universität innsbruck
Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Grundriss der Chemie

Wöhler's Grundriss der organischen Chemie

Fittig, Rudolf

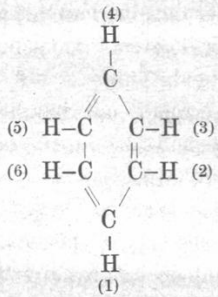
1874

II. Benzol-Derivate (Aromatische Verbindungen)

urn:nbn:at:at-ubi:2-7469

II. Benzol-Derivate (Aromatische Verbindungen.)

Die aromatischen Verbindungen leiten sich vom Benzol C^6H^6 und den mit diesem homologen Kohlenwasserstoffen in derselben Weise ab, wie die Fettkörper vom Sumpfgas und dessen Homologen. Das Benzol ist der gemeinschaftliche Kern aller dieser Körper. Im Benzol sind die Kohlenstoffatome sehr wahrscheinlich ringförmig und abwechselnd durch je eine oder je zwei ihrer Affinitäten mit einander verbunden und die vierte Affinität jedes Kohlenstoffatoms ist durch ein Wasserstoffatom gesättigt:



Durch die Ersetzung von ein oder mehr Wasserstoffatomen durch Methyl CH^3, Aethyl CH^2-CH^3 etc. entstehen die Homologen des Benzols; durch Ersetzung von Wasserstoffatomen durch Hydroxylatome die eigentlichen aromatischen Alkohole (Phenole); durch Ersetzung von Wasserstoffatomen durch CHO die Aldehyde und endlich durch Ersetzung von Wasserstoffatomen durch CO-OH die aromatischen Säuren.

Alle Thatsachen sprechen dafür, dass, ebenso wie im Sumpfgas, auch im Benzol die Wasserstoffatome gleichwerthig sind. Von allen Verbindungen, welche durch die Vertretung von einem

Wasserstoffatom im Benzol durch ein einwerthiges Element oder eine einwerthige Atomgruppe gebildet sind, kann dann nur eine einzige Modification existiren und es ist in der That bis jetzt von keiner derartigen Verbindung mehr als eine Modification bekannt. Ferner können Isomerieverhältnisse bei allen denjenigen Verbindungen nicht vorkommen, die sich von dem Benzol durch Vertretung von 5 oder 6 Wasserstoffatomen durch gleichartige Atome oder Atomgruppen ableiten. — Die Verbindungen aber, welche durch Ersetzung von zwei, drei oder vier Wasserstoffatomen des Benzols gebildet sind, existiren in mehreren isomeren Modificationen. Die Ursache dieser Isomerie liegt höchst wahrscheinlich in einer verschiedenen relativen Stellung der eingetretenen Atome oder Atomgruppen zu einander. Bei allen Disubstitutionsproducten (z. B. $C^6H^4Cl^2$, $C^6H^4(OH)^2$, $C^6H^4(CO.OH)^2$) sind drei verschiedenartige Stellungen und folglich drei isomere Verbindungen möglich, nämlich:

1) solche, in welchen die Wasserstoffatome zweier benachbarter Kohlenstoffatome des Benzols ersetzt sind (Stellung 1 : 2 = 1 : 6, 2 : 3, 3 : 4 etc.);

2) solche, in welchen die Wasserstoffatome von zwei Kohlenstoffatomen ersetzt sind, die durch eine Gruppe CH von einander getrennt sind (Stellung 1 : 3 = 1 : 5, 2 : 4 etc.);

3) solche, in welchen die Wasserstoffatome von zwei Kohlenstoffatomen ersetzt sind, die durch zwei Gruppen CH von einander getrennt sind (Stellung 1 : 4 = 2 : 5 oder 3 : 6).

Von der grossen Mehrzahl der Disubstitutionsproducte sind alle drei und von keinem mehr als drei Modificationen bekannt. Man kann diese Modificationen so ordnen, dass immer diejenigen von ihnen, welche sich durch einfache und glatt verlaufende Reactionen in einander überführen lassen und bei denen deshalb dieselbe relative Stellung der eingetretenen Atome oder Atomgruppen angenommen werden muss, eine Reihe bilden. So erhält man 3 Reihen gleich zusammengesetzter Verbindungen, welche man durch die Vorsilben *Ortho-*, *Meta-* und *Para-* von einander unterschieden hat. Als Stütz-

puncte bei dieser Classificirung dienen die drei zweibasischen Säuren $C^6H^4(CO\_OH)^2$: *Phtalsäure*, *Isophtalsäure* und *Terephtalsäure*, und man bezeichnet alle diejenigen Verbindungen, bei welchen man berechtigt ist, dieselbe Stellung der eingetretenen Atome oder Atomgruppen, wie in der Phtalsäure anzunehmen, als *Orthoverbindungen*, diejenigen, welche in die Reihe der Isophtalsäure gehören, als *Metaverbindungen*, und diejenigen, welche der Reihe der Terephtalsäure angehören, als *Paraverbindungen*. Es ist wahrscheinlich, dass in den Orthoverbindungen die Stellung 1 : 2, in den Metaverbindungen die Stellung 1 : 3 und in den Paraverbindungen die Stellung 1 : 4 vorkommt.

Eine gleiche Betrachtung ergiebt, dass durch die Ersetzung von drei Wasserstoffatomen durch drei gleichartige Atome oder Atomgruppen ebenfalls drei verschiedene isomere Verbindungen (1 : 2 : 3 — 1 : 2 : 4 und 1 : 3 : 5) gebildet werden können und dass die Zahl der möglichen Isomerien in diesem Falle noch beträchtlich grösser wird, wenn die drei Atome oder Atomgruppen ungleiche sind. — Dasselbe ist der Fall bei den Tetrasubstitutionsproducten.

Bei den Homologen des Benzols und deren Derivaten werden Isomerieverhältnisse ausserdem dadurch veranlasst, dass die Substitution entweder in dem Benzolreste oder in den Gruppen CH^3, C^2H^5 etc. stattfinden kann. Vom Methylbenzol (Toluol) $C^6H^5\_CH^3$ leiten sich so die beiden Classen von isomeren Verbindungen

$C^6H^4Cl\_CH^3$	$C^6H^5\_CH^2Cl$
$C^6H^4\begin{matrix}OH\\CH^3\end{matrix}$	$C^6H^5\_CH^2\_OH$
$C^6H^4\begin{matrix}CO\_OH\\CH^3\end{matrix}$	$C^6H^5\_CH^2\_CO\_OH$
$C^6H^4\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}$	$C^6H^5\_CH^2\_CH^3$

ab.

I. Benzol-Gruppe.

A. Kohlenwasserstoffe C^nH^{2n-6}.

Bei der trocknen Destillation der Steinkohlen, zum Behuf der Leuchtgasbereitung, wird als Nebenproduct ein Theer (Steinkohlentheer) erhalten, welcher bei der Destillation eine grosse Anzahl sehr verschiedener Producte liefert. Anfangs destillirt ein Oel über, welches leichter als Wasser ist, *leichtes Steinkohlentheeröl*, und welches im Wesentlichen aus Benzol, Toluol und mehreren Modificationen von Dimethylbenzol und Trimethylbenzol besteht. Später geht ein in Wasser untersinkendes Oel, *schweres Steinkohlentheeröl*, über. Dieses enthält vorzugsweise zwei alkoholartige Körper: *Phenol* und *Cresol*, ausserdem flüchtige Basen: *Anilin*, *Pyridinbasen* (S. 134) und Kohlenwasserstoffe, besonders *Naphtalin*. Bei noch höherer Temperatur destilliren vorzugsweise feste Kohlenwasserstoffe: *Acenaphten*, *Phenanthren*, *Anthracen*, *Pyren*, *Chrysen* etc.

Um die Kohlenwasserstoffe aus dem leichten Steinkohlentheeröl darzustellen, wird dieses zuerst, zur Entfernung fremder Körper, nach einander mit Schwefelsäure, Alkalien und Wasser geschüttelt und dann das ungelöst gebliebene Oel durch lange fortgesetzte fractionirte Destillation in seine Bestandtheile zerlegt. Die verschiedenen isomeren Modificationen vom Di- und Trimethylbenzol lassen sich jedoch nicht von einander trennen. Rein erhält man die Kohlenwasserstoffe am besten durch Erhitzen der aromatischen Säuren mit überschüssigem Kalk, wobei diese in Kohlensäure und Kohlenwasserstoffe zerfallen.

1. Benzol.

C^6H^6.

Darstellung. Der bei 80—85° siedende Theil des gereinigten leichten Steinkohlentheeröls erstarrt beim Abkühlen

auf — 5 bis — 10° fast vollständig. Man giesst den flüssig gebliebenen Theil ab und presst die Krystalle von Benzol unter 0° zwischen Fliesspapier ab. — Lässt sich am leichtesten rein erhalten durch Destillation eines innigen Gemenges von 1 Th. Benzoësäure mit 3 Th. gebranntem Kalk.

Es entsteht auch neben anderen höher siedenden Kohlenwasserstoffen, wenn Acetylen (S. 135) auf eine Temperatur, bei welcher das Glas weich zu werden beginnt, erhitzt wird. Drei Molecüle Acetylen vereinigen sich zu einem Molecül Benzol.

Eigenschaften. Farblose, eigenthümlich riechende Flüssigkeit von 0,899 spec. Gewicht bei 0°. Siedet bei 80°,5 und erstarrt bei 0°. Mit leuchtender Flamme brennbar. Ausgezeichnetes Lösungsmittel für Harze, Fette etc.

Bei der Einwirkung von Chlor auf das Benzol entstehen gleichzeitig Substitutions- und Additionsproducte.

Benzolhexachlorid $C^6H^6Cl^6$ und **Benzolhexabromid** $C^6H^6Br^6$ bilden sich vorzugsweise bei der Einwirkung von überschüssigem Chlor oder Brom auf Benzol im directen Sonnenlicht. Die erstere Verbindung entsteht auch beim Einleiten von Chlor in siedendes Benzol. Beide Verbindungen sind fest, krystallisirbar — das Chlorür schmilzt bei 157° — und zersetzen sich beim Erhitzen für sich theilweise, beim Erhitzen mit Basen vollständig in Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure und Trichlor- oder Tribrombenzol.

Unterchlorigsäure-Benzol $C^6H^6(ClOH)^3$ entsteht beim Zusammenbringen von Benzol mit wässriger unterchloriger Säure. — Farblose Blättchen, die bei 10° schmelzen. In Wasser wenig, in Alkohol, Aether und Benzol leicht löslich. Zersetzt sich beim Aufbewahren an der Luft und giebt beim Erwärmen mit sehr verdünntem kohlensaurem Natrium *Phenose* $C^6H^6(OH)^6$ eine amorphe, an der Luft zerfliessliche Masse. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure auf 120° liefern das Unterchlorigsäure-Benzol und die Phenose β-Hexyljodür $C^6H^{13}J$ (S. 68).

Chlorsubstitutionsproducte werden durch Einleiten von Chlor in mit Jod versetztes Benzol erhalten. So entstehen: *Monochlorbenzol* C^6H^5Cl, bildet sich auch bei der Einwirkung von Phosphorchlorid auf Phenol und beim Erhitzen von Phenol mit rauchender Salzsäure auf 200°. Bei 132° siedende Flüssigkeit von 1,128 spec. Gewicht bei 0°; erstarrt erst unter −40°. — *Paradichlorbenzol* $C^6H^4Cl^2$. Farblose, monokline Krystalle. Schmelzpunct 53—54°, Siedepunct 173—174°. — *Trichlorbenzol* $C^6H^3Cl^3$. Schmelzpunct 17°, Siedepunct 206—210°. *Tetrachlorbenzol* $C^6H^2Cl^4$. Feine Nadeln, Schmelzpunct 139°, Siedepunct 240°. — *Pentachlorbenzol* C^6HCl^5. Schmelzpunct 85°, Siedepunct 270°. — *Perchlorbenzol* (Julin's Chlorkohlenstoff) C^6Cl^6 entsteht leicht bei der Einwirkung von Antimonchlorid auf Benzol und bildet sich auch, wenn man die Dämpfe von Chloroform oder Chlorkohlenstoff (C^2Cl^4) durch eine glühende Röhre leitet, oder wenn das bei 147° siedende Tetrachloräthan längere Zeit auf 360° erhitzt wird. — Lange, farblose, dünne Prismen. Schmelzpunct 222—226°, Siedepunct 332°.

Damit isomerische Verbindungen ($C^6H^4Cl^2$ flüssig, Siedep. 175° — $C^6H^3Cl^3$, Schmelzp. 60° — $C^6H^2Cl^4$ Schmelzp. 35°, Siedep. 253°) entstehen, wenn die aus Benzol mit Chlor ohne Zusatz von Jod erhaltenen Producte mit alkoholischem Kali behandelt werden.

Bromsubstitutionsproducte. Bei der Einwirkung von Brom auf Benzol bei gewöhnlicher Temperatur bildet sich sehr langsam Monobrombenzol und eine Spur Dibrombenzol, bei höherer Temperatur entstehen Substitutionsproducte, die mehr Brom enthalten. Man erhält diese Verbindungen auch bei der Einwirkung von Phosphorbromid auf das Phenol und die Substitutionsproducte desselben. *Monobrombenzol* C^6H^5Br ist eine bei 154—155° siedende Flüssigkeit von 1,517 spec. Gewicht bei 0°. — *Dibrombenzol* $C^6H^4Br^2$. Die *Paraverbindung* wird am leichtesten durch Erhitzen von Benzol mit Brom erhalten. Grosse, farblose, monokline Krystalle. Schmelzp. 89°. Siedep. 219°. Die *Metaverbindung* entsteht

beim Eintragen von Dibromanilin (aus Dibromacetanilid) in mit salpetriger Säure gesättigten Alkohol und, wie es scheint, auch in kleiner Menge neben der Paraverbindung aus Benzol und Brom. Farblose, bei 215° siedende Flüssigkeit, die bei —18° nicht erstarrt. — *Tribrombenzol* $C^6H^3Br^3$. Seideglänzende Nadeln, Schmelzpunct 44°, unzersetzt sublimirbar. Eine isomere, erst bei 118°,5 schmelzende, in Nadeln krystallisirende Verbindung, entsteht aus Tribromanilin (aus Anilin und Brom) mit salpetriger Säure in alkoholischer Lösung. — *Tetrabrombenzol* $C^6H^2Br^4$, Nadeln, die bei 137 bis 140° schmelzen. Von diesem aus Benzol erhaltenen Substitutionsproduct scheint das aus Tribromphenol mit Phosphorbromid entstehende Tetrabrombenzol, welches schon bei 98°,5 schmilzt, verschieden zu sein. — *Pentabrombenzol* C^6HBr^5, unzersetzt sublimirbare Nadeln, die erst über 240° schmelzen.

Jodsubstitutionsproducte entstehen durch Erhitzen von Benzol mit Jod und Jodsäure auf 200—240°, bei der Einwirkung von Jod und Phosphor auf Phenol, beim Behandeln von benzoësaurem Silber mit Chlorjod und von schwefelsaurem Diazobenzol mit Jodwasserstoffsäure. *Monojodbenzol* C^6H^5J, farblose, bei 185° siedende Flüssigkeit von 1,69 spec. Gewicht. — *Dijodbenzol* $C^6H^4J^2$, Blättchen, Schmelzpunct 127°, Siedepunct 277°. — *Trijodbenzol* $C^6H^3J^3$ bei 76° schmelzende, unzersetzt flüchtige Nadeln.

Fluorbenzol C^6H^5Fl. Durch Erhitzen eines Gemenges von fluorbenzoësaurem Calcium und Kalkhydrat. — Schuppigkrystallinische Masse. Schmelzp. 40°. Siedep. 180—183°.

Cyanbenzol (*Benzonitril*) $C^6H^5.CN$ bildet sich bei der Destillation eines Gemisches von benzolsulfosaurem Kalium mit Cyankalium, bei der Destillation von benzoësaurem Ammonium oder Hippursäure, beim Erhitzen von Benzoësäure mit Sulfocyankalium, beim Erhitzen von Benzamid mit Phosphorsäure-Anhydrid oder Fünffach-Schwefelphosphor, oder mit Benzoylchlorür oder Benzoësäure-Anhydrid und in kleiner Menge auf mannigfaltige andere Weise. — Farbloses, bei 191° siedendes

Oel. Verbindet sich direct mit Wasserstoff, Brom, Bromwasserstoffsäure und Jodwasserstoffsäure und liefert beim Erhitzen mit Alkalien Benzoësäure und Ammoniak. — *Orthochlorbenzonitril* $C^6H^4Cl.CN$ entsteht beim Erhitzen von Orthochlorbenzamid mit Schwefelphosphor. Krystallinisch. Schmelzp. 42—43°, Siedep. 232°. — *Metachlorbenzonitril* $C^6H^4Cl.CN$ (bei 39° schmelzende Prismen) durch Destillation von Metasulfobenzamid mit Phosphorchlorid. — *Metabrombenzonitril* $C^6H^4Br.CN$ (spiessige Krystalle, Schmelzp. 38°, Siedep. 225°) aus Metabrombenzamid mit Phosphorsäure-Anhydrid. — *Metajodbenzonitril* $C^6H^4J.CN$ (farblose, bei 41° schmelzende Nadeln) durch Behandeln von salpetersaurem Metadiazocyanbenzol mit Jodwasserstoffsäure.

Eine mit dem Benzonitril isomerische Verbindung, das

Phenylcarbylamin (*Phenylcyanür*) $C^6H^5.NC$ entsteht bei der Destillation eines Gemisches von Anilin, Chloroform und alkoholischem Kali. — Nicht ohne Zersetzung destillirbares Liquidum. Verbindet sich mit anderen Cyanüren, namentlich mit Cyansilber zu krystallisirenden Verbindungen. Wird von Alkalien kaum angegriffen, zersetzt sich aber mit Säuren leicht in Ameisensäure und Anilin. Geht bei 2—3stündigem Erhitzen auf 200—220° in das isomere Benzonitril über.

Paradicyanbenzol $C^6H^4(CN)^2$. Durch Destillation eines Gemenges von parabrombenzolsulfosaurem oder paradibenzolsulfosaurem Kalium mit Cyankalium. — Farblose, ohne Zersetzung sublimirbare Prismen. Liefert beim Erhitzen mit Alkalien Terephtalsäure.

Nitrosubstitutionsproducte. *Nitrobenzol* $C^6H^5(NO^2)$ bildet sich, wenn Benzol allmählich in kalt gehaltene, concentrirte Salpetersäure eingetragen wird. — Hellgelbe, bittermandelölartig riechende Flüssigkeit von 1,20 spec. Gewicht bei 0°. Siedet bei 205° und erstarrt bei 3°. — *Paradinitrobenzol* $C^6H^4(NO^2)^2$ entsteht bei längerem Erhitzen der vorigen Verbindung mit sehr concentrirter Salpetersäure, leichter beim Eintröpfeln von Benzol in ein Gemisch von 2 Vol. conc. Schwefelsäure und 1 Vol. sehr conc. Salpetersäure. Krystallisirt

aus Alkohol in sehr langen, glänzenden, fast farblosen Nadeln, die bei 86° schmelzen.

Bei der Einwirkung von Salpetersäure oder Salpeter-Schwefelsäure auf die Chlor-, Brom- und Jodsubstitutionsproducte des Benzols entstehen Mono- und Dinitroderivate dieser. Die so entstehenden Mononitroverbindungen gehören der Metareihe an, aus Chlor- und Brombenzol aber bilden sich gleichzeitig kleine Mengen der isomeren Orthoverbindungen, die durch Krystallisation von den Metaverbindungen getrennt werden können. Die der Parareihe angehörenden Verbindungen sind aus Paranitrodiazobenzol (aus Paranitroanilin) dargestellt und zwar das Chlornitrobenzol durch Destillation des Platindoppelsalzes mit kohlensaurem Natrium, das Bromnitrobenzol durch Erwärmen von Paranitrodiazobenzolperbromid mit Alkohol, das Jodnitrobenzol durch Einwirkung von wässriger Jodwasserstoffsäure auf schwefelsaures Paranitrodiazobenzol (über diese Zersetzungen siehe Diazobenzol S. 296). Auf dieselbe Weise sind auch die Metaverbindungen aus Metanitrodiazobenzol (aus Metanitroanilin) bereitet worden; sie lassen sich aber leichter direct darstellen. — Die Nitroverbindungen des Benzonitrils werden aus Meta- oder Paranitrobenzamid durch Erwärmen mit Phosphorsäure-Anhydrid erhalten, die Metaverbindung entsteht aber auch beim Behandeln von Benzonitril mit conc. Salpetersäure. — Alle diese Substitutionsproducte sind feste, grösstentheils gut krystallisirende Körper, nur das *Orthochlornitrobenzol* ist eine bei 240° siedende Flüssigkeit. Man kennt folgende Verbindungen:

		Ortho- Schmelzp.	Meta- Schmelzp.	Para- Schmelzp.
Nitrochlorbenzol	$C^6H^4ClNO^2$	flüssig,	85°	46°
Nitrobrombenzol	$C^6H^4BrNO^2$	37°	125°	56°
Nitrojodbenzol	$C^6H^4JNO^2$	unbekannt	171°,5	35 — 36°
Nitrobenzonitril	$C^6H^4(CN)NO^2$	unbekannt	117—118°	139°

Dinitrochlorbenzol (1 : 2 : 5) [1]) $C^6H^3Cl(NO^2)^2$. Aus Chlorbenzol mit Salpeter-Schwefelsäure und aus Dinitrophenol mit Phosphorchlorid. Prismen, Schmelzpunct 48—49°.

Dinitrobrombenzol (1 : 2 : 5) [1]) $C^6H^3Br(NO^2)^2$. Aus Brombenzol mit Salpeter-Schwefelsäure. — Grosse Krystalle. Schmelzp. 72°.

Trinitrochlorbenzol $C^6H^2Cl(NO^2)^3$. Aus Trinitrophenol mit Phosphorchlorid. Nadeln, Schmelzpunct 83°.

Anilin (*Amidobenzol*) $C^6H^5.NH^2$ wird erhalten durch Behandeln des Nitrobenzols mit reducirenden Substanzen (beim Erhitzen mit Zinn und Salzsäure, beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die mit Ammoniak versetzte alkoholische Lösung, beim Erhitzen mit arseniger Säure und Natronlauge, beim Behandeln mit Traubenzucker und Natronlauge, bei gelindem Erwärmen mit Zinkstaub) und fabrikmässig durch Erwärmen eines Gemisches von 1 Th. Nitrobenzol, 1 Th. conc. Essigsäure und 1,2 Th. Eisenfeile dargestellt. Es entsteht ferner bei der Destillation des Indigos und mehrerer Derivate desselben für sich oder mit Kalihydrat und in kleiner Menge auch beim Erhitzen von Phenol mit Ammoniak auf 200°. — Aus dem schweren Steinkohlentheeröl (s. S. 280) lässt es sich mit verdünnten Säuren ausziehen, aber schwer in reinem Zustande und frei von den anderen darin enthaltenen Basen darstellen. — Farbloses, wasserhelles Liquidum von 1,036 spec. Gewicht bei 0°. Siedep. 184°,5. Erstarrt, wenn vollständig rein, bei starker Abkühlung und schmilzt bei —8° wieder. In Wasser schwer (in 31 Th. bei 12°), in Alkohol und Aether in jedem Verhältniss löslich. An der Luft färbt es sich braun und verharzt allmählich. Die wässrige Lösung färbt sich auf Zusatz von Chlorkalklösung purpurviolett. Die Lösung in conc. Schwefelsäure nimmt auf Zusatz von einigen Tropfen einer Lösung von saurem chromsaurem Kalium zuerst eine rothe, dann eine sehr intensive rein blaue Farbe an. — Starke

[1]) Die Stellung des Chlor- oder Bromatoms mit 1 bezeichnet.

Base. Giebt mit Säuren gut charakterisirte Salze und verbindet sich, wie das Ammoniak, mit Aldehyden. Auch mit Metallsalzen vereinigt es sich ähnlich wie das Ammoniak.

Salzsaures Anilin $C^6H^7N.HCl$. Farblose, unzersetzt sublimirende, in Wasser und Alkohol sehr leicht lösliche Nadeln. Verbindet sich mit vielen Metallchloriden. Platinchlorid fällt aus der alkoholischen Lösung feine, gelbe, nadelförmige Krystalle von *Anilinplatinchlorid* $(C^6H^7N\_HCl)^2PtCl^4$. — *Oxalsaures Anilin* $2(C^6H^7N)H^2C^2O^4$ krystallisirt aus Wasser in dicken, harten Prismen, ist in heissem Wasser und heissem Alkohol leicht, in den kalten Lösungsmitteln viel weniger löslich.

Ueber die sogenannten Anilinfarbstoffe s. Toluidin.

Methylanilin $C^6H^5\_NH\_CH^3$. Die Salze entstehen beim Zusammenbringen von Anilin mit Brom- oder Jodmethyl und beim Erhitzen von salzsaurem Anilin mit Methylalkohol in verschlossenen Gefässen. Daraus wird durch Destillation mit Kalihydrat die Base abgeschieden. Farblose, dem Anilin sehr ähnliche Flüssigkeit. Siedepunct 192°. — *Dimethylanilin* $C^6H^5\_N(CH^3)^2$ entsteht aus dem Methylanilin wie dieses aus Anilin. — Farblose, bei 192° siedende und bei + 0,5° erstarrende Flüssigkeit von 0,9553 spec. Gewicht. Verbindet sich schon bei gewöhnlicher Temperatur mit Jodmethyl zu gut krystallisirendem *Trimethylphenylammoniumjodid* $C^6H^5\_N(CH^3)^3J$.

Aethylanilin $C^6H^5\_NH\_C^2H^5$. Wird wie das Methylanilin bereitet. — Farbloses, an der Luft sich bräunendes Liquidum von 0,954 spec. Gewicht bei 18°. Siedep. 204°. *Diäthylanilin* $C^6H^5\_N(C^2H^5)^2$. — Farbloses, nicht braun werdendes, bei 213°,5 siedendes Oel von 0,939 spec. Gewicht bei 18°. Verbindet sich mit Jodäthyl beim Erwärmen zu dem krystallinischen Jodür $C^6H^5\_N(C^2H^5)^3J$. Daraus macht Silberoxyd das in Wasser leicht lösliche, stark alkalische Hydroxyd $C^6H^5\_N(C^2H^5)^3\_OH$ frei, welches bei der Destillation sich in Diäthylanilin, Aethylen und Wasser zerlegt.

Aethylendiphenyldiamin $(C^6H^5\_NH)^2C^2H^4$ entsteht zugleich mit bromwasserstoffsaurem Anilin beim Kochen von

Aethylenbromür mit überschüssigem Anilin. — Krystallinische, bei 57° schmelzende Base.

Eine grosse Anzahl analoger Basen lässt sich auf dieselbe Weise darstellen, wenn man die Bromüre anderer Alkoholradicale auf das Anilin einwirken lässt. Wird z. B. das Anilin mit Bromamyl erhitzt, so entsteht *Amylanilin* $C^6H^5.NH.C^5H^{11}$ (bei 258° siedende Flüssigkeit), dieses giebt mit Bromäthyl: *Amyläthylanilin* $C^6H^5.N\begin{matrix}C^5H^{11}\\C^2H^5\end{matrix}$ (bei 262° siedendes Oel) und lässt man endlich auf dieses Jodmethyl einwirken, so entsteht das krystallinische Jodür eines Ammoniums, in welchem jedes Wasserstoffatom durch ein anderes Radical ersetzt ist (*Phenylamyläthylmethylammoniumjodür*) $C^6H^5.N\begin{matrix}C^5H^{11}\\-C^2H^5\\C\,H^3\end{matrix}$ J. Sehr viele solche Verbindungen sind dargestellt und genau untersucht.

Diphenylamin $(C^6H^5)^2NH$. Entsteht beim Erhitzen von Anilin mit salzsaurem Anilin und bei der Destillation von Anilinblau (s. Anilinfarbstoffe). — Krystalle, die bei 54° schmelzen und bei 310° ohne Zersetzung destilliren. In Wasser wenig, in Alkohol und Aether leicht löslich. Wird von Salpetersäure intensiv blau gefärbt. Schwache Base. Die Salze werden durch Wasser zersetzt.

Triphenylamin $(C^6H^5)^3N$. Entsteht zugleich mit Diphenylamin, wenn Kalium in Anilin aufgelöst und das Product mit Monobrombenzol erhitzt wird. — Grosse tafelförmige quadratische Krystalle. Schmelzp. 127°. Ohne Zersetzung destillirbar. Verbindet sich nicht mit Säuren.

Der Wasserstoff des NH^2 im Anilin läst sich auch durch Säureradicale ersetzen. Die so entstehenden Verbindungen, welche *Anilide* heissen, können auch als Amide der Säuren betrachtet werden, in denen Wasserstoff durch Phenyl C^6H^5 vertreten ist. Von ihnen ist ebenfalls eine grosse Anzahl genau bekannt. Als Beispiele mögen die folgenden dienen:

Formanilid (*Phenylformamid*) $C^6H^5.NH.CHO$ entsteht

beim Digeriren von Ameisensäure-Aether mit Anilin und beim raschen Erhitzen gleicher Molecüle Oxalsäure und Anilin neben anderen Producten. — Prismen, Schmelzp. 46°, in heissem Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich. Giebt in wässriger Lösung mit starker Natronlauge einen Niederschlag von *Natriumformanilid* C^6H^5-NNa-CHO, welches sich mit Wasser wieder in Formanilid und Natronhydrat zerlegt. Bei der Destillation mit concentrirter Salzsäure liefert das Formanilid Benzonitril (S. 283).

Acetanilid (*Phenylacetamid*) C^6H^5-NH-C^2H^3O entsteht beim Vermischen von Anilin mit Essigsäure-Anhydrid oder Chloracetyl, sowie bei einstündigem Erhitzen von gleichen Molec. Eisessig und Anilin. — Farblose, glänzende, bei 112—113° schmelzende, bei 295° unzersetzt flüchtige, blättrige Krystalle. In kaltem Wasser wenig, in heissem und in Alkohol leichter löslich. Liefert beim Behandeln mit Natronlauge Essigsäure und Anilin. Bei der Einwirkung von Chlor oder Brom auf die kalte, wässrige Lösung des Acetanilids entstehen krystallinische Mono- und Disubstitutionsproducte; beim Auflösen in kalter rauchender Salpetersäure krystallinisches bei 207° schmelzendes *Nitroacetanilid* $C^6H^4(NO^2)$-NH(C^2H^3O); beim Auflösen in Salpeter-Schwefelsäure krystallinisches bei 120° schmelzendes *Dinitroacetanilid*. Die Substitution findet unter den angegebenen Verhältnissen immer im Benzolrest statt und die Monosubstitutionsproducte gehören der Metareihe an.

Oxanilid (*Diphenyloxamid*) $\begin{matrix} C^6H^5\text{-}NH\text{-}CO \\ | \\ C^6H^5\text{-}NH\text{-}CO \end{matrix}$ bildet sich beim Erhitzen des oxalsauren Anilins auf 160°—180° und beim Abdampfen einer Lösung von Cyananilin (S. 292) mit Salzsäure zugleich mit *Monophenyloxamid* C^6H^5-NH-CO-CO-NH^2. — Glänzende, bei 245° schmelzende, sublimirbare Krystalle.

Oxanilsäure (*Phenyloxaminsäure*) C^6H^5-NH-CO-CO-OH entsteht beim Erhitzen von Anilin mit überschüssiger Oxalsäure. — Krystallschuppen, in heissem Wasser leicht, in

kaltem wenig löslich, stark sauer reagirend. Einbasische Säure.

Phenylcarbamid (*Phenylharnstoff*) $CO\begin{matrix}NH\_C^6H^5\\NH^2\end{matrix}$ entsteht wie der Aethylharnstoff (S. 254) durch Zersetzung von Cyansäure-Phenoläther mit Ammoniak, beim Vermischen von cyansaurem Kalium mit schwefelsaurem Anilin, bei der langsamen Einwirkung von Cyansäuredampf auf Anilin etc. — Farblose, nadelförmige Krystalle, in kaltem Wasser schwer löslich, in heissem, in Alkohol und Aether leicht löslich. Zersetzt sich beim Erhitzen in Ammoniak, Cyanursäure und

Diphenylharnstoff (*Carbanilid*) $CO(NH\_C^6H^5)^2$, welcher auch beim Zusammenbringen von Cyansäure-Phenoläther mit Wasser oder Anilin, beim Erhitzen von 1 Th. Harnstoff mit 3 Th. Anilin auf 150—170° und neben Formanilid beim Erhitzen von Oxanilid entsteht. — Seideglänzende Nadeln, in Wasser wenig, in Alkohol leicht löslich, schmilzt bei 205°. Unzersetzt flüchtig.

Phenylcarbaminsäure (*Carbanilidsäure*) $CO\begin{matrix}NH\_C^6H^5\\OH\end{matrix}$. In isolirtem Zustande nicht bekannt. Ihr *Aethyläther* $CO\begin{matrix}NH\_C^6H^5\\O\_C^2H^5\end{matrix}$ entsteht bei der Einwirkung von Chlorkohlensäure-Aether auf Anilin und bildet farblose Nadeln, die bei 52° schmelzen, bei 237—238° sieden und mit conc. Kalilauge sowie beim Erhitzen mit Anilin in Diphenylharnstoff übergehen.

Phenylsulfocarbamid $CS\begin{matrix}NH\_C^6H^5\\NH^2\end{matrix}$. Entsteht bei der Einwirkung von Ammoniak auf Phenylsenföl und bei längerem Erhitzen von Sulfocyanammonium mit Anilin. — Nadelförmige Krystalle.

Diphenylsulfocarbamid (*Sulfocarbanilid*) $CS(NH\_C^6H^5)^2$. Entsteht beim Zusammenbringen von Schwefelkohlenstoff mit Anilin, langsam in der Kälte, rascher beim Erwärmen eines Gemisches von Schwefelkohlenstoff, Anilin und Alkohol. Lässt

sich am leichtesten darstellen durch einstündiges Erhitzen einer alkoholischen Lösung von gleichen Mol. Anilin und Kalihydrat mit überschüssigem Schwefelkohlenstoff, Eingiessen der Lösung in verdünnte Salzsäure und Verdampfen des Alkohols. — Farblose Blättchen. Schmelzpunct 144°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Phenylsenföl $CS{=}N{-}C^6H^5$. Entsteht aus Diphenylsulfocarbamid bei der Destillation mit Phosphorsäure-Anhydrid, beim Erhitzen mit conc. Salzsäure am Rückflusskühler und beim Vermischen seiner alkoholischen Lösung mit einer alkoholischen Jodlösung. Bildet sich auch bei der Einwirkung von Sulfocarbonylchlorür (S. 247) auf Anilin und in kleiner Menge beim Erwärmen von Phenylcarbylamin mit Schwefel. — Farblose, dem Senföl ähnlich riechende Flüssigkeit. Siedepunct 222°. Wird schon unterhalb seines Siedepunctes durch pulverförmiges, metallisches Kupfer in Benzonitril verwandelt. Verbindet sich direct mit Ammoniak zu Phenylsulfocarbamid, mit Anilin zu Diphenylsulfocarbamid, mit Alkohol bei 110—115° zu *Phenylxanthogenamid* $CS\begin{matrix}NH{-}C^6H^5\\O{-}C^2H^5\end{matrix}$, welches auch bei längerem Erhitzen von Phenylsulfocarbamid mit Alkohol auf 140—150° entsteht und farblose, bei 65° schmelzende Krystalle bildet.

Phenylcyanamid *(Cyananilid)* $CN^2H(C^6H^5)$ entsteht beim Einleiten von trocknem Chlorcyan in eine ätherische Anilinlösung und beim Digeriren einer Lösung von Phenylsulfocarbamid mit Bleioxyd. — Farblose, lange, concentrisch vereinigte Nadeln. Schmelzpunct 36—37°. In Wasser schwer löslich, in Alkohol und Aether leicht löslich. Ohne basische Eigenschaften. Geht freiwillig schon bei gewöhnlicher Temperatur in das polymere *Triphenyl-Melamin* $C^3N^6H^3(C^6H^5)^3$ über, welches in Prismen krystallisirt, die bei 162—163° schmelzen.

