmatrix} O \\ O \end{Bmatrix}$ über. Dieses wird durch Destillation von China-säure mit Schwefelsäure und Braunstein erhalten. Es bildet goldgelbe Krystalle, die im heissen Wasser leicht löslich sind.

Brenzcatechin, $C_6H_4 \begin{Bmatrix} 1 \cdot OH \\ 3 \cdot OH \end{Bmatrix}$, findet sich in den Destillationsproducten des Holzes und des Gummi Catechu. Bildet weisse Krystalle von angenehmem Geruch und ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich. Wird in demselben ein Hydroxylwasserstoff durch CH_3 vertreten, so erhält man das Guajacol, $C_6H_4 \begin{Bmatrix} OCH_3 \\ OH \end{Bmatrix}$, eine farblose Flüssigkeit von aromatischem Geruche, welche ein Bestandtheil des echten Kreosots ist, und auch bei der trocknen Destillation des Guajacharzes auftritt.

Resorcin, $C_6H_4 \begin{Bmatrix} 1 \cdot OH \\ 4 \cdot OH \end{Bmatrix}$, wird als Destillationsproduct verschiedener Harze gewonnen. Krystallisirt in Tafeln, ist in Wasser leicht löslich, wird an der Luft roth.

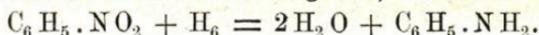
Trihydroxybenzol, Pyrogallussäure, $C_6H_3 \begin{Bmatrix} OH \\ OH \\ OH \end{Bmatrix}$, wird erhalten, wenn man scharf getrocknete Gallussäure mit dem doppelten Gewichte Bimssteinpulver in einer Retorte im Oelbade auf 215° erhitzt, wobei sich dieselbe in Kohlensäure und Pyrogallussäure spaltet:



Die Pyrogallussäure sublimirt in blendend weissen Blättchen, welche bitter schmecken, sich in Wasser und Alkohol leicht lösen und Lackmus nicht röthen. Sie ist luftbeständig, ihre Lösung färbt sich aber an der Luft, namentlich bei Gegenwart von Alkalien, durch Sauerstoffaufnahme rasch braun. Sie ist ein kräftiges Reductionsmittel, reducirt Gold und Silber aus ihren Lösungen, und wird deshalb in der Photographie verwendet.

Nitrobenzol, $C_6H_5NO_2$, wird erhalten durch Vermischen von Benzol mit rauchender Salpetersäure und Zusatz von Wasser, wobei das Nitrobenzol sich als gelbes, nach Bittermandelöl riechendes Oel ausscheidet. Es erstarrt bei 0° und siedet bei 205° , ist in Wasser nicht, wohl aber in Alkohol und Aether löslich. Es wird unter dem Namen künstliches Bittermandelöl oder Mirbanöl statt des Bittermandelöls in der Parfümerie verwendet.

Amidobenzol oder **Anilin**, $C_6H_5.NH_2$. Dieses findet sich schon in geringer Menge im Steinkohlentheer. Man erhält es durch Behandlung von Nitrobenzol mit reducirenden Substanzen, wie Schwefelwasserstoff, Zink mit Salzsäure, Eisenfeile mit Essigsäure, d. h. mit nascirendem H:



Das rohe Anilin oder Anilinöl ist ein Gemenge von Anilin und Toluidin und wird aus dem leichten Steinkohlen-Theeröl (Benzol mit Toluol) gewonnen, indem man dasselbe zuerst mit Salpetersäure nitriert und dann mit Eisenfeile und Essigsäure in ein Gemenge von Anilin und Toluidin überführt.