Diphenyl-Guanidin $C^{13}H^{13}N^3 = CN^3H^3(C^6H^5)^2$. Entsteht aus Diphenylsulfocarbamid, wenn seine Lösung in alkoholi-

schem Ammoniak mit Bleioxyd versetzt wird. Lange abgeplattete Nadeln. Schmelzp. 147°. Einsäurige Base.

Eine damit isomerische Base *β-Diphenyl-Guanidin* (Melanilin) entsteht als salzsaures Salz beim Einleiten von Chlorcyan in reines Anilin und beim Erhitzen einer alkoholischen Lösung von Phenylcyanamid mit salzsaurem Anilin. — Farblose Krystallblätter. Schmelzp. 131°. In Wasser wenig löslich, in Alkohol leichter löslich als die α-Base.

Triphenyl-Guanidin $C^{19}H^{17}N^3 = CN^3H^2(C^6H^5)^3$. Entsteht beim Erhitzen von Diphenylharnstoff; beim Erhitzen von Diphenylsulfocarbamid für sich oder mit Kupfer auf 150—160° oder mit Anilin auf den Siedepunct des letzteren; durch Einwirkung des Chlorids $CSCl^4$ (s. Schwefelkohlenstoff S. 246) auf überschüssiges Anilin und neben Phenylsenföl bei der Einwirkung von Chlorschwefel (S^2Cl^2) auf Diphenylsulfocarbamid. Lässt sich am leichtesten durch Auflösen von 1 Mol. Diphenylsulfocarbamid und 1 Mol. Anilin in Alkohol und Zusatz von Bleioxyd oder Quecksilberoxyd oder einer alkoholischen Jodlösung zu der siedenden Flüssigkeit darstellen. Das salzsaure Salz entsteht auch beim Zusammenschmelzen von Diphenylsulfocarbamid mit Chlorblei oder Quecksilberchlorid. — Lange, farblose, glänzende rhombische Prismen. Schmelzpunct 143°. In Wasser, selbst in siedendem fast unlöslich, in heissem Alkohol leicht löslich. Einsäurige Base. Verwandelt sich beim Erhitzen mit Schwefelkohlenstoff auf 160—170° in Phenylsenföl und Diphenylsulfocarbamid.

Das salzsaure Salz einer damit isomerischen Base *β-Triphenyl-Guanidin* (Carbotriphenyltriamin) bildet sich bei längerem Erhitzen von Anilin mit Tetrachlorkohlenstoff auf 170—180°. Die freie Base krystallisirt in farblosen, vierseitigen Tafeln, die in Wasser unlöslich, in Aether schwer, in Alkohol leichter löslich sind.

Cyananilin $C^{14}H^{14}N^4 = (C^6H^7N)^2(CN)^2$. Entsteht durch directe Vereinigung von Anilin und Cyan, wenn man die alkoholische Anilinlösung mit Cyangas sättigt. Glänzende Kry-

stallblätter, in Wasser unlöslich, in Alkohol schwer löslich. Schmelzp. 210°. Zweisäurige Base.

Substitutionsproducte des Anilins. Die Monosubstitutionsproducte lassen sich zum Theil gar nicht, zum Theil nur schwierig direct aus dem Anilin erhalten. Beim Behandeln von Anilin mit Chlor bildet sich neben anderen Körpern sofort Trichloranilin, bei der Einwirkung von Jod jedoch und bei vorsichtiger Behandlung mit Brom entstehen Monosubstitutionsproducte. Diese gehören der Metareihe an. Leichter erhält man sie durch Zersetzung von Chlor-, Brom- oder Nitroacetanilid mit Kalilauge. Dabei entstehen ebenfalls nur die Metaverbindungen, wenn die direct aus Acetanilid bereiteten Substitutionsproducte (s. S. 289) angewandt werden. Dieselben Verbindungen entstehen ferner durch Destillation der Disubstitutionsproducte des Isatins (s. Indigo) mit Kalihydrat und durch Behandlung von Metachlor-, Metabrom- und Metajodnitrobenzol (S. 285) mit reducirenden Substanzen. Auf die letztere Weise werden aus den entsprechenden Ortho- und Paraverbindungen die diesen Reihen angehörenden Substitutionsproducte des Anilins bereitet.

Durch den Eintritt der Salzbilder und der Nitrogruppe werden die basischen Eigenschaften des Anilins abgeschwächt. Die Monosubstitutionsproducte sind noch schwache Basen, die Disubstitutionsproducte liefern nur äusserst unbeständige, schon durch Wasser zersetzbare Salze und das Dinitranilin verbindet sich sogar gar nicht mehr mit Säuren. Die Trisubstitutionsproducte besitzen keine basischen Eigenschaften mehr.

Monochloranilin $C^6H^4Cl.NH^2$. Die *Ortho*verbindung und die *Para*verbindung sind Flüssigkeiten. Die *Meta*verbindung bildet glänzende Octaëder, die in kaltem Wasser unlöslich, in siedendem schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich sind. Schmelzp. 64°. Fast ohne Zersetzung destillirbar.

Monobromanilin $C^6H^4Br.NH^2$. 1) *Ortho-*. Farblose, in Wasser unlösliche, in Alkohol sehr leicht lösliche Nadeln. Schmelzp. 31°; 2) *Meta-*. Glänzende, in Alkohol leicht lös-

liche Octaëder. Schmelzp. 63—64°,5; 3) *Para-*. Bei gewöhnlicher Temperatur flüssig.

Monojodanilin $C^6H^4J.NH^2$. Die *Ortho*verbindung ist nicht bekannt. 1) *Meta-*. Farblose Nadeln. Schmelzp. 60°; 2) *Para-*. Silberglänzende Blättchen. Schmelzp. 25°.

Mononitranilin $C^6H^4(NO^2).NH^2$. 1) *Ortho-*. Aus Orthobromnitrobenzol durch 10—15stündiges Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 180—190° und durch Erhitzen von Orthonitrophenol-Methyläther mit wässrigem Ammoniak auf 190—200°. — Lange, dunkelgelbe Nadeln. Schmelzp. 66°. In Wasser und Alkohol leichter löslich als die beiden isomeren Modificationen; 2 *Meta-*. Aus Metanitroacetanilid mit Kalilauge und wie die Orthoverbindung aus den entsprechenden Metaverbindungen. — Gelbe Nadeln oder Tafeln. Schmelzpunct 146°. Sublimirbar. In Wasser sehr wenig, in Alkohol leicht löslich; 3) *Para-*. Durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die erwärmte alkoholische Lösung von Paradinitrobenzol. — Lange, gelbe Nadeln. Schmelzp. 108°. Leicht sublimirbar. In Wasser wenig, in Alkohol leicht löslich.

Dichloranilin $C^6H^3Cl^2NH^2$ (1 : 2 : 5)[1]. Aus Nitroparadichlorbenzol durch Reduction. — Farblose, bei 50° schmelzende Nadeln.

Eine gleich zusammengesetzte, aber wahrscheinlich davon verschiedene Verbindung, welche auch in Nadeln krystallisirt, entsteht durch Zersetzung von Tetrachlorisatin und Dichloracetanilid mit Kalihydrat.

Dibromanilin $C^6H^3Br^2NH^2$ (1 : 2 : 5)[1]. Durch Reduction von Nitroparadibrombenzol. — Seideglänzende, zu Warzen vereinigte Prismen. Schmelzp. 51—52°.

Das Dibromacetanilid giebt beim Behandeln mit Kalilauge ein anderes *Dibromanilin*, welches in glatten Nadeln krystallisirt und bei 79°,5 schmilzt. Diese Verbindung bildet, sich auch bei vorsichtiger Behandlung von Anilin mit Brom bei der Reduction von Nitrometadibrombenzol, beim Erhitzen von

1) Die Stellung der Amidogruppe mit 1 bezeichnet.

Nitrobenzol mit conc. Bromwasserstoffsäure auf 185—190° (neben Mono- und Tribromanilin) und durch Destillation von Tetrabromisatin mit Kalihydrat.

Dinitroanilin $C^6H^3(NO^2)^2NH^2$ (1 : 2 : 5). Durch Erhitzen von Dinitrochlor- oder Dinitrobrombenzol (S. 286) oder Dinitrophenol-Methyläther mit alkoholischem Ammoniak und von Dinitroacetanilid mit Kalilauge. — Hellgelbe Prismen. Schmelzp. 175°.

Trichloranilin $C^6H^2Cl^3NH^2$. Durch Einwirkung von Chlor auf Anilin oder besser durch Reduction von Nitrotrichlorbenzol. — Lange farblose Nadeln. Schmelzp. 96°,5.

Tribromanilin $C^6H^2Br^3NH^2$. Durch Einwirkung von Brom auf Anilin. — Lange farblose Nadeln. Schmelzp. 117°.

Trinitroanilin (*Pikramid*) $C^6H^2(NO^2)^3NH^2$. Durch Erhitzen von Trinitrochlorbenzol (S. 286) oder Pikrinsäure-Aethyl- oder -Methyläther mit wässrigem oder alkoholischem Ammoniak. — Lange, geriefte orangerothe Nadeln. Schmelzpunct 179—180°.

Diamidobenzol (*Phenylendiamin*) $C^6H^4(NH^2)^2$. Die drei Modificationen entstehen durch Reduction der drei Nitroaniline mit Zinn und Salzsäure, die Ortho- und Metaverbindung auch durch trockne Destillation der entsprechenden Diamidobenzoësäuren. Es sind zweisäurige Basen, die gut characterisirte Salze bilden. 1) *Ortho-*. Farblose oder schwach röthliche, vierseitige Tafeln. Schmelzp. 99°. Siedep. 252°. Leicht löslich in Wasser, besonders in heissem. Giebt gut krystallisirende Salze. Die Lösung in Salzsäure scheidet auf Zusatz von Eisenchlorid sofort rubinrothe Nadeln ab, die das salzsaure Salz einer wasserstoffärmeren Base zu sein scheinen; 2) *Meta-*. Krystallisirt aus heissem Wasser in farblosen oder schwach röthlichen Schuppen. Schmelzp. 140°. Siedep. 267°; 3) *Para-*. Am leichtesten durch Reduction von Paradinitrobenzol mit Zinn und Salzsäure darstellbar. — Krystallinische, in Wasser leicht lösliche Masse. Schmelzp. 63°. Siedep. 287°.

Triamidobenzol $C^6H^3(NH^2)^3$ (1:2:5). Durch trockne Destillation der mit Glaspulver gemengten Triamidobenzoësäure und durch Reduction von Dinitroanilin mit Zinn und Salzsäure. — Feste, dunkelrothe, strahlig krystallinische Masse. Schmelzp. 103°. Siedep. 330°. In Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich. Wird aus der wässrigen Lösung durch conc. Natronlauge abgeschieden. Giebt mit conc. Schwefelsäure und einer Spur Salpetersäure eine tiefblaue Lösung. Verbindet sich mit Säuren zu wohl characterisirten Salzen.

Thioanilin $C^{12}H^{12}N^2S = C^6H^4(NH^2)\text{-}S\text{-}C^6H^4(NH^2)$. Entsteht unter Freiwerden von Schwefelwasserstoff beim Erhitzen von Anilin mit Schwefel. Lässt sich am leichtesten darstellen durch Eintragen von Bleioxyd in ein auf 150—160° erhitztes Gemenge von 2 Mol. Anilin und 2 At. Schwefel. — Farblose, zolllange Nadeln. Schmelzp. 105°. Nicht destillirbar. In kaltem Wasser fast unlöslich, in heissem etwas, in Alkohol und Aether leicht löslich. Giebt mit Säuren gut krystallisirende Salze.

Diazobenzol $C^6H^4N^2$ (?) wird durch Zersetzung des Diazobenzol-Kali (s. unten) mit Essigsäure erhalten. — Dickes, gelbes, höchst unbeständiges Oel.

Salpetersaures Diazobenzol $C^6H^5N^2.NO^3 = C^6H^5\text{-}N\text{=}N\text{-}O\text{-}NO^2$. In salpetersaures Anilin, welches mit einer zur Lösung unzureichenden Menge Wasser übergossen ist, wird ein Strom salpetriger Säure geleitet, bis eine Probe mit Kalilauge kein Anilin mehr abscheidet. Das Salz setzt sich in Krystallen ab, deren Quantität durch Zusatz von Alkohol und Aether noch vermehrt wird. — Lange farblose Nadeln, in Wasser sehr leicht, in Alkohol wenig löslich, in Aether und Benzol unlöslich. Explodirt beim Erhitzen und beim Daraufschlagen mit grosser Heftigkeit. Zersetzt sich an feuchter Luft und liefert beim Kochen mit Wasser Stickgas, Salpetersäure und Phenol.

Schwefelsaures Diazobenzol $C^6H^5N^2.SO^4H$ wird aus schwefelsaurem Anilin wie die vorige Verbindung erhalten, lässt

sich aber am leichtesten durch Behandlung dieser mit verdünnter Schwefelsäure darstellen. — Farblose Prismen. Verpufft bei 100°. Verhält sich gegen Lösungsmittel und beim Kochen mit Wasser wie das salpetersaure Salz; beim Kochen mit absolutem Alkohol geht es unter Entwicklung von Stickstoff und Oxydation des Alkohols zu Aldehyd in Benzol über; beim Behandeln mit Jodwasserstoffsäure giebt es Stickgas, Schwefelsäure und Jodbenzol.

Diazobenzol-Platinchlorid $2(C^6H^5N^2Cl) + PtCl^4$. Scheidet sich beim Zusatz von salzsäurehaltigem Platinchlorid zu der wässrigen Lösung des salpetersauren oder schwefelsauren Salzes ab. — Gelbe Prismen, in Wasser schwer löslich, in Alkohol und Aether unlöslich. Verpufft beim Erhitzen für sich und liefert bei der Destillation mit kohlensaurem Natrium Monochlorbenzol.

Diazobenzolbromid $C^6H^5N^2Br$ entsteht beim Vermischen einer ätherischen Lösung von Diazo-Amidobenzol mit Brom. — Farblose sehr unbeständige Blättchen.

Beim Vermischen einer wässrigen Lösung des salpetersauren Salzes mit einer Lösung von Brom in Bromwasserstoffsäure entsteht *Diazobenzol-Perbromid* $C^6H^5N^2Br.Br^2$. Grosse, gelbe Blätter, in Wasser und Aether unlöslich, in Alkohol schwer löslich. Liefert beim Erhitzen für sich oder mit Alkohol Monobrombenzol.

Diazobenzol-Kali $C^6H^5N^2.OK$. Entsteht beim Zusatz von sehr concentrirter Kalilauge zu dem salpetersauren Salz und lässt sich durch Lösen in Alkohol von dem gleichzeitig gebildeten Salpeter trennen. — Farblose, perlmutterglänzende Blättchen, in Wasser und Alkohol leicht löslich, in Aether unlöslich. Verpufft beim Erhitzen. Die frisch bereitete Lösung giebt mit salpetersaurem Silber einen grauweissen, sehr explosiven Niederschlag von *Diazobenzol-Silberoxyd* $C^6H^5N^2.OAg$.

Diazo-Amidobenzol $C^{12}H^{11}N^3 = C^6H^5N^2.NH.C^6H^5$ bildet sich beim Vermischen einer wässrigen Lösung von salpetersaurem Diazobenzol mit Anilin; beim Einleiten von salpetriger

Säure in eine abgekühlte alkoholische Anilinlösung und beim allmählichen Uebergiessen von trocknem salzsaurem Anilin mit einer abgekühlten schwach alkalischen Lösung von salpetrigsaurem Natrium. — Goldgelbe, glänzende Blätter. Schmilzt bei 91° und verpufft bei stärkerem Erhitzen. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether, Benzol und heissem Alkohol, weniger in kaltem Alkohol. Salpetersäurehaltige salpetrige Säure verwandelt es in salpetersaures Diazobenzol; conc. Salzsäure in salzsaures Anilin, Phenol und Stickgas.

Diazobenzolimid $C^6H^5N^3$ entsteht beim Behandeln des Diazobenzolperbromids mit wässrigem Ammoniak. — Schwach gelb gefärbtes, mit Wasserdämpfen destillirbares Oel. Wasserstoff im Entstehungszustand verwandelt es in Anilin und Ammoniak.

Diazochlor-, Diazobrom-, Diazojod- und Diazonitrobenzol-Verbindungen entstehen durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die Substitutionsproducte des Anilins. Sie verhalten sich vollkommen wie die beschriebenen Diazoverbindungen.

Azobenzol $C^{12}H^{10}N^2 = C^6H^5{-}N{=}N{-}C^6H^5$. Bildet sich aus Nitrobenzol beim Behandeln mit Natriumamalgam, alkoholischem Kali oder Essigsäure und viel Eisen; aus salzsaurem Anilin bei der Oxydation mit übermangansaurem Kalium. — Grosse rothe, bei 66°,5 schmelzende Krystalle. Destillirt ohne Zersetzung bei 293°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. — Brom verwandelt es in *Dibromazobenzol* $C^{12}H^8Br^2N^2$ (goldgelbe, bei 205° schmelzende Nadeln), Salpetersäure in Nitrosubstitutionsproducte.

Amido-Azobenzol (*Amidodiphenylimid*) $C^{12}H^{11}N^3 = C^{12}H^9(NH^2)N^2$ entsteht durch Reduction von Nitroazobenzol mit Schwefelammonium und aus dem isomeren Diazoamidobenzol, wenn man es mit Alkohol und etwas eines Anilinsalzes mehrere Tage stehen lässt. Es bildet sich daher neben Diazoamidobenzol und unter gewissen Verhältnissen ausschliesslich beim Behandeln von Anilin mit salpetriger Säure. Auch bei der Oxydation von Anilin mit zinnsaurem Natrium oder Bromdämpfen bildet es sich. — Gelbe rhombische Prismen.

In Wasser fast unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich. Schmilzt bei 127°,4. Einsäurige Base. — Bildet den Hauptbestandtheil des als Farbstoff angewandten Anilingelb's.

Azoxybenzol $C^{12}H^{10}N^2O$ entsteht aus Nitrobenzol, wie das Azobenzol und in der Regel neben diesem. — Lange gelbe Nadeln, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Schmilzt bei 36° und liefert bei der Destillation Anilin und Azobenzol. — Verwandelt sich beim Behandeln mit reducirenden Substanzen in Azobenzol und Hydrazobenzol.

Substitutionsproducte des Azoxybenzols entstehen bei der Einwirkung von alkoholischem Kali auf Chlor- und Bromnitrobenzol.

Hydrazobenzol $C^{12}H^{12}N^2$ bildet sich beim Behandeln von Azobenzol oder Azoxybenzol mit Schwefelwasserstoff, Schwefelammonium oder Natriumamalgam. — Krystallisirt in Tafeln, die bei 131° schmelzen. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt beim Erhitzen in Azobenzol und Anilin und geht beim Behandeln mit oxydirenden Körpern sehr leicht in Azobenzol über. Es verbindet sich nicht mit Säuren, wird aber durch diese in das isomere Benzidin verwandelt.

Benzolsulfosäure $C^6H^5\_SO^2\_OH + 1^1/_2H^2O$. Benzol wird mit schwach rauchender Schwefelsäure geschüttelt, bis es sich gelöst hat, die Lösung mit Wasser verdünnt, mit kohlensaurem Baryum oder Blei neutralisirt und aus den entstandenen leicht löslichen Salzen das Metall mit Schwefelsäure oder Schwefelwasserstoff entfernt. — Kleine farblose vierseitige Tafeln, in Wasser und Alkohol leicht löslich, an der Luft zerfliesslich.

Benzolsulfosaures Baryum $(C^6H^5\_SO^3)^2Ba + H^2O$. Perlmutterglänzende Tafeln, in Wasser leicht löslich.

Benzosulfosäure-Aethyläther $C^6H^5\_SO^2\_O\_C^2H^5$ krystallisirt in feinen farblosen Nadeln.

Benzolsulfochlorid $C^6H^5\_SO^2Cl$ scheidet sich ab, wenn man benzolsulfosaures Natrium mit Phosphorchlorid innig mengt,

die Masse gelinde erwärmt und dann in Wasser schüttet. — Farbloses Oel von 1,378 spec. Gewicht, welches bei 246—247° unter theilweiser Zersetzung siedet. Krystallisirt unter 0° in grossen rhombischen Krystallen. Wird durch siedendes Wasser langsam in Benzolsulfosäure und Salzsäure zersetzt. Liefert beim Behandeln mit Ammoniak oder kohlensaurem Ammonium *Benzolsulfamid* $C^6H^5.SO^2.NH^2$, farblose bei 149° schmelzende Blättchen.

Chlor-, Brom-, Jod-, Nitro- und **Amidobenzolsulfosäure** entstehen beim Auflösen der Monosubstitutionsproducte des Benzols in schwach rauchender Schwefelsäure. Sie gehören sämmtlich der Parareihe an.

Benzolparadisulfosäure $C^6H^4(SO^2.OH)^2$ bildet sich beim Erhitzen von Benzolsulfosäure oder Benzonitril mit rauchender Schwefelsäure. Das *Baryumsalz* $C^6H^4S^2O^6Ba + 1^1/_2H^2O$ bildet leicht lösliche mikroskopische Krystalle.

Benzolparadisulfochlorid $C^6H^4(SO^2Cl)^2$. Entsteht durch Einwirkung von Phosphorchlorid auf benzolparadisulfosaures Natrium. — Grosse, farblose Krystalle. Schmelzpunct 62°.

Benzolschweflige Säure $C^6H^5.SO^2H$. Das Natriumsalz entsteht beim Behandeln einer ätherischen Lösung von Benzolsulfochlorid mit Natriumamalgam. Salzsäure scheidet daraus die freie Säure ab. — Grosse farblose, stark glänzende Prismen. In kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich. Schmilzt bei 68—69° und zersetzt sich in höherer Temperatur. Liefert mit Chlor oder Brom Benzolsulfochlorid oder -bromid und wird schon an der Luft langsam, durch oxydirende Körper rasch in Benzolsulfosäure verwandelt. Einbasische Säure.

Phosphenylchlorid $C^6H^5.PCl^2$. Bildet sich, wenn ein Gemenge von Phosphorchlorür und Benzol wiederholt dampfförmig durch eine mit Bimsteinstücken gefüllte rothglühende Röhre geleitet wird. — Farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von 1,319 spec. Gewicht bei 20°. Siedep. 222°. Raucht an der Luft. Verbindet sich direct mit Chlor zu dem *Tetrachlorid*

C^6H^5-PCl^4 (feste krystallinische, bei 73° schmelzende Masse) mit Brom zu C^6H^5-PCl^2Br^2 (gelbrothe, krystallinische, bei 208° schmelzende Masse), mit mehr Brom zu C^6H^5-PCl^2Br^4 (rothe Masse), mit Sauerstoff zu *Phosphenyloxychlorid* C^6H^5-$POCl^2$ (bei 260°, jedoch nicht ganz ohne Zersetzung siedende Flüssigkeit). Alle diese Additionsproducte zersetzen sich mit Wasser unter Bildung von *Phosphenylsäure* C^6H^5-$PO(OH)^2$, welche farblose, in Wasser und Alkohol leicht lösliche, bei 158° schmelzende Blättchen bildet.

Phenylphosphin (*Phosphanilin*) C^6H^5-PH^2. Beim Einleiten von trockenem Jodwasserstoff in Phosphenylchlorid bildet sich unter Entwicklung von Salzsäure eine feste Masse, welche *jodwasserstoffsaures Phosphenyljodid* C^6H^5-PJ^2.HJ zu sein scheint. Diese zersetzt sich mit Alkohol unter Bildung von Phenylphosphin. — Durchdringend und widerwärtig riechende Flüssigkeit. Siedep. 160°. Schwerer als Wasser. Unlöslich in Säuren, selbst in concentrirten. Verbindet sich mit trockner Jodwasserstoffsäure zu krystallinischem *Phenylphosphoniumjodid* C^6H^5-PH^3J, welches durch Wasser unter Abscheidung von Phenylphosphin zersetzt wird. An der Luft oxydirt sich das Phenylphosphin rasch zu festem krystallinischem, in Wasser leicht löslichem *Phenylphosphinoxyd*.

Siliciumphenylchlorid C^6H^5-$SiCl^3$. Entsteht bei mehrstündigem Erhitzen von 1 Th. Quecksilberphenyl mit $^1/_2$ Th. Chlorsilicium auf 300°. — Farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit. Siedep. 197°. Zersetzt sich langsam mit Wasser, wobei das Hydroxyd C^6H^5-SiO-OH (*Silicobenzoësäure*) zu entstehen scheint. Mit Alkohol zersetzt es sich unter Bildung von *Phenylsiliciumtriäthyläther* (Orthosilicobenzoëäther) C^6H^5-$Si(O$-$C^2H^5)^3$, farblose, bei 237° siedende Flüssigkeit von 1,0133 spec. Gewicht bei 0°.

Quecksilberphenyl $(C^6H^5)^2Hg$. Entsteht, wenn eine mit Natriumamalgam versetzte Lösung von Monobrombenzol in Benzol einige Stunden am Rückflusskühler erhitzt wird, beson-

ders leicht bei Gegenwart von etwas Essigäther (vergl. Quecksilberäthyl S. 56). — Farblose, am Lichte sich gelb färbende, rhombische Prismen. Schmelzpunct 120°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol, schwerer in Aether und siedendem Alkohol. Bei vorsichtigem Erhitzen theilweise unzersetzt sublimirbar, theilweise in Quecksilber, Benzol, Diphenyl und Kohle zerfallend. Beim Behandeln mit 2 Mol. Chlor, Brom oder Jod zerfällt es in Monochlor-(-brom-, -jod-)benzol und Quecksilberchlorid (-bromid, -jodid), beim Behandeln mit nur einem Mol. der salzbildenden Elemente oder beim Erhitzen mit Quecksilberchlorid, -bromid oder -jodid und etwas Alkohol auf 110° verwandelt es sich in *Quecksilber-Monophenylchlorür* C^6H^5HgCl (rhombische Tafeln, Schmelzpunkt 250°), *-bromür* C^6H^5HgBr (rhombische Tafeln, Schmelzpunct 275—276°) und *-jodür* C^6H^5HgJ (rhombische Tafeln, Schmelzpunct 265—266°). Wasserstoff, Natrium und Schwefelalkalien regeneriren aus diesen Verbindungen das Quecksilberphenyl. — Beim Erwärmen des Chlorürs mit feuchtem Silberoxyd entsteht *Quecksilber-Monophenylhydroxyd* $C^6H^5\_Hg\_OH$, welches in kleinen, weissen, rhombischen Prismen krystallisirt und eine stärkere Base als das Ammoniak ist.

2. Toluol (Methylbenzol).

$C^7H^8 = C^6H^5\_CH^3$.

Darstellung. Aus dem leichten Steinkohlentheeröl durch fractionirte Destillation. Durch Destillation eines Gemenges von Toluylsäure mit überschüssigem Kalk. Durch Behandlung eines mit Aether verdünnten und gut abgekühlten Gemisches von Monobrombenzol und Jodmethyl mit überschüssigem Natrium.

Es entsteht auch bei der trocknen Destillation des Tolubalsam's und vieler Harze.

Eigenschaften. Farblose, dem Benzol ähnlich riechende Flüssigkeit von 0,882 spec. Gewicht bei 0°. Siedep. 111°. —

Geht bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure oder Chromsäure in Benzoësäure über.

Substitutionsproducte des Toluols. Je nachdem, ob das Chlor, Brom, Jod an die Stelle von Wasserstoff im Benzolrest oder im Methyl tritt, entstehen Verbindungen von gleicher Zusammensetzung, aber ganz verschiedenen Eigenschaften. Das in den Benzolrest eingetretene Chlor etc. ist eben so fest, wie im Chlorbenzol gebunden, das in das Methyl eingetretene dagegen lässt sich mit grosser Leichtigkeit gegen andere einwerthige Elemente oder Atomcomplexe austauschen. — Lässt man auf stark abgekühltes oder mit etwas Jod versetztes Toluol Chlor oder Brom einwirken, so findet die Substitution nur im Benzolreste statt, bei Siedhitze und Abwesenheit von Jod dagegen wird Wasserstoff des Methyls substituirt. Von den ersteren Substitutionsproducten sind ausserdem eine bestimmte Anzahl isomerer Modificationen möglich, deren Verschiedenheit in der ungleichen relativen Stellung der eingetretenen Atome der Atomgruppen zu einander und zu dem schon vorhandenen Methylatom ihren Grund hat (vergl. S. 278). Durch den Eintritt von einem Chloratom in das Toluol können demnach vier verschiedene Verbindungen entstehen: $C^6H^5.CH^2Cl$ und drei Modificationen von $C^6H^4Cl.CH^3$. Bei der directen Einwirkung von Chlor, Brom oder Salpetersäure entstehen von den Monosubstitutionsproducten vorzugsweise die der Parareihe angehörigen Verbindungen, aber neben diesen immer kleine Mengen von Orthoverbindungen. Rein erhält man die einzelnen isomeren Modificationen, wenn man die Substitutionsproducte der Amidoderivate (Toluidine) mit salpetriger Säure in Diazoverbindungen verwandelt und die schwefelsauren Diazoverbindungen durch Kochen mit absolutem Alkohol zersetzt (vergl. schwefels. Diazobenzol S. 296). — Sehr characteristisch ist das Verhalten der Monosubstitutionsproducte bei der Oxydation mit chromsaurem Kalium und verdünnter Schwefelsäure. Die Verbindungen, bei welchen die Substitution im Methyl stattgefunden hat, gehen dabei, wie das Toluol selbst, in reine Benzoësäure über, von den anderen werden die Meta- und

Paraverbindungen glatt zu Meta- und Parasubstitutionsproducten der Benzoësäure oxydirt (durch einfache Oxydation der Gruppe CH^3 zu CO_OH), die Orthoverbindungen dagegen werden ganz verbrannt, ohne überhaupt eine aromatische Säure zu liefern.

Monochlortoluol $C^6H^4Cl\_CH^3$. Das *Ortho-* und *Metachlortoluol* sind bei 156—157° siedende, farblose Flüssigkeiten, das *Parachlortoluol* siedet bei 160°,5 und erstarrt unter 0° zu einer Krystallmasse, die bei 6°,5 schmilzt.

Benzylchlorid $C^6H^5\_CH^2Cl$. Durch Einleiten von Chlor in siedendes Toluol und durch Zersetzung von Benzylalkohol mit Salzsäure. — Farblose, zu Thränen reizende Flüssigkeit. Siedep. 176°.

Dichlortoluol $C^6H^3Cl^2\_CH^3$ flüssig, Siedep. 196°. — *Chlorbenzylchlorid* $C^6H^4Cl\_CH^2Cl$ flüssig, Siedep. 213—214°. — *Benzalchlorid* (Chlorobenzol, Bittermandelölchlorid) $C^6H^5\_CHCl^2$ entsteht auch bei der Behandlung des Bittermandelöls mit Phosphorchlorid. Bei 206° siedende Flüssigkeit.

Trichlortoluol $C^6H^2Cl^3\_CH^3$. Farblose Krystalle. Schmelzp. 76°. Siedep. 235°. — *Dichlorbenzylchlorid* $C^6H^3Cl^2\_CH^2Cl$. Bei 241° siedende Flüssigkeit. — *Chlorbenzalchlorid (Para-)*[1] $C^6H^4Cl\_CHCl^2$, flüssig, Siedep. 234°. — *Benzotrichlorid* $C^6H^5\_CCl^3$, entsteht auch beim Erhitzen von Benzoylchlorid mit Phosphorchlorid. Flüssig. Siedep. 213—214°.

Tetrachlortoluol $C^6HCl^4\_CH^3$, Schmelzp. 91—92°. Siedep. 271°. — *Trichlorbenzylchlorid* $C^6H^2Cl^3\_CH^2Cl$, flüssig, Siedep. 273°. — *Dichlorbenzalchlorid* $C^6H^3Cl^2\_CHCl^2$, flüssig, Siedep. 257°. — *Chlorbenzotrichlorid* $C^6H^4Cl\_CCl^3$, flüssig, Siedep. 245°.

Pentachlortoluol $C^6Cl^5\_CH^3$, Schmelzp. 218°. Siedep. 301°. — *Tetrachlorbenzylchlorid* $C^6HCl^4\_CH^2Cl$, flüssig, Siedep. 296°. — *Trichlorbenzalchlorid* $C^6H^2Cl^3\_CHCl^2$, flüssig, erstarrt unter 0°, Siedep. 280—281°. — *Dichlorbenzotrichlorid* $C^6H^3Cl^2\_CCl^3$, flüssig, Siedep. 273°.

---

[1]) Ueber die isomere Orthoverbindung s. Salicylaldehyd.

Pentachlorbenzylchlorid $C^6Cl^5.CH^2Cl$, Schmelzpunct 103°. Siedep. 325—327°. — *Tetrachlorbenzalchlorid* $C^6HCl^4.CHCl^2$, flüssig, Siedep. 305—306°. — *Trichlorbenzotrichlorid* $C^6H^2Cl^3.CCl^3$, Schmelzp. 82°. Siedep. 307—308°.

Pentachlorbenzalchlorid $C^6Cl^5.CHCl^2$. Schmelzp. 109°. Siedep. 334°. — *Tetrachlorbenzotrichlorid* $C^6HCl^4.CCl^3$. Schmelzp. 104°. Siedep. 316°.

Beim Versuch, das letzte Wasserstoffatom im Toluol zu ersetzen, zerfällt das Molecül und es entsteht Perchlorbenzol.

Monobromtoluol $C^6H^4Br.CH^3$. 1) *Ortho-*. Farblose, bei 182—183° siedende Flüssigkeit von 1,401 spec. Gewicht bei 18°. Erstarrt nicht beim Abkühlen. 2) *Meta-*. Farblose, bei 181—182° siedende Flüssigkeit von 1,4009 spec. Gewicht bei 21°; 3) *Para-*. Farblose Krystalle. Schmelzp. 28°,5. Siedep. 185°.

Benzylbromid $C^6H^5.CH^2Br$. Durch Einwirkung von Brom auf siedendes Toluol und von Bromwasserstoffsäure auf Benzylalkohol. — Farblose, die Augen zu Thränen reizende Flüssigkeit von 1,438 spec. Gewicht bei 22°. Siedep. 201—202°.

Dibromtoluol $C^6H^3Br^2.CH^3$. Ist in 6 verschiedenen Modificationen bekannt Durch directe Einwirkung von Brom auf Toluol entsteht ein Dibromtoluol, welches in farblosen Nadeln krystallisirt, die bei 107—108° schmelzen und bei 245° sieden. Die andern Modificationen, deren Siedepunct zwischen 237° und 246° liegen und von denen drei flüssig und zwei fest (Schmelzp. 42°,5 und 60°) sind, wurden aus den Substitutionsproducten der Toluidine mit Hülfe der Diazoverbindungen dargestellt.

Benzalbromid $C^6H^5.CHBr^2$ entsteht bei der Einwirkung von Phosphorbromid auf Bittermandelöl. Nicht unzersetzt destillirbares Liquidum.

Monojodtoluol $C^6H^4J.CH^3$. *Ortho- und Metajodtoluol* sind bei 204° siedende Flüssigkeiten; *Parajodtoluol* krystallisirt in farblosen Blättchen. Schmelzp. 35°. Siedep. 211°,5.

Benzyljodid $C^6H^5.CH^2J$ entsteht bei der Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Benzylchlorid bei gewöhnlicher Tem-

peratur. — Farblose, bei 24° schmelzende, nicht unzersetzt flüchtige Krystalle.

Cyantoluol $C^6H^4{}^{CN}_{CN^3}$. 1) *Ortho-*, entsteht durch einstündiges Erhitzen von Orthotolylsenföl (aus Orthotoluidin wie das Phenylsenföl S. 291 darstellbare, bei 239° siedende Flüssigkeit) mit Kupferpulver am Rückflusskühler und durch Destillation eines Gemenges von toluolorthosulfosaurem Kalium und Cyankalium. — Farblose, nach Nitrobenzol riechende Flüssigkeit. Siedep. 203 — 204°. 2) *Para-*, wird wie die Orthoverbindung aus Paratolylsenföl und Toluolparasulfosäure erhalten. — Farblose, bei ungefähr 30° schmelzende Nadeln. — Die Metaverbindung ist nicht bekannt.

Benzylcyanid $C^6H^5{-}CH^2{-}CN$, wird durch Kochen von Benzylchlorid mit Alkohol und Cyankalium erhalten. — Farblose, bei 229° siedende Flüssigkeit.

Mononitrotoluol $C^6H^4(NO^2){-}CH^3$. *Para- und Orthonitrotoluol* entstehen beim Behandeln von Toluol mit rauchender Salpetersäure und lassen sich durch oft wiederholte fractionirte Destillation von einander trennen. Ersteres bildet fast farblose Prismen, Schmelzp. 54°, Siedep. 236°, letzteres eine bei 222—223° siedende gelbliche Flüssigkeit. — *Metanitrotoluol* entsteht durch Kochen von schwefelsaurem Diazonitrotoluol (aus Metanitro-Paratoluidin) mit absolutem Alkohol. Krystallinisch. Schmelzpunct 16°. Siedepunct 230—231°.

Dinitrotoluol $C^6H^3(NO^2)^2{-}CH^3$ (1 : 2 : 4) [1]. Entsteht aus Toluol, Para- und Orthonitrotoluol beim Behandeln mit Salpeter-Schwefelsäure. — Lange, fast farblose Nadeln. Schmelzp. 70°,5. — Ein isomerisches *Dinitrotoluol* (Nadeln, Schmelzp. 60°) entsteht aus Metanitrotoluol bei gleicher Behandlung.

Trinitrotoluol $C^6H^2(NO^2)_3{-}CH^3$. Durch längeres Erwärmen einer Lösung von Toluol in Salpeter-Schwefelsäure. —

[1]) Stellung des CH^3 mit 1 bezeichnet.

Fast farblose, in kaltem Alkohol wenig lösliche Nadeln. Schmelzp. 82°.

Amidotoluole (Toluidine) $C^6H^4(NH^2)\text{-}CH^3$. Die drei Modificationen werden aus den drei isomeren Nitrotoluolen wie das Anilin aus dem Nitrobenzol dargestellt. Das salzsaure Paratoluidin bildet sich auch durch eine merkwürdige moleculare Umlagerung aus dem isomeren Methylanilin (S. 287), wenn das salzsaure Salz der letzteren Base in verschlossenen Gefässen auf 350° erhitzt wird. Das käufliche rohe Toluidin ist ein Gemenge von Ortho- und Paratoluidin. Um diese von einander zu trennen, kühlt man stark ab, wodurch ein grosser Theil des Paratoluidins krystallinisch abgeschieden wird, und behandelt das flüssig bleibende Gemenge successive mit Oxalsäure und Aether. Das Paratoluidin wird zuerst gesättigt und bildet ein saures, in Aether sehr schwer (in 6660 Th.) lösliches Salz, während das Orthotoluidin nachher ein neutrales, in 267 Th. Aether lösliches, oder ein saures, in 200 Th. Aether lösliches Salz bildet. — Oder man verwandelt beide Basen in Acetylverbindungen (s. Acetanilid S. 289), löst diese in 4 Th. conc. Essigsäure und verdünnt mit 80 Th. Wasser, wodurch das Acetoparatoluid abgeschieden wird, das Acetorthotoluid aber gelöst bleibt.

Orthotoluidin (*Pseudotoluidin*). Farblose Flüssigkeit von 1,00 spec. Gewicht bei 16°. Siedep. 197°. In Wasser wenig löslich. Erstarrt bei — 20° nicht. Lässt sich, selbst in sehr kleiner Menge, scharf erkennen, wenn man die wässrige Lösung mit Aether schüttelt, dann tropfenweise Chlorkalklösung hinzusetzt, wieder schüttelt und die abgehobene ätherische Lösung mit schwach angesäuertem Wasser schüttelt. Letzteres nimmt dann die Farbe des gelösten übermangansauren Kaliums an. — Mit Chloracetyl giebt das Orthotoluidin ein in Nadeln krystallisirendes, bei 107° schmelzendes *Acettoluid* $C^6H^4(NH\text{-}C^2H^3O)\text{-}CH^3$.

Metatoluidin. Farblose Flüssigkeit von 0,998 spec. Gewicht bei 25°. Siedep. 197°. Erstarrt bei — 13° nicht.

Giebt mit Chloracetyl ein in Büscheln krystallisirendes, bei 65°,5 schmelzendes Acettoluid.

Paratoluidin. Grosse, farblose Krystalle. Schmelzp. 45°. Siedep. 198°. Erzeugt mit Chlorkalk keine farbige Reaction. Giebt mit Chloracetyl ein gut krystallisirendes, bei 145° schmelzendes Acettoluid.

Benzylamin $C^6H^5.CH^2.NH^2$. Entsteht durch Einwirkung von Wasserstoff im Entstehungszustand (Zink und Schwefelsäure) auf Benzonitril (S. 283), durch Digestion von Cyansäure- und Cyanursäure-Benzyläther (aus Benzylchlorid mit cyansaurem Silber) mit Kalilauge und in kleiner Menge neben Di- und Tribenzylamin beim Erhitzen von Benzylchlorid mit alkoholischem Ammoniak auf 100°. — Wasserhelle Flüssigkeit. Siedep. 185°. Mit Wasser, Alkohol und Aether in jedem Verhältniss mischbar. Wird aus der wässrigen Lösung durch Kalihydrat abgeschieden. Zieht aus der Luft Kohlensäure an. — *Dibenzylamin* $(C^6H^5.CH^2)^2NH$. Farbloses dickflüssiges, in Wasser unlösliches, in Alkohol und Aether leicht lösliches Oel. — *Tribenzylamin* $(C^6H^5.CH^2)^3N$. Farblose Blätter oder Nadeln. Schmelzp. 91°. In Wasser unlöslich, in kaltem Alkohol schwer, in heissem und in Aether leicht löslich. Das salzsaure Salz zersetzt sich beim Erhitzen in einem Strom trockner Salzsäure in Benzylchlorid und salzsaures Dibenzylamin.

Benzylphosphin $C^6H^5.CH^2.PH^2$ (farblose, bei 180° siedende Flüssigkeit) und **Dibenzylphosphin** $(C^6H^5.CH^2)^2PH$ (glänzende, stern- oder büschelförmig vereinigte Nadeln. Schmelzp. 205°, ohne basische Eigenschaften) werden durch 6stündiges Erhitzen von 2 Mol. Benzylchlorid, 2 Mol. Jodphosphonium und 1 Mol. Zinkoxyd auf 160° erhalten.

Diamidotoluol (*Toluylendiamin*) $C^6H^3(NH^2)^2.CH^3(1:2:4)$[1]) entsteht durch Reduction des Dinitrotoluols aus Toluol. — Lange Nadeln. Schmelzp. 99°. Siedep. 280°. Schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Wasser, Alkohol und Aether.

[1]) Stellung des CH^3 mit 1 bezeichnet.

Isomere *Diamidotoluole* entstehen, wenn man die Acetylverbindungen der drei Toluidine mit rauchender Salpetersäure in Nitroverbindungen verwandelt, diese mit Kalilauge zersetzt und die entstehenden Nitrotoluidine mit Zinn und Salzsäure reducirt. Das so aus Orthotoluidin bereitete Diamidotoluol ist krystallinisch, schmilzt bei 80° und siedet bei 270°, das aus Paratoluidin bildet farblose Schuppen, die bei 88°,5 schmelzen und bei 265° sieden.

Anilinfarbstoffe. Rosanilin $C^{20}H^{19}N^3=C^6H^4(C^7H^6)^2N^3H^3$. Die Salze des Rosanilins entstehen beim Erhitzen eines Gemenges von Anilin und Toluidin (käufliches Anilin) mit verschiedenen oxydirend wirkenden Substanzen (Arsensäure, Zinnchlorid, Quecksilberchlorid, salpetersaurem Quecksilber, Nitrobenzol etc.). Die freie Base wird am leichtesten erhalten, wenn man eine heiss gesättigte Lösung des essigsauren Salzes mit überschüssigem Ammoniak versetzt. Sie scheidet sich theilweise sofort als ein röthlicher krystallinischer Niederschlag ab. Die davon heiss abfiltrirte Lösung setzt beim Erkalten einen anderen Theil der Base in farblosen Nadeln oder Tafeln mit 1 Mol. H^2O ab, die sich an der Luft ohne Aenderung ihres Gewichtes rasch roth färben. In Wasser wenig, in Alkohol etwas leichter löslich, in Aether unlöslich. Nicht ohne Zersetzung flüchtig. Dreisäurige Base.

Dreifach-salzsaures Rosanilin $C^{20}H^{19}N^3.3HCl$ wird durch Auflösen des einfach-sauren Salzes in heisser concentrirter Salzsäure erhalten. Gelbbraune Nadeln. Geht beim Behandeln mit Wasser und beim Erhitzen sehr leicht in das einfach-saure Salz über. — *Einfach-salzsaures Rosanilin* $C^{20}H^{19}N^3.HCl$ (Fuchsin) entsteht beim Erhitzen des Anilins mit Chlormetallen. Rhombische Tafeln von prachtvoller, metallisch grüner Farbe und starkem Glanz. Wenig löslich in Wasser, noch weniger in Salzlösungen, leicht und mit intensiv rother Farbe in Alkohol löslich. Spaltet sich beim Erhitzen mit verd. Salzsäure auf 240° in salzsaures Anilin und salzsaures Paratoluidin.

Einfach-salpetersaures Rosanilin (*Azaleïn*) $C^{20}H^{19}N^3.HNO^3$ wird durch Erhitzen von Anilin mit salpetersaurem Quecksilber oder anderen salpetersauren Salzen erhalten. Es gleicht dem einfach-sauren Salz.

Essigsaures Rosanilin $C^{20}H^{19}N^3.C^2H^4O^2$ krystallisirt in grossen, sehr schön ausgebildeten, metallisch grünen Krystallen. Leichter löslich in Wasser, als das salzsaure und salpetersaure Salz.

Triäthyl-Rosanilin $C^{20}H^{16}(C^2H^5)^3N^3$. Die Salze dieser Base werden durch Erhitzen von Rosanilin oder Rosanilinsalzen mit Jodäthyl und Alkohol erhalten. Sie lösen sich mit prachtvoll blauvioletter Farbe und sind (namentlich das salzsaure Salz, welches eine halb krystallinische, goldgelb glänzende Masse bildet) sehr geschätzte Farbstoffe (Anilinviolett, Hofmann's Violett).

Violette Farbstoffe werden auch erhalten durch Erhitzen von Rosanilin mit Jodmethyl, durch Oxydation von Dimethylanilin mit chlorsaurem Kalium und Kupfervitriol oder mit salpetersaurem Kupfer und Kochsalz und durch Erhitzen von Jodgrün. Sie sind nach der Formel $C^{20}H^{16}(CH^3)^3N^3.CH^3J$(oder Cl) zusammengesetzt. — Ein anderer schön violetter Farbestoff $C^{20}H^{16}(C^7H^7)^3N^3.CH^3J$ scheidet sich in metallisch grünen Nadeln ab, wenn eine Lösung von Rosanilin in Methylalkohol mit einer Mischung von Benzylchlorid und Jodmethyl digerirt wird.

Triphenyl-Rosanilin $C^{20}H^{16}(C^6H^5)^3N^3$. Die Salze entstehen beim Erhitzen von Rosanilinsalzen mit überschüssigem Anilin auf 180°. Die freie Base ist eine weissliche, an der Luft sich rasch blau färbende, fast amorphe Masse. *Salzsaures Triphenyl-Rosanilin* (Anilinblau) $C^{20}H^{16}(C^6H^5)^3N^3.HCl$ ist ein bläulich braunes, schwer krystallisirendes Pulver, unlöslich in Wasser und Aether, schwer löslich in Alkohol. Die alkoholische Lösung ist intensiv rein blau gefärbt. Ausgezeichneter Farbstoff. Löst sich leicht in warmer conc. Schwefelsäure unter Entwicklung von Salzsäure und Bildung von Sulfosäuren, die sich beim Eintragen in Wasser abscheiden. Die Natriumsalze derselben, besonders das der Mono- und Disulfosäure, bil-

den das sogenannte *wasserlösliche Anilinblau.* — Bei trockner Destillation liefert das Anilinblau Diphenylamin (S. 288).

Wenn bei der Bereitung von Anilinblau weniger Anilin angewandt oder das Erhitzen nicht lange genug fortgesetzt wird, so entstehen rothviolette oder blauviolette Farbstoffe, die aus Salzen des Mono- oder Diphenyl-Rosanilins bestehen.

Leukanilin $C^{20}H^{21}N^3$ entsteht bei der Einwirkung von Zink und Salzsäure oder Schwefelammonium auf Rosanilinsalze. — Weisses, in Wasser schwer lösliches, an der Luft sich schwach roth färbendes Pulver. Dreisäurige Base. Liefert farblose Salze und wird durch Oxydationsmittel sehr leicht wieder in Rosanilin verwandelt.

Chrysanilin $C^{20}H^{17}N^3$ entsteht als Nebenproduct bei der Bereitung des salzsauren Rosanilins. Amorphes, dem frisch gefällten chromsauren Blei ähnliches, in Wasser sehr wenig, in Alkohol leicht lösliches Pulver. Färbt Seide und Wolle goldgelb. — *Salpetersaures Chrysanilin* $C^{20}H^{17}N^3.HNO^3$ krystallisirt in rubinrothen, in Wasser ausserordentlich schwer löslichen Nadeln. Wird durch kalte conc. Salpetersäure in ein, dem rothen Blutlaugensalz ähnlich aussehendes, durch Wasser zersetzbares Salz $C^{20}H^{17}N^3.2(HNO^3)$ verwandelt.

Anilingrün (*Jodgrün*) $C^{20}H^{16}(CH^3)^3N^3(CH^3)^2J^2 + H^2O$. Wird durch 8—10stündiges Erhitzen von 1 Th. essigsaurem Rosanilin, 2 Th. Jodmethyl und 2 Th. Methylalkohol in verschlossenen Gefässen auf 100° bereitet. Die Masse wird zur Verjagung flüchtiger Producte destillirt und der Rückstand mit Wasser unter Zusatz von Kochsalz ausgelaugt, wodurch der grüne Farbstoff in Lösung geht und ein violetter ungelöst bleibt. Das reine Jodgrün krystallisirt in Prismen mit cantharidengrünem Metallglanz. — Das im Handel vorkommende Anilingrün ist meistens das durch Fällung der direct erhaltenen Lösung mit Pikrinsäure bereitete pikrinsaure Salz, das sogenannte *lösliche Anilingrün* das Chlorzink-Doppelsalz des dem Jodgrün entsprechenden Chlorids.

Mauveïn $C^{27}H^{24}N^4$. Das schwefelsaure Salz (Anilinpurpur, Anileïn, Indisin, Violin) $(C^{27}H^{24}N^4)^2.H^2SO^4$ entsteht beim

Vermischen einer verdünnten Lösung von schwefelsaurem (toluidinhaltigem) Anilin mit einer verdünnten Lösung von saurem chromsaurem Kalium. Die daraus mit Kali abgeschiedene Base ist ein krystallinisches, fast schwarzes, glitzerndes Pulver, welches sich in Alkohol mit violetter Farbe löst, die auf Säurezusatz sofort purpurroth wird. Sehr beständige starke einsäurige Base. Treibt das Ammoniak aus seinen Salzen aus. Die Salze krystallisiren gut und haben grünen Metallglanz.

Anilinbraun wird durch Erhitzen von essigsaurem Rosanilin, Anilinviolett oder Anilinblau mit salzsaurem Anilin auf 240° dargestellt. *Aldehydgrün* wird durch Erwärmen von schwefelsaurem Rosanilin mit Schwefelsäure und Aldehyd und Behandeln des gebildeten blauen Farbstoffs mit unterschwefligsaurem Natrium bereitet.

Toluolsulfosäure $C^6H^4{<}^{CH^3}_{SO^2.OH}$. *Ortho-* und *Paratoluolsulfosäure* entstehen gleichzeitig beim Auflösen von Toluol in schwach rauchender Schwefelsäure. Sie lassen sich durch Krystallisation ihrer Kaliumsalze annähernd von einander trennen. Das Kaliumsalz der Parasäure ist schwerer löslich und krystallisirt leicht in grossen durchsichtigen sechsseitigen Tafeln oder Prismen mit 1 Mol. Krystallwasser. In der Mutterlauge davon bleibt das Salz der Orthosäure, welches sehr schwierig rein und ganz frei von dem der Parasäure zu erhalten ist. — Die *Metatoluolsulfosäure* entsteht bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf Orthochlor- oder Orthobromtoluolsulfosäure, die sich beim Auflösen von Orthochlor- oder Orthobromtoluol in Schwefelsäure bilden.

Durch Auflösen der Substitutionsproducte des Toluols in Schwefelsäure ist eine sehr grosse Anzahl von substituirten Toluolsulfosäuren dargestellt. — Beim Erhitzen der direct entstehenden beiden Toluolmonosulfosäuren mit rauchender Schwe-

felsäure auf 160° bilden sich zwei Modificationen von *Toluol-*

$$\begin{array}{l} \diagup CH^3 \\ C^6H^3\text{-}SO^2\text{-}OH \\ \diagdown SO^2\text{-}OH \end{array}$$

disulfosäure (α- u. β-) $C^6H^3\text{-}SO^2\text{-}OH$.

Benzylsulfosäure $C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}SO^2\text{-}OH$. Das Kaliumsalz dieser Säure entsteht beim Erhitzen von Benzylchlorid mit einer conc. Lösung von schwefligsaurem Kalium.

---

3. Kohlenwasserstoffe C^8H^{10}.

a. Dimethylbenzole (Xylole).

$C^6H^4(CH^3)^2$.

Die drei theoretisch möglichen Modificationen sind bekannt. Der bei 136—139° siedende Theil des leichten Steinkohlentheers ist im Wesentlichen ein Gemenge von Meta- und Paraxylol, welche sich nicht von einander trennen lassen. Das Metaxylol ist darin in vorherrschender Menge enthalten.

1. Orthoxylol. Wird durch Destillation eines Gemenges von Paraxylylsäure mit Kalk und durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von Orthobromtoluol und Jodmethyl erhalten. — Farblose, bei 140—141° siedende Flüssigkeit. Liefert bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure Orthotoluylsäure. Wird von Chromsäure vollständig verbrannt.

---

2. Metaxylol (*Isoxylol*). Wird rein durch Destillation eines Gemenges von Xylylsäure oder Mesitylensäure mit Kalk erhalten. — Bei 137° siedende Flüssigkeit. Wird von verdünnter Salpetersäure nicht angegriffen, von Chromsäure zu Isophtalsäure oxydirt. — Beim Erhitzen mit conc. Jodwasserstoffsäure auf hohe Temperatur geht das Metaxylol in wasserstoffreichere Verbindungen C^8H^{14}, C^8H^{16} und vielleicht auch C^8H^{18} über, welche auch beim Erhitzen von Camphersäure mit Jodwasserstoffsäure entstehen.

Monobrommetaxylol $C^6H^3Br(CH^3)^2$. Bei 204—205° siedende Flüssigkeit. — *Dibrommetaxylol* $C^6H^2Br^2(CH^3)^2$. Farblose, glänzende Krystallblätter. Schmelzpunct 72°. Siedepunct 256°. — *Tetrabrommetaxylol* $C^6Br^4(CH^3)^2$. Lange, feine, in Alkohol schwer lösliche Nadeln. Schmelzp. 241°.

Nitrometaxylol $C^8H^9(NO^2)$. Bei 237—239° siedende, schwach gelb gefärbte Flüssigkeit. Erstarrt bei niedriger Temperatur und schmilzt bei + 2° wieder. — *Dinitrometaxylol* $C^8H^8(NO^2)^2$ entsteht leicht beim Erwärmen von Metaxylol mit conc. Salpetersäure. Farblose, nadelförmige Krystalle, in heissem Alkohol leicht löslich. Schmelzpunct 93°. — *Trinitrometaxylol* $C^8H^7(NO^2)^3$ wird durch Eintragen von Metaxylol in ein Gemisch von conc. Schwefelsäure und conc. Salpetersäure erhalten. Farblose, in siedendem Alkohol sehr schwer lösliche, bei 176° schmelzende Nadeln.

Amidometaxylol (*Metaxylidin*) $C^8H^9(NH^2)$. Farblose, bei 216° siedende Flüssigkeit. Liefert gut krystallisirende Salze. — *Amidonitrometaxylol* $C^8H^8(NO^2)NH^2$. Rothgelbe, in heissem Wasser schwer, in Alkohol leicht lösliche, bei 123° schmelzende, monokline Krystalle. Schwache einsäurige Base. — *Dinitroamidometaxylol* $C^8H^7(NO^2)^2NH^2$. Gelbe, in Wasser sehr wenig, in Alkohol leicht lösliche Krystalle. Schmelzp. 192°. Besitzt kaum basische Eigenschaften. — *Diamidometaxylol* $C^8H^8(NH^2)^2$. Feine farblose, in heissem Wasser und in Alkohol leicht lösliche Nadeln. Schmelzpunct 152°. Färbt sich am Lichte sehr rasch. Starke zweisäurige Base. — *Nitrodiamidometaxylol* $C^8H^7(NO^2)(NH^2)^2$. Grosse rothe glänzende Prismen. In kaltem Wasser fast unlöslich, in heissem und in Alkohol leichter löslich. Schmelzpunct 213°. Schwache Base.

---

3. Paraxylol. Wird rein durch Zersetzung eines Gemenges von Parabromtoluol oder Paradibrombenzol mit Jodmethyl durch metallisches Natrium erhalten. — Farblose, monokline Prismen. Schmelzpunct 15°. Siedep. 136—137°. Wird von

verdünnter Salpetersäure zu Paratoluylsäure, von Chromsäure zu Terephtalsäure oxydirt.

Monobromparaxylol $C^6H^3Br(CH^3)^2$. Farblose, glänzende Tafeln. Schmelzp. 10°. Siedep. 200°.

Dibromparaxylol $C^6H^2Br^2(CH^3)^2$ gleicht in allen Eigenschaften dem Dibrommetaxylol und schmilzt wie dieses bei 72°. — *Tollylenbromid* $C^6H^4(CH^2Br)^2$ bildet sich bei Einwirkung von Brom auf siedendes Paraxylol. — Farblose, bei 145—147° schmelzende Krystallblätter. Giebt mit Cyankalium in alkoholischer Lösung ein krystallinisches, bei 88—90° schmelzendes *Tollylencyanid*.

Dinitroparaxylol $C^8H^8(NO^2)^2$. Entsteht bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Paraxylol gleichzeitig in zwei isomeren Modificationen, von denen die eine, in Alkohol schwerer lösliche, lange, dünne, bei 123°,5 schmelzende Nadeln, die andere, in Alkohol leichter lösliche, grosse, bei 93° schmelzende monokline Krystalle bildet. — *Trinitroparaxylol* $C^8H^7(NO^2)^3$. Lange, farblose Nadeln. Schmelzpunct 137°. In heissem Alkohol ziemlich leicht, in kaltem wenig löslich.

b. Aethylbenzol.

$C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}CH^3$.

Wird durch Einwirkung von Natrium auf ein mit Aether verdünntes Gemisch von Brombenzol und Bromäthyl erhalten. — Farblose, bei 134° siedende Flüssigkeit von 0,866 spec. Gewicht. — Liefert bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure sowohl, wie mit Chromsäure: Benzoësäure.

Bromäthylbenzol $C^6H^4Br\text{-}C^2H^5$. Farblose, bei 199° siedende Flüssigkeit. — *Benzoläthylbromür* $C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}CH^2Br$ (oder $C^6H^5\text{-}CHBr\text{-}CH^3$) und *-chlorür* $C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}CH^2Cl$ entstehen bei Einwirkung von Brom oder Chlor auf Aethylbenzol in der Wärme. Nicht ohne Zersetzung destillirbare Flüssigkeiten. Das Chlorür wird durch Kochen mit Cyankalium und Alkohol in *Benzoläthylcyanür* $C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CN$ verwandelt.

Ortho- und **Paranitroäthylbenzol** $C^6H^4(NO^2)$-C^2H^5 entstehen gleichzeitig beim Behandeln von Aethylbenzol mit rauchender Salpetersäure. Beide sind flüssig, ersteres siedet bei 227—228°, letzteres bei 245—246°. Mit Zinn und Salzsäure liefern sie flüssige Basen.

4. Kohlenwasserstoffe C^9H^{12}.

a. Trimethylbenzole.

$C^6H^3(CH^3)^3$.

Der bei 163—168° siedende Theil des leichten Steinkohlentheers enthält neben anderen unbekannten Kohlenwasserstoffen zwei isomere Trimethylbenzole, Pseudocumol und Mesitylen, die sich daraus jedoch nicht isoliren lassen.

1. Mesitylen (1:3:5). Entsteht neben anderen Körpern bei der Destillation eines Gemisches von Aceton und Schwefelsäure und wird aus dem öligen Destillat durch fractionirte Destillation abgeschieden. — Farblose, bei 163° siedende Flüssigkeit. — Liefert bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure Mesitylensäure und Uvitinsäure. Wird durch Erhitzen mit Jodphosphonium auf 250—300° in einen bei 136° siedenden Kohlenwasserstoff C^9H^{18} verwandelt, der mit oxydirenden Substanzen dieselben Producte wie das Mesitylen liefert.

Monochlormesitylen $C^6H^2Cl(CH^3)^3$. Farblose, bei —20° nicht erstarrende Flüssigkeit. Siedep. 204—206°. — *Dichlormesitylen* $C^6HCl^2(CH^3)^3$. Prismen. Schmelzpunct 59°. Siedepunct 243—244°. — *Trichlormesitylen* $C^6Cl^3(CH^3)^3$. Lange, feine Nadeln. Schmelzpunct 204—205°.

Monobrommesitylen $C^6H^2Br(CH^3)^3$. Farblose, bei 225° siedende und unter 0° erstarrende Flüssigkeit. — *Dibrommesitylen* $C^6HBr^2(CH^3)^3$ und *Tribrommesitylen* $C^6Br^3(CH^3)^3$ sind krystallinisch. Ersteres schmilzt bei 60°, letzteres bei 224°.

Nitromesitylen $C^9H^{11}(NO^2)$. Fast farblose, bei 41° schmelzende, unzersetzt destillirbare, in Alkohol leicht lösliche

Prismen. — *Dinitromesitylen* $C^9H^{10}(NO^2)^2$. Feine, farblose, stark glänzende Nadeln. Schmelzpunct 86°. — *Trinitromesitylen* $C^9H^9(NO^2)^3$. In Alkohol sehr schwer lösliche, bei 232° schmelzende Nadeln.

Amidomesitylen $C^9H^{11}NH^2$. Farblose, bei 0° nicht erstarrende Flüssigkeit. — *Nitroamidomesitylen* $C^9H^{10}(NO^2)NH^2$. Lange, gelbe, unter 100° schmelzende Nadeln. — *Dinitroamidomesitylen* $C^9H^9(NO^2)^2NH^2$. Schwefelgelbe, kurze Prismen. Schmelzp. 193—194°. — *Diamidomesitylen* $C^9H^{10}(NH^2)^2$. Lange, farblose Nadeln. Schmelzp. 90°. — *Nitrodiamidomesitylen* $C^9H^9NO^2(NH^2)^2$. Grosse rothe monokline Krystalle. Schmelzpunct 184°.

---

2. **Pseudocumol** (1 : 3 : 4). Entsteht durch Zersetzung eines Gemisches von Brompara- oder Brommetaxylol und Jodmethyl mit Natrium. — Farblose, bei 166° siedende Flüssigkeit. — Geht bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure in Xylylsäure und Xylidinsäure über.

Monobrompseudocumol $C^9H^{11}Br = C^6H^2Br(CH^3)^3$. Farblose, in heissem Alkohol leicht, in kaltem wenig lösliche Blätter. Schmelzp. 73°. — *Tribrompseudocumol* $C^6Br^3(CH^3)^3$. Feine farblose, in Alkohol sehr schwer lösliche Nadeln. Schmelzp. 224°.

Nitropseudocumol $C^9H^{11}(NO^2)$. Lange, in heissem Alkohol leicht lösliche Nadeln. Schmelzpunct 71°. Siedepunct 265°. — *Trinitropseudocumol* $C^9H^9(NO^2)^3$. Farblose, quadratische Prismen. Schmelzpunct 185°.

Amidopseudocumol $C^9H^{11}NH^2$. Farblose, in Wasser wenig, in Alkohol leicht lösliche, seideglänzenden Nadeln. Schmelzp. 62°. — *Nitroamidopseudocumol* $C^9H^{10}(NO^2)NH^2$. Goldgelbe, glänzende Nadeln. Schmelzp. 137°.

---

b. Paraäthylmethylbenzol (Aethyltoluol).

$$C^6H^4\begin{cases}CH^3\\CH^2\text{-}CH^3\end{cases}$$

Wird, wie das Aethylbenzol, aus Parabromtoluol und Jodäthyl erhalten. — Siedep. 159°. Liefert bei der Oxydation dieselben Producte, wie das Paraxylol.

c. Propylbenzol (Cumol).

$C^6H^5\text{-}C^3H^7$.

Wird durch Destillation von Cuminsäure mit Kalk erhalten. — Farblose, bei 151° siedende Flüssigkeit. Geht bei der Oxydation in Benzoësäure über.

Durch Zersetzung eines Gemisches von Monobrombenzol und normalem Propylbromür mit Natrium wird ein dem Cumol ausserordentlich ähnlicher, aber bei 157° siedender Kohlenwasserstoff erhalten. Sehr wahrscheinlich ist das Cumol Isopropylbenzol.

5. Kohlenwasserstoffe $C^{10}H^{14}$.

a. Tetramethylbenzol (Durol) $C^6H^2(CH^3)^4$. Wird durch Zersetzung eines Gemisches von Monobrompseudocumol und Jodmethyl mit Natrium erhalten. — Farblose, in Alkohol leicht lösliche Krystalle. Schmelzpunct 79—80°. Siedepunct 189—191°. Giebt bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure Durylsäure und Cumidinsäure.

b. Aethyldimethylbenzol (*Aethylxylol*) $C^6H^3\begin{cases}(CH^3)^2\\C^2H^5\end{cases}$, wird wie die vorige Verbindung aus Bromxylol und Bromäthyl erhalten. — Farblose, bei 183—184° siedende Flüssigkeit.

c. Paradiäthylbenzol $C^6H^4(C^2H^5)^2$. Wird durch Zersetzung eines Gemisches von Bromäthylbenzol und Bromäthyl mit Natrium erhalten. — Farblose Flüssigkeit. Siedepunct 178—179°. — Giebt bei der Oxydation Aethylbenzoësäure und Terephtalsäure.

d. Cymol (*Parapropyl-* oder *Paraïsopropylmethylbenzol*) $C^6H^4\begin{matrix}CH^3\\C^3H^7\end{matrix}$. Ist im Römisch-Kümmelöl (dem flüchtigen Oel des Samens von Cuminum Cyminum), im flüchtigen Oel von Ptychotis ajowan und von Cicuta virosa enthalten. Entsteht aus Terpentinöl und mehreren damit isomerischen Kohlenwasserstoffen beim Erhitzen mit Jod am Rückflusskühler, beim Behandeln mit conc. Schwefelsäure und bei der Zersetzung der Dibromide dieser Kohlenwasserstoffe mit Natrium, alkoholischem Kali oder Anilin. Es scheint sich in kleiner Menge auch bei der freiwilligen Oxydation des Terpentinöls an der Luft zu bilden. Es entsteht ferner aus Thymol und dem damit isomerischen Carvacrol, aus Campher und dem damit isomerischen Absinthol (im Wermuthöl) beim Erwärmen mit Schwefelphosphor und neben Toluol, Xylol, Mesitylen und anderen Kohlenwasserstoffen bei der Destillation des Camphers über Chlorzink oder Phosphorsäure-Anhydrid. Lässt sich am leichtesten rein darstellen durch gelindes Erwärmen von Campher (2 Th.) mit Fünffach-Schwefelphosphor (1 Th.), Abdestilliren, wiederholtes Schütteln des Rohproductes mit wenig conc. Schwefelsäure und Rectificiren. — Bei 175° siedende Flüssigkeit von 0,8732 spec. Gewicht bei 0°. — Liefert bei der Oxydation Paratoluylsäure und Terephtalsäure. Giebt mit conc. Salpetersäure zwei isomerische Mononitroverbindungen, von denen die eine flüssig, die andere fest, krystallinisch ist und bei 124°,5 schmilzt. In conc. Schwefelsäure löst es sich unter Bildung einer Monosulfosäure, deren Baryumsalz $(C^{10}H^{13}SO^3)^2Ba + 3H^2O$ in glänzenden Blättchen krystallisirt.

e. Isobutylbenzol $C^6H^5{-}C^4H^9$. Wird wie das Aethylbenzol erhalten. — Farblose, bei 159—161° siedende Flüssigkeit. Geht bei der Oxydation in Benzoësäure über.

6. Kohlenwasserstoffe mit höherem Kohlenstoffgehalte.

Amylbenzol $C^{11}H^{16} = C^6H^5(C^5H^{11}) = C^6H^5{-}CH^2{-}CH^2{-}CH(CH^3)^2$. Wird wie das Aethylbenzol dargestellt. — Bei 193° siedende Flüssigkeit. — Geht bei der Oxydation in Benzoësäure über.

Ein isomerisches Amylbenzol (*diäthylirtes Toluol*) $C^6H^5.CH(C^2H^5)^2$ entsteht bei der Einwirkung von Zinkäthyl auf Benzalchlorid (S. 304). — Bei 175—180° siedende Flüssigkeit.

Amylmethylbenzol $C^{12}H^{18} = C^6H^4\begin{matrix}CH^3\\C^5H^{11}\end{matrix}$ und *Amyldimethylbenzol* $C^{13}H^{20} = C^6H^3\begin{matrix}(CH^3)^2\\C^5H^{11}\end{matrix}$ werden wie das Amylbenzol dargestellt. Ersteres siedet bei 213°, letzteres bei 232—233°.

B. Phenole.

Die Phenole sind die Hydroxylderivate der Benzolkohlenwasserstoffe. Sie stehen zu diesen in derselben Beziehung, wie die Alkohole zu den Kohlenwasserstoffen der Sumpfgasreihe. Um sie aus den Kohlenwasserstoffen darzustellen, verwandelt man diese in Sulfosäuren und erhitzt deren Kaliumsalze mit Kalihydrat, oder man stellt die Diazoverbindungen (s. Diazobenzol S. 296) dar und zersetzt die Salze dieser durch Kochen mit Wasser. In ihrem Verhalten unterscheiden sie sich von den Alkoholen dadurch, dass sich die Wasserstoffatome der Hydroxylgruppen beim Behandeln mit wässrigen Alkalien mit Leichtigkeit gegen Metalle austauschen lassen. Aus den so gebildeten salzartigen Körpern wird jedoch das Phenol schon durch Kohlensäure wieder frei gemacht. Durch den Eintritt von Chlor, Brom, Jod oder Untersalpetersäure werden die Phenole zu stärkeren Säuren.

a. Einatomige Phenole.

1. Phenol (Phenylalkohol, Carbolsäure).

$C^6H^6O = C^6H^5.OH$.