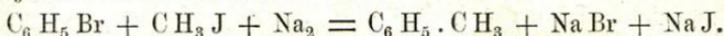
Das Anilin ist eine farblose, ölarartige Flüssigkeit, von 1.03 spec. Gewicht, welche bei 182° siedet. Es löst sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Durch Zusatz einer verdünnten Chlorkalklösung färbt es sich prachtvoll purpur, wird aber dann bald schmutzig-violett. (Empfindliche Reaction auf Anilin.) Das Anilin reagirt nicht alkalisch, bildet aber mit Säuren leicht krystallisirende Salze, und fällt Metalloxyde aus ihren Verbindungen. Es verhält sich wie Ammoniak und

ist die Aminbase des Radicals Phenyl: $\left. \begin{array}{c} C_6H_5 \\ H \\ H \end{array} \right\} N$, Phenylamin.

Methylbenzole. Im Benzol können ein oder mehrere H-Atome durch Methyl ersetzt werden und man erhält folgende mit dem Benzol homologe Verbindungen:

Benzol	C_6H_6
Toluol oder Methylbenzol	$C_6H_5.CH_3 = C_7H_8$
Xylol oder Dimethylbenzol	$C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} CH_3 \\ CH_3 \end{array} \right. = C_8H_{10}$
Cumol oder Trimethylbenzol	$C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{array} \right. = C_9H_{12}$
Cymol oder Tetramethylbenzol	$C_6H_2 \left\{ \begin{array}{l} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{array} \right. = C_{10}H_{14}$

Toluol, $C_6H_5.CH_3 = C_7H_8$, findet sich neben Benzol im leichten Steinkohlen-Theeröl, und wird daraus gewonnen, wenn man die über 100° destillirenden Producte auffängt und rectificirt. Synthetisch erhält man es, indem man auf ein Gemisch von Monobrombenzol und Methyljodid Natrium einwirken lässt:



Wendet man bei dieser Reaction Aethyljodid an, so erhält man Aethylbenzol $C_6H_5.C_2H_5$, nimmt man aber Dibrombenzol und Methyljodid, so entsteht Dimethylbenzol u. s. w.

Das Toluol ist eine dem Benzol ähnliche Flüssigkeit, welche bei 111° siedet und bei -20° noch nicht erstarrt. Durch Oxydation geht es in Benzoësäure über. Durch Einwirkung von Chlor auf Toluol in der Kälte erhält man **Monochlortoluol**, $C_6H_4Cl.CH_3$, eine bei 170° siedende Flüssigkeit, in der sich das Cl durch Reagentien nicht nachweisen lässt.

Cressol, $C_6H_4.OH.CH_3$ verhält sich zum Toluol, sowie sich Phenol zum Benzol verhält, und findet sich neben Phenol im schweren Steinkohlentheeröl, aus welchem es durch fractionirte Destillation erhalten wird. Es siedet bei 200° und verhält sich im Uebrigen wie das Phenol.

Kreosol, $C_6H_3 \begin{cases} CH_3 \\ OCH_3 \\ OH \end{cases}$, ist der Methyläther des **Dihydroxytoluol**, $C_6H_3 \begin{cases} CH_3 \\ OH \\ OH \end{cases}$, und findet sich neben Guajacol im Buchenholztheerkreosot. Es ist wie das Guajacol eine ölige Flüssigkeit.

Kreosot, ein Gemenge von Guajacol und Kreosol, wird aus dem Buchenholztheer, ähnlich wie Phenol aus dem Steinkohlentheer, gewonnen. Farblose, ölige Flüssigkeit von unangenehmem Rauchgeruch, siedet bei 203° , ist giftig, coagulirt Eiweiss, gibt mit den meisten Metallsalzen Niederschläge, und wirkt wie das Phenol conservirend. (Räuchern des Fleisches.)

Nitrotoluol, $C_7H_7.NO_2$, und **Amidotoluol** oder **Toluidin**, $C_7H_7.NH_2$ entstehen in analoger Weise, wie Nitrobenzol und Anilin, und haben ähnliche Eigenschaften. Toluidin findet sich neben Anilin im rohen Anilin oder Anilinöl.