Vorkommen und Bildung. Ist im Castoreum und zuweilen im Harn von pflanzenfressenden Thieren enthalten, im Harn des Menschen nach dem Genuss von Benzol. Bildet

sich bei der trocknen Destillation von Steinkohlen, Knochen, Holz und manchen Harzen, beim Erhitzen der Salicylsäure und der damit isomerischen Säuren mit Kalk; beim Erhitzen von benzolsulfosaurem Kalium mit Kalihydrat; beim Kochen von salpetersaurem Diazobenzol mit Wasser.

Darstellung. Am zweckmässigsten aus dem schweren Steinkohlentheeröl. Dieses wird mit Kalilauge geschüttelt, das unlösliche Oel entfernt, und aus der alkalischen Lösung das Phenol, gemengt mit Cresol und anderen Körpern, wieder abgeschieden. Man reinigt es durch fractionirte Destillation und Abkühlen des bei 180—190° aufgefangenen Productes auf —10, wobei es sich in Krystallen abscheidet, von denen die Mutterlauge abgegossen und abgepresst wird.

Eigenschaften. Grosse, farblose Prismen von eigenthümlichem Geruch und brennendem Geschmack. In 15 Th. Wasser von gewöhnlicher Temperatur, leicht in Alkohol löslich. Schmilzt bei 40—41° und siedet bei 182—183°. Giftig. Die wässrige Lösung färbt sich mit Eisenchlorid violett und giebt selbst in sehr verdünntem Zustande mit Bromwasser einen weissen Niederschlag von Tribromphenol. — Bei der Einwirkung von Phosphorchlorid oder -bromid liefert es Substitutionsproducte des Benzols.

Phenolkalium C^6H^5OK ensteht beim Auflösen von Kalium in Phenol und beim Vermischen von Phenol mit conc. Kalilauge. — Feine, weisse Nadeln, in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich.

Phenoläther $C^6H^5OC^6H^5$. Entsteht beim Vermischen von schwefelsaurem Diazobenzol (S. 296) mit überschüssigem Phenol und neben Benzoësäure-Phenoläther und andern Körpern bei der trocknen Destillation von benzoësaurem Kupfer. — Lange, farblose Nadeln. Schmelzp. 28°. Siedep. 246°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Phenol-Methyläther (*Anisol*) $C^6H^5OCH^3$ entsteht beim Erhitzen von Phenolkalium mit Jodmethyl oder methylschwefelsaurem Kalium auf 100—120° und bei der Destillation von Anissäure oder Methylsalicylsäure mit Baryt. — Farblose,

angenehm riechende, bei 152° siedende Flüssigkeit. Bei der Einwirkung von Brom oder Salpetersäure entstehen Substitutionsproducte, beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure auf 130° liefert er Phenol und Jodmethyl.

Phenol-Aethyläther (*Phenetol*) $C^6H^5.O.C^2H^5$ und *Phenol-Amyläther* (*Phenamylol*) $C^6H^5.O.C^5H^{11}$ entstehen bei der Einwirkung von Jodäthyl oder Jodamyl auf Phenolkalium. Beide Verbindungen sind flüssig, die erstere siedet bei 172°, die letztere bei 225°.

Phenol-Aethylenäther $(C^6H^5.O)^2C^2H^4$ entsteht auf dieselbe Weise aus Phenolkalium und Aethylenbromür. — Farblose, bei 95° schmelzende Krystalle.

Essigsäure-Phenoläther $C^6H^5.O.C^2H^3O$. Wird durch Erwärmen von Phenol mit Acetylchlorür erhalten. — Farblose, bei 190° siedende Flüssigkeit.

Bernsteinsäure-Phenoläther $(C^6H^5.O)^2C^4H^4O^2$ wird durch Einwirkung von Succinylchlorid auf Phenol erhalten. — Perlmutterglänzende Blättchen. Schmelzp. 118°. Siedep. 330°.

Kohlensäure-Phenoläther $(C^6H^5.O)^2CO$. Durch Erhitzen von Phenol mit Chlorkohlenoxyd auf 140—150°. — Farblose, glänzende Nadeln. Schmelzp. 78°.

Cyansäure-Phenoläther $CO.N.C^6H^5$, wird durch Destillation von Phenylcarbaminsäure-Aether (S. 290) mit Phosphorsäure-Anhydrid erhalten. — Farblose, bei 163° siedende Flüssigkeit; giebt mit Wasser zusammengebracht Diphenylharnstoff.

Chlorsubstitutionsproducte des Phenols. Entstehen leicht beim Einleiten von Chlor in Phenol. *Monochlorphenol* $C^6H^4Cl.OH$. Bei der Einwirkung von Chlor auf Phenol bilden sich gleichzeitig die Ortho- und die Paraverbindung, von welchen die erstere auch durch Erhitzen des Platinsalzes des Diazophenols (aus Orthoamidophenol) erhalten wird. Die Metaverbindung ist nicht bekannt. Das *Orthochlorphenol* ist eine bei 175°,5—177° siedende Flüssigkeit, welche bei —15° nicht erstarrt. Das *Parachlorphenol* bildet farblose Krystalle, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Schmelzp. 41°. Siedep. 218°.

Dichlorphenol $C^6H^3Cl^2$_OH. Farblose, sechsseitige Nadeln. — Schmelzp. 42—43°. Siedep. 209°. — *Trichlorphenol* $C^6H^2Cl^3$_OH. Lange, farblose Nadeln. Schmelzpunct 67—68°. Siedep. 244°. Ziemlich starke Säure. — *Pentachlorphenol* C^6Cl^5_OH entsteht beim Einleiten von Chlor in eine auf 100° erwärmte Mischung von Phenol und Antimonchlorür. Weisse Nadeln. Schmelzp. 186—187°. Bei vorsichtigem Erhitzen sublimirbar.

Bromsubstitutionsproducte. *Parabromphenol* C^6H^4Br_OH. Durch Erhitzen von Bromsalicylsäure mit Kalk und neben einer isomeren flüssigen (wahrscheinlich Ortho-) Verbindung bei der Einwirkung von Brom auf eine Lösung von Phenol in Eisessig. Grosse, farblose Krystalle. Schmelzp. 63—64°. Siedep. 235—236°. — *Dibromphenol* $C^6H^3Br^2$_OH. Farblose Krystallmasse. Schmelzp. 40°. — *Tribromphenol* $C^6H^2Br^3$_OH. Lange, feine, farblose Nadeln. Schmelzp. 95°. — *Tetrabromphenol* C^6HBr^4_OH und *Pentabromphenol* C^6Br^5_OH entstehen beim Erhitzen von Tribromphenol mit Brom auf 180—220°. Beide Verbindungen sind krystallinisch, die erstere schmilzt bei 120°, die letztere bei 225°.

Jodsubstitutionsproducte. Werden durch Auflösen eines Gemenges von Jod, Jodsäure und Phenol in überschüssiger, verdünnter Kalilauge oder durch Eintragen von Jod und Quecksilberoxyd in eine alkoholische Phenollösung bereitet. Die letztere Methode ist besonders zur Darstellung des Dijodphenols geeignet. Vom *Monojodphenol* C^6H^4J_OH entstehen gleichzeitig alle drei isomeren Modificationen, die sich annähernd durch Destillation mit Wasser, wobei zuerst die Ortho-, dann die Metaverbindung übergeht, von einander trennen lassen. Die Meta- und Paraverbindung sind durch Zersetzung von schwefelsaurem Diajodbenzol (aus Meta- und Parajodanilin) durch siedendes Wasser rein erhalten. 1) *Orthojodphenol.* Farblose, bei — 23° nicht erstarrende Flüssigkeit; 2) *Metajodphenol.* Glänzende, flache Nadeln. Schmelzp. 64—66°. 3) *Parajodphenol.* Feine, farblose Nadeln. Schmelzp. 89°. In Wasser ziemlich leicht löslich.

Dijodphenol $C^6H^3J^2$-OH. Farblose, bei 150° schmelzende sublimirbare Nadeln. — *Trijodphenol* $C^6H^2J^3$-OH. Farblose Nadeln, Schmelzp. 156°, nicht sublimirbar.

Nitrosubstitutionsproducte. *Mononitrophenol* $C^6H^4(NO^2)$-OH. Beim Eintragen von Phenol in verdünnte Salpetersäure entstehen gleichzeitig *Ortho-* und *Metanitrophenol*, die sich durch Destillation mit Wasser von einander trennen lassen, da nur die Orthoverbindung sich mit den Wasserdämpfen verflüchtigt. Dieselben Verbindungen erhält man durch Erhitzen von Ortho- und Metanitrobrombenzol (S. 285) mit alkoholischem Kali in zugeschmolzenen Röhren. Die *Paraverbindung* wird durch Kochen von salpetersaurem Diazonitrobenzol aus Paranitroanilin mit Wasser erhalten. Auf gleiche Weise bildet sich auch die Metaverbindung aus Metanitroanilin. Das *Orthonitrophenol* bildet grosse, schwefelgelbe, in Wasser wenig, in Alkohol leicht lösliche Prismen, die bei 45° schmelzen und bei 214° sieden. Das *Metanitrophenol* krystallisirt in langen, farblosen, bei 114° schmelzenden Nadeln. Das *Paranitrophenol* bildet farblose, compacte, bei 96° schmelzende Krystalle, die in Wasser, namentlich in heissem, ziemlich leicht löslich sind.

Dinitrophenol $C^6H^3(NO^2)^2$-OH (1 : 2 : 5)[1]. Entsteht aus Phenol, aus Ortho- und Metanitrophenol beim Behandeln mit conc. Salpetersäure und auch beim Kochen von Dinitrochlor- oder Dinitrobrombenzol (S. 286) mit Kalilauge oder kohlensaurem Natrium. — Fast farblose Blättchen oder Tafeln. Schmelzp. 114°. — Ein damit isomerisches *Dinitrophenol* bildet sich zugleich mit der bei 114° schmelzenden Verbindung beim Behandeln von Orthonitrophenol (aber nicht von Metanitrophenol) mit Salpetersäure. Es krystallisirt in Nadeln. Schmelzpunct 63—64°.

Trinitrophenol (*Pikrinsäure*) $C^6H^2(NO^2)^3$-OH. Bei der Einwirkung von überschüssiger conc. Salpetersäure auf Phenol, auf Ortho- und Metanitrophenol oder auf die beiden

[1]) Die Stellung der Gruppe OH mit 1 bezeichnet.

isomeren Dinitrophenole entsteht dasselbe Trinitrophenol. Dieses bildet sich auch beim Erwärmen zahlreicher anderer Körper: Indigo, Anilin, Salicylsäure, mehrerer Harze etc. mit Salpetersäure und durch Erhitzen von Trinitrochlorbenzol (S. 286) mit Wasser oder rascher mit Sodalösung. — Gelbe, glänzende Prismen oder Blätter, von äusserst bitterem Geschmack. Schmilzt bei 122°,5, bei vorsichtigem Erhitzen sublimirbar, bei raschem Erhitzen verpuffend. In kaltem Wasser schwer löslich, in heissem leichter und noch leichter in Alkohol. Färbt Wolle und Seide gelb. — Starke Säure. Giebt mit Basen gut krystallisirende gelbe Salze, welche beim Erhitzen, einige auch schon beim Stoss, heftig explodiren. Verbindet sich auch mit vielen Kohlenwasserstoffen zu krystallisirenden Verbindungen (s. Naphtalin, Acenaphten, Phenanthren, Anthracen etc.).

Pikrinsaures Kalium $C^6H^2(NO^2)^3.OK$ krystallisirt in langen, in Wasser sehr schwer löslichen Nadeln.

Das *Natrium-*, *Ammonium-* und *Baryumsalz* sind in Wasser leicht löslich.

Pikrocyaminsäure (*Isopurpursäure*) $C^8H^6N^5O^6$. Die freie Säure lässt sich nicht darstellen. Das *Kaliumsalz* $C^8H^4N^5O^6K$ entsteht beim Eintröpfeln einer heissen Lösung von Pikrinsäure (1 Th. in 9 Th. Wasser) in eine 60° warme Cyankaliumlösung (2 Th. Cyankalium in 4 Th. Wasser). Braunrothe Schuppen mit grünem Metallglanz. In kaltem Wasser wenig, in heissem und in Alkohol mit intensiv rother Farbe löslich (Reaction auf Blausäure und Cyanmetalle). Verpufft beim Erhitzen mit starkem Knall.

Durch Einwirkung von Salpetersäure auf die Chlor-, Brom- und Jodphenole oder deren Sulfosäuren entstehen *Nitrochlor-*, *Nitrobrom-* und *Nitrojodsubstitutionsproducte* des Phenols, von denen eine sehr grosse Anzahl bekannt ist.

Amidoverbindungen. *Orthamidophenol* $C^6H^4(NH^2).OH$ und *Metamidophenol* entstehen durch Reduction der entsprechenden Nitroverbindungen, am besten mittelst Zinn und

Salzsäure, die Metaverbindung auch durch Erhitzen von Amidosalicylsäure. Das *Orthamidophenol* krystallisirt in farblosen, rhombischen Schuppen, das *Metamidophenol* bildet farblose, sich leicht braun färbende Nadeln. Beide Verbindungen sind in kaltem Wasser schwer, in Alkohol leichter löslich, schmelzen bei 170° und geben mit Säuren gut krystallisirende Salze. — *Dinitroamidophenol* (Pikraminsäure) $C^6H^2(NO^2)^2(NH^2)OH$. Das Ammoniumsalz entsteht beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine alkoholische Lösung des pikrinsauren Ammoniums, daraus wird durch Zersetzung mit Essigsäure die freie Säure erhalten. — Rothe, bei 165° schmelzende Nadeln, wenig in Wasser, leichter in Alkohol und in Mineralsäuren löslich. Mit Basen giebt sie rothe, meist gut krystallisirende und in Wasser lösliche Salze. — *Diamidonitrophenol* $C^6H^2(NO^2)(NH^2)^2OH$. Wird wie die vorige Verbindung bei Anwendung von wässrigen Lösungen erhalten. — Dunkelgelbe Nadeln oder schmale Blättchen. Giebt mit Basen und mit Säuren Salze. — *Triamidophenol* $C^6H^2(NH^2)^3OH$. In freiem Zustande unbekannt. Das *jodwasserstoffsaure Salz* $C^6H^2(NH^2)^3OH+3HJ$ (leicht lösliche, farblose Nadeln) entsteht bei der Einwirkung von Jodphosphor auf eine heisse gesättigte Lösung von Pikrinsäure; das *salzsaure Salz* $C^6H^2(NH^2)^3OH+3HCl$ (farblose, in Wasser leicht, in conc. Salzsäure wenig lösliche Nadeln) entsteht beim Erwärmen von Pikrinsäure mit Zinn und Salzsäure und Zersetzen des beim Erkalten sich krystallinisch abscheidenden Zinnchlorür-Doppelsalzes mit Schwefelwasserstoff. Aus diesen Salzen lässt sich die Base nicht ohne Zersetzung isoliren. Die Lösung des salzsauren Salzes färbt sich auf Zusatz von Eisenchlorid tief blau und scheidet, wenn sie concentrirt ist, gelbbraune, im reflectirten Licht blau schillernde Nadeln von *salzsaurem Amidodiimidophenol* $C^6H^2(OH)\begin{matrix}\diagup NH^2\\ \text{—}NH\\ \diagdown NH\end{matrix}\!\!>HCl$ ab, die sich in Wasser mit rein blauer Farbe lösen.

Phenolsulfosäuren $C^6H^4\begin{matrix}OH\\SO^2\text{-}OH\end{matrix}$. Phenol löst sich in concentrirter Schwefelsäure leicht auf unter Bildung von zwei isomerischen Säuren *Phenolorthosulfosäure* und *Phenolparasulfosäure*. Bei gewöhnlicher Temperatur entsteht fast ausschliesslich die Orthosäure, aber diese geht beim Erwärmen leicht in die Parasäure über. Die beiden Säuren lassen sich am besten durch Darstellung und partielles Krystallisiren der Kaliumsalze trennen. Das phenolparasulfosaure Kalium krystallisirt zuerst in verlängerten, hexagonalen Tafeln, die wasserfrei sind. Aus den Mutterlaugen davon krystallisirt das phenolorthosulfosaure Kalium in langen, farblosen Spiessen mit 2 Mol. Krystallwasser. Auch die übrigen Salze der Phenolparasulfosäure sind in Wasser im Allgemeinen weniger löslich, als die der Phenolorthosulfosäure. — Die freien Säuren sind in reinem Zustande nicht bekannt.

Phenoldisulfosäure $C^6H^3\begin{matrix}OH\\(SO^2\text{-}OH)^2\end{matrix}$. Bildet sich beim Erwärmen des Phenols oder der Phenolsulfosäuren mit überschüssiger conc. Schwefelsäure und bei der Einwirkung von conc. Schwefelsäure auf schwefelsaures Diazobenzol (S. 296). — Die aus dem Baryum- oder Bleisalz abgeschiedene Säure krystallisirt in sehr zerfliesslichen, concentrisch gruppirten, seideglänzenden Nadeln. Die Lösungen der freien Säure sowohl, wie die ihrer Salze färben sich auf Zusatz von Eisenchlorid rubinroth. —

Das *Baryumsalz* $C^6H^4S^2O^7Ba + 4H^2O$ bildet farblose, glänzende monokline Prismen. In heissem Wasser leicht, in kaltem weniger löslich.

Phenoltrisulfosäure $C^6H^2(OH)(SO^2\text{-}OH)^3$. Durch Erhitzen eines vorsichtig bereiteten Gemenges von 2 Th. Phenol mit 10 Th. conc. Schwefelsäure und 5 Th. Phosphorsäure-Anhydrid auf 180°. — Die aus dem Bleisalz mit Schwefelwasserstoff frei gemachte Säure krystallisirt in concentrisch gruppirten Nadeln oder kurzen, dicken Prismen, die bei 100° noch $3^1/_2$ Mol. Wasser zurückhalten und bei höherer Temperatur sich zersetzen.

Das *Baryumsalz* $(C^6H^3S^3O^{10})^2Ba^3+4H^2O$ krystallisirt in Schuppen, die in Wasser schwer löslich sind.

Dieselbe oder eine damit isomerische Phenoltrisulfosäure entsteht auch bei mehrstündigem Erhitzen von Oxysulfobenzid (S. 329) mit 3 Th. rauchender Schwefelsäure auf 180—190°.

Phenylsulfhydrat (*Benzolsulfhydrat*) $C^6H^6S = C^6H^5.SH$. Entsteht bei der Einwirkung von Wasserstoff (Zinn und Salzsäure, Zink und verd. Schwefelsäure) auf Benzolsulfochlorid (S. 299), bei der Destillation von Phenol über Fünffach-Schwefelphosphor und bei der Destillation von benzolsulfosaurem Natrium. — Farblose, unangenehm riechende, bei 166—168° siedende Flüssigkeit von 1,078 spec. Gewicht bei 14°. In Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich. Löst Natrium leicht auf und giebt, mit Quecksilberoxyd behandelt, eine aus heissem Alkohol in weissen, glänzenden Nadeln krystallisirende Verbindung $(C^6H^5S)^2Hg$.

Parabromphenylsulfhydrat $C^6H^4Br.SH$. Entsteht auf dieselbe Weise aus Parabrombenzolsulfochlorid. — Farblose Krystallblätter. Schmelzp. 93°,5.

Phenylsulfid (*Benzolsulfid*) $(C^6H^5)^2S$. Bildet sich neben Benzol und Phenylsulfhydrat bei der trocknen Destillation des benzolsulfosauren Natriums und bei der Destillation von Phenol über Schwefelphosphor. Entsteht ferner beim Erhitzen mehrerer Metallverbindungen des Phenylsulfhydrats. — Farblose, bei 292°,5 siedende, unangenehm riechende Flüssigkeit von 1,19 spec. Gewicht. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in heissem Alkohol und in Aether.

Phenyldisulfid $(C^6H^5)^2S^2$. Entsteht in geringer Menge bei der Darstellung des Phenylsulfhydrats aus Benzolsulfochlorid und lässt sich aus dem Sulfhydrat leicht durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure erhalten. Bildet sich auch schon, wenn man eine Lösung des Sulfhydrats in alkoholischem Ammoniak an der Luft freiwillig verdunsten lässt. Es entsteht ferner durch Zusatz von Jod zu der wässrigen Lösung

der Natriumverbindung des Sulfhydrats; durch Einwirkung von Cyankalium auf eine alkoholische Lösung von Benzolsulfochlorid und neben anderen Producten beim Behandeln des Sulfhydrats mit Phosphorchlorid. — Farblose, glänzende Nadeln, die bei 60° schmelzen und unzersetzt destillirbar sind. In Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich. — Wasserstoff im Entstehungszustand verwandelt es wieder in Phenylsulfhydrat; bei weiterer Oxydation liefert es Benzolsulfosäure.

Phenyloxysulfid (*Sulfobenzid*) $(C^6H^5)^2SO^2$. Bildet sich neben Benzolsulfosäure beim Behandeln von Benzol mit Schwefelsäure-Anhydrid oder rauchender Schwefelsäure; bei der Oxydation des Phenylsulfids mit Chromsäure und in geringer Menge bei der Destillation der Benzolsulfosäure. — Krystallisirt aus Alkohol in rhombischen Tafeln, aus Wasser in feinen Prismen. Schmilzt bei 128° und destillirt ohne Zersetzung. Sehr schwer löslich in Wasser, schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Alkohol und in Aether. — Conc. Schwefelsäure löst es und verwandelt es beim Erwärmen in Benzolsulfosäure. Beim Erhitzen mit Phosphorchlorid liefert es Benzolsulfochlorid und Monochlorbenzol. Dieselben Producte entstehen bei der Einwirkung von Chlor auf erhitztes Sulfobenzid.

Oxysulfobenzid $(C^6H^4.OH)^2SO^2$. Entsteht, wenn ein Gemisch von 2 Mol. Phenol und 1 Mol. Schwefelsäure (rauchende) 3—4 Stunden im Oelbade auf 180—190° erhitzt und die beim Erkalten krystallinisch erstarrende Masse mit dem 2—3fachen Volumen Wasser vermischt wird. — Sternförmig gruppirte, farblose Nadeln. Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht in siedendem und in Alkohol und Aether. — Mit Basen giebt es Verbindungen, in denen nur eines der beiden Hydroxylwasserstoffatome ersetzt ist, dagegen giebt es Aether, in welchen beide Wasserstoffatome durch Alkohol- oder Säureradicale ersetzt sind.

Phenyloxydisulfid $(C^6H^5)^2S^2O^2$. Entsteht neben Benzolsulfosäure beim Erhitzen der benzolschwefligen Säure (S. 300) mit Wasser auf 130°. — Lange, glänzende, vierseitige

Nadeln. Unlöslich in Wasser und Alkalien, leicht löslich in Aether und heissem Alkohol. Schmilzt bei 36°.

2. Kresol.

$$C^7H^8O = C^6H^4\begin{matrix}CH^3\\OH\end{matrix}.$$

Ist im Steinkohlen- und Holztheer neben Phenol enthalten. Das daraus abgeschiedene und vom Phenol durch fractionirte Destillation getrennte Kresol ist flüssig und scheint ein Gemenge von Ortho- und Parakresol zu sein.

1. Ortho-Kresol. Wird durch Schmelzen von orthotoluolsulfosaurem Kalium mit Kalihydrat, Auflösen der Masse in Säuren und Ausschütteln mit Aether erhalten. — Wasserhelle, bei 188—190° siedende Flüssigkeit, bei niedriger Temperatur nicht erstarrend. Geht bei längerem Erhitzen mit Kalihydrat in Salicylsäure über.

2. Meta-Kresol. Entsteht neben Propylengas beim Erwärmen von Thymol (S. 333) mit Phosphorsäure-Anhydrid. Das Product, welches im Wesentlichen aus Phosphorsäure-Kresoläther besteht, wird durch Erhitzen mit Kalihydrat zersetzt, die Masse angesäuert und mit Aether ausgezogen. — Farblose Flüssigkeit von phenolartigem Geruch. Siedepunct 195—200°. Erstarrt selbst in einem Gemisch von fester Kohlensäure und Aether nicht. Geht beim Schmelzen mit Kalihydrat in Oxybenzoësäure über.

Metakresol-Aethyläther $C^7H^7{-}O{-}C^2H^5$. Wird wie der Phenol-Aethyläther bereitet. — Bei 188—191° siedende Flüssigkeit.

3. Para-Kresol. Wird aus Paratoluolsulfosäure wie das Ortho-Kresol bereitet. Entsteht auch beim Kochen des aus Paratoluidin (S. 308) bereiteten schwefelsauren Diazotoluols mit Wasser. — Farblose Prismen von phenolartigem und zugleich an faulen Harn erinnerndem Geruch. Schmelzp. 36°. Siedep. 198°. In Wasser schwer löslich. Die wässrige Lösung giebt

mit Eisenchlorid eine blaue Färbung. Schmelzendes Kalihydrat verwandelt es in Paraoxybenzoësäure.

Parakresol-Methyläther $C^7H^7{-}O{-}CH^3$. Farblose, bei 174° siedende Flüssigkeit. Wird von Chromsäure zu Anissäure oxydirt.

Parakresol-Aethyläther $C^7H^7{-}O{-}C^2H^5$. Farblose, bei 186—188° siedende Flüssigkeit.

Essigsäure-Parakresoläther $C^7H^7{-}O{-}C^2H^3O$. Bei 208 bis 211° siedende Flüssigkeit.

Dinitro-Parakresol $C^6H^2(NO^2)^2{<}^{CH^3}_{OH}$. Entsteht bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Paratoluidin. Gelbe, bei 84° schmelzende Krystalle.

Toluolorthosulfhydrat $C^7H^8S{=}C^6H^4(CH^3)SH$. Das Chlorid der Parabromtoluolorthosulfosäure (eine der beiden Sulfosäuren, die sich beim Auflösen von Parabromtoluol in Schwefelsäure bilden) liefert beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure Bromtoluolorthosulfhydrat, aus welchem durch Behandeln mit Natriumamalgam das Brom entfernt wird. — Zarte, glänzende Blätter. Schmelzp. 15°. Siedep. 188°. In Wasser unlöslich, in Alkohol löslich.

Toluolmetasulfhydrat. Durch Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf das Chlorid der Toluolmetasulfosäure. — Farblose, das Licht stark brechende Flüssigkeit von heftigem Geruch. Erstarrt bei —10° nicht.

Toluolparasulfhydrat. Aus Toluolparasulfochlorid wie die Metaverbindung. — Grosse, farblose Krystallblätter. Schmelzpunct 43°. Siedepunct 188°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol. Die alkoholische Lösung giebt mit Quecksilberoxyd ein in weissen, atlasglänzenden Blättern krystallisirendes Mercaptid $(C^7H^7S)^2Hg$.

3. Phenole $C^8H^{10}O$.

a. Dimethyl-Phenole (*Xylenole*) $C^6H^3\begin{cases}(CH^3)^2\\OH\end{cases}$. Von den vielen theoretisch möglichen Modificationen sind bis jetzt zwei bekannt:

1. Festes Xylenol (*Metaxylol-Phenol*). Entsteht neben der folgenden Verbindung, wenn das aus Steinkohlentheeröl abgeschiedene Gemenge von Meta- und Paraxylol durch Lösen in Schwefelsäure in Sulfosäuren verwandelt und die Kaliumsalze dieser mit Kalihydrat geschmolzen werden. Es entsteht auch durch Erhitzen der Oxymesitylensäure mit Kalihydrat. — Farblose Krystalle. Schmelzp. 75°. Siedep. 216°.

2. Flüssiges Xylenol. Entsteht neben der vorigen Verbindung. — Farblose, bei 211°,5 siedende Flüssigkeit.

---

b. Aethyl-Phenol $C^6H^4\begin{cases}C^2H^5\\OH\end{cases}$. Aus äthylbenzolsulfosaurem Kalium mit schmelzendem Kalihydrat. — Grosse, farblose, prismatische Krystalle von phenolartigem Geruch. Schmelzp. 47—48°. Siedep. 211°. In Berührung mit Wasser wird es augenblicklich flüssig. Wenig löslich in Wasser, in jedem Verhältniss in Alkohol und Aether. Giebt mit Brom *Tetrabromäthylphenol* $C^6Br^4\begin{cases}C^2H^5\\OH\end{cases}$, welches in glänzenden, bei 105—106° schmelzenden Prismen krystallisirt.

Ein isomerisches Phenol von nicht genau bekannter Constitution, wahrscheinlich aber ebenfalls ein Aethylphenol ist das

Phlorol $C^8H^{10}O$. Entsteht beim Erhitzen von phloretinsaurem Baryum mit Kalk. — Farblose, bei 220° siedende Flüssigkeit von 1,0374 spec. Gewicht bei 12°. Erstarrt bei —18° nicht.

4. Phenole $C^{10}H^{14}O$.

Es sind zwei Phenole von dieser Zusammensetzung bekannt, die beide Methyl-Propylphenole $C^6H^3\begin{cases}CH^3\\C^3H^7\\OH\end{cases}$ sind:

a. Thymol. Kommt im Thymianöl (von Thymus serpyllum), im Oel von Monarda punctata und von Ptychotis ajowan zugleich mit den Kohlenwasserstoffen Cymol ($C^{10}H^{14}$) und Thymen ($C^{10}H^{16}$) vor. Es wird aus diesen Oelen mit conc. Natronlauge ausgezogen und die wässrige Lösung der Natriumverbindung mit Salzsäure zersetzt. — Grosse, farblose, bei 44° schmelzende Krystalle von angenehmem, thymianartigem Geruch. Siedet bei 230°. In Wasser wenig, in Alkohol leicht löslich. Zersetzt sich beim Erwärmen mit Phosphorsäure-Anhydrid in Propylen und Phosphorsäure-Metakresoläther (S. 330).

b. Cymophenol (*Carvacrol*). Bildet sich beim Schmelzen von cymolsulfosaurem Kalium mit Kalihydrat; durch längeres Erhitzen von Campher mit $^1/_5$ seines Gewichtes Jod am Rückflusskühler und durch gelindes Erwärmen von Kümmelöl mit wenig Phosphorsäure durch moleculare Umlagerung des darin enthaltenen gleich zusammengesetzten Carvols. Farbloses, etwas dickflüssiges Oel. Siedep. 232—232°,5. Erstarrt bei —25° nicht.

Cymolsulfhydrat $C^{10}H^{13}\text{-}SH$. Die beiden isomerischen Phenole liefern bei der Destillation mit Fünffach-Schwefelphosphor neben Cymol zwei isomerische Mercaptane, von denen das Thiocymol auch beim Erhitzen von Campher mit Schwefelphosphor und durch Einwirkung von Wasserstoff im Entstehungszustand auf das Chlorid der Cymolsulfosäure entsteht. Das *Thiothymol* ist eine bei 233—235° siedende, bei —20° nicht erstarrende Flüssigkeit von 0,989 spec. Gewicht. Das *Thiocymol* ist ebenfalls flüssig, siedet bei 235—236° und hat das spec. Gewicht 0,9975 bei 17°,5.

b. Chinone.

Die Chinone leiten sich von den Kohlenwasserstoffen durch die Ersetzung von zwei Wasserstoffatomen durch zwei Sauerstoffatome ab. Es ist nicht mit Sicherheit entschieden, ob bei ihrer Bildung eine Lockerung der Kohlenstoffatome (Umwandlung der doppelten Bindung in einfache) stattfindet, oder ob die beiden Sauerstoffatome, welche sie enthalten noch mit je einer Affinität unter sich gebunden sind. Durch Wasserstoff im Entstehungszustand und durch reducirende Substanzen, schon durch schweflige Säure, werden sie unter Aufnahme von zwei Wasserstoffatomen in *Hydrochinone* (zweiatomige Phenole) verwandelt, welche, mit Oxydationsmitteln behandelt, wieder leicht in Chinone übergehen.

1. Chinon.

$C^6H^4O^2$.

Bildung und Darstellung. Durch Oxydation von Hydrochinon, Chinasäure, Anilin, Metadiamidobenzol, Benzidin und Metaamidophenol mit Braunstein und Schwefelsäure oder sehr verdünnter Chromsäure. Bei der Destillation vieler Pflanzenextracte mit Braunstein und Schwefelsäure. Lässt sch am leichtesten darstellen durch vorsichtiges, sehr gelindes Erwärmen von Chinasäure (1 Th.) mit Braunstein (4 Th.) und Schwefelsäure (1 Th. verdünnt mit $^1/_2$ Th. Wasser).

Eigenschaften. Goldgelbe Prismen. Schmelzp. 116°. Sehr leicht sublimirbar, verflüchtigt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur, riecht durchdringend und reizt zu Thränen. In Wasser ziemlich schwer, in Alkohol leichter löslich.

Chlorsubstitutionsproducte des Chinons entstehen bei der Einwirkung von Chlor auf Chinon und bei der Destillation der Chinasäure mit einer Chlormischung. *Monochlorchinon* $C^6H^3ClO^2$. Lange, gelbe Nadeln. — *Dichlorchinon* $C^6H^2Cl^2O^2$. Entsteht auch bei der Einwirkung von Chlorigsäure-Anhydrid auf Benzol und beim Behandeln von Trichlorphenol mit Salpetersäure. Grosse, gelbe, bei 120° schmelzende Prismen. —

Trichlorchinon $C^6HCl^3O^2$. Grosse, gelbe, in Wasser kaum lösliche Blätter. Schmelzp. 165—166°. — *Tetrachlorchinon* (Chloranil) $C^6Cl^4O^2$ entsteht neben Trichlorchinon auch aus vielen andern organischen Verbindungen (Phenol, Anilin, Salicylsäure, Isatin etc.) beim Behandeln mit Chlor oder Salzsäure und chlorsaurem Kalium. Gelbe, unzersetzt sublimirbare Krystallblätter, in Wasser unlöslich, wenig in kaltem, leichter in heissem Alkohol löslich. — Giebt beim Erhitzen mit Phosphorchlorid Perchlorbenzol (C^6Cl^6) (S. 282). Löst sich in verdünnter Kalilauge auf, unter Bildung von Chlorkalium und dem schwer löslichen purpurrothen Kaliumsalze der *Chloranilsäure* $C^6Cl^2(OK)^2O^2+H^2O$, aus welchem durch Zersetzen mit Schwefelsäure die freie Säure $C^6Cl^2(OH)^2O^2+H^2O$ in röthlich weissen, glimmerartig glänzenden Schuppen erhalten werden kann. Dieselbe Säure entsteht auch bei gleicher Behandlung des Trichlorchinons.

Tetrabromchinon (*Bromanil*) $C^6Br^4O^2$. Entsteht in kleiner Menge beim Erhitzen von Proteïnstoffen mit Brom und bei der Einwirkung von Brom auf Pikrinsäure. Lässt sich am leichtesten durch Zusatz von Phenol (1 Th.) zu einem unter Wasser befindlichen Gemenge von Brom (10 Th.) und Jod ($3^1/_3$ Th.) und 1—2stündiges Erwärmen auf 100° erhalten. Beim Behandeln des Productes mit kaltem Schwefelkohlenstoff bleibt das Bromanil zurück. — Goldgelbe, glänzende, dem Chloranil sehr ähnliche Blättchen. Verhält sich gegen verdünnte Kalilauge genau so wie das Chloranil.

Chinhydron $C^{12}H^{10}O^4 = C^6H^4(OH)O\text{-}O\text{-}C^6H^4(OH)$ oder $C^{18}H^{14}O^6 = C^6H^4\begin{<}O\text{-}O\text{-}C^6H^4\text{-}OH \\ O\text{-}O\text{-}C^6H^4\text{-}OH\end{>}$. Bildet sich bei der Einwirkung einer unzureichenden Menge schwefliger Säure auf Chinonlösung; bei unvollständiger Oxydation von Hydrochinon mit Eisenchlorid, Chlorwasser etc. und beim Vermischen von Chinon- und Hydrochinonlösung. — Lange, dünne Prismen von prachtvollem grünem Metallglanz, riecht schwach nach Chinon, ist leicht schmelzbar, theilweise sublimirbar, in Wasser wenig löslich, leicht in Alkohol mit gelber Farbe. Es lässt

sich durch weitere Behandlung mit oxydirenden Substanzen leicht in Chinon, durch reducirende Substanzen in Hydrochinon überführen.

Phenochinon $C^{18}H^{14}O^4 = C^6H^4{<}^{O\text{-}O\text{-}C^6H^5}_{O\text{-}O\text{-}C^6H^5}$. Bildet sich bei vorsichtiger Oxydation von Phenol mit Chromsäure und (neben Chinhydron und Hydrochinon) beim Vermischen wässriger Lösungen von Chinon und Phenol. — Rothe, sehr flüchtige Nadeln. Schmelzp. 71°. Löslich in Wasser, leichter in Alkohol und Aether. Färbt sich mit Kalilauge blau, mit Baryt oder Ammoniak grün.

---

2. **Toluchinon** $C^7H^6O^2$ ist nicht bekannt. Substitutionsproducte desselben: *Di-*, *Tri-* und *Tetrachlortoluchinon* entstehen bei der Einwirkung von Salzsäure und chlorsaurem Kalium auf Kreosol (S. 344) und auf Ortho- und Meta-Kresol (S. 330).

3. **Phloron** $C^8H^8O^2$. Wird aus den im Steinkohlentheer und Buchenholztheer enthaltenen, nicht näher bekannten Phenolen $C^8H^{10}O$ durch Destillation mit Braunstein und Schwefelsäure erhalten. — Gelbe, nadelförmige Krystalle. Leicht sublimirbar. In kaltem Wasser wenig, in heissem leichter, in Alkohol und Aether leicht löslich. Sein Dampf greift die Augen und Schleimhäute stark an.

4. **Mesitylenchinon** $C^9H^{10}O^2$. Durch vorsichtige Oxydation von salzssaurem Diamidomesitylen mit Chromsäure oder Eisenchlorid. — Lange, rothgelbe, nadelförmige Krystalle. Schmelzp. 101—102°. Leicht sublimirbar. Ziemlich löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Die wässrige Lösung färbt sich mit allen alkalisch reagirenden Körpern und auch schon auf Zusatz von Brunnenwasser tief violett.

5. **Thymochinon** $C^{10}H^{12}O^2$. Wird durch Destillation einer mit Wasser verdünnten Lösung von Thymol oder Cymophenol in conc. Schwefelsäure mit Braunstein erhalten. — Gelbe, prismatische Tafeln. Schmelzp. 45°,5. Siedep. 200°.

Mit den Wasserdämpfen leicht flüchtig. Riecht eigenthümlich durchdringend. Giebt mit Brom *Mono-* und *Dibromthymochinon*. Ersteres krystallisirt in langen gelben Nadeln, die beim Erwärmen mit Kalilauge in *Oxythymochinon* $C^{10}H^{11}(OH)O^2$, hellgelbe, bei 73°,5 schmelzende Blättchen, übergehen.

c. Zweiatomige Phenole.

1. Dioxybenzol.

$C^6H^6O^2 = C^6H^4(OH)^2$.

a. Brenzcatechin (*Ortho-Dioxybenzol*, *Oxyphensäure*). Ist in kleiner Menge in den grünen Blättern des wilden Weines (Ampelopsis hederacea) enthalten. Entsteht bei der trocknen Destillation der Moringerbsäure, der Catechusäure, Protocatechusäure, Oxysalicylsäure und vieler Pflanzenextracte (Catechu, Kino etc.). Bildet sich ferner aus dem Orthochlor- und Orthojodphenol (S. 322) und der Phenolorthosulfosäure (S. 327) beim Schmelzen mit Kalihydrat und bei längerem Erhitzen von Cellulose und anderen Kohlenhydraten mit Wasser auf 200°. — Krystallisirt in quadratischen Prismen, die in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich sind. Schmilzt bei 102°, sublimirt in farblosen, glänzenden Blättchen und siedet ohne Zersetzung bei 240—245°. Die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid dunkelgrün, bei nachherigem Zusatz von etwas saurem kohlensaurem Natrium oder Weinsäure oder Ammoniak violett gefärbt.

Brenzcatechin-Monomethyläther (*Guajacol*) $C^7H^8O^2 = C^6H^4\begin{matrix}O.CH^3\\OH\end{matrix}$. Entsteht beim Erhitzen gleicher Molecüle von Brenzcatechin, Kalihydrat und methylschwefelsaurem Kalium auf 170—180°; bei der trocknen Destillation des Guajacharzes und ist im Buchenholztheer (Kreosot) enthalten. — Farbloses, bei 200° siedendes Liquidum. In Wasser wenig, in Essigsäure und Alkalien leicht löslich. Bildet, ähnlich wie das Phenol, mit den Alkalien und mit Ammoniak krystallisirende,

leicht lösliche und leicht zersetzbare Salze. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (oder Jod und Phosphor) liefert es Jodmethyl und Brenzcatechin; letzteres entsteht auch beim Eintragen in schmelzendes Kalihydrat.

Brenzcatechin-Dimethyläther $C^6H^4(O.CH^3)^2$. Wird durch Erhitzen von Guajacol-Kalium mit Jodmethyl und durch Destillation eines Gemenges von Dimethyl-Protocatechusäure mit Kalk erhalten. — Bei 205—206° siedende Flüssigkeit.

Diacetyl-Brenzcatechin $C^6H^4(O.C^2H^3O)^2$ entsteht bei der Einwirkung von Acetylchlorür auf Brenzcatechin. — In Wasser unlösliche, in Alkohol lösliche, leicht schmelzbare Nadeln.

Tetrabrombrenzcatechin $C^6Br^4(OH)^2$ entsteht beim Zusammenreiben von Brenzcatechin mit überschüssigem Brom. — Röthlich-braune, rhombische Nadeln, in Wasser unlöslich, in Alkohol löslich.

---

b. Hydrochinon (*Meta-Dioxybenzol*) $C^6H^4(OH)^2$. Entsteht aus der Chinasäure durch trockne Destillation oder durch Eintragen von Bleisuperoxyd in die wässrige Lösung derselben; beim Behandeln des Arbutins (s. Glycoside) mit verdünnter Schwefelsäure; beim Erhitzen von Metajodphenol (S. 323) mit Kalihydrat auf 180°. Lässt sich am leichtesten durch Behandeln des Chinons mit wässriger schwefliger Säure oder Jodwasserstoffsäure darstellen.

Farblose Prismen. In Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich. Schmelzpunct 172°,5. Bei vorsichtigem Erhitzen sublimirbar. — Vereinigt sich mit Schwefelwasserstoff und mit schwefliger Säure zu krystallinischen, mit Wasser und in feuchtem Zustande sich leicht zersetzenden Verbindungen. Oxydirende Substanzen verwandeln es in Chinon.

Chlorsubstitutionsproducte. Diese lassen sich nicht direct aus dem Hydrochinon darstellen. Sie entstehen beim Behandeln der entsprechenden Substitutionsproducte des Chinons mit schwefliger Säure. *Monochlorhydrochinon* $C^6H^3Cl(OH)^2$ entsteht auch beim Verdunsten einer Lösung von Chinon in concentrirter Salzsäure. Leicht lösliche farblose Prismen. — *Dichlorhydrochinon* $C^6H^2Cl^2(OH)^2$. Sternförmig gruppirte,

farblose, bei 157—158° schmelzende Nadeln. — *Trichlorhydrochinon* $C^6HCl^3(OH)^2$. Farblose, in siedendem Wasser leicht lösliche Prismen. Schmelzpunct 134°. — *Tetrachlorhydrochinon* $C^6HCl^4(OH)^2$. In Wasser unlösliche, über 200° schmelzende Blättchen.

Dinitrohydrochinon $C^6H^2(NO^2)^2(OH)^2$ entsteht beim Kochen von Dinitroarbutin (s. Glycoside) mit verdünnter Schwefelsäure. — Goldgelbe, glänzende Blättchen. In kaltem Wasser wenig, in siedendem und in Alkohol leicht löslich. Die wässrige Lösung färbt sich auf Zusatz von Alkalien oder Ammoniak intensiv blau.

Hydrochinondisulfosäure $C^6H^6S^2O^8 = C^6H^2\begin{matrix}(OH)^2\\(SO^2\text{-}OH)^2\end{matrix}$. Entsteht beim Behandeln der Chinasäure mit rauchender Schwefelsäure. — Nicht krystallisirbarer Syrup, sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Zweibasische Säure. Liefert gut krystallisirende Salze. Ihre wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid tief blau gefärbt.

Dichlorhydrochinondisulfosäure $C^6Cl^2\begin{matrix}(OH)^2\\(SO^2\text{-}OH)^2\end{matrix}$. Das in glänzenden, schwer löslichen Schuppen krystallisirende Kaliumsalz dieser Säure $C^6Cl^2(OH)^2(SO^2\text{-}OK)^2 + 2H^2O$ bildet sich beim Eintragen von Chloranil in eine warme verdünnte Lösung von saurem schwefligsaurem Kalium. Die freie Säure ist nicht bekannt. Ihre wässrige Lösung und die ihrer Salze wird durch Eisenchlorid indigblau gefärbt. Das Kaliumsalz geht in Berührung mit Kalilauge an der Luft rasch in gelbes *euthiochronsaures Kalium* $C^6O^2\begin{matrix}(OK)^2\\(SO^2\text{-}OK)^2\end{matrix} + 2H^2O$ über.

Thiochronsäure $C^6\text{-}O(SO^2\text{-}OH)\begin{matrix}OH\\(SO^2\text{-}OH)^4\end{matrix}$. Das gelbe Kaliumsalz $C^6(OH)O(SO^2\text{-}OK)^5 + 4H^2O$ bildet sich neben dichlorhydrochinondisulfosaurem Kalium beim Eintragen von Chloranil in eine warme Lösung von saurem oder neutralem schwefligsaurem Kalium. Beim Kochen mit Salzsäure und beim Er-

hitzen mit Wasser auf 130—140° spaltet es sich in saures schwefelsaures Kalium und *β-hydrochinondisulfosaures Kalium* $C^6H^2(OH)^2(SO^2.OK)^2 + 4H^2O$. Die aus dem letzteren Salz isolirte freie Säure krystallisirt in zerfliesslichen dicken Tafeln. Sie ist isomerisch mit der oben beschriebenen Hydrochinondisulfosäure.

---

c. **Resorcin** (*Para-Dioxybenzol*) $C^6H^4(OH)^2$. Bildet sich beim Eintragen verschiedener Harze (Galbanum, Asa fötida, Sagapenum, Acaroïdharz) in schmelzendes Kalihydrat, lässt sich aus der mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung der Schmelze mit Aether ausziehen und durch Destillation reinigen. Entsteht ferner aus Parachlor- und Parabrombenzolsulfosäure, Benzolparadisulfosäure, Parachlor- und Parajodphenol und Phenolparasulfosäure beim Schmelzen mit Kalihydrat. Am einfachsten durch trockne Destillation von Brasilin oder eingetrocknetem Brasilienholz-Extract darstellbar. — In Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche, farblose Tafeln oder Säulen. Schmilzt bei 104° und siedet bei 271°, verdampft aber schon bei niedrigerer Temperatur. Die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid dunkel violett gefärbt.

Diäthyl-Resorcin $C^6H^4(O.C^2H^5)^2$. Durch Erwärmen von Resorcin mit Kalihydrat und Jodäthyl. — Farblose, bei 251° siedende Flüssigkeit.

Diacetyl-Resorcin $C^6H^4(O.C^2H^3O)^2$ entsteht bei der Einwirkung von Acetylchlorür auf Resorcin. — Farblose, in Wasser unlösliche Flüssigkeit.

Tribromresorcin $C^6HBr^3(OH)^2$. Scheidet sich auf Zusatz von Bromwasser zu einer wässrigen Resorcinlösung ab. — Kleine, farblose, in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser und in Alkohol leichter lösliche Nadeln.

Wird eine Resorcinlösung zu überschüssigem unter Wasser befindlichem Brom gesetzt, so bildet sich eine in Wasser fast unlösliche, in grossen, farblosen Prismen krystallisirende, bei 113°,5 schmelzende Verbindung $C^6HBr^5O^2$, welche sich bei

160° in freies Brom und einen in kleinen, gelben Nadeln krystallisirenden Körper $C^6HBr^3O^2$ (*Tribromresochinon*) spaltet.

Trinitroresorcin (*Oxypikrinsäure, Styphninsäure*) $C^6H(NO^2)^3(OH)^2$. Bildet sich bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Moringerbsäure, viele sogenannte Gummiharze (Galbanum, Sagapenum, Ammoniakgummi) und viele Pflanzenextracte (von Sapanholz, Fernambukholz etc.). Wird aus dem Resorcin durch Einwirkung von Salpetersäure bei niedriger Temperatur erhalten. — Grosse, gelbe, bei vorsichtigem Erhitzen sublimirbare, in Wasser schwer lösliche hexagonale Prismen oder Blätter. Schmilzt bei 175°,5. — Starke, zweibasische Säure, liefert gut krystallisirende, beim Erhitzen heftig explodirende Salze.

Triamidoresorcin $C^6H(NH^2)^3(OH)^2$. Die freie Base ist nicht darstellbar. Das *salzsaure Salz* $C^6H(NH^2)^3(OH)^2 + 3HCl + H^2O$ (grosse, schwach gelblich gefärbte, leicht lösliche Krystalle) entsteht beim Erwärmen von Trinitroresorcin mit Zinn und Salzsäure. Dabei scheidet sich ein Doppelsalz mit Zinnchlorür ab, welches mit Schwefelwasserstoff zersetzt wird. Die Lösung dieses Salzes färbt sich beim Durchleiten von Luft oder auf Zusatz von Eisenchlorid tief kirschroth und scheidet kleine dunkelrothe, blauschillernde Nadeln von *salzsaurem Amidodiimidoresorcin* $C^6H(OH)^2\begin{matrix}\diagup NH^2\\ -NH\\ \diagdown NH\end{matrix}\!\!>HCl$ ab, aus welchem mit Ammoniak das freie *Amidodiimidoresorcin* in kleinen, grünen metallglänzenden, in kaltem Wasser unlöslichen Nadeln erhalten wird.

Thioresorcin $C^6H^4(SH)^2$. Entsteht bei gelindem Erwärmen von Benzolparadisulfochlorid (S. 300) mit Zinn und Salzsäure. — Krystallinische, mit den Wasserdämpfen leicht flüchtige Masse. Schmelzp. 27°. Siedep. 243°.

2. Dioxytoluol.

$C^7H^8O^2 = C^6H^3{<}^{CH^3}_{(OH)^2}$.

a. Orcin. Ist, wie es scheint, fertig gebildet in manchen Flechten enthalten. Bildet sich aus Orsellinsäure und anderen zur Orsellinsäure in sehr naher Beziehung stehenden, in verschiedenen Flechten vorkommenden Säuren (Lecanorsäure, Evernsäure, Erythrinsäure) beim Erhitzen für sich oder beim Kochen mit starken Basen. Es entsteht ferner beim Eintragen von Aloë in schmelzendes Kalihydrat und beim Schmelzen von chlortoluolsulfosaurem Kalium mit Kalihydrat. — Um es in grösserer Menge zu bereiten, kocht man eine zur Gattung Roccella oder Lecanora gehörende Flechte mit Kalkmilch, filtrirt, dampft auf etwa $^1/_4$ ab, fällt den Kalk durch Kohlensäure und verdampft im Wasserbade fast zur Trockne. Den Rückstand kocht man mehrmals mit Benzol aus, entzieht der Benzollösung durch Schütteln mit Wasser das Orcin und verdunstet die wässrige Lösung. — Krystallisirt in grossen farblosen, monoklinen Prismen mit 1 Mol. Krystallwasser, die widerlich süss schmecken. In Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich. Schmilzt in wasserhaltigem Zustand bei 58°, in wasserfreiem bei 86° und siedet unzersetzt bei 290°. An der Luft färbt es sich roth. Die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid tief violett gefärbt.

Mit trocknem Ammoniak vereinigt sich das Orcin zu einer krystallinischen Verbindung. Dem gleichzeitigen Einfluss von feuchter Luft und Ammoniak ausgesetzt, verwandelt es sich in eine dunkelbraune Substanz, *Orceïn* $C^7H^7NO^3$, die mit prächtig rother Farbe von Alkalien aufgelöst und durch Essigsäure daraus wieder gefällt wird. Auf diesem Verhalten beruht die Anwendung vieler Flechten zur Bereitung der unter den Namen *Orseille, Cudbear, Persio* bekannten schön rothen Farbstoffe, die dadurch erhalten werden, dass man die fein gemahlenen Flechten mit faulendem Harn und Kalk oder mit Ammoniakwasser vermischt und längere Zeit der Luft aus-

setzt. Auf gleiche Weise wird das *Lackmus*, namentlich aus Lecanora tartarea, bereitet.

Orcin-Monoäthyläther $C^7H^6\begin{matrix}O\_C^2H^5\\OH\end{matrix}$ und **-Diäthyläther** $C^7H^6(O\_C^2H^5)^2$ entstehen bei gleichzeitiger Einwirkung von Kalihydrat und Jodäthyl auf das Orcin. Beide Verbindungen sind syrupdicke Flüssigkeiten. Der Diäthyläther siedet unzersetzt bei 240—250°.

Diacetyl-Orcin $C^7H^6(O\_C^2H^3O)^2$ bildet sich, schon bei gewöhnlicher Temperatur, beim Uebergiessen des Orcins mit Acetylchlorür. — Farblose, bei 25° schmelzende, fast ohne Zersetzung sublimirbare Nadeln. In Wasser kaum, in Alkohol und Aether leicht löslich.

Trichlororcin $C^6Cl^3(CH^3)(OH)^2$ entsteht beim Behandeln von Orcin mit chlorsaurem Kalium und Salzsäure. — Farblose, bei 159° schmelzende Nadeln.

Monobromorcin $C^6H^2Br(CH^3)(OH)^2$ (farblose, bei 135° schmelzende Krystalle) und *Tribromorcin* $C^6Br^3(CH^3)(OH)^2$ (farblose, seideglänzende Nadeln. Schmelzp. 103°) entstehen auf Zusatz von Bromwasser zu einer wässrigen Orcinlösung. — Wenn überschüssiges Brom bei Gegenwart von Wasser auf Orcin einwirkt, entsteht eine in farblosen, bei 126° schmelzenden Krystallen sich abscheidende Verbindung $C^7H^3Br^5O^2$, welche beim Digeriren mit verdünnter Jodwasserstoffsäure und Phosphor in Tribromorcin übergeht.

Trinitroorcin $C^6(NO^2)^3\begin{matrix}CH^3\\(OH)^2\end{matrix}$. Entsteht durch Auflösen von Orcin in stark abgekühlter Salpetersäure, Eingiessen der Lösung in conc. auf — 10° abgekühlte Schwefelsäure, und scheidet sich beim nachherigen Eintragen in viel kaltes Wasser ab. — Lange, gelbe Nadeln. Leicht löslich in heissem Wasser, wenig in kaltem. Schmilzt bei 162° und zersetzt sich bei wenig höherer Temperatur unter schwacher Explosion. Starke, zweibasische Säure. Liefert gut krystallisirende, grösstentheils leicht lösliche Salze. Verhält sich bei der Reduction wie das Trinitroresorcin (s. Triamidoresorcin S. 341).

b. Isorcin $C^6H^3(CH^3)(OH)^2$. Entsteht beim Schmelzen von toluoldisulfosaurem Kalium mit Kalihydrat. — Farblose, in Wasser leicht lösliche Nadeln, die sich an der Luft nicht verändern. Schmelzp. 87°. Siedep. 260°.

Kreosol $C^8H^{10}O^2 = C^7H^6\begin{matrix}O\text{-}CH^3\\OH\end{matrix}$ bildet sich gleichzeitig mit dem homologen Guajacol (S. 337) bei der Destillation von Buchenholz und Guajacharz und lässt sich von diesem durch fractionirte Destillation trennen. — Farblose, dem Guajacol sehr ähnliche, bei 219° siedende Flüssigkeit. Giebt beim Behandeln mit Jodwasserstoffsäure Jodmethyl und einen mit dem Orcin isomerischen, nicht krystallisirbaren Körper (Homobrenzcatechin).

3. Zweiatomige Phenole $C^8H^{10}O^2 = C^8H^8(OH)^2$.

a. Hydrophloron. Wird durch Einwirkung von schwefliger Säure auf in Wasser suspendirtes Phloron (S. 336) erhalten. — Farblose, perlmutterglänzende Blättchen. Schmelzbar und sublimirbar. In Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich. Oxydirende Substanzen verwandeln es leicht in Phloron.

b. Betaorcin entsteht aus der Beta-Usninsäure und einigen anderen, in Flechten vorkommenden Säuren auf dieselbe Weise wie das Orcin. — Quadratische Prismen, sublimirbar, in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich. Färbt sich durch Ammoniak an der Luft roth.

c. Veratrol bildet sich beim Erhitzen der Veratrumsäure mit überschüssigem Baryt. — Farbloses, aromatisch riechendes Oel, welches bei 202—205° siedet und bei + 15° krystallinisch erstarrt.

---

4. Thymohydrochinon $C^{10}H^{14}O^2 = C^{10}H^{12}(OH)^2$. Wird aus Thymochinon durch Behandeln mit schwefliger Säure erhalten. — Wasserhelle, glasglänzende, vierseitige Prismen. Schmelzp. 139°,5. Unzersetzt sublimirbar. In kaltem Wasser schwer, in siedendem leicht löslich. Oxydirende Substanzen verwandeln es leicht in Thymochinon.

d. Dreiatomige Phenole.

Pyrogallol (Pyrogallussäure).

$C^6H^6O^3 = C^6H^3(OH)^3$.

Bildung. Beim Erhitzen der Gallussäure für sich, am besten in einem Kohlensäurestrom, auf 210—220° oder mit dem 2—3fachen Gewicht Wasser in einem verschlossenen Gefäss auf 200—210°. In geringerer Menge beim Erhitzen der Galläpfelgerbsäure. Beim Schmelzen von Hämatoxylin mit Kalihydrat.

Eigenschaften. Glänzende, farblose Blätter oder Nadeln von bitterem Geschmack. Giftig. Bei Luftabschluss ohne Zersetzung sublimirbar. In Wasser leicht löslich. Bei Gegenwart von Alkalien nimmt es aus der Luft rasch Sauerstoff auf und zersetzt sich in Kohlensäure, Essigsäure und braune amorphe Substanzen. Mit Eisenvitriol giebt es eine schwarzblaue, mit Eisenchlorid eine rothe Färbung. Aus Gold-, Silber- und Quecksilbersalzen reducirt es rasch die Metalle.

Triacetyl-Pyrogallol $C^6H^3(O\text{-}C^2H^3O)^3$ entsteht beim Auflösen von Pyrogallol in überschüssigem Acetylchlorür und bleibt beim Verdunsten in kleinen, sublimirbaren, in Wasser unlöslichen Krystallen zurück.

Tribrompyrogallol $C^6Br^3(OH)^3$ entsteht beim Zusammenreiben von Pyrogallol mit Brom. — Glänzende, flache, rhombische Nadeln von heller Lederfarbe. In kaltem Wasser sehr schwer, in heissem leichter löslich.

Pyrogallo-Chinon $C^{18}H^{14}O^8 = C^6H^4\begin{matrix}O\text{-}O\text{-}C^6H^3(OH)^2\\O\text{-}O\text{-}C^6H^3(OH)^2\end{matrix}$. Ent-

steht, wie das Phenochinon (S. 336), beim Vermischen wässriger Lösungen von Chinon und Pyrogallol neben Hydrochinon. — Rothe, in Wasser unlösliche, in Alkohol lösliche Nadeln. Sublimirt ohne zu schmelzen bei 200° unter theilweiser Zersetzung.

Purpurogallin $C^{18}H^{14}O^9 = C^6H^3(OH)\begin{matrix}O\text{-}O\text{-}C^6H^3(OH)^2\\O\text{-}O\text{-}C^6H^3(OH)^2\end{matrix}$. Bildet sich bei vorsichtiger Oxydation von Pyrogallol mit Chromsäure, salpetersaurem Silber, übermangansaurem Kalium und Schwefelsäure, Bleisuperoxyd oder Jodsäure. — Granatrothe Nadeln. In Wasser kaum, in Alkohol, Chloroform und Benzol schwer löslich. Schmilzt über 220°. Sublimirbar.

Isomerisch mit dem Pyrogallol ist das

Phloroglucin $C^6H^6O^3 = C^6H^3(OH)^3$. Entsteht beim Erhitzen von Phloretin, Quercetin (s. Glycoside), Drachenblut, Gummigutt, Kino etc. mit Kalihydrat. — Rhombische Krystalle mit 2 Mol. Krystallwasser, von süssem Geschmack, die an trockner Luft verwittern, bei 100° das Krystallwasser abgeben, bei 220° schmelzen und sich fast unzersetzt sublimiren lassen. In Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich. Die wässrige Lösung färbt sich auf Zusatz von Eisenchlorid tief violett.

Verbindet sich mit Alkalien zu zerfliesslichen Salzen.

Triacetyl-Phloroglucin $C^6H^3(O\text{-}C^2H^3O)^3$. Kleine farblose, in Wasser wenig lösliche Prismen.

Phloramin $C^6H^7NO^2 = C^6H^3\begin{matrix}NH^2\\(OH)^2\end{matrix}$. Bildet sich beim Auflösen von Phloroglucin in erwärmtem wässrigem Ammoniak und beim Ueberleiten von trocknem Ammoniakgas über erwärmtes Phloroglucin. — Dünne, glimmerartig glänzende Blättchen. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol. Die Lösung färbt sich an der Luft rasch braun. Gut cha-

racterisirte Base, verbindet sich mit Säuren zu krystallisirenden Salzen.

Vieratomige Phenole sind bis jetzt nicht bekannt, jedoch kennt man einige Substitutionsproducte des Tetraoxybenzols $C^6H^2(OH)^4$:

Dichlortetraoxybenzol (*Hydrochloranilsäure*) $C^6Cl^2(OH)^4$. Entsteht durch Einwirkung von Wasserstoff im Entstehungszustand (Natriumamalgam und Salzsäure, Zinn und Salzsäure) auf Chloranilsäure (S. 335); lässt sich am leichtesten durch Erhitzen von Chloranilsäure mit einer conc. Lösung von schwefliger Säure auf 100° darstellen. — Farblose Nadeln. In kaltem Wasser wenig, in heissem, in Alkohol und Aether leicht löslich. Verwandelt sich in feuchtem Zustande an der Luft wieder in Chloranilsäure. Giebt mit Chloracetyl einen gut krystallisirenden, bei 235° schmelzenden, sehr beständigen Essigäther $C^6Cl^2(O\text{-}C^2H^3O)^4$.

Tetraoxybenzoldisulfosäure $C^6{<}^{(OH)^4}_{(SO^2\text{-}OH)^2}$. Die Alkalisalze entstehen beim Kochen der euthiochronsauren Salze (S. 339) mit Zinn und Salzsäure. Das *Kaliumsalz* $C^6(OH)^4(SO^2\text{-}OK)^2 + 2H^2O$ krystallisirt in farblosen Säulen, die in trocknem Zustande luftbeständig sind, in feuchtem und in Lösung aber sich an der Luft oxydiren und roth werden. Die freie Säure ist nicht bekannt.

Rosolsäure (*Aurin, Corallin*) $C^{20}H^{16}O^3$. Bildet sich beim Erwärmen von Phenol ($1^1/_2$ Th.) mit Oxalsäure (1 Th.) und Schwefelsäure (2 Th.) auf 140—150° und wird so im Grossen dargestellt. Entsteht auch, wenn in die Lösung eines Rosanilinsalzes salpetrige Säure geleitet und die dadurch gebildete Azoverbindung durch Kochen mit Salzsäure zersetzt wird. — Stark glänzende rothe trikline Prismen mit blauem oder grünem Reflex. In geschmolzenem und wieder erstarrtem

Zustande bildet es eine amorphe, harzartige Masse mit grünem Metallglanze. In Wasser unlöslich, in Alkohol, Salzsäure und Essigsäure löslich. Schmilzt über 220° und entwickelt dabei den Geruch nach Phenol. Sehr geschätzter scharlachrother Farbstoff. — Verbindet sich mit sauren schwefligsauren Alkalien zu farblosen krystallisirenden Verbindungen, aus denen durch Kochen mit Wasser, durch Behandeln mit Säuren oder Alkalien die Rosolsäure wieder abgeschieden wird. Reducirende Körper (Essigsäure und Eisenfeile oder Zinkstaub) verwandeln sie in *Leukorosolsäure* (*Leukaurin*) $C^{20}H^{18}O^3$, welche aus Essigsäure in farblosen dicken harten Prismen krystallisirt und mit überschüssigem Chloracetyl kurze seideglänzende Nadeln von *Triacetyl-Leukorosolsäure* $C^{20}H^{15}(O\_C^2H^3O)^3$ liefert.

C. Alkohole.

Mit den Phenolen isomerisch sind die aromatischen Alkohole. Sie unterscheiden sich von den Phenolen dadurch, dass die Hydroxylgruppen nicht Wasserstoffatome des Benzolkernes, sondern der eingetretenen Methyl-, Aethylatome etc. ersetzen. Ihr Verhalten ist vollständig analog dem der Alkohole der Sumpfgasgruppe.

1. Benzylalkohol.

$C^7H^8O = C^6H^5\_CH^2\_OH.$

Vorkommen. Als Benzoësäure- und Zimmtsäure-Benzyläther im Peru- und Tolubalsam [1]) und im Storax.

Bildung und Darstellung. Aus Bittermandelöl durch Wasserstoff im Entstehungszustand (Natriumamalgam und Was-

[1]) Perubalsam und Tolubalsam sind zähflüssige gelbe oder rothbraune Liquida, welche in Mexico und Peru durch Ausschwälen oder Auskochen mit Wasser, seltener durch freiwilliges Ausfliessen aus den Zweigen und der Rinde von Myroxylon peruiferum und Myroxylon toluiferum erhalten werden.

ser) oder durch Vermischen desselben mit weingeistiger Kalilösung, wodurch es unter Wärmeentwickelung in Benzylalkohol und benzoësaures Kalium zerlegt wird. Nach dem Abdestilliren des Weingeistes und Zusatz von Wasser wird der Benzylalkohol durch Schütteln mit Aether ausgezogen. — Benzylchlorid (S. 304) giebt beim Erhitzen mit einer alkoholischen Lösung von essigsaurem Kalium Essigsäure-Benzyläther, welcher durch Kochen mit weingeistiger Kalilösung essigsaures Kalium und Benzylalkohol liefert.

Eigenschaften. Farbloses Liquidum von schwachem, angenehmem Geruch. Spec. Gewicht 1,06. Siedepunct 207°. Bei —18° noch flüssig.

Oxydirende Substanzen verwandeln ihn in Bittermandelöl und Benzoësäure; Salzsäure und Bromwasserstoffsäure in Benzylchlorid oder -bromid (S. 305). Bei der Destillation mit concentrirter Kalilösung zerlegt er sich in Benzoësäure und Toluol. Schwefelsäure und andere wasserentziehende Substanzen verharzen ihn.

Benzyläther $(C^6H^5.CH^2)^2O$ entsteht beim Erhitzen von Benzylalkohol mit wasserfreier Borsäure und beim Erhitzen von Benzylchlorid mit Wasser auf 190°. — Farbloses, über 300° siedendes Oel.

Benzyl-Methyläther $C^6H^5.CH^2.O.CH^3$ (farblose, bei 167—168° siedende Flüssigkeit) und *Benzyl-Aethyläther* $C^6H^5.CH^2.O.C^2H^5$ (farblose, bei 185° siedende Flüssigkeit) bilden sich beim Kochen von Benzylchlorid mit Lösungen von Kalihydrat in Methyl- oder Aethylalkohol am Rückflusskühler. Chlor zersetzt diese Aether in Bittermandelöl, Salzsäure und Chlormethyl oder Chloräthyl.

Benzyl-Phenoläther $C^6H^5.CH^2.O.C^6H^5$ bildet sich durch Einwirkung von Benzylchlorid auf Phenolkalium. — Farblose Krystalle. Schmelzp. 38—39°. Siedep. 286—287°.

Essigsäure-Benzyläther $C^6H^5.CH^2.O.C^2H^3O$ bildet sich beim Vermischen von Benzylalkohol mit Essigsäure und Schwefelsäure und beim Erhitzen von Benzylchlorid mit essigsaurem

Kalium. — Farbloses, angenehm riechendes, bei 210° siedendes Liquidum. Schwerer als Wasser.

Parachlorbenzylalkohol $C^6H^4Cl.CH^2.OH$. Der flüssige, bei 240° siedende Essigäther dieses Alkohols entsteht beim Erhitzen von Chlorbenzylchlorid (S. 304) mit essigsaurem Silber. Dieser liefert beim Erhitzen mit Ammoniak auf 100° den Alkohol. — Lange, farblose, spiessförmige Krystalle. In kaltem Wasser unlöslich, in siedendem schwer löslich. Schmilzt bei 66° und siedet ohne Zersetzung. — *Paradichlorbenzylalkohol* $C^6H^3Cl^2.CH^2.OH$ wird aus dem Dichlorbenzylchlorid (S. 304) wie die vorige Verbindung dargestellt. — Farblose, in Wasser wenig lösliche, bei 77° schmelzende Nadeln.

Metanitrobenzylalkohol $C^6H^4(NO^2).CH^2.OH$ bildet sich neben nitrobenzoësaurem Kalium beim Erhitzen von Nitrobittermandelöl mit alkoholischem Kali. — Dickes, nicht ohne Zersetzung destillirbares Oel.

Paranitrobenzylalkohol $C^6H^4(NO^2).CH^2.OH$. Der Essigäther dieses Alkohols — lange, blassgelbe, bei 78° schmelzende Nadeln — entsteht beim Eintragen von Essigsäure-Benzyläther in kalte conc. Salpetersäure. Durch Erhitzen mit wässrigem Ammoniak auf 100° wird daraus der Alkohol erhalten. — Farblose, feine Nadeln. Schmelzpunct 93°. In heissem Wasser und in Ammoniak leicht, in kaltem Wasser wenig löslich. Geht beim Auflösen in sehr conc. Salpetersäure in *Dinitrobenzylalkohol* $C^6H^3(NO^2)^2.CH^2.OH$ (farblose, bei 71° schmelzende Nadeln) über.

Benzylsulfhydrat (*Benzylmercaptan*) $C^6H^5.CH^2.SH$ (isomerisch mit den drei S. 331 beschriebenen Toluolsulfhydraten). Entsteht beim Vermischen einer alkoholischen Lösung von Kaliumsulfhydrat mit Benzylchlorid unter freiwilliger Erwärmung und wird durch Zusatz von Wasser abgeschieden. — Farblose, stark lichtbrechende, bei 194—195° siedende Flüssigkeit von unangenehmem, lauchartigem Geruch. Spec. Gewicht 1,058 bei 20°. Liefert mit Quecksilberoxyd ein gut krystallisirendes Mercaptid.

Benzylsulfür $(C^6H^5.CH^2)^2S$ bildet sich unter starker Erhitzung beim Mischen einer alkoholischen Schwefelkaliumlösung mit Benzylchlorid. — Lange farblose Nadeln oder Blätter. In Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich. Schmilzt bei 49°. Nicht unzersetzt flüchtig. — Salpetersäure verwandelt es in *Benzylsulfüroxyd* $(C^6H^5.CH^2)SO$, welches in farblosen, bei 130° schmelzenden Blättern krystallisirt.

Benzyldisulfür $(C^6H^5.CH^2)^2S^2$ bildet sich aus dem Benzylsulfhydrat durch Oxydation an der Luft, namentlich wenn die mit Ammoniak versetzte Lösung desselben an der Luft verdunstet wird. — Farblose glänzende Blättchen. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Alkohol. Schmilzt bei 66—67°. Wasserstoff im Entstehungszustand verwandelt es in Benzylsulfhydrat. Beim Erhitzen zersetzt es sich unter Bildung von Toluol, Stilben und anderen Producten. Dieselben Körper bilden sich beim Erhitzen des Benzylsulfürs.