Anilinfarben. Aus dem Anilinöl bereitet man eine Reihe der prachtvollsten Farben, von denen die wichtigsten sind:

Anilinroth ist die Verbindung von Rosanilin $C_{20}H_{19}N_3$ mit einer Säure. Rosanilin entsteht durch Oxydation eines Gemenges von Anilin und Toluidin:



Rohes Anilin wird mit einer syrupdicken Lösung von Arsensäure mehrere Stunden auf 160° bis 180° erhitzt, die gebildete schwarzrothe Masse wird dann mit Wasser ausgekocht, die Lösung mit Kochsalz versetzt, und der abgeschiedene Farbstoff im Alkohol gelöst und durch Abdampfen zur Krystallisation gebracht. Dieser so dargestellte Farbstoff ist chlorwasserstoffsäures Rosanilin oder Fuchsin, das essigsäure heisst Roseïn, das salpetersäure Azaleïn, u. s. w.

Anilinroth bildet grüne, metallisch glänzende Krystalle, welche sich in Alkohol mit prachtvoll rother Farbe auflösen.

Aus dem Anilinroth kann das Rosanilin durch Ammoniak abgeschieden werden; es ist farblos und krystallisirbar, färbt sich aber schon an der Luft durch Kohlensäureaufnahme roth.

Anilinviolett ist Triäthylrosanilin, $C_{20}H_{16}(C_2H_5)_3N_3$, und wird durch Erhitzen von Rosanilin mit Aethyljodid auf 100° in verschlossenen Apparaten dargestellt.

Anilinblau, Triphenylrosanilin, $C_{20}H_{16}(C_6H_5)_3N_3$, erhält man durch Erhitzen von Rosanilin mit Anilin.

Aniligrün und Anilingelb werden als Nebenproducte bei der Darstellung der vorausgehenden Farben erhalten.

Anilinbraun entsteht beim Erhitzen von Anilinviolett mit chlorwasserstoffsauerm Anilin, und durch Behandlung von chlorwasserstoffsauerm Anilin mit Kaliumchlorat und Kupferchlorid erhält man Anilinschwarz.

Benzylverbindungen.

Finden die Veränderungen des Toluol im Methyl, d. i. in der Seitenkette statt, so entsteht eine Gruppe von Verbindungen, welche man Benzylverbindungen nennt und worin die Atomgruppe $C_6H_5 \cdot CH_2 = C_7H_7$ als Alkoholradical (Benzyl) auftritt.

Benzylchlorid, $C_6H_5 \cdot CH_2Cl = C_7H_7Cl$, entsteht, wenn man Chlorgas in siedendes Toluol einleitet, und ist eine bei 175° siedende Flüssigkeit, welche mit Monochlortoluol isomer ist.

Benzylalkohol, $C_6H_5 \cdot CH_2OH = C_7H_8O$, wird erhalten, wenn man Benzylchlorid mit einer alkoholischen Lösung von Aetzkali behandelt:

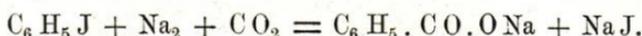


Farblose, ölige, angenehm riechende Flüssigkeit, welche bei 206° siedet. Der Benzylalkohol verhält sich wie ein Alkohol der Fettkörper, denn er geht bei der Oxydation in Aldehyd und Säure über.

Benzaldehyd, Bittermandelöl, $C_6H_5 \cdot COH = C_7H_6O$, entsteht bei der Oxydation des Benzylalkohols durch Salpetersäure, und bei der Zersetzung des Amygdalins. Man stellt es gewöhnlich durch Destillation der vom fetten Oele befreiten bitteren Mandeln mit Wasser dar. Das Destillat enthält stets Blausäure und muss deshalb mit Eisenchlorid und Kalk geschüttelt und dann rectificirt werden. Das Bittermandelöl ist eine schwach gelbliche, ölige Flüssigkeit, von angenehmem Geruch, siedet bei 180° , löst sich schwer im Wasser, leicht in Alkohol und Aether. An der Luft oder durch Oxydationsmittel verwandelt es sich in Benzoësäure.