2. Tolylalkohol (Paramethyl-Benzylalkohol).

$$C^8H^{10}O = C^6H^4\begin{cases}CH^3\\CH^2.OH\end{cases}$$

Wird aus Paratoluyl-Aldehyd wie der Benzylalkohol dargestellt. — Farblose, in Wasser wenig, in Alkohol leicht lösliche Nadeln. Schmilzt bei 59° und siedet bei 217°. Giebt mit Salzsäure flüssiges *Tolylchlorid* $C^6H^4\begin{cases}CH^3\\CH^2Cl\end{cases}$, welches durch Kochen mit alkoholischem Cyankalium in *Tolylcyanid* verwandelt wird.

Isomerisch mit dem Tolylalkohol sind:

Styrylalkohol (*primärer Phenyläthylalkohol*) $C^8H^{10}O = C^6H^5.CH^2.CH^2.OH$. Wird aus dem Benzoläthylbromür (S. 315) wie der Benzylalkohol aus Benzylchlorid bereitet. — Bei 225° siedende Flüssigkeit.

Secundärer Phenyläthylalkohol $C^6H^5.CH(OH).CH^3$. Entsteht bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf eine wässrig-alkoholische Lösung von Acetophenon. — Farblose, unangenehm riechende Flüssigkeit von 1,013 spec. Gew. Siedep. 202—203°. Unlöslich in Wasser.

---

3. Phenylpropylalkohol $C^9H^{12}O = C^6H^5.CH^2.CH^2.CH^2.OH$. Ist als zusammengesetzter Aether, wahrscheinlich als Zimmtsäure-Aether im Storax enthalten und bildet sich bei der Einwirkung von Wasserstoff im Entstehungszustand auf Zimmtalkohol. — Farblose dickliche Flüssigkeit von 1,008 spec. Gewicht bei 18°. Siedep. 235°. Erstarrt bei — 18° nicht. In Wasser wenig löslich.

Ein damit isomerischer *secundärer Phenylpropylalkohol* $C^6H^5.CH^2.CH(OH).CH^3$ entsteht bei der Einwirkung von Wasserstoff im Entstehungszustand auf Aethylphenylketon. — Bei 210—211° siedende Flüssigkeit.

---

4. Cuminalkohol $C^{10}H^{14}O = C^6H^4\begin{matrix}C^3H^7\\CH^2.OH\end{matrix}$. Entsteht aus dem im Römisch-Kümmelöl enthaltenen Cuminaldehyd beim Behandeln mit alkoholischem Kali. — Farblose, angenehm riechende, bei 243° siedende Flüssigkeit. In Wasser unlöslich, mit Alkohol in jedem Verhältniss mischbar.

5. Sycocerylalkohol $C^{18}H^{30}O$. Der in kaltem Alkohol unlösliche Theil des Harzes von Ficus rubiginosa besteht aus dem *Essigsäure-Sycoceryläther* $C^{18}H^{29}.O.C^2H^3O$, welcher in flachen Prismen oder Schuppen krystallisirt, bei 118—120° schmilzt und beim Kochen mit alkoholischem Kali den Sycocerylalkohol liefert. — Feine, farblose, in Wasser und Alkalien unlösliche, in Alkohol und Aether leicht lösliche Krystalle. Schmilzt bei 90°. Nicht ohne theilweise Zersetzung destillirbar.

Saligenin (*Ortho-Oxybenzylalkohol*) $C^7H^8O^2 = C^6H^4\begin{cases}OH\\CH^2\text{-}OH\end{cases}$. Bildet sich aus dem Salicin (s. Glycoside) beim Behandeln mit Emulsin oder Speichel und bei der Einwirkung von Wasserstoff im Entstehungszustand auf Salicyl-Aldehyd (S. 357). — Perlmutterglänzende Tafeln, in heissem Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich. Schmilzt bei 82° und sublimirt schon bei 100°. Seine Lösung wird durch Eisenchlorid tief blau gefärbt. Verdünnte Säuren verwandeln es in ein Harz *Saliretin* $C^{14}H^{14}O^3$. Oxydirende Substanzen führen es in salicylige Säure und Salicylsäure über.

Anisalkohol (*Methylparaoxybenzylalkohol*) $C^8H^{10}O^2 = C^6H^4\begin{cases}O\text{-}CH^3\\CH^2\text{-}OH\end{cases}$. Wird aus dem Anisaldehyd (S. 358) auf dieselbe Weise dargestellt, wie der Benzylalkohol aus Bittermandelöl. — Farblose, glänzende Prismen, die bei 25° schmelzen und bei 258°,8 unzersetzt destilliren. Von schwachem Geruch und brennendem Geschmack. Oxydirende Substanzen verwandeln ihn in Anisaldehyd und Anissäure; Chlorwasserstoffsäure in ein flüssiges Chlorür $C^6H^4\begin{cases}O\text{-}CH^3\\HC^2Cl\end{cases}$.

Tollylenalkohol $C^8H^{10}O^2 = C^6H^4\begin{cases}CH^2\text{-}OH\\CH^2\text{-}OH\end{cases}$. Wird durch Erhitzen von Tollylenbromid (S. 315) mit Wasser auf 170—180° erhalten. — Farblose Nadeln. Schmelzp. 112—113°. In Wasser leicht löslich. Zweisäuriger Alkohol. Oxydirende Substanzen verwandeln ihn in Terephtalsäure.

Essigsäure-Tollylenäther $C^6H^4(CH^2\text{-}O\text{-}C^2H^3O)^2$. Harte glänzende Blätter. Schmelzpunct 47°.

Stycerin (*Phenyl-Glycerin*) $C^9H^{12}O^3 = C^6H^5\text{-}CH(OH)\text{-}CH(OH)\text{-}CH^2\text{-}OH$. Das *Dibromhydrin* dieses Alkohols $C^6H^5\text{-}CHBr\text{-}CHBr\text{-}CH^2\text{-}OH$ entsteht durch directe

Vereinigung von Zimmtalkohol in gut abgekühlter Chloroform-Lösung mit Brom. Es bildet grosse farblose glänzende Tafeln oder feine Nadeln, die bei 74° schmelzen. Daraus wird durch 24stündiges Erhitzen mit Wasser auf 100° der dreisäurige Alkohol erhalten. — Hellgelbe, in Wasser und Alkohol leicht lösliche, gummiartige Masse.

Das *Tribromhydrin* $C^9H^9Br^3 = C^6H^5.CHBr.CHBr.CH^2Br$ entsteht durch Behandeln des Dibromhydrins mit überschüssiger conc. Bromwasserstoffsäure und durch Einwirkung von Brom auf das Bromür des Zimmtalkohols oder auf Zimmtalkohol ohne Zusatz von Chloroform. — Farblose glänzende Nadeln. Schmelzp. 124°.

D. Aldehyde.

1. Benzaldehyd (Bittermandelöl).

$C^7H^6O = C^6H^5.CHO$.

Bildung und Darstellung. Neben Cyanwasserstoffsäure und Zucker bei der Einwirkung von verdünnten Säuren oder Emulsin (einem in den Mandeln enthaltenen eiweissartigen Körper) auf Amygdalin (s. Glycoside). Bei der Destillation eines Gemisches von benzoësaurem und ameisensaurem Calcium. Bei der Oxydation des Benzylalkohols mit Salpetersäure; beim Erhitzen von Benzalchlorid (S. 304) mit Wasser auf 130—140°, mit alkoholischem Kali oder mit Quecksilberoxyd; beim Auflösen von Benzalchlorid in 50° warme conc. Schwefelsäure und nachherigen Zusatz von Wasser; beim Kochen von Benzylchlorid mit verdünnter Salpetersäure oder besser mit einer verdünnten Lösung von salpetersaurem Blei. Beim Ueberleiten der Dämpfe von Benzoësäure oder Phtalsäure über erhitzten Zinkstaub. — Um es darzustellen, lässt man die durch Auspressen von fettem Oel befreiten bittern Mandeln oder andere amygdalinhaltige Pflanzentheile mit Wasser übergossen einen Tag stehen und destillirt dann ab. Es geht mit dem Wasser blausäurehaltiges Bittermandelöl über, welches zum Theil darin gelöst bleibt (aqua amygdalarum amararum,

aqua Laurocerasi), zum grössten Theil aber sich unter dem Wasser ansammelt. Um es von der Blausäure zu trennen, wird es mit etwas Eisenchlorür und Kalkhydrat geschüttelt und rectificirt; oder man schüttelt es mit einer conc. Lösung von saurem schwefligsaurem Natrium, womit es sich, wie die anderen Aldehyde, zu einer schwerlöslichen krystallinischen Verbindung vereinigt. Diese wird durch Abpressen und Waschen mit Alkohol gereinigt und durch Destillation mit kohlensaurem Natrium zersetzt.

Eigenschaften. Farbloses, stark lichtbrechendes, dünnflüssiges Oel von eigenthümlichem angenehmem Geruch. Spec. Gewicht 1,0504 bei 15°. Siedepunct 180°. In 30 Th. Wasser löslich. Das reine, blausäurefreie Oel ist nicht giftig. — Es verbindet sich, wie das Acetaldehyd, mit Essigsäure-Anhydrid zu einer krystallinischen, bei 45—46° schmelzenden Verbindung $C^6H^5.CH(O.C^2H^3O)^2$, welche auch durch Einwirkung von essigsaurem Silber auf Benzalchlorid entsteht. Mit Ammoniak und Amiden verbindet es sich unter Austritt von Wasser. — Oxydirende Substanzen verwandeln es in Benzoësäure. Bei der Destillation mit Phosphorchlorid oder Phosphorbromid liefert es Benzalchlorid oder Benzalbromid (S. 304 u. 305). — Wasserstoff im Entstehungszustand (aus Natriumamalgam und Wasser) verwandelt es in Benzylalkohol, Hydrobenzoïn und Isohydrobenzoïn. — Beim Kochen mit alkoholischem Kali liefert es Benzylalkohol und Benzoësäure.

Orthochlorbenzaldehyd $C^6H^4Cl.CHO$. Entsteht durch Erhitzen von Orthochlorbenzalchlorid (s. Salicylaldehyd S. 357) mit Wasser auf 170°. — Bei 210° siedende Flüssigkeit.

Parachlorbenzaldehyd $C^6H^4Cl.CHO$. Entsteht beim Einleiten von Chlor in mit Jod versetztes Bittermandelöl, beim Kochen von Chlorbenzylchlorid (S. 304) mit einer Lösung von salpetersaurem Blei und beim Erhitzen von Chlorbenzalchlorid (S. 304) mit Wasser. — Farblose, unzersetzt siedende Flüssigkeit.

Dichlorbenzaldehyd $C^6H^3Cl^2.CHO$ und **Trichlorbenzaldehyd** $C^6H^2Cl^3.CHO$ werden durch Erhitzen von Di- oder Trichlor-

benzalchlorid (S. 304) mit Wasser auf 200—260° erhalten. — Beide krystallisiren in farblosen, mit Wasserdämpfen flüchtigen Nadeln. Ersterer schmilzt bei 68°, letzterer bei 110—111°.

Metanitrobenzaldehyd (*Nitrobittermandelöl*) $C^6H^4(NO^2)$-CHO. Entsteht, wenn Bittermandelöl in kalte, sehr conc. Salpetersäure oder ein Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure getröpfelt wird. — Farblose, glänzende, bei ungefähr 50° schmelzende Nadeln. In kaltem Wasser wenig, in heissem leichter löslich.

Sulfobenzaldehyd (*Sulfobenzol*) $C^7H^6S = C^6H^5$-CHS entsteht beim Erwärmen von Benzalchlorid mit einer alkoholischen Lösung von Kaliumsulfhydrat. — Krystallisirt aus Alkohol in farblosen Blättern, aus Aether in durchsichtigen, vierseitigen Prismen. Schmelzpunct 68—70°. Zersetzt sich in höherer Temperatur und liefert dabei Stilben und andere Producte.

Hydrobenzamid $C^{21}H^{18}N^2 = (C^6H^5$-$CH)^3N^2$ entsteht bei längerer Einwirkung von conc. wässrigem Ammoniak auf Bittermandelöl oder Benzalchlorid. — Farb-, geruch- und geschmacklose Octaëder, in Wasser unlöslich, in Alkohol löslich. Schmelzp. 110°. Ohne basische Eigenschaften. Beim Kochen mit Wasser oder Alkohol zersetzt es sich in Ammoniak und Bittermandelöl.

Amarin $C^{21}H^{18}N^2$ (mit Hydrobenzamid isomerisch) entsteht beim Einleiten von Ammoniakgas in eine weingeistige Bittermandelöl-Lösung; durch mehrstündiges Erhitzen des Hydrobenzamids auf 130° und beim Kochen desselben mit Kalilauge. — Krystallisirt aus Alkohol in farblosen glänzenden, bei 100° schmelzenden Prismen. In Wasser unlöslich. Giftig. Gut characterisirte Base. Bildet mit Säuren sehr schwer lösliche Salze.

Lophin $C^{21}H^{18}N^2$ bildet sich bei der Destillation des Amarins oder Hydrobenzamids und beim Erhitzen von Di- und Tribenzylamin (S. 308). - Lange, farblose Nadeln, die bei 270° schmelzen, in Wasser unlöslich, in Alkohol, besonders in kaltem, schwer löslich sind. Verbindet sich mit Säuren

zu Salzen, welche in Wasser sehr schwer, in Alkohol leichter löslich sind.

---

2. Paratoluylaldehyd $C^8H^8O = C^6H^4\begin{matrix}CH^3\\CHO\end{matrix}$. Wird durch Destillation eines Gemenges von paratoluylsaurem und ameisensaurem Calcium erhalten. — Farblose, bei 204° siedende Flüssigkeit. Giebt bei der Oxydation Paratoluylsäure.

3. Cuminaldehyd *(Cuminol)* $C^{10}H^{12}O = C^6H^4\begin{matrix}C^3H^7\\CHO\end{matrix}$. Kommt zugleich mit Cymol im Römisch-Kümmelöl und im Oel des Samens von Cicuta virosa vor. Wird daraus erhalten durch Schütteln mit saurem schwefligsaurem Natrium und Zersetzung der abgepressten krystallinischen Verbindung mit kohlensaurem Natrium. — Farbloses, angenehm riechendes, bei 237° siedendes Oel. Liefert beim Eintragen in schmelzendes Kalihydrat und beim Kochen mit alkoholischem Kali Cuminsäure, im letztern Falle neben Cuminalkohol. Geht bei der Oxydation mit Chromsäure in Terephtalsäure über.

Salicylaldehyd (*Ortho-Oxybenzaldehyd, salicylige Säure*) $C^7H^6O^2 = C^6H^4\begin{matrix}OH\\CHO\end{matrix}$. Kommt in allen Theilen der krautartigen Spiräen und in den auf Weiden lebenden Larven von Chrysomela-Arten vor. Entsteht durch Oxydation von Saligenin (S. 353), Salicin und Populin (s. Glycoside). — Farbloses, bei —20° erstarrendes Oel von starkem aromatischem Geruch und brennendem Geschmack. Spec. Gewicht 1,1725 bei 15°. Siedep. 196°. In Wasser schwer löslich, mit Alkohol in jedem Verhältniss mischbar. Die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv violett gefärbt. — Verbindet sich, wie das Bittermandelöl, mit sauren schwefligsauren Alkalien und mit Ammoniak zu krystallinischen Verbindungen und verwandelt sich bei der Oxydation in Salicylsäure. Giebt mit

Phosphorchlorid bei gewöhnlicher Temperatur *Orthooxybenzalchlorid* $C^6H^4(OH)\_CHCl^2$ (bei 82° schmelzende Prismen), beim Erwärmen mit überschüssigem Phosphorchlorid *Orthochlorbenzalchlorid* $C^6H^4Cl\_CHCl^2$ (bei 227—230° siedende Flüssigkeit, isomerisch mit dem der Parareihe angehörigen Chlorbenzalchlorid aus Toluol (S. 304). — In Alkalien löst sich das Salicylaldehyd unter Bildung krystallisirender Verbindungen. Die *Kaliumverbindung* (salicyligsaures Kalium) $C^6H^4\begin{matrix}OK\\CHO\end{matrix}$ krystallisirt in quadratischen Tafeln, die in Alkohol und Wasser leicht löslich sind und sich in feuchtem Zustande an der Luft rasch zersetzen.

Methyl-Salicylaldehyd (*Methyl-Orthooxybenzaldehyd*) $C^6H^4\begin{matrix}O\_CH^3\\CHO\end{matrix}$ wird durch Einwirkung von Jodmethyl auf salicyligsaures Kalium erhalten. — Bei 238° siedende Flüssigkeit.

Acetyl-Salicylaldehyd $C^6H^4\begin{matrix}O\_C^2H^3O\\CHO\end{matrix}$. Wird durch Einwirkung von Essigsäure-Anhydrid auf salicyligsaures Natrium bei gewöhnlicher Temperatur erhalten. — Feine Nadeln. Schmelzp. 37°. Siedet bei 253° unter geringer Zersetzung.

Chlor-Salicylaldehyd $C^6H^3Cl(OH)\_CHO$. Durch Einwirkung von Chlor auf Salicylaldehyd. — Gelblich weisse Täfelchen.

Anisaldehyd (*Methyl-Paraoxybenzaldehyd*) $C^8H^8O^2 = C^6H^4\begin{matrix}O\_CH^3\\CHO\end{matrix}$. Entsteht beim Erhitzen von Anisöl, Fenchelöl, Sternanisöl oder Esdragonöl (den flüchtigen Oelen der Samen von Pimpinella Anisum, Anethum Foeniculum, Illicium anisatum und des Krautes von Artemisia Dracunculus) mit verdünnter Salpetersäure oder saurem chromsaurem Kalium und verdünnter Schwefelsäure durch Oxydation des in diesen Oelen enthaltenen Anethols $C^{10}H^{12}O$. Es scheidet sich dabei als

Oel ab und wird durch Schütteln mit sauren schwefligsauren Alkalien und Zersetzen der dadurch gebildeten krystallinischen Verbindung mit kohlensaurem Natrium gereinigt. — Gewürzhaft riechendes, farbloses, bei 248° siedendes Oel von 1,1228 spec. Gewicht bei 18°.

Dioxybenzaldehyd (*Protocatechu-Aldehyd*) $C^7H^6O^3 = C^6H^3\begin{cases}(OH)^2\\CHO\end{cases}$. Wird durch Kochen von Dichlorpiperonal mit Wasser und neben Kohlenstoff durch Erhitzen von Piperonal mit verd. Salzsäure auf 200° erhalten. — Flache glänzende Krystalle. Schmelzp. 150°. In Wasser leicht löslich. Die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv grün gefärbt.

Piperonal (*Methylen-Protocatechu-Aldehyd*) $C^8H^6O^3 = C^6H^3\begin{cases}O\\O\\CHO\end{cases}CH^2$. Wird durch Destillation einer verdünnten Lösung von 1 Th. piperinsaurem Kalium mit 2 Th. übermangansaurem Kalium erhalten, wobei es mit den Wasserdämpfen übergeht. — Lange glänzende farblose Krystalle von sehr angenehmem Geruch. Schmelzp. 37°. Siedep. 263°. In kaltem Wasser schwer, in heissem leichter, in Alkohol sehr leicht löslich. Verbindet sich mit sauren schwefligsauren Alkalien. Liefert beim Erwärmen mit 3 Mol. Phosphorchlorid flüssiges *Dichlorpiperonalchlorid* $C^8H^4Cl^4O^2$, welches sich mit kaltem Wasser in *Dichlorpiperonal* $C^8H^4Cl^2O^3 = C^6H^3\begin{cases}O\\O\\CHO\end{cases}CCl^2$ und Salzsäure, beim Kochen mit Wasser in Salzsäure, Kohlensäure und Protocatechu-Aldehyd zersetzt.

E. Säuren.

a. Einbasische, einatomige Säuren.

1. Benzoësäure.

$C^7H^6O^2 = C^6H^5.CO.OH$.

Vorkommen. In mehreren Harzen, vorzüglich in der Benzoë, dem Harz von Styrax Benzoïn, zuweilen im Harn von pflanzenfressenden Thieren.

Bildung. Aus Monobrombenzol bei gleichzeitiger Einwirkung von Natrium und Kohlensäure; der Aethyläther durch mehrtägiges Erwärmen eines Gemisches von Monobrombenzol und Chlorkohlensäure-Aether mit Natriumamalgam auf 100—110°. Durch Oxydation von allen Kohlenwasserstoffen Alkoholen, Aldehyden und Säuren, in welchen nur ein Wasserstoffatom des Benzols durch eine einwerthige Kohlenstoffgruppe ersetzt ist (z. B. Toluol, Aethylbenzol, Benzylchlorid, Benzylalkohol, Bittermandelöl, Alphatoluylsäure, Hydrozimmtsäure, Zimmtsäure) mittelst verdünnter Salpetersäure oder Chromsäure; durch Erhitzen eines Gemenges gleicher Gewichtstheile von benzolsulfosaurem und ameisensaurem Kalium zum Schmelzen. Beim Erhitzen von Benzotrichlorid (S. 304) mit Wasser auf 150°. Beim Erhitzen eines Gemenges gleicher Molecüle von phtalsaurem Calcium und Kalkhydrat auf 330—350°. Beim Behandeln von Hippursäure und Populin mit Basen oder Säuren. Bei der Einwirkung von Säuren auf das Cocaïn. Bei der Oxydation der Eiweisskörper.

Darstellung. Aus Benzoëharz durch Sublimation, am besten in einer mit Löschpapier überbundenen flachen Schaale, auf die eine Papiertute gestellt wird, in welcher sich der Dampf der verflüchtigten Säure zu Krystallnadeln condensirt; oder durch Kochen des gepulverten Harzes mit Kalkhydrat, Filtriren und Concentriren der entstandenen Auflösung von benzoësaurem Calcium und Zersetzung desselben durch Salz-

säure, wobei die Benzoësäure krystallinisch ausgeschieden wird. Durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser oder Sublimiren zu reinigen. — Am vortheilhaftesten aus Hippursäure (s. Darstellung des Glycocolls S. 81).

Eigenschaften. Glänzende, weisse, lange, sehr dünne, etwas biegsame Nadeln und Blättchen. — Schmilzt bei 120° und siedet bei 250°. In kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser und in Alkohol leicht löslich. Leicht sublimirbar. Verflüchtigt sich mit den Wasserdämpfen beim Erhitzen ihrer wässrigen Lösung. Ihr Dampf und ihre siedende Lösung besitzen einen eigenthümlichen, zu Husten reizenden Geruch.

Die meisten ihrer Salze sind in Wasser löslich. Die Lösungen derselben geben mit Eisenchlorid einen röthlichen Niederschlag von benzoësaurem Eisen.

Benzoësaures Calcium $(C^7H^5O^2)^2Ca + 3H^2O$ krystallisirt in glänzenden, farblosen, concentrisch vereinigten Prismen. In Wasser leicht löslich.

Benzoësaures Silber $C^7H^5O^2Ag$ ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich, aus heissem krystallisirbar.

Benzoësäure-Aethyläther $C^7H^5O.O.C^2H^5$. Farbloses, dickflüssiges, wohlriechendes Liquidum von 1,0502 spec. Gewicht bei 16°. Siedep. 211°.

Benzoylchlorid $C^6H^5.COCl$. Entsteht bei der Einwirkung von Phosphorchlorid auf Benzoësäure und von Chlor auf Bittermandelöl. — Farbloses, bei 199° siedendes Oel von unangenehmem reizendem Geruch. Zersetzt sich mit Wasser und an feuchter Luft langsam in Benzoësäure und Salzsäure. Giebt bei der Destillation mit Brom-, Jod- oder Cyanmetallen *Benzoylbromid, -jodid* und *-cyanid*, die sämmtlich krystallisiren. Wird beim Erhitzen mit überschüssigem Phosphorchlorid in Benzotrichlorid $C^6H^5.CCl^3$ (S. 304) verwandelt.

Benzamid $C^6H^5.CO.NH^2$. Bildet sich bei längerer Einwirkung von Ammoniak auf Benzoësäure-Aether oder Benzoësäure-Anhydrid und beim Zusammenbringen von Benzoylchlorid mit conc. wässrigem Ammoniak oder trocknem kohlensaurem Ammonium. — Farblose, glänzende monokline Krystalle,

schmilzt bei 125° und sublimirt ohne Zersetzung. In kaltem Wasser wenig, in heissem und in Alkohol leicht löslich.

Benzoësäure-Anhydrid $(C^7H^5O)^2O$. Entsteht bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf benzoësaures Natrium und beim Erwärmen von 6 Th. trocknem benzoësaurem Natrium mit 1 Th. Phosphoroxychlorid auf 150°. Die gebildeten Salze (metaphosphorsaures Natrium und Chlornatrium) werden mit kaltem Wasser ausgezogen. — Schiefe Prismen, in kaltem Wasser unlöslich, in Alkohol löslich zu einer neutralen Flüssigkeit. Schmilzt bei 42° und destillirt bei 310°. Verwandelt sich beim Kochen mit Wasser allmählich in Benzoësäure und zersetzt sich beim Erwärmen in Salzsäuregas, in Benzoësäure und Benzoylchlorid.

Substitutionsproducte der Benzoësäure. Die direct durch Einwirkung von Chlor, Brom etc. auf die Benzoësäure entstehenden Monosubstitutionsproducte gehören der Metareihe an, nur bei der Einwirkung von Salpetersäure entsteht gleichzeitig eine kleine Menge der Orthoverbindung; die Orthoverbindungen erhält man aus der Salicylsäure, die Paraverbindungen durch Oxydation der Parasubstitutionsproducte des Toluols. Auf letztere Weise lassen sich auch die Metaverbindungen erhalten, aber nicht die Orthoverbindungen (vgl. S. 303).

Monochlorbenzoësäure 1) *Orthochlorbenzoësäure* (*Chlorsalylsäure*) $C^7H^5ClO^2$ $C^6H^4Cl.CO.OH$. Das Chlorid (*Chlorsalylchlorid*) $C^6H^4Cl.COCl$, ein farbloses, bei 240° siedendes Oel, entsteht bei der Einwirkung von Phosphorchlorid auf Salicylsäure. Dieses liefert beim Behandeln mit Wasser die Säure. — Nadeln, die bei 137° schmelzen. In Wasser leichter löslich, als die beiden isomeren Verbindungen. Schmilzt schon unter siedendem Wasser. — 2) *Metachlorbenzoësäure.* Entsteht beim Erhitzen von Benzoësäure mit Salzsäure und Braunstein, mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium, mit Antimonchlorid oder mit Chlorkalklösung; durch Zersetzung der Chlorhippursäure mit Salzsäure; beim Kochen von Zimmtsäure mit Chlorkalklösung und durch Oxydation des Metachlortoluols. — Farblose, bei 152° schmelzende und ohne Zer-

setzung sublimirende Nadeln. In kaltem Wasser sehr schwer löslich. — 3) *Parachlorbenzoësäure* (*Chlordracylsäure*) entsteht bei der Oxydation des Parachlortoluols. — Sublimirt in farblosen Schuppen, die bei 236—237° schmelzen.

Dichlorbenzoësäure $C^6H^3Cl^2.CO.OH$. Entsteht aus Meta- und Parachlorbenzoësäure durch Kochen mit Chlorkalklösung oder Behandlung mit Antimonchlorid; durch Oxydation von Dichlortoluol, Dichlorbenzylchlorid und Dichlorbenzalchlorid (S. 304) mit Chromsäure und durch Erhitzen von Dichlorbenzotrichlorid (S. 304) mit Wasser. — Farblose, bei 201—202° schmelzende Nadeln.

Trichlorbenzoësäure $C^6H^2Cl^3.CO.OH$. Durch Oxydation von Trichlortoluol und durch Erhitzen von Trichlorbenzotrichlorid (S. 305) mit Wasser auf 260°. Kleine farblose Nadeln. Schmelzp. 163°. In kaltem Wasser fast unlöslich.

Eine damit isomerische *Trichlorbenzoësäure* entsteht bei mehrstündigem Erhitzen von Dinitroparamidobenzoësäure mit rauchender Salzsäure auf 200—210°. Farblose, in Wasser wenig lösliche Nadeln. Schmelzp. 203°. Leicht sublimirbar.

Monobrombenzoësäure $C^6H^4Br.CO.OH$. 1) *Ortho-* entsteht, wenn Orthoamidobenzoësäure mit salpetriger Säure in Diazobenzoësäure verwandelt, diese mit Bromwasser in das Perbromid übergeführt und letzteres durch gelindes Erwärmen mit Alkohol zersetzt wird. Bildet sich auch neben etwas Parabrombenzoësäure, wenn Parabromnitrobenzol (S. 285) mit Cyankalium und Alkohol auf 180—200° erhitzt und das Product mit alkoholischem Kali gekocht wird. — Farblose, flache Nadeln. Schmelzp. 137—138°. Unterscheidet sich von den beiden isomeren Säuren besonders dadurch, dass ihr Baryumsalz in Wasser leicht löslich ist. — 2) *Meta-* entsteht beim Erhitzen von Benzoësäure mit Brom und Wasser auf 130—160°. — Farblose, bei 155° schmelzende, in Wasser wenig lösliche Nadeln. — 3) *Para-* (*Bromdracylsäure*) wird durch Oxydation des Parabromtoluols erhalten. — Kleine, farblose, in kaltem Wasser fast unlösliche Nadeln. Schmelzpunct 246—248°.

Dibrombenzoësäure $C^7H^4Br^2O^2$ (Schmelzpunct 223 - 227°) *Tribrombenzoësäure* $C^7H^3Br^3O^2$ (Schmelzp. 234—235°) und *Pentabrombenzoësäure* $C^7HBr^5O^2$ (Schmelzp. 234—235°) entstehen beim Erhitzen von Benzoësäure mit Brom auf 200° und darüber.

Monojodbenzoësäure $C^6H^4J.CO.OH$. Die drei isomeren Säuren erhält man am leichtesten durch Zersetzung der schwefelsauren Diazobenzoësäuren aus den drei Amidobenzoësäuren mit Jodwasserstoffsäure, die Paraverbindung auch durch Oxydation von Parajodtoluol. 1) *Ortho-*. Lange, weisse leicht sublimirende Nadeln. Schmelzp. 159°. 2) *Meta-*. In Wasser schwer lösliche, unzersetzt sublimirbare Nadeln. Schmelzp. 185—187°. 3) *Para-*. Farblose Blätter. Schmelzp. 267°.

Fluorbenzoësäure $C^6H^4Fl.CO.OH$. Entsteht beim Behandeln von Diazo-Amidobenzoësäure mit Flusssäure. — Rhombische Prismen. Schmelzp. 182°.

Mononitrobenzoësäure $C^6H^4(NO^2).CO.OH$. Bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf die Benzoësäure oder besser beim Behandeln von Benzoësäure (1 Th.) mit Salpeter (2 Th.) und conc. Schwefelsäure (3 Th.) entsteht als Hauptproduct die Metaverbindung, daneben in kleiner Menge die Orthoverbindung. Durch ihre ungleiche Löslichkeit in Wasser und vollständiger noch durch die verschiedene Löslichkeit ihrer Baryumsalze (das Salz der Orthosäure ist sehr leicht, das der Metasäure ziemlich schwer löslich) lassen sich die beiden Säuren von einander trennen. Die Orthosäure bildet sich auch bei der Oxydation der Orthonitrozimmtsäure mit chromsaurem Kalium und verdünnter Schwefelsäure. Die Parasäure wird auf dieselbe Weise durch Oxydation von Paranitrotoluol und Paranitrozimmtsäure erhalten. 1) *Orthonitrobenzoësäure*. Farblose Prismen. In 164 Th. Wasser von 16°,5 löslich. Schmelzp. 145°. 2) *Metanitrobenzoësäure*. Feine Nadeln oder Blättchen. In 425 Th. Wasser von 16°,5 löslich. Schmelzp. 141—142°. 3) *Paranitrobenzoësäure* (*Nitrodracylsäure*). Schwach gelblich gefärbte Blättchen.

In Wasser noch weniger löslich, als die Metasäure. Schmelzpunct 240°.

Dinitrobenzoësäure $C^6H^3(NO^2)^2$-CO-OH. Durch längeres Erhitzen von Metanitrobenzoësäure mit Salpeter-Schwefelsäure. — Krystallisirt aus Wasser in grossen, sehr dünnen quadratischen Tafeln, aus Alkohol in Prismen. Schmelzpunct 204—205°.

Beim Behandeln der Chlor- oder Brombenzoësäuren mit Salpetersäure entstehen *Chlornitro-* und *Bromnitrobenzoësäuren.* Aus der Metabrombenzoësäure bilden sich gleichzeitig zwei isomere Modificationen *α-Nitrometabrombenzoësäure* (Schmelzp. 250°, in Wasser sehr wenig löslich) und *β-Nitrometabrombenzoësäure* (Schmelzpunct 140—141°, in Wasser leichter löslich).

Amidobenzoësäure $C^6H^4\begin{matrix}NH^2\\CO\text{-}OH\end{matrix}$. Die drei Modificationen entstehen durch Reduction der drei Nitrobenzoësäuren, am besten durch gelindes Erwärmen derselben mit Zinn und conc. Salzsäure. Nach der Beendigung der Einwirkung wird das Product mit Wasser verdünnt, mit überschüssigem kohlensaurem Natrium ausgefällt und das concentrirte Filtrat mit Essigsäure angesäuert. Die Orthoverbindung bildet sich auch, wenn Indigo (1 Th.) mit Natronlauge (10 Th. von 1,38 spec. Gewicht) mehrere Tage unter allmählichem Zusatz von fein geriebenem Braunstein und Ersetzen des verdunstenden Wassers gekocht wird, bis die Farbe der Masse hellgelb geworden ist. Diese wird dann in Wasser gelöst, die Lösung mit Schwefelsäure neutralisirt, filtrirt, zur Trockne verdunstet und mit Alkohol ausgezogen. Das nach dem Verdunsten des letzteren zurückbleibende Salz wird in heissem Wasser gelöst und mit Essigsäure zersetzt. Dieselbe Verbindung entsteht ferner bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf die durch Reduction der beiden Nitrometabrombenzoësäuren sich bildenden Amidometabrombenzoësäuren. — Die drei Amidosäuren verhalten sich wie das Glycocoll und liefern sowohl mit Metalloxyden wie mit Säuren wohl characterisirte Salze. Beim Erhitzen über

ihren Schmelzpunct spalten sie sich in Anilin und Kohlensäure. — 1) *Orthoamidobenzoësäure* (*Anthranilsäure*). Dünne farblose Prismen oder Blättchen, in kaltem Wasser wenig, in heissem und in Alkohol leicht löslich. Schmelzp. 144°. — 2) *Metaamidobenzoësäure*. Kleine farblose, zu Warzen gruppirte Nadeln, in heissem Wasser leicht, in kaltem wenig löslich. Schmelzp. 173—174°. — 3) *Paramidobenzoësäure* (*Amidodracylsäure*). Lange feine glänzende Nadeln. Schmelzpunct 186—187°. In Wasser ziemlich leicht löslich.

Nitro-Metamidobenzoësäure $C^6H^3(NO^2)\begin{matrix}NH^2\\CO\text{-}OH\end{matrix}$. Von dieser Verbindung sind drei isomere Modificationen (α, β und γ) bekannt, welche sich durch Kochen der drei Dinitro-Uramidobenzoësäuren (S. 369) mit Wasser bilden. Alle drei krystallisiren in gelben Nadeln. Die α- und β-Säure sind in heissem Wasser schwer, die γ-Säure dagegen leicht löslich.

Eine *Nitro-Paramidobenzoësäure* wird auf dieselbe Weise aus Dinitro-Paruramidobenzoësäure erhalten. — Kleine intensiv gelbe Nadeln, selbst in siedendem Wasser sehr schwer löslich.

Dinitro-Paramidobenzoësäure (*Chrysanissäure*) $C^6H^2(NO^2)^2\begin{matrix}NH^2\\CO\text{-}OH\end{matrix}$. Bildet sich beim Auflösen von Dinitroanissäure oder Dinitro-Aethylparaoxybenzoësäure in wässrigem Ammoniak langsam in der Kälte, rasch beim Erwärmen. — Krystallisirt aus Alkohol in glänzenden goldgelben rhombischen Blättchen, aus heissem Wasser in haarfeinen, büschelförmig vereinigten Nadeln. Schmelzp. 259°. In kaltem Wasser fast unlöslich, in siedendem und in Alkohol leichter löslich. Unlöslich in verdünnten Säuren. Starke einbasische Säure. Giebt gut krystallisirende Salze.

Aethyl-Metamidobenzoësäure $C^6H^4\begin{matrix}NH\text{-}C^2H^5\\CO\text{-}OH\end{matrix}$ und **Diäthyl-Metamidobenzoësäure** $C^6H^4\begin{matrix}N(C^2H^5)^2\\CO\text{-}OH\end{matrix}$ entstehen gleichzeitig, wenn eine alkoholische Lösung von metamidobenzoësaurem Natrium mit Jodäthyl einige Stunden am Rückflusskühler gekocht wird. Durch Umkrystallisiren ihrer salzsauren Salze aus heisser verdünnter Salzsäure lassen sie sich von einander

trennen. Die salzsaure Monoäthylverbindung scheidet sich beim Erkalten fast vollständig ab, die Diäthylverbindung bleibt gelöst. Durch Zusatz von kohlensaurem Natrium und Ansäuern mit Essigsäure erhält man aus den salzsauren Salzen die freien Säuren. Beide krystallisiren in farblosen Säulen und Prismen, die in kaltem Wasser schwer löslich sind und sich mit Säuren und Basen zu Salzen vereinigen. Die Monoäthylverbindung schmilzt bei 112°, die Diäthylverbindung bei 90°. Beide sind ohne Zersetzung flüchtig.

Acetyl-Metamidobenzoësäure $C^9H^9NO^3 = C^6H^4\begin{cases}NH.C^2H^3O\\CO.OH\end{cases}$.

Durch Erhitzen von Metamidobenzoësäure mit Eisessig auf 160° oder von metamidobenzoësaurem Zink mit Chloracetyl auf 100°. — Weisses, aus mikroskopischen Krystallen bestehendes Pulver. Fast unlöslich in kaltem Wasser und Aether, wenig löslich in siedendem Wasser, leicht in siedendem Alkohol. Schmelzp. 220—230°. Sublimirt schon bei 200°. Wird durch Kochen mit Wasser und verdünnten Säuren nicht zersetzt, spaltet sich aber beim Erhitzen mit Salzsäure auf 140° in Amidobenzoësäure und Essigsäure.

Hippursäure (*Benzoyl-Glycocoll*, isomerisch mit Acetyl-Amidobenzoësäure) $C^9H^9NO^3 = CH^2\begin{cases}NH.CO.C^6H^5\\CO.OH\end{cases}$. Kommt in kleiner Menge im normalen Menschenharn, in grösserer im normalen Harn der pflanzenfressenden Thiere vor. — Toluol, Benzoësäure, Zimmtsäure und Bittermandelöl genossen, gehen bei allen Thieren, Chinasäure beim Menschen und den pflanzenfressenden Thieren in Hippursäure verwandelt, in den Harn über. — Künstlich erhält man sie durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Glycocoll-Zink oder Glycocoll-Silber (s. S. 81) und beim Erhitzen von Benzamid mit Chloressigsäure. — Um sie darzustellen, wird frischer Pferde- oder Kuhharn auf den vierten Theil seines Volumens verdunstet und dann mit Salzsäure angesäuert, wobei die Hippursäure

als ein krystallinisches Magma ausgeschieden wird. Die Ausbeute ist sehr ungleich, je nach der Art des Futters und ob die Thiere im Stall oder im Freien gelebt haben. Die rohe Säure wird mit kaltem Wasser abgewaschen, ausgepresst, mit einer grösseren Menge Chlorwasser digerirt und zuletzt bei Siedhitze darin aufgelöst. Beim Erkalten scheidet sie sich in farblosen Krystallen ab. Oder man löst die rohe Säure in siedender schwacher Natronlauge, fügt allmählich bis zur Entfärbung unterchlorigsaures Natrium hinzu und hierauf, wenn die Flüssigkeit nicht mehr siedet, Salzsäure bis zur sauren Reaction. Durch Umkrystallisiren aus Wasser wird sie vollkommen gereinigt.

Grosse, farblose, rhombische Prismen von schwachem Geschmack, in 600 Th. kaltem Wasser löslich, viel leichter in siedendem und in Alkohol. Ohne Zersetzung schmelzbar. Ueber ihren Schmelzpunct erhitzt, wird sie zersetzt und giebt als Hauptproducte: Blausäure, Benzoësäure und Benzonitril.

Beim Kochen mit Säuren oder Alkalien zerfällt sie unter Aufnahme von Wasser in Benzoësäure und Glycocoll. Dieselbe Zersetzung wird durch Fermente bewirkt. Beim Erhitzen mit Mangansuperoxyd und verdünnter Schwefelsäure liefert sie Benzoësäure, Kohlensäure und Ammoniak. Salpetrige Säure verwandelt sie unter Entwicklung von Stickgas in *Benzoylglycolsäure* $C^9H^8O^4 = CH^2\begin{matrix}O\text{-}C^7H^5O\\ CO\text{-}OH\end{matrix}$, welche in dünnen, farblosen, in kaltem Wasser schwer, in heissem und in Alkohol leicht löslichen Prismen krystallisirt.

Einbasische Säure. Die meisten hippursauren Salze, selbst das Silber- und das Blei-Salz, sind in Wasser löslich und krystallisirbar. Der *Aethyläther* $C^9H^8NO^3.C^2H^5$ krystallisirt in langen, geruchlosen, seideglänzenden Prismen. Schmelzp. 44°, nicht ohne Zersetzung flüchtig.

Chlorhippursäure $C^9H^8ClNO^3$ und *Dichlorhippursäure* $C^9H^7Cl^2NO^3$ entstehen, wenn Hippursäure mit concentrirter Salzsäure übergossen und unter gelindem Erwärmen chlorsaures Kalium eingetragen wird. Die erstere ist ölförmig,

zähflüssig, nicht krystallisirbar, die letztere krystallisirt allmählich beim Stehen an der Luft oder unter Wasser. Beim Kochen mit Säuren oder Alkalien liefert die Chlorhippursäure Glycocoll und Metachlorbenzoësäure, die Dichlorhippursäure Glycocoll und Dichlorbenzoësäure. Die Chlorhippursäure tritt im Harn nach dem Genuss von Metachlorbenzoësäure auf. —

Nitrohippursäure $C^9H^8(NO^2)NO^3$ entsteht beim Eintragen von Hippursäure in ein Gemisch von conc. Salpetersäure und Schwefelsäure. — Feine weisse, seideglänzende Prismen. Schmelzp. 150—160°. In kaltem Wasser schwer, in heissem und in Alkohol leicht löslich. Spaltet sich beim Kochen mit Salzsäure in Glycocoll und Metanitrobenzoësäure. Liefert bei der Reduction mit Schwefelammonium *Amidohippursäure* $C^9H^8(NH^2)NO^3 = CH^2\begin{cases}NH\text{-}CO\text{-}C^6H^4\text{-}NH^2\\CO\text{-}OH\end{cases}$, welche in kleinen, weissen, in kaltem Wasser schwer löslichen Blättchen krystallisirt.

Uramidobenzoësäure $C^8H^8N^2O^3 = CO\begin{cases}NH\text{-}C^6H^4\text{-}CO\text{-}OH\\NH^2\end{cases}$.

Scheidet sich beim Vermischen kalter Lösungen von gleichen Mol. salzsaurer Metamidobenzoësäure und cyansaurem Kalium ab. Entsteht auch beim Zusammenschmelzen von Harnstoff und Metamidobenzoësäure. — Krystallisirt aus siedendem Wasser mit 1 Mol. Krystallwasser in kleinen farblosen Nadeln. In kaltem Wasser sehr wenig, in heissem und in Alkohol leichter löslich. Spaltet sich beim Erhitzen auf 200° in Wasser und

Oxybenzoylharnstoff $C^8H^6N^2O^2 = CO\begin{cases}NH\text{-}C^6H^4\\|\\NH\text{-}CO\end{cases}$ (kleine, farblose Nadeln, in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich, in Alkalien löslich); beim Kochen mit conc. Kalilauge in Metaamidobenzoësäure, Kohlensäure und Ammoniak. Beim Eintragen der Uramidobenzoësäure in rauchende Salpetersäure entsteht ein schwierig trennbares Gemenge von drei isomeren *Dinitro-Uramidobenzoësäuren* $C^8H^6(NO^2)^2N^2O^3$ (α-, β- und γ-)

welche beim Kochen ihrer wässrigen Lösungen drei Nitro-Metamidobenzoësäuren (S. 366) liefern.

Die Paramidobenzoësäure liefert bei gleicher Behandlung *Paruramidobenzoësäure* (weisse, längliche, glänzende, auch in siedendem Wasser sehr schwer lösliche Blättchen), welche mit rauchender Salpetersäure nur eine *Dinitro-Paruramidobenzoësäure* (hellgelbe, undeutliche, in Wasser fast unlösliche Blättchen) bildet.

Diamidobenzoësäure $C^6H^3(NH^2)^2CO_2OH$. Drei verschiedene Modificationen (α-, β- und γ-) entstehen durch Reduction von α-, β- und γ-Nitro-Metamidobenzoësäure mit Zinn und Salzsäure; die β-Säure auch durch Reduction der Nitroparamidobenzoësäure. — Sie krystallisiren in farblosen oder schwach gelblich gefärbten Nadeln oder Blättchen, sind sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heissem und liefern mit Schwefelsäure gut krystallisirende, in kaltem Wasser fast unlösliche Salze. Bei der trocknen Destillation liefert die α-Säure Kohlensäure und Metadiamidobenzol (S. 295) die β- und die γ-Säure Kohlensäure und Orthodiamidobenzol.

Eine vierte Modification der Diamidobenzoësäuren wird durch Reduction von Dinitrobenzoësäure mit Zinn und Salzsäure erhalten. — Fast farblose, lange, dünne, in kaltem Wasser schwer lösliche Nadeln, die bei 240° schmelzen und sich bei höherer Temperatur unter Ammoniakentwickelung und ohne Bildung von Diamidobenzol zersetzen.

Triamidobenzoësäure $C^6H^2(NH^2)^3CO_2OH$. Durch Reduction von Dinitro-Paramidobenzoësäure mit Zinn und Salzsäure. — Feine, glänzende, fast farblose Nadeln mit $^1/_2H^2O$. Leicht löslich in siedendem Wasser, wenig in kaltem, fast unlöslich in Alkohol und Aether. Verbindet sich mit Basen und Säuren, verhält sich gegen die letzteren jedoch nicht wie eine dreisäurige, sondern wie eine zweisäurige Base. Zersetzt sich bei der Destillation in Kohlensäure und Triamidobenzol (S. 296).

Azobenzoësäure (*Meta-*) $C^{14}H^{10}N^2O^4 + {}^1/_2H^2O$. Bildet sich bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf die wässrige Lösung des metanitrobenzoësauren Natriums und wird nach Beendigung der Einwirkung durch Salzsäure gefällt. — Amorphes hellgelbes Pulver, in Wasser, Alkohol und Aether sehr wenig löslich. Nicht ohne Zersetzung flüchtig. Sehr beständige zweibasische Säure. Liefert krystallisirende, gelb gefärbte Salze und Aether. — *Parazobenzoësäure* (Azodracylsäure) $C^{14}H^{10}N^2O^4$. Wird aus der Paranitrobenzoësäure wie die Azobenzoësäure erhalten. — Fleischfarbenes, amorphes, der Azobenzoësäure sehr ähnliches Pulver.

Hydrazobenzoësäure $C^{14}H^{12}N^2O^4$. Bildet sich, wenn eine siedende Lösung von azobenzoësaurem Natrium in überschüssiger Natronlauge mit Eisenvitriollösung versetzt wird. Aus der abfiltrirten Lösung wird die Säure durch Zusatz von Salzsäure gefällt. — Gelblich weisse, undeutlich krystallinische Flocken. In Wasser unlöslich, in siedendem Alkohol schwer löslich. Schwache Säure. Ihre Salze absorbiren in wässriger Lösung Sauerstoff aus der Luft und verwandeln sich in azobenzoësaure Salze. Beim Erhitzen mit conc. Salzsäure spaltet sie sich in Azobenzoësäure und Amidobenzoësäure. — *Parahydrazobenzoësäure* (Hydrazodracylsäure) $C^{14}H^{12}N^2O^4$. Kleine glänzende Krystallnadeln. Wird wie die Hydrazobenzoësäure dargestellt und verhält sich wie diese.

Azoxybenzoësäure $C^{14}H^{10}N^2O^5$ entsteht beim Kochen einer mit festem Kalihydrat versetzten alkoholischen Lösung von Metanitrobenzoësäure. — Mikroskopische Nadeln oder Blättchen. In Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether schwer löslich. Zweibasische Säure.

Diazobenzoësäure $C^7H^4N^2O^2$ (?). Fällt als gelbe sehr unbeständige Masse, wenn zu der Lösung von Salpetersäure-Diazobenzoësäure ein Alkali gesetzt wird — *Salpetersäure-Diazobenzoësäure* $C^7H^5N^2O^2.NO^3 = C^6H^4\begin{cases} N=N-O-NO^2 \\ CO-OH \end{cases}$ scheidet sich ab, wenn in eine Lösung von Meta-Amidobenzoësäure in kalter Salpetersäure ein Strom von salpetriger Säure geleitet

wird. Farblose, in kaltem Wasser schwer lösliche Prismen. Explodirt beim Erhitzen heftig. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser in Stickgas, Salpetersäure und Meta-Oxybenzoësäure. Die wässrige Lösung giebt mit einer Auflösung von Brom in Bromwasserstoffsäure einen schweren, öligen, rasch zu gelben Prismen erstarrenden Niederschlag von *Diazobenzoësäure-Perbromid* $C^7H^5N^2O^2Br^3$, welches beim Erwärmen mit Alkohol sich in Stickstoff, Brom und Metabrombenzoësäure zersetzt.

Diazobenzoë-Amidobenzoësäure $C^7H^4N^2O^2+C^7H^5(NH^2)O^2$. Entsteht beim Vermischen der wässrigen Lösungen von Salpetersäure-Diazobenzoësäure und Meta-Amidobenzoësäure. Lässt sich am leichtesten durch Einleiten von salpetriger Säure in eine alkoholische Lösung von Meta-Amidobenzoësäure oder durch Vermischen derselben bei 30° mit Salpetrigsäure-Aether darstellen, wobei sich die Säure sofort abscheidet. — Orangegelbe, krystallinische Körner oder kleine mikroskopische Prismen. Geruch- und geschmacklos. In Wasser, Alkohol und Aether fast unlöslich. Zersetzt sich bei 180° unter Verpuffung. Schwache, zweibasische Säure. Die Salze zersetzen sich in wässriger Lösung leicht unter Entwicklung von Stickgas. Beim Erhitzen mit Salzsäure zersetzt sie sich schon unter 100° in Metachlorbenzoësäure und salzsaure Meta-Amidobenzoësäure. Brom- und Jodwasserstoffsäure bewirken eine analoge Zersetzung.

Die *Ortho-* und *Paramidobenzoësäure* verhalten sich beim Behandeln mit salpetriger Säure wie die Meta-Amidobenzoësäure und liefern mit den eben beschriebenen isomerische, aber vollständig analoge Diazoverbindungen.

Sulfobenzoësäure $C^7H^6SO^5=C^6H^4\begin{matrix}CO\text{-}OH\\SO^2\text{-}OH\end{matrix}$. Wenn man auf trockne Benzoësäure den Dampf von Schwefelsäure-Anhydrid leitet und das Product mit Wasser behandelt oder Benzoësäure längere Zeit mit rauchender Schwefelsäure erwärmt, ent-

steht als Hauptproduct die Meta-Sulfobenzoësäure, neben einer kleinen Menge der isomeren Paraverbindung. Die letztere erhält man in reinem Zustande durch Oxydation der Toluolparasulfosäure (S. 312) mit chromsaurem Kalium und verdünnter Schwefelsäure.

1) *Meta-Sulfobenzoësäure.* Krystallinische, farblose, sehr zerfliessliche stark saure Masse. Liefert bei der Destillation mit Phosphorchlorid Metachlorbenzoylchlorid. Sehr beständige zweibasische Säure.

Das *neutrale Baryumsalz* $C^7H^4SO^5Ba$ ist sehr leicht löslich, das *saure* $(C^7H^5SO^5)^2Ba + 3H^2O$ krystallisirt in schwer löslichen, grossen monoklinen Säulen.

Ein Gemisch von concentrirter Salpetersäure und Schwefelsäure verwandelt sie in *Nitro-Metasulfobenzoësäure* $C^6H^3(NO^2)\begin{matrix}CO\text{-}OH\\SO^2\text{-}OH\end{matrix}$ (gut ausgebildete, in Wasser leicht lösliche Krystalle), welche bei Digestion mit Schwefelammonium in *Amidosulfobenzoësäure* $C^6H^3(NH^2)\begin{matrix}CO\text{-}OH\\SO^2\text{-}OH\end{matrix}$ (concentrisch vereinigte farblose Nadeln) übergeht.

2) *Parasulfobenzoësäure.* Farblose, leicht lösliche, aber nicht zerfliessliche Nadeln. Schmelzp. über 200°.

Das *neutrale Baryumsalz* krystallisirt in kleinen verästelten, ziemlich leicht löslichen Nadeln; das *saure* bildet grosse glänzende Nadeln, die in kaltem Wasser fast unlöslich, in heissem sehr schwer, weit schwerer als das entsprechende Salz der Metasäure, löslich sind.

Chlor- und Bromsubstitutionsproducte der Sulfobenzoësäuren werden durch Oxydation der Chlor- und Bromtoluolsulfosäuren erhalten.

Disulfobenzoësäure $C^6H^3\begin{matrix}CO\text{-}OH\\(SO^2\text{-}OH)^2\end{matrix}$ entsteht beim Erhitzen von Benzoësäure mit rauchender Schwefelsäure und Phosphorsäure-Anhydrid auf 250°. — Zerfliessliche, nadelförmige Prismen. Dreibasische Säure.

Eine davon verschiedene *α-Disulfobenzoësäure* entsteht durch Oxydation von α-Toluoldisulfosäure (S. 313) mit saurem chromsaurem Kalium und verdünnter Schwefelsäure.

Thiobenzoësäure $C^6H^5.CO.SH$. Wird durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf eine alkoholische Lösung von Schwefelkalium und Ausfällen mit Salzsäure erhalten — Weisse strahlig krystallinische Masse. Schmelzp. 24°. In kaltem Wasser wenig löslich. Nicht für sich, wohl aber mit Wasserdämpfen destillirbar. Oxydirt sich in ätherischer Lösung an der Luft leicht zu *Benzoyldisulfid* $(C^6H^5.CO)^2S^2$.

Eine damit isomerische *Thiobenzoësäure* $C^6H^5.CS.OH$, die in farblosen, büschelförmig vereinigten Nadeln krystallisirt und beim Erhitzen sich, ohne vorher zu schmelzen, zersetzt, entsteht neben Benzoësäure bei der Oxydation des Sulfobenzaldehyds (S. 356).

Dithiobenzoësäure $C^6H^5.CS.SH$. Das Kaliumsalz bildet sich beim Vermischen von Benzotrichlorid (S. 304) mit einer alkoholischen Schwefelkaliumlösung. Die freie Säure ist ein schweres, violettrothes, sehr unbeständiges Oel.

2. Säuren $C^8H^8O^2$.

a. Toluylsäuren.

$$C^6H^4\begin{cases}CH^3\\CO.OH\end{cases}$$

1. Ortho-Toluylsäure. Wird durch Zersetzung von Orthocyantoluol (S. 306) mit alkoholischem Kali oder besser mit conc. Salzsäure bei 200° und durch Oxydation des Ortho-Xylols mit verdünnter Salpetersäure erhalten. Die auf letztere Weise bereitete Säure wird wie die Paratoluylsäure (s. unten) gereinigt. — Lange haarfeine Nadeln. Schmelzp. 102°. In kaltem Wasser schwer, in heissem leichter löslich. Wird beim Erwärmen mit saurem chromsaurem Kalium und verdünnter

Schwefelsäure vollständig zu Kohlensäure und Wasser verbrannt.

Orthotoluylsaures Calcium $(C^8H^7O^2)^2Ca + 2H^2O$ krystallisirt in leicht löslichen Nadeln.

Orthotoluylamid $C^6H^4\begin{cases}CH^3\\CO.NH^2\end{cases}$. Entsteht bei nicht zu langer Einwirkung von alkoholischem Kali auf Orthocyantoluol. — Weisse, atlasglänzende, zu Büscheln vereinigte Nadeln. Schmelzp. 138°. Wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in siedendem, in Alkohol und Aether.

Nitro-Orthotoluylsäure $C^8H^7(NO^2)O^2$. Durch Auflösen von Orthotoluylsäure in conc. Salpetersäure. — Farblose, in kaltem Wasser wenig, in heissem ziemlich leicht lösliche Nadeln. Schmelzp. 145°.

---

2. **Meta-Toluylsäure** (*Iso-Toluylsäure.*) Entsteht neben Para-Toluylsäure durch Oxydation der im Steinkohlentheer enthaltenen Xylole (S. 313), lässt sich aber nicht von der Parasäure trennen. Das reine Metaxylol wird von verdünnter Salpetersäure nicht angegriffen. Rein wird sie durch Erhitzen von Uvitinsäure mit Kalkhydrat im Bleibade und durch Einwirkung von Natriumamalgam auf eine Lösung von Brommetatoluylsäure erhalten. — Farblose Nadeln. In Wasser leichter löslich, als die beiden isomeren Säuren. Schmelzp. 109—110°. Von Chromsäure wird sie leicht und vollständig zu Isophtalsäure oxydirt.

Metatoluylsaures Calcium $(C^8H^7O^2)^2Ca + 3H^2O$. Glänzende, in Wasser leicht lösliche, spiessförmige Krystalle.

Brommetatoluylsäure $C^6H^3Br\begin{cases}CH^3\\CO.OH\end{cases}$. Entsteht, neben der isomeren Bromparatoluylsäure, wenn das aus Steinkohlentheer-Xylol mit Brom erhaltene Gemenge von Brommeta- und Bromparaxylol längere Zeit mit saurem chromsaurem Kalium und verdünnter Schwefelsäure gekocht wird. Durch Darstellung des in Wasser sehr schwer löslichen Calciumsalzes

lässt sie sich von der Parasäure trennen. — Krystallinisches, selbst in siedendem Wasser schwer lösliches Pulver. Schmelzp. 205—206°.

Eine damit isomerische Brommetatoluylsäure, deren Calcium- und Baryumsalz in Wasser leicht löslich sind, die aber beim Behandeln mit Natriumamalgam ebenfalls Metatoluylsäure liefert, entsteht, wenn das Nitroparabromtoluol (aus Parabromtoluol mit Salpetersäure, Schmelzp. 45°) mit Alkohol und Cyankalium auf 220° erhitzt und das Product mit alkoholischem Kali gekocht wird.

Nitrometatoluylsäure $C^8H^7(NO^2)O^2$. Entsteht neben isomeren Säuren bei der Oxydation des aus Steinkohlentheer-Xylol bereiteten Gemenges von Nitroxylolen mit conc. Salpetersäure oder mit chromsaurem Kalium und verd. Schwefelsäure. — Weisses, lockeres, krystallinisches Pulver. Schmelzp. 211°. Sublimirt in langen glänzenden Nadeln. In kaltem Wasser fast unlöslich, in siedendem sehr schwer löslich.

---

3. Para-Toluylsäure. Entsteht aus Parabromtoluol bei gleichzeitiger Einwirkung von Natrium und Kohlensäure; aus Paracyantoluol durch Erhitzen mit alkoholischem Kali oder Salzsäure; am leichtesten darstellbar durch längeres Kochen von Para-Xylol oder Cymol mit verdünnter Salpetersäure (Gemisch von 1 Vol. Salpetersäure von 1,4 spec. Gewicht mit 2—3 Vol. Wasser) am aufwärts gerichteten Kühler. Die beim Erkalten sich abscheidende Säure ist noch verunreinigt mit Nitrosubstitutionsproducten. Um sie davon zu befreien, wird sie mit Wasser übergossen und dieses destillirt, wobei sich die Säure mit den Wasserdämpfen verflüchtigt, oder man erhitzt die rohe Säure einige Zeit mit Zinn und concentrirter Salzsäure und krystallisirt den nicht gelösten Theil aus siedendem Wasser um. — Feine, farblose, nadelförmige Krystalle. In kaltem Wasser wenig, in siedendem ziemlich leicht, in Alkohol sehr leicht löslich. Schmilzt bei 178° und sublimirt leicht. Von Chromsäure wird sie zu Terephtalsäure oxydirt.

Paratoluylsaures Calcium $(C^8H^7O^2)^2Ca+3H^2O$ krystallisirt in glänzenden, farblosen, in Wasser leicht löslichen Nadeln.

Bromparatoluylsäure $C^8H^7BrO^2$. Durch Oxydation von Monobromparaxylol und Monobromcymol. — Glänzende Blättchen. Schmelzp. 203—204°. Sublimirt in Nadeln.

Nitroparatoluylsäure $C^8H^7(NO^2)O^2$. Durch Auflösen von Paratoluylsäure in rauchender Salpetersäure und durch Behandeln von Cymol mit höchst conc. Salpetersäure. — Krystallisirt aus siedendem Wasser in langen farblosen Nadeln, aus Alkohol in grossen, hellgelben, durchsichtigen monoklinen Krystallen. Schmelzp. 189—190°.

Sulfoparatoluylsäure $C^6H^3(CH^3)\begin{matrix}SO^2\text{-}OH\\CO\text{-}OH\end{matrix}$. Bildet sich durch Oxydation von Cymolsulfhydrat (S. 333) mit Salpetersäure. — Lange dünne Prismen.

b. Alphatoluylsäure (Phenylessigsäure).

$C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}OH$.

Entsteht beim Kochen von Benzylcyanid (S. 306) mit Alkalien; bei der Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Mandelsäure; neben Methylalkohol und Oxalsäure beim Kochen der Vulpinsäure mit Barythydrat; beim Schmelzen von Atropasäure mit Kalihydrat; ihr Aethyläther beim Erhitzen eines Gemisches von Monobrombenzol und Chloressigsäure-Aether mit Kupfer auf 180—200°. — Krystallisirt in breiten glänzenden Blättern. Sehr ähnlich der Benzoësäure. Schmilzt bei 76°,5 und siedet unzersetzt bei 261—262°. — Geht bei der Oxydation mit Chromsäure in Benzoësäure über.

Bei der Einwirkung von Brom und Salpetersäure auf Alphatoluylsäure in der Kälte entstehen vorzugsweise Substitutionsproducte, welche der Parareihe angehören und bei der Oxydation in Parabrom- oder Paranitrobenzoësäure übergehen.

Neben diesen entstehen in geringerer Menge isomere, der Orthoreihe angehörige Verbindungen.

Eine andere Classe von Substitutionsproducten, in welchen Wasserstoff des Essigsäurerestes ersetzt ist (*Phenylchloressigsäure* C^6H^5-CHCl-CO-OH, *Phenylbromessigsäure* C^6H^5-CHBr-CO-OH), entsteht beim Erhitzen der Mandelsäure mit conc. Chlor- oder Bromwasserstoffsäure auf 140—150° und bei der Einwirkung von Brom auf erhitzte Alphatoluylsäure.

3. Säuren $C^9H^{10}O^2$.

1. **Mesitylensäure** $C^6H^3\diagup\!\!\diagdown^{(CH^3)^2}_{CO\text{-}OH}$ (1 : 3 : 5). Entsteht durch Oxydation des Mesitylens mit verdünnter Salpetersäure. Die rohe Säure wird in derselben Weise wie die Paratoluylsäure gereinigt. — Krystallisirt aus Wasser in kleinen farblosen Nadeln, aus Alkohol in grossen durchsichtigen monoklinen Krystallen. In kaltem Wasser fast unlöslich, in heissem sehr schwer, in Alkohol sehr leicht löslich. Schmilzt bei 166° und sublimirt ohne Zersetzung. — Bei weiterer Oxydation geht sie in Uvitinsäure und Trimesinsäure über. Bei der Destillation mit überschüssigem Kalk liefert sie Metaxylol.

Mesitylensaures Baryum $(C^9H^9O^2)^2Ba$ krystallisirt in grossen, glänzenden, in Wasser leicht löslichen Prismen.

2. **Xylylsäure** $C^6H^3\diagup\!\!\diagdown^{(CH^3)^2}_{CO\text{-}OH}$ (1 : 2 : 4)[1]), entsteht bei gleichzeitiger Einwirkung von Natrium und Kohlensäure auf Monobrommetaxylol und neben der Paraxylylsäure bei der Oxydation des Pseudocumols. Man reinigt das Säuregemenge durch Abdestilliren mit den Wasserdämpfen und gelindes Erwärmen mit wenig Zinn und Salzsäure, und stellt zur Trennung beider Säuren von einander die Calciumsalze dar. Bei partieller Krystallisation scheidet sich zuerst das paraxylylsaure und erst später das xylylsaure Calcium ab. Aus den Lösungen dieser Salze werden die Säuren durch Salzsäure gefällt. —

[1]) Die Stellung der Gruppe CO-OH mit 1 bezeichnet

Krystallisirt aus Alkohol in grossen durchsichtigen, monoklinen Prismen, aus Wasser in feinen Nadeln. Schmilzt bei 126°. Der Mesitylensäure sehr ähnlich. Liefert, wie diese, bei der Destillation mit Kalk Metaxylol, wird aber durch weitere Oxydation in Xylidinsäure verwandelt.

Xylylsaures Calcium $(C^9H^9O^2)^2Ca + 2H^2O$ bildet grosse, harte, durchsichtige monokline Prismen.

3. Paraxylylsäure $C^6H^3\begin{cases}(CH^3)^2\\CO\text{-}OH\end{cases}$ (1 : 3 : 4)[1]. Ueber Bildung und Darstellung s. Xylylsäure. Scheidet sich aus siedendem Wasser in undeutlich krystallinischen Flocken, aus Alkohol in concentrisch gruppirten, spiessförmigen Prismen ab. Schmelzp. 163°. In Alkohol leichter löslich als die Xylylsäure. Geht bei weiterer Oxydation, wie die Xylylsäure, in Xylidinsäure über, liefert aber bei der Destillation mit Kalk Orthoxylol.

Paraxylylsaures Calcium $(C^9H^9O^2)^2Ca + 3^1/_2H^2O$ bildet weiche, nicht durchsichtige, zu Büscheln vereinigte Krystalle.

4. Aethylbenzoësäure (Para-) $C^6H^4\begin{cases}C^2H^5\\CO\text{-}OH\end{cases}$ wird durch Einwirkung von Natrium und Kohlensäure auf Bromäthylbenzol und durch Oxydation des Diäthylbenzols mit verdünnter Salpetersäure erhalten. — Farblose, glänzende, der Benzoësäure sehr ähnliche Blättchen. In kaltem Wasser wenig, in heissem leichter, in Alkohol sehr leicht löslich. Schmilzt bei 110°. Geht bei weiterer Oxydation in Terephtalsäure über.

5. Alphaxylylsäure $C^6H^4\begin{cases}CH^3\\CH^2\text{-}CO\text{-}OH\end{cases}$. Entsteht aus dem Tolylcyanid (S. 351) beim Kochen mit alkoholischem Kali. — Farblose glänzende breite Blätter. In heissem Wasser leicht löslich. Schmilzt bei 42°.

6. Hydrozimmtsäure *(Phenylpropionsäure)* $C^6H^4\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}OH$. Wird durch Einwirkung von Wasserstoff im Entstehungszustand (Natriumamalgam) auf die Zimmtsäure, durch vorsichtige Oxydation das Phenylpropylalkohols (S. 352)

[1]) Die Stellung der Gruppe CO-OH mit 1 bezeichnet.

mit Chromsäure und durch Kochen von Benzoläthylcyanür (S. 315) mit alkoholischem Kali erhalten. Ihr Aethyläther entsteht durch Erhitzen des Productes der Einwirkung von Natrium auf Essigäther (s. S. 78) mit Benzylchlorid. — Krystallisirt aus Wasser in langen, feinen, farblosen Nadeln. In siedendem Wasser und in Alkohol leicht löslich, in kaltem Wasser schwer, aber doch leichter löslich als die Benzoësäure. Schmilzt bei 47° und siedet ohne Zersetzung bei 280°. — Geht bei der Oxydation mit Chromsäure in Benzoësäure über. Mit rauchender Salpetersäure liefert sie *Paranitro-Hydrozimmtsäure* $C^6H^4(NO^2)$-$C^3H^5O^2$ (glänzende, flache Nadeln, Schmelzp. 163—164°) neben einer isomeren, leichter löslichen, wahrscheinlich der Orthoreihe angehörenden Säure.

7. **Hydratropasäure** C^6H^5-$CH\begin{cases}CH^3\\CO\text{-}OH\end{cases}$. Entsteht durch Einwirkung von Wasserstoff im Entstehungszustand (Natriumamalgam) auf Atropasäure. — Farblose, bei niedriger Temperatur nicht erstarrende Flüssigkeit.

4. Säuren $C^{10}H^{12}O^2$.

1. **Durylsäure** (*Cumylsäure*) $C^6H^2\begin{cases}(CH^3)^3\\CO\text{-}OH\end{cases}$. Wird durch Oxydation des Durols mit verdünnter Salpetersäure erhalten. — Krystallisirt aus Alkohol in glänzenden harten Prismen. Schmelzp. 149—150°. In siedendem Wasser fast unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich. Geht bei weiterer Oxydation in Cumidinsäure über.

2. **Cuminsäure** $C^6H^4\begin{cases}C^3H^7\\CO\text{-}OH\end{cases}$. Entsteht aus dem Cuminol (S. 357) beim Kochen mit alkoholischem Kali oder beim Eintragen in schmelzendes Kalihydrat und wahrscheinlich auch beim Kochen desselben mit verdünnter Salpetersäure. Tritt im Harn von Menschen oder Hunden nach dem Genuss von Cymol auf. — Farblose, tafelförmige oder prismatische Krystalle. In kaltem Wasser fast unlöslich, in heissem sehr

schwer, in Alkohol leicht löslich. Schmilzt bei 114—115° und sublimirt ohne Zersetzung in langen Nadeln. Geht bei der Oxydation mit conc. Salpetersäure oder Chromsäure in Terephtalsäure über und liefert beim Erhitzen mit Kalk Cumol.

5. Säuren $C^{11}H^{14}O^2$.

Homocuminsäure $C^6H^4\begin{cases}C^3H^7\\CH^2\text{-}CO\text{-}OH\end{cases}$. Entsteht aus Cumylcyanid (aus Cuminalkohol S. 352 darstellbar) beim Kochen mit alkoholischem Kali. — Kleine, bei 52° schmelzende Krystalle.

b. Einbasische, zweiatomige Säuren.

1. Oxybenzoësäuren.

$$C^7H^6O^3 = C^6H^4\begin{cases}OH\\CO\text{-}OH\end{cases}.$$

Die drei, den anderen Substitutionsproducten der Benzoësäure entsprechenden isomeren Oxysäuren sind gut bekannt. Sie zind einbasische Säuren, aber zugleich einatomige Phenole. Beim Zusammenbringen mit kohlensauren Salzen wird nur das in der Gruppe CO-OH enthaltene Wasserstoffatom gegen Metall ausgetauscht, beim Behandeln mit starken freien Basen aber auch das der andern Hydroxylgruppe (des Phenol-Hydroxyls). Die letzteren Salze werden, wie die salzartigen Verbindungen des Phenols, schon durch Kohlensäure zersetzt und in die Salze der ersteren Art verwandelt.