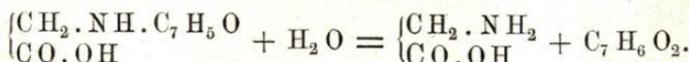
Benzoësäure, $C_6H_5 \cdot COOH = C_7H_6O_2$, findet sich im Benzoëharz und einigen anderen Harzen; sie entsteht bei der Oxydation von Benzylalkohol, Bittermandelöl, Toluol und aller vom Benzol sich ableitenden Kohlenwasserstoffe, welche nur ein Alkoholradical enthalten.

Synthetisch entsteht Benzoësäure, wenn man zu Monjoodbenzol Natrium fügt und Kohlensäure einleitet:



Man stellt Benzoësäure aus dem Benzoëharz dar, indem man dasselbe unter mässigem Erhitzen sublimirt, oder mit Kalkmilch kocht, filtrirt, die Lösung von Calciumbenzoat eindampft und mit Salzsäure zersetzt, wodurch Benzoësäure ausgeschieden wird. Auch aus dem Harn der Pflanzenfresser, in welchem sich Hippursäure findet, stellt man die Benzoësäure dar, indem man den Harn mit Salzsäure kocht und erkalten lässt, wobei die Benzoësäure auskrystallisirt.

Die **Hippursäure**, $C_9H_9NO_3$, ist Glycolaminsäure $\left\{ \begin{array}{l} CH_2 \cdot NH_2 \\ CO \cdot OH \end{array} \right.$, worin 1 Atom H durch das Radical Benzoyl, C_7H_5O , vertreten ist: $\left\{ \begin{array}{l} CH_2 \cdot NH \cdot C_7H_5O \\ CO \cdot OH \end{array} \right.$. Mit Säuren oder Alkalien gekocht nimmt die Hippursäure Wasser auf und zerfällt in Glycolaminsäure und Benzoësäure:



Die Benzoësäure krystallirt in Nadeln oder Blättchen, hat einen vanilleartigen Geruch, schmilzt bei 120° und siedet bei 250° . Löst sich schwer im kalten, leicht im warmen Wasser, Alkohol und Aether. Mit überschüssigem Kalk destillirt gibt sie Benzol.

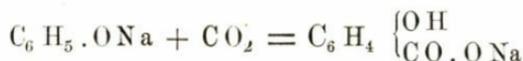
Salicylverbindungen.

Wird in den Benzylverbindungen 1 Atom H des Benzolrestes durch OH ersetzt, so entstehen die Salicylverbindungen. Sie leiten sich also vom Phenol auf dieselbe Weise ab, wie die Benzylverbindungen vom Benzol.

Hydroxylbenzylalkohol oder **Saligenin**, $C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} CH_2 \cdot OH \\ OH \end{array} \right. = C_7H_8O_2$, bildet sich bei der Zersetzung des Salicins durch Einwirkung von Emulsin. Perlmutterglänzende Blättchen, die bei 82° schmelzen, bei 100° sublimiren. Durch Oxydation verwandelt sich das Saligenin in Salicylaldehyd und Salicylsäure.

Salicylaldehyd, $C_6H_4 \begin{matrix} \text{COH} \\ \text{OH} \end{matrix} = C_7H_6O_2$ (Spiräaöl), bildet sich bei der Oxydation des Salicins oder Saligenins durch Chromsäure, und findet sich in den Blüten der Spiräa ulmaria. Siedet bei 196° und verwandelt sich durch nascirenden H in Saligenin.

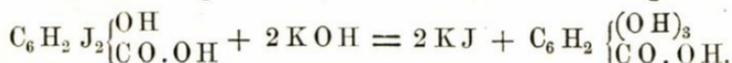
Salicylsäure, Hydroxybenzoësäure, $C_6H_4 \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{CO.OH} \end{matrix} = C_7H_6O_3$, findet sich neben ihrem Aldehyd in den Blüten der Spiräa ulmaria, Salicylsäure Methyläther ist ein Bestandtheil des Wintergrün- oder Gaultheria-Oels. Salicylsäure entsteht beim Schmelzen des Salicins, Indigos mit Kaliumhydroxyd und durch Oxydation des Salicylaldehyds. Auf synthetischem Wege entsteht sie, wenn man Natrium in Phenol einträgt und Kohlensäure unter Erhitzen auf 220° darüberleitet:



Die letztere Art ist auch die Darstellungsweise im Grossen. Das Natriumsalicylat wird mit Salzsäure zersetzt, und die ausgeschiedene Salicylsäure durch Umkrystallisiren gereinigt.

Die Salicylsäure krystallisirt in farblosen Prismen, welche in kaltem Wasser schwer, in heissem aber leicht löslich sind. Mit überschüssigem Kalk destillirt, zerfällt sie in Phenol und Kohlensäure. Mit nascirendem H verwandelt sie sich in den Aldehyd. Sie wirkt in ausgesprochenem Grade antiseptisch, verhindert Gährungs- und Fäulnisprocesse, tödtet Pilze und Infectionskeime, ist nicht giftig und wird daher äusserlich und innerlich als antiseptisches Medicament und als Desinfectionsmittel angewendet.

Gallussäure, $C_6H_2 \begin{matrix} (\text{OH})_3 \\ \text{CO.OH} \end{matrix} = C_7H_6O_5$. Die Bildung dieser Säure aus Tannin wurde schon früher erwähnt. Sie bildet sich ferner, wenn man Dijodsalicylsäure, welche beim Kochen von Salicylsäure mit alkoholischer Jodlösung entsteht, mit concentrirter Kalilauge kocht:

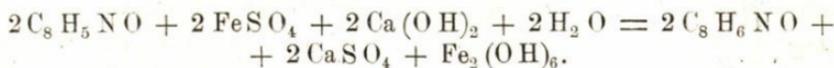


Die Gallussäure bildet farblose, seidenglänzende Nadeln, die sich im Wasser schwer, in Alkohol leicht lösen. Sie färbt Ferridsalze dunkelblau, fällt aber Leimlösungen nicht. Beim Erhitzen zerfällt sie in Pyrogallussäure und Kohlensäure. Sie reducirt Gold- und Silbersalze und findet deshalb in der Photographie Verwendung.

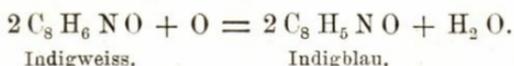
Indigogruppe.

Zu den Derivaten des Benzols rechnet man auch den Indigo und seine Abkömmlinge.

Indigweiss, C_8H_6NO , wird dargestellt, indem man 1 Th. feingepulverten Indigo mit 2 Th. Eisenvitriol, 3 Th. Aetzkalk und 500 Th. lauwarmem Wasser zusammenbringt und das Ganze in einer verschlossenen Flasche stehen lässt (Indigküpe). In der überstehenden gelblichen Flüssigkeit ist Indigweiss gelöst. Durch den Eisenvitriol findet eine Reduction statt, das im Indigo enthaltene Indigblau verwandelt sich durch Aufnahme von H in Indigweiss:



Aus der Lösung fällt das Indigweiss auf Zusatz von Salzsäure heraus. Es ist unlöslich in Wasser, aber löslich in Alkohol, Aether und Alkalien. Seine Lösungen scheiden in Berührung mit Luft einen flockigen dunkelblauen Niederschlag von Indigblau ab, welches durch Oxydation des Indigweiss entsteht:



Indigblau, Indigotin, C_8H_5NO , bildet den färbenden Bestandtheil des Indigo. Man erhält es durch Oxydation des Indigweiss oder durch Sublimation des käuflichen Indigo. Das Indigblau bildet eine dunkelblaue Masse oder kupferglänzende Krystallblättchen. Ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, löslich in rauchender Schwefelsäure, wird von Chlor gebleicht, von Salpetersäure gelb gefärbt. In Gegenwart reducirender Substanzen löst es sich unter Aufnahme von H, sich in Indigweiss verwandelnd, in alkalischen Flüssigkeiten auf.

Solche Lösungen von Indigweiss in alkalischen Flüssigkeiten nennt man Indigküpen, und verwendet sie zum Färben. Taucht man die zu färbenden Zeuge in eine Indigküpe und hängt sie dann in die Luft, so geht das Indigweiss in Indigblau über, welches sich unlöslich in den Fasern des Gewebes niederschlägt und dasselbe dauernd blau färbt.

Der Indigo des Handels enthält Indigblau, gemengt mit Indigbraun, Indigroth und Indigleim. Man gewinnt ihn aus Indigofera-Arten, in denen Indigblau nicht fertig gebildet, sondern als Glycosid, Indican $C_{26}H_{31}NO_{17}$, enthalten ist. Dieses spaltet sich durch Gährung in Indigblau und eine eigenthümliche Zuckerart, das Indigglycin.

Indigo löst sich in rauchender Schwefelsäure zu einer schön dunkelblauen Flüssigkeit auf, welche unter dem Namen Indigolösung, Indigocomposition in der Färberei Verwendung hat. Sie enthält zwei eigenthümliche Säuren, Indigoschwefelsäure und Phönicinsäure; bei Ueberschuss an Schwefelsäure bildet sich überwiegend die erstere. Das Kaliumsalz dieser Säure, welches durch Neutralisation derselben mit Kaliumcarbonat erhalten wird, findet als Indigcarmin ebenfalls in der Färberei Verwendung.

Isatin, $C_8H_5NO_2$, entsteht bei der Oxydation des Indigblau mit Salpetersäure, und krystallisirt in grossen bräunlichgelben Prismen. Mit Aetzkali destillirt geht es in Anilin über:



Indol, C_8H_7N . Diese Verbindung stellt man dar, indem man Indigblau mit Zinn und Salzsäure reducirt, bis sich ein gelber Körper gebildet hat, welcher, mit Zinkstaub und Wasser erhitzt, in Indol übergeht. Es ist ein krystallinischer, unangenehm riechender Körper, der unzersetzt sublimirt. Das Indol wird als die Muttersubstanz der Indigoderivate angesehen.

2. Zimmtgruppe.

Die Grundlage dieser Verbindungen ist das **Styrol** oder **Cinamol**, C_8H_8 , ein Kohlenwasserstoff, welcher im flüssigen Storax enthalten ist und daraus durch Destillation mit Wasser erhalten wird.

Durch Synthese erhält man Styrol neben Benzol, wenn man Acetylen einer hohen Temperatur aussetzt: $4C_2H_2 = C_8H_8$.

Es ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche bei 146° siedet und einen dem Benzol ähnlichen Geruch besitzt. Durch Oxydation geht es in Benzoësäure über. Deshalb kann man das Styrol als Benzol ansehen, in welchem 1 Atom H durch die Gruppe C_2H_3 ersetzt ist: $C_6H_5.C_2H_3$.

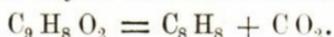
Zimmtalkohol, $C_9H_{10}O = C_8H_7.CH_2OH$. Der Zimmtsäureäther dieses Alkohols $\left. \begin{matrix} C_9H_9 \\ C_9H_7O \end{matrix} \right\} O$, das **Styracain**, eine krystallinische Substanz, findet sich im flüssigen Storax und im Perubalsam. Durch Kochen mit concentrirter Kalilauge wird dieser Aether zerlegt und man erhält den Alkohol. Er bildet farblose, seidenglänzende Nadeln, schmilzt bei 33° , siedet bei 250° und besitzt einen angenehmen Geruch nach Hyacinthen.

Zimmtaldehyd, $C_9H_8O = C_8H_7.CO.H$, bildet den Hauptbestandtheil des Zimmtöls. Gelbliches Oel von starkem Zimmtgeruch, siedet bei 220° , nimmt an der Luft Sauerstoff auf und geht in Zimmtsäure über.

Zimmtsäure, $C_9H_8O_2 = C_8H_7.CO.OH$, kommt im flüssigen Storax, im Perubalsam und in einigen Sorten Benzoëharz vor. Durch Synthese wird sie erhalten, wenn man Acetylchlorid mit Bittermandelöl erhitzt:



Die Zimmtsäure ist der Benzoësäure sehr ähnlich, krystallisirt in farblosen Säulen und sublimirt beim Erhitzen. Mit Aetzbaryt destillirt, zerfällt sie in Styrol und Kohlensäure:



Diese Verbindungen stehen zum Styrol in derselben Beziehung wie die Benzylverbindungen zum Benzol.

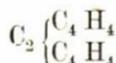
3. Naphtalingruppe.

Naphtalin, $C_{10} H_8$, bildet sich bei der trocknen Destillation organischer Substanzen, namentlich der Steinkohlen. Es findet sich im schweren Steinkohlentheeröl und wird daraus durch fractionirte Destillation gewonnen. Es bildet weisse, glänzende Blätter von eigenenthümlichem Geruch und brennendem Geschmack. Schmilzt bei 79° und siedet bei 218° , ist im Wasser unlöslich, löst sich aber leicht in Alkohol und Aether.

Nach den meisten Reactionen, die man am Naphtalin vornimmt, ist es als Benzol zu betrachten, in welchem 2 Atome H durch die zweiwerthige Gruppe $C_4 H_4$ ersetzt sind: $C_6 H_4 \cdot C_4 H_4$, oder nach der aufgelösten Formel:



Aus dieser Formel ersieht man, dass das Naphtalin aus zwei Benzolgruppen besteht, welche zwei Kohlenstoffatome gemeinschaftlich haben, daher man seine Zusammensetzung durch die Formel:

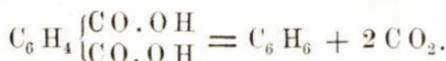


ausdrücken kann.

Durch Vertretung dieser H-Atome kann eine Anzahl Substitutionsproducte dargestellt werden. Durch Einwirkung von Cl können allmählig alle H-Atome durch Cl ersetzt werden. Durch Einwirkung von concentrirter Salpetersäure entstehen Nitroderivate. Aus dem Nitronaphtalin $C_{10} H_7 N O_2$ erhält man durch reducirende Mittel das Naphthylamin, $C_{10} H_7 N H_2$, aus welchem man, ähnlich wie aus Anilin, eine Reihe schöner Farbstoffe darstellt (Naphtalinfarben), wie Naphtalinroth, Naphtylcarmin, Naphtylblau,

Naphtalingelb, Martiusgelb u. s. w. Bei längerem Kochen zerfällt das Naphtalin in Oxalsäure und Phtalsäure $C_6H_4 \begin{cases} CO.OH \\ CO.OH \end{cases}$.

Wird Phtalsäure mit Kalk destillirt, so zerfällt sie in Benzol und Kohlensäure:



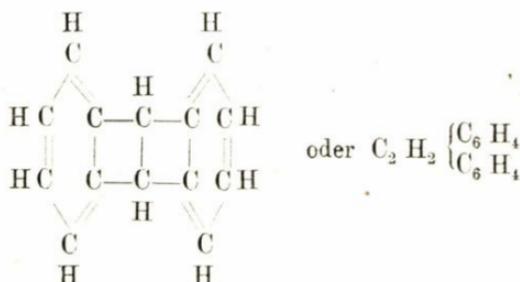
4. Anthracengruppe.

Anthracen, $C_{14}H_{10}$, findet sich im schweren Steinkohlentheeröl und wird aus demselben gewonnen, wenn man die über 300° abdestillirenden Producte durch Umkrystallisiren aus Alkohol reinigt. Künstlich erhält man es neben $C_{14}H_{14}$ (Dibenzyl) durch Erhitzen von Benzylehlorid mit Wasser in verschlossenen Gefässen auf 190° :



Das Anthracen bildet weisse, glänzende Krystallschuppen, schmilzt bei 213° und siedet über 300° . In Alkohol ist es schwer, in Aether und Benzol leicht löslich. Beim Kochen mit Salpetersäure geht es in **Anthrachinon**, $C_{14}H_8O_2$, über.

Gewissen Reactionen zufolge besteht das Anthracen aus zwei Benzolresten, C_6H_4 , welche durch C_2H_2 zusammengehalten werden, wie dies in der aufgelösten Formel zu ersehen ist:



Alizarin, $C_{14}H_8O_4 = C_{14}H_6(OH)_2O_2$. In der frischen Krappwurzel findet sich das Glycosid des Alizarins, die Rubierythrin-säure, welche unter Einwirkung von Ferment, welches im Krapp enthalten ist, oder durch Kochen mit Säuren oder Alkalien, in Alizarin und Zucker zerfällt, wie dies schon früher gezeigt wurde. Künstlich stellt man das Alizarin aus dem Anthrachinon dar. Wird dieses mit Br in verschlossenen Gefässen auf 100° erhitzt, so entsteht Dibromanthrachinon.

Wird dasselbe mit concentrirter Kalilauge auf $180-260^\circ$ erhitzt, so nimmt die Masse eine dunkelblaue Farbe an und löst sich dann

im Wasser mit violetter Farbe auf. Auf Zusatz einer Säure scheidet sich aus dieser Lösung Alizarin in gelbrothen Flocken ab:



Das Alizarin bildet rothgelbe Krystallnadeln, welche sich im kochenden Wasser, Alkohol und Aether lösen. In Alkalien löst es sich mit Purpurfarbe auf, die Lösung gibt mit Alaun einen schönen rothen Niederschlag (Krapplack). Von concentrirter Schwefelsäure wird es mit blutrother Färbung gelöst.

Das Purpurin $C_{14}H_8O_6 = C_{14}H_5(OH)_3O_2$, ebenfalls ein rother Farbstoff, bildet sich in der Krappwurzel beim längeren Liegen derselben neben Alizarin.

Alizarin und Purpurin werden durch reducirende Agentien in Anthracen umgewandelt.

VI. Gruppe der ätherischen Oele, Campherarten und Harze.

1. Aetherische Oele.

Unter dieser generellen Bezeichnung begreift man eine grosse Anzahl meist flüssiger, zum Theil aber auch fester, im Pflanzenreiche sehr verbreiteter organischer Stoffe, welche flüchtig sind, und sich durch einen charakteristischen Geruch auszeichnen. Sie finden sich meistens in den Samen, Blüten, Stengeln und Blättern, seltener in den Wurzeln und stets nur in geringer Menge.

Gewinnung. Man gewinnt die ätherischen Oele theils durch Auspressen der betreffenden Pflanzentheile (Citronen-, Pomeranzen- und Bergamottöl), theils durch Extraction derselben mit geeigneten Lösungsmitteln, meistens aber durch Destillation mit Wasser. Zu diesem Zwecke bringt man die ölreichen Pflanzentheile in Destillirblasen mit doppeltem Boden und destillirt sie mit Wasser. Obgleich der Siedepunkt der ätherischen Oele ohne Ausnahme über 100° liegt, so werden sie doch mechanisch mit den Wasserdämpfen übergeführt und verdichten sich mit diesen im Kühlapparat. Das Oel scheidet sich als specifisch leichtere Schicht an der Oberfläche des Destillates ab, welches man in einer sogenannten Florentiner Vorlage Fig. 10 auffängt.



Fig. 10.

Diese ist eine Flasche mit engem Halse, in welchem sich die Oelschicht ansammelt, während das geringe Mengen von Oel enthaltende Wasser (schlechtweg Wasser genannt, z. B. Rosenwasser) durch die seitlich angebrachte Röhre beständig abfließt.