1. Salicylsäure (*Ortho-Oxybenzoësäure*). Ist in den Blüthen von Spiraea ulmaria und als Methyläther im Wintergrünöl (dem flüchtigen Oel von Gaultheria procumbens) enthalten. — Das Natriumsalz entsteht durch directe Vereinigung von Phenol mit Kohlensäure bei Gegenwart von Natrium, der Aethyläther beim Zusammenbringen eines Gemenges gleicher Gewichtstheile von Phenol und Chlorkohlensäure-Aether (S. 245)

mit Natrium. Sie entsteht ferner beim Behandeln des Saligenins (S. 353) und der salicyligen Säure (S. 357) mit Oxydationsmitteln; beim Schmelzen von orthotoluolsulfosaurem Kalium, Ortho-Kresol (S. 330), orthochlor- oder orthobrombenzoësaurem Kalium und Salicin (s. Glycoside) mit Kalihydrat; beim Einleiten von salpetriger Säure in die verdünnte wässrige Lösung der Ortho-Amidobenzoësäure. — Am zweckmässigsten darstellbar durch Erwärmen von Gaultheria-Oel mit Kalilauge, wodurch es in Methylalkohol und salicylsaures Kalium verwandelt wird. Aus der Lösung dieses Salzes wird die Säure mit Salzsäure abgeschieden und durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt.

Farb- und geruchlose Prismen, in kaltem Wasser sehr schwer (in 1800 Th. von 18°), in siedendem ziemlich leicht (in 15—20 Th.), in Alkohol und Aether leicht löslich. Schmelzp. 155—156°. Bei vorsichtigem Erhitzen sublimirbar; bei raschem Erhitzen für sich oder mit Wasser zerfällt sie bei 220—230°, beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure bei 140—150° in Kohlensäure und Phenol. Von Chromsäure wird sie leicht zu Kohlensäure und Wasser verbrannt. Phosphorchlorid verwandelt sie in Orthochlorbenzoylchlorür. Ihre Lösung wird, mit Eisenchlorid versetzt, tief blauviolett gefärbt.

Salicylsaures Baryum $(C^7H^5O^3)^2Ba + H^2O$. Seideglänzende, strahlig vereinigte, in Wasser leicht lösliche Nadeln. Wird zu der heissen, wässrigen Lösung conc. Barytwasser gesetzt, so scheidet sich das Salz $C^7H^4O^3Ba + 2H^2O$ in schwer löslichen Blättchen ab.

Salicylsäure-Methyläther $C^6H^4\begin{matrix}OH\\CO\text{-}O\text{-}CH^3\end{matrix}$. Durch Destillation von Gaultheria procumbens mit Wasser. Aus der Salicylsäure durch Destillation mit Methylalkohol und Schwefelsäure. — Farbloses Oel von angenehmem Geruch. Spec. Gewicht 1,197 bei 0°. Siedepunct 224°. Wenig in Wasser, leicht in Alkohol löslich. Die wässrige Lösung färbt sich mit

Eisenchlorid violett. Verbindet sich in der Kälte mit Basen zu unbeständigen Salzen.

Salicylsäure-Aethyläther $C^6H^4\begin{matrix}OH\\CO\text{-}O\text{-}C^2H^5\end{matrix}$ entsteht bei der Destillation von Salicylsäure mit Alkohol und Schwefelsäure. — Farbloses, bei 221° siedendes Oel von 1,18 spec. Gewicht bei 20°.

Methylsalicylsäure $C^6H^4\begin{matrix}O\text{-}CH^3\\CO\text{-}OH\end{matrix}$. Beim Erhitzen von 2 Th. Gaultheriaöl mit 1 Th. Kalihydrat (in Alkohol gelöst) und 3—4 Th. Jodmethyl auf 100—120° entsteht der flüssige, bei 248° siedende Methyläther der Methylsalicylsäure $C^6H^4\begin{matrix}O\text{-}CH^3\\CO\text{-}O\text{-}CH^3\end{matrix}$, welcher beim Kochen mit Natronlauge methylsalicylsaures Natrium liefert, aus dessen Lösung Salzsäure die freie Säure abscheidet. — Grosse, farblose Tafeln, in kaltem Wasser schwer, in heissem und in Alkohol leicht löslich. Schmilzt bei 98°,5 und zerfällt über 200° in Anisol (S. 321) und Kohlensäure. Ihre wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid nicht violett gefärbt. Starke, einbasische Säure. Ihre Salze sind ebenso beständig wie die salicylsauren.

Aethylsalicylsäure $C^6H^4\begin{matrix}O\text{-}C^2H^5\\CO\text{-}OH\end{matrix}$. Wird in derselben Weise wie die Methylsalicylsäure erhalten. — Strahlige Krystallmasse. Schmelzp. 19°,5. Spaltet sich bei 300° in Kohlensäure und Phenol-Aethyläther.

Acetylsalicylsäure $C^6H^4\begin{matrix}O\text{-}C^2H^3O\\CO\text{-}OH\end{matrix}$ entsteht bei der Einwirkung von Chloracetyl auf Salicylsäure oder salicylsaure Salze. — Farblose, feine Prismen.

Salicylamid $C^7H^7NO^2 = C^6H^4\begin{matrix}OH\\CO\text{-}NH^2\end{matrix}$ (isomerisch mit den Amidobenzoësäuren) entsteht bei längerer Einwirkung von Ammoniak auf Gaultheriaöl und beim Erhitzen des salicylsauren Ammoniums. — Blassgelbe Krystallblättchen, in Wasser schwer löslich. Schmelzpunct 142°. Sublimirbar.

Salicylsäure-Anhydrid (*Salicylid*) $C^7H^4O^2 = C^6H^4\begin{cases}O\\|\\CO\end{cases}$ entsteht neben complicirter zusammengesetzten Anhydriden beim Erwärmen von Salicylsäure mit Phosphoroxychlorid und wird aus dem mit Wasser behandelten Producte durch siedenden absoluten Alkohol ausgezogen. — Farblose, zu grossen kugelförmigen Aggregaten vereinigte glänzende Nadeln. Schmilzt bei 200—220° unter Zersetzung. Wird von Wasser nicht zersetzt, geht aber beim Kochen mit Kalilauge in Salicylsäure über.

Monochlorsalicylsäure $C^6H^3Cl(OH)CO_2OH$. Durch Einleiten von Chlor in eine abgekühlte Lösung von Salicylsäure in Schwefelkohlenstoff und durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Amidometachlorbenzoësäure (aus Metachlorbenzoësäure durch Nitriren und Reduciren bereitet). — Farblose Nadeln. Schmelzp. 172°,5. Die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid violett gefärbt.

Monobromsalicylsäure $C^6H^3Br(OH)CO_2OH$. Durch Eintragen gepulverter Salicylsäure in eine Lösung von Brom in Schwefelkohlenstoff; aus β-Amidometabrombenzoësäure (aus β-Nitrometabrombenzoësäure S. 365) mit salpetriger Säure und durch gelindes Erwärmen von 1 Mol. Salicylsäure mit 2 Mol. Phosphorbromid und Behandeln des Productes mit Wasser. — Farblose Nadeln. Schmelzp. 164 — 165°. Sublimirt schon bei 150—155°. Beim Erhitzen mit Kalk spaltet sie sich in Kohlensäure und Parabromphenol (S. 323).

Eine damit isomere, in Wasser leichter lösliche, bei 219—220° schmelzende Bromsalicylsäure entsteht aus der α-Amidometabrombenzoësäure mit salpetriger Säure.

Monojodsalicylsäure $C^6H^3J(OH)CO_2OH$ und *Dijodsalicylsäure* $C^6H^2J^2(OH)CO_2OH$ bilden sich bei der Einwirkung von Jod auf Salicylsäure in alkalischer Lösung, oder in wässriger Lösung bei Gegenwart von Jodsäure. Durch Krystallisation ihrer Natriumsalze lassen sie sich von einander trennen. Die

Monojodsalicylsäure bildet zarte, baumartig gruppirte, bei 184° schmelzende Nadeln, die *Dijodsalicylsäure* eine weisse, verfilzte Masse, die bei 193°, ohne vorher zu schmelzen, sich zu zersetzen beginnt. Die Lösungen beider werden durch Eisenchlorid violett gefärbt.

Nitrosalicylsäure (*Anilsäure*) $C^7H^5(NO^2)O^3$ bildet sich beim Behandeln von Salicylsäure, Indigo und Salicin mit Salpetersäure. — Nadelförmige Krystalle, in kaltem Wasser sehr schwer löslich, leichter in heissem und in Alkohol. Beim Kochen mit Salpetersäure geht sie in Pikrinsäure über.

Dinitrosalicylsäure $C^7H^4(NO^2)^2O^3 + H^2O$. Der Methyläther (farblose, bei 124—125° schmelzende Schuppen) entsteht beim Eintragen von Gaultheriaöl in Salpeter-Schwefelsäure. Daraus wird durch kurzes Kochen mit conc. Kalilauge das Kaliumsalz und aus diesem mit Schwefelsäure die freie Säure erhalten. — Nadel- oder säulenförmige Krystalle. In kaltem Wasser kaum, in siedendem leicht löslich. Schmilzt wasserfrei bei 165°. Sublimirbar.

Amidosalicylsäure $C^7H^5(NH^2)O^3 = C^6H^3(NH^2)\begin{matrix}OH\\CO\text{-}OH\end{matrix}$.

Wird durch Reduction der Nitrosalicylsäure mit Zinn und Salzsäure erhalten. — Atlasglänzende Nadeln. In kaltem Wasser und in Alkohol unlöslich, in heissem Wasser schwer löslich. Verbindet sich mit Basen und Säuren. Leicht zersetzbar. Spaltet sich in höherer Temperatur in Kohlensäure und Metaamidophenol (S. 325).

---

2. Oxybenzoësäure (*Meta-Oxybenzoësäure*) $C^6H^4\begin{matrix}OH\\CO\text{-}OH\end{matrix}$.

Entsteht beim Einleiten von salpetriger Säure in eine verdünnte siedende wässrige Lösung von Metamidobenzoësäure, beim Kochen von Salpetersäure-Diazobenzoësäure (S. 371) mit Wasser und beim Schmelzen von Metachlor-, Metabrom-, Metajod-, Metasulfobenzoësäure und Meta-Kresol mit Kalihydrat. — Krystallinisches, aus mikroskopischen quadratischen

Tafeln bestehendes Krystallpulver oder grössere warzige Krystalle, ohne Krystallwasser. In kaltem Wasser wenig, in heissem leichter löslich Schmilzt bei 200° und lässt sich fast ohne Zersetzung destilliren. Ihre Lösung giebt mit Eisenchlorid keine farbige Reaction.

Oxybenzoësäure-Aethyläther $C^6H^4\begin{matrix}OH\\CO\text{-}O\text{-}C^2H^5\end{matrix}$. Farblose Tafeln. Schmelzp. 72°. Siedep. 282°. In kaltem Wasser fast unlöslich, in siedendem ziemlich löslich. Mit kalter conc. Natronlauge übergossen, liefert er eine farblose, krystallinische, leicht lösliche Natriumverbindung $C^6H^4\begin{matrix}ONa\\CO\text{-}O\text{-}C^2H^5\end{matrix}$.

Methyloxybenzoësäure $C^6H^4\begin{matrix}O\text{-}CH^3\\CO\text{-}OH\end{matrix}$. Das Kaliumsalz wird durch Erhitzen von 1 Mol. Oxybenzoësäure mit 2 Mol. Kalihydrat und 2 Mol. Jodmethyl auf 140° und Zersetzung des so gebildeten Methyläthers mit Kalilauge erhalten. Das Natriumsalz entsteht bei gleichzeitiger Einwirkung von Natrium und Kohlensäure auf den Methyläther des flüssigen Monobromphenols. — Die aus diesen Salzen mit Salzsäure abgeschiedene Säure krystallisirt in langen, farblosen Nadeln. In kaltem Wasser wenig, in heissem Wasser und in Alkohol leicht löslich. Schmilzt boi 95° und sublimirt ohne Zersetzung.

Aethyloxybenzoësäure $C^6H^4\begin{matrix}O\text{-}C^2H^5\\CO\text{-}OH\end{matrix}$. Farblose Nadeln. Schmelzp. 137°.

Acetyloxybenzoësäure $C^6H^4\begin{matrix}O\text{-}C^2H^3O\\CO\text{-}OH\end{matrix}$. Farblose Krystalle. Schmelzp. 127°.

Nitrooxybenzoësäure $C^7H^5(NO^2)O^3$. Durch Auflösen von Oxybenzoësäure in Salpetersäure von 1,36 spec. Gewicht. — Gelbe, rhombische Krystalle.

Eine damit isomere *Nitrooxybenzoësäure* bildet sich beim Kochen von *β*-Nitro-Metamidobenzoësäure (S. 366) mit Kalilauge. — Gelbe, in siedendem Wasser sehr schwer lösliche vier- oder sechsseitige Blättchen. Schmelzp. 230°.

3. Paraoxybenzoësäure $C^6H^4\begin{matrix}OH\\CO\text{-}OH\end{matrix}$. Entsteht aus Phenol und Kohlensäure, wie die Salicylsäure, und anstatt dieser, wenn bei der Reaction Kalium statt des Natriums angewandt wird; ferner beim Einleiten von salpetriger Säure in die siedende, stark verdünnte wässrige Lösung der Paramidobenzoësäure und beim Schmelzen von Anissäure Parajodbenzoësäure, Parasulfobenzoësäure, Para-Kresol, Phloretinsäure, Amidohydrozimmtsäure und vieler Harze (Benzoë, Aloë, Drachenblut, Acaroïdharz etc.) mit Kalihydrat. In kleiner Menge auch beim Schmelzen von Benzoësäure mit Kalihydrat bei hoher Temperatur. — Krystallisirt aus Wasser mit 1 Mol. Krystallwasser in durchsichtigen monoklinen Prismen. In kaltem Wasser viel leichter löslich als die Salicylsäure, noch leichter in heissem Wasser und in Alkohol. Schmilzt bei 210°, zerfällt aber bei dieser Temperatur schon theilweise in Kohlensäure und Phenol. Ihre Lösung färbt sich auf Zusatz von Eisenchlorid nicht violett, sondern giebt einen gelben, amorphen, im Ueberschuss des Fällungsmittels löslichen Niederschlag. — Beim Behandeln mit Phosphorchlorid liefert sie Parachlorbenzoylchlorid.

Paraoxybenzoësäure-Methyläther $C^6H^4\begin{matrix}OH\\CO\text{-}O\text{-}CH^3\end{matrix}$ wird durch Erhitzen gleicher Molecüle Paraoxybenzoësäure, Kalihydrat und Jodmethyl auf 120° erhalten. — Krystallisirt aus Aether in grossen Tafeln. Schmilzt bei 17° und siedet bei 283°.

Paraoxybenzoësäure-Aethyläther $C^6H^4\begin{matrix}OH\\CO\text{-}O\text{-}C^2H^5\end{matrix}$ wird wie der Methyläther dargestellt. — Farblose Krystallmasse. Schmilzt bei 113° und siedet bei 297°. In Wasser wenig, in Alkohol leicht löslich. Giebt mit conc. Natronlauge eine feste, leicht lösliche Natriumverbindung.

Anissäure (*Methylparaoxybenzoësäure*) $C^6H^4\begin{matrix}O\text{-}CH^3\\CO\text{-}OH\end{matrix}$. Wird aus der Paraoxybenzoësäure auf dieselbe Weise, wie die

Methyloxybenzoësäure aus der Oxybenzoësäure, erhalten. Entsteht ferner bei der Oxydation des Anisaldehyds und des Anethols (vergl. S. 358) mit Salpetersäure oder einem Gemisch von saurem chromsaurem Kalium und verdünnter Schwefelsäure und bei der Oxydation des Parakresol-Methyläthers (S. 331) mit chromsaurem Kalium und verdünnter Schwefelsäure. — Grosse, farblose Prismen. In kaltem Wasser fast unlöslich, in Alkohol leicht löslich. Schmilzt bei 175°. Sublimirbar. Ihre Salze sind fast sämmtlich in Wasser löslich und krystallisiren gut. — Beim Erhitzen mit Jod- oder Chlorwasserstoffsäure liefert sie Paraoxybenzoësäure und Jod- oder Chlormethyl. Auch schmelzendes Kalihydrat verwandelt sie in Paraoxybenzoësäure. Beim Erhitzen mit Kalk oder Baryt zerfällt sie in Anisol (S. 321) und Kohlensäure.

Chloranissäure $C^8H^7ClO^3$ entsteht durch Einleiten von Chlorgas in geschmolzene Anissäure. — Kleine, farblose Prismen, bei 180° schmelzbar und sublimirbar. In Wasser unlöslich, in Alkohol löslich. — *Bromanissäure und Jodanissäure* gleichen sehr der gechlorten Säure. Mit Baryt destillirt, liefern sie Substitutionsproducte des Anisols.

Nitroanissäure $C^6H^3(NO^2)\begin{matrix}O\text{-}CH^3\\CO\text{-}OH\end{matrix}$ bildet sich, wenn Anissäure oder die Oele, welche bei der Oxydation Anissäure liefern, bis zur vollständigen Auflösung mit Salpetersäure gekocht werden. — Kleine glänzende Prismen, die bei 186—187° schmelzen und nur unter theilweiser Zersetzung flüchtig sind. Wenig löslich in Wasser und kaltem Alkohol, leicht in heissem.

Dinitroanissäure $C^6H^2(NO^2)^2\begin{matrix}O\text{-}CH^3\\CO\text{-}OH\end{matrix}$. Durch längeres Erwärmen von Nitroanissäure mit rauchender Salpetersäure. — Zolllange, glänzende Nadeln. Schmelzp. 173°. In kaltem Wasser kaum, in siedendem und in Alkohol leicht löslich. Wird durch wässriges Ammoniak langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur, rasch in der Wärme in Dinitroparamidobenzoësäure (S. 366), beim Erwärmen mit Alkalien oder kohlensaurem Alkali in Dinitroparaoxybenzoësäure verwandelt.

Amidoanissäure $C^8H^7(NH^2)O^3 = C^6H^3(NH^2)\begin{cases}O\text{-}C^2H^3\\CO\text{-}OH\end{cases}$. Durch Reduction der Nitroanissäure. — Krystallisirt aus Alkohol in kurzen vierseitigen Prismen. Schwer löslich in Wasser, leicht in heissem Alkohol. Schmilzt bei 180°. Nicht ohne Zersetzung flüchtig. Verbindet sich mit Basen und Säuren zu Salzen.

Aethylparaoxybenzoësäure $C^6H^4\begin{cases}O\text{-}C^2H^5\\CO\text{-}OH\end{cases}$ wird aus der Paraoxybenzoësäure und dem Parakresol-Methyläther in derselben Weise, wie die Anissäure, erhalten. — Farblose Nadeln. In siedendem Wasser sehr schwer löslich. Schmilzt bei 195° und sublimirt ohne Zersetzung.

Chlorparaoxybenzoësäure $C^7H^5ClO^3$, **Jod-** und **Dijodparaoxybenzoësäure** sind krystallisirende Säuren, die in derselben Weise, wie die Substitutionsproducte der Salicylsäure dargestellt werden.

Nitroparaoxybenzoësäure $C^6H^3(NO^2)\begin{cases}OH\\CO\text{-}OH\end{cases}$ entsteht beim Behandeln der Paraoxybenzoësäure mit sehr verdünnter Salpetersäure. Kleine, fleischfarbene Krystalle. Wird durch Behandeln mit Zinn und Salzsäure zu *Amidoparaoxybenzoësäure* $C^7H^5(NH^2)O^3 = C^6H^3(NH^2)\begin{cases}OH\\CO\text{-}OH\end{cases}$ reducirt, die mit $^1/_2H^2O$ in leicht zersetzbaren Nadeln krystallisirt.

Dinitroparaoxybenzoësäure $C^6H^2(NO^2)^2\begin{cases}OH\\CO\text{-}OH\end{cases}$. Durch Einleiten von salpetriger Säure in die kochende Lösung der Dinitroparamidobenzoësäure (S. 366) und beim Kochen derselben Säure oder der Dinitroanissäure mit Kalilauge. — Grosse, hellgelbe oder hellbroncefarbene rhombische Tafeln. Schmilzt bei 235—237° unter Zersetzung. In kaltem Wasser wenig, in siedendem ziemlich, in Alkohol leicht löslich.

2. Säuren $C^8H^8O^3$.

a. Oxytoluylsäuren.

$$C^6H^3\begin{cases}OH\\CH^3\\CO\_OH\end{cases}.$$

Drei verschiedene Säuren von dieser Zusammensetzung (*α*-, *β*- und *γ-Kresotinsäure*) werden, wie die Salicylsäure, durch gleichzeitige Einwirkung von Natrium und Kohlensäure auf die drei Modificationen des Kresols erhalten. Eine vierte Säure (*Oxytoluylsäure*) bildet sich aus Sulfoparatoluylsäure beim Schmelzen mit Kalihydrat.

α-Kresotinsäure. Aus Para-Kresol. Lange, farblose Nadeln. Schmelzp. 147—150°.

β-Kresotinsäure. Aus Ortho-Kresol. Lange, farblose Nadeln. Schmelzp. 114°.

γ-Kresotinsäure. Aus Meta-Kresol. Nadeln. Schmelzpunct 168—173°.

Die Lösungen dieser drei Säuren in Wasser werden durch Eisenchlorid violett gefärbt.

Oxytoluylsäure. Lange Nadeln. Schmelzp. 202—203°. Sublimirbar. Giebt keine Reaction mit Eisenchlorid.

b. Oxymethyl-Phenylameisensäure.

$$C^6H^4\begin{cases}CH^2\_OH\\CO\_OH\end{cases}.$$

Wenn Paratoluylsäure in der Wärme mit Brom behandelt wird, entsteht eine bis jetzt nicht rein dargestellte Säure $C^6H^4\begin{cases}CH^2Br\\CO\_OH\end{cases}$, welche beim Kochen mit Barytwasser Brombaryum und das Baryumsalz der Oxymethylphenylameisensäure liefert. Salzsäure scheidet daraus die freie Säure ab. — Platte Nadeln. Schmelzp. 176°. In Wasser, namentlich in heissem, ziemlich leicht löslich.

c. Mandelsäure (Phenylglycolsäure).

$$C^6H^5\text{-}CH\begin{matrix}OH\\ CO\text{-}OH\end{matrix}.$$

Bildet sich, wenn eine mit Blausäure und verdünnter Salzsäure versetzte Lösung von Bittermandelöl 30—36 Stunden am aufwärts gerichteten Kühler auf circa 90° erhitzt und darauf verdunstet wird. Sie entsteht auch beim Erhitzen des Amygdalins mit conc. Salzsäure. Durch Auflösen in Aether wird sie von dem gleichzeitig gebildeten Salmiak getrennt. — Krystallisirt in Prismen oder Tafeln. Schmelzp. 115°. In Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich. Beim Erhitzen für sich liefert sie Bittermandelöl und ein Harz. Oxydirende Substanzen verwandeln sie in Benzoësäure. Jodwasserstoffsäure reducirt sie zu Alphatoluylsäure, mit Chlor- und Bromwasserstoffsäure liefert sie Wasser und *Chlor-* oder *Bromalphatoluylsäure* (s. S. 378).

3. Säuren $C^9H^{10}O^3$.

1. Oxymesitylensäure $C^6H^2(CH^3)^2\begin{matrix}OH\\ CO\text{-}OH\end{matrix}$. Entsteht beim Erhitzen von mesitylensulfosaurem Kalium mit Kalihydrat auf 240—250°. — Farblose, seideglänzende, feine Nadeln. Schmelzpunct 176°. In kaltem Wasser fast unlöslich, in siedendem schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich. Die Lösung der freien Säure und ihrer Salze wird durch Eisenchlorid tief blau gefärbt. Beim Erhitzen mit Kalihydrat auf höhere Temperatur spaltet sie sich in Kohlensäure und festes Xylenol (S. 332).

2. Melilotsäure (*Hydrocumarsäure*) $C^6H^4\begin{matrix}OH\\ CH^2\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}OH\end{matrix}$. Ist im Steinklee (Melilotus officinalis) und in den Fahamblättern theils in freiem Zustande, theils in Verbindung mit Cumarin enthalten und entsteht bei der Behandlung einer wässrigen

Lösung von Cumarin mit Natriumamalgam. — Grosse, farblose, spiessige Krystalle. In heissem Wasser, Alkohol und Aether sehr leicht, in kaltem Wasser ziemlich leicht (in 20 Th. von 18°) löslich. Schmilzt bei 82°. Ihre Lösung wird durch Eisenchlorid vorübergehend bläulich gefärbt. Beim Erhitzen für sich spaltet sie sich in Wasser und ein in rhombischen Tafeln krystallisirendes, bei 25° schmelzendes und bei 272° siedendes *Anhydrid* $C^9H^8O^2$. Schmelzendes Kalihydrat zerlegt sie unter Wasserstoffentwicklung in Salicylsäure und Essigsäure. — Ihre Salze liefern bei vorsichtigem Erhitzen das Anhydrid, bei stärkerem Erhitzen Phenol.

3. Hydroparacumarsäure $C^6H^4\begin{cases}OH\\CH^2\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}OH\end{cases}$. Entsteht aus der Paracumarsäure beim Behandeln mit Natriumamalgam und bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Para-Amidohydrozimmtsäure. — Kleine, gut ausgebildete monokline Krystalle. In Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich. Schmilzt bei 125°.

4. Phloretinsäure $C^6H^4\begin{cases}OH\\CH\\CO\text{-}OH\end{cases}\!\!\begin{matrix}\\CH^3\\\\\end{matrix}$ (?). Bildet sich neben Phloroglucin (S. 346) beim Eindampfen des Phloretins mit Kalilauge. Aus dem Rückstande wird das phloretinsaure Kalium mit Alkohol ausgezogen, aus dieser Lösung durch Aether wieder gefällt und nach dem Lösen in Wasser durch Salzsäure zersetzt. — Lange, spröde, farblose Prismen, in kaltem Wasser schwer, in heissem und in Alkohol leicht löslich. Schmilzt bei 128—130°. Ihre Lösung wird durch Eisenchlorid grün gefärbt. Beim Schmelzen mit Kalihydrat zersetzt sie sich in Paraoxybenzoësäure und Essigsäure, beim Erhitzen mit Baryt in Phlorol (S. 332) und Kohlensäure.

5. Tropasäure (*Phenylhydracrylsäure*) $C^6H^5\text{-}CH\begin{cases}CH^2\text{-}OH\\CO\text{-}OH\end{cases}$. Bildet sich bei mehrstündigem Erhitzen von Atropin (s. Alkaloïde) mit rauchender Salzsäure auf 120—130°. — Feine, farblose prismatische Krystalle. In Wasser ziemlich leicht (in 49 Th.

von 14°,5), in Alkohol und Aether leicht löslich. Schmilzt bei 117—118°. Verwandelt sich bei weiterem Erhitzen mit Salzsäure oder Barythydrat unter Verlust von Wasser in Atropasäure und Isatropasäure.

6. **Phenylmilchsäure** $C^6H^5.CH^2.CH\begin{matrix}OH\\CO.OH\end{matrix}$. Wird durch Einwirkung von Natriumamalgam auf eine kalte Lösung von Phenylchlor- oder Phenylbrommilchsäure erhalten. — Spitze, zu halbkugeligen Gruppen vereinigte Nadeln. In heissem Wasser ausserordentlich leicht löslich. Schmilzt bei 93—94°, spaltet sich beim Erhitzen auf 180° in Wasser und Zimmtsäure und geht beim Vermischen ihrer wässrigen Lösung mit conc. Chlor-, Brom- oder Jodwasserstoffsäure in Substitutionsproducte der Hydrozimmtsäure (S. 379) über.

Phenylchlormilchsäure $C^9H^9ClO^3 = C^6H^5.C^2H^2Cl\begin{matrix}OH\\CO.OH\end{matrix}$. Das Natriumsalz entsteht, wenn Chlorgas in eine Lösung von gleichen Mol. Zimmtsäure und kohlensaurem Natrium geleitet wird, bis eine herausgenommene Probe Pflanzenfarben bleicht. Aus der mit Salzsäure angesäuerten, filtrirten und eingedampften Lösung wird die Säure durch Schütteln mit Aether ausgezogen. — Krystallisirt aus Wasser in feinen sechsseitigen Blättchen mit 1 Mol. Krystallwasser. In heissem Wasser fast in jedem Verhältniss löslich. Schmilzt in wasserhaltigem Zustand bei 70—80°, in wasserfreiem bei 104°.

Phenylbrommilchsäure $C^9H^9BrO^3$. Wird aus dem Zimmtsäure-Dibromid durch Kochen mit Wasser erhalten. — Sehr ähnlich der gechlorten Säure. Schmilzt in wasserfreiem Zustande bei 125°.

Tyrosin $C^9H^{11}NO^3$ (wahrscheinlich *Paraoxyphenyl-Amidopropionsäure* = *Amidohydroparacumarsäure* $C^6H^4\begin{matrix}OH\\C^2H^3(NH^2).CO.OH\end{matrix}$). Entsteht, neben Leucin (S. 96), Amidobernsteinsäure (S. 172) und Glutaminsäure (S. 176), bei längerem Kochen von Eiweisskörpern, Horn etc. mit Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure, bei vorsichtigem Schmelzen

derselben mit Kalihydrat und beim Faulen derselben. Es kommt auch im lebenden Organismus vor, besonders bei krankhaften Zuständen. — Am zweckmässigsten stellt man es aus Horn dar, welches man in Form von Spähnen mit dem doppelten Gewicht conc. Schwefelsäure, die vorher mit dem 4—4½fachen ihres Volumens Wasser verdünnt ist, etwa 16 Stunden lang unter Ersetzung des verdampfenden Wassers sieden lässt, worauf man die Flüssigkeit mit Kalkmilch neutralisirt. Die abfiltrirte Lösung wird zur Hälfte eingedampft, dann mit Schwefelsäure angesäuert und nach dem Filtriren mit Bleiweiss zu einem dünnen Brei angerührt. Die Lösung, welche das Tyrosin als Bleisalz enthält, wird mit Schwefelwasserstoff behandelt. Beim Verdunsten des Filtrates vom Schwefelblei krystallisirt das Tyrosin aus und kann durch mehrmaliges Umkrystallisiren leicht rein erhalten werden. In der Mutterlauge bleibt das Leucin.

Farblose, lange, zarte, gewöhnlich sternförmig gruppirte Prismen, in kaltem Wasser und in Alkohol sehr wenig löslich, leichter in heissem Wasser, unlöslich in Aether. Die wässrige Lösung giebt beim Kochen mit einer möglichst neutralen Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd einen gelblichweissen, voluminösen Niederschlag, der sich auf Zusatz von wenig salpetriger Säure (mit Wasser verdünnter rauchender Salpetersäure) bei weiterem Kochen tief kirschroth färbt. Selbst Spuren von Tyrosin lassen sich so scharf erkennen. — Das Tyrosin verbindet sich, wie die anderen Amidosäuren, mit Basen und Säuren zu Salzen. — Beim Erhitzen für sich zersetzt es sich und liefert Phenol und andere Verbindungen. Beim Schmelzen mit Kalihydrat liefert es Paraoxybenzoësäure, Essigsäure und Ammoniak. — Verdünnte Salpetersäure (4 Th. Wasser und 4 Th. conc. Salpetersäure auf 1 Th. Tyrosin) verwandelt es in der Kälte in gut krystallisirendes salpetersaures Nitrotyrosin, aus dessen Lösung durch Ammoniak das *Nitrotyrosin* $C^9H^{10}(NO^2)NO^3$ (dünne, blassgelbe Nadeln, in kaltem Wasser sehr wenig löslich) gefällt wird. — Beim Verdunsten des Gemisches von Tyrosin mit Salpetersäure in ge-

linder Wärme entsteht *Dinitrotyrosin* $C^9H^9(NO^2)^2NO^3$, welches in goldgelben Blättchen krystallisirt. Zugleich mit diesen beiden Verbindungen entsteht durch die oxydirende Wirkung der Salpetersäure auf das Tyrosin ein rother Farbstoff, *Erythrosin*. — Beim Erhitzen mit conc. Schwefelsäure liefert das Tyrosin mehrere Sulfosäuren, deren lösliche Salze durch Eisenchlorid prachtvoll violett gefärbt werden.

4. Säuren $C^{11}H^{14}O^3$.

Es sind 2 Säuren von dieser Zusammensetzung bekannt. Beide sind nach der Formel $C^6H^2\begin{cases}OH\\CH^3\\C^3H^7\\CO\text{-}OH\end{cases}$ constituirt und bilden sich bei gleichzeitiger Einwirkung von Natrium und Kohlensäure auf Thymol und das isomere Cymophenol (Carvacrol, S. 333).

1. Thymotinsäure. Lange, feine Nadeln. In Wasser sehr schwer löslich. Schmilzt bei 120° und ist ohne Zersetzung sublimirbar. Die Lösungen der Säure sowohl, wie namentlich die des Ammoniumsalzes färben sich beim Erwärmen mit Eisenchlorid schön blau. Beim Erhitzen des Kaliumsalzes mit Phosphorchlorid oder der freien Säure mit Phosphorsäureanhydrid entsteht ein krystallisirendes, bei 187° schmelzendes Anhydrid *Thymotid* $C^{11}H^{12}O^2$.

2. Carvacrotinsäure. Lange, platte Nadeln. Schmelzp. 133—134°. Sublimirbar. Verhält sich gegen Eisenchlorid wie die Thymotinsäure.

c. Einbasische, dreiatomige Säuren.

1. Dioxybenzoësäuren.

$$C^7H^6O^4 = C^6H^3\begin{cases}(OH)^2\\CO\text{-}OH\end{cases}.$$

Es sind vier isomerische Säuren von dieser Zusammensetzung bekannt.

1. **Oxysalicylsäure.** Bildet sich, wenn eine Lösung von Monojodsalicylsäure in conc. Kalilauge so lange eingekocht wird, bis beim Ansäuern kein Niederschlag mehr entsteht. Durch Schütteln mit Aether wird sie der angesäuerten Lösung entzogen. — Glänzende, in kaltem Wasser ziemlich schwer (in 58 Th. von 21°), in heissem Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche Nadeln ohne Krystallwasser. Schmilzt bei 183° und zerfällt bei 210—212° in Kohlensäure und ein Gemenge von Brenzcatechin und Hydrochinon. Ihre Lösung wird durch Eisenchlorid tief blau, auf nachherigen Zusatz von etwas Ammoniak blutroth gefärbt. Die Salze sind sehr unbeständig und zersetzen sich in wässriger Lösung an der Luft.

2. **Protocatechusäure** $C^7H^6O^4$ (1 : 3 : 4)[1]. Entsteht bei der Einwirkung von schmelzendem Kalihydrat auf ihr Aldehyd (S. 359), auf Jodparaoxybenzoësäure, Bromanissäure, Para- und Metakresolsulfosäure, Piperinsäure, Catechin und sehr viele Harze (Guajac, Benzoë, Drachenblut, Asa Fötida, Myrrha, Acaroïdharz etc.), im letzteren Falle in der Regel neben Paraoxybenzoësäure. Bildet sich ferner, wenn eine wässrige Lösung von Chinasäure (S. 404) mit Brom geschüttelt und die Lösung verdunstet, oder wenn Chinasäure mit Kalihydrat geschmolzen wird. — Krystallisirt aus Wasser in farblosen Blättern oder Nadeln mit 1 Mol. Krystallwasser, die sich beim Verweilen in der Flüssigkeit allmählich in grosse compacte Krystalle umwandeln. Leicht löslich in heissem Wasser, in Alkohol und Aether, schwerer in kaltem Wasser (in 40—50 Th.). Schmilzt wasserfrei bei 199° und zersetzt sich in höherer Temperatur in Kohlensäure und Brenzcatechin. Ihre Lösung wird durch Eisenchlorid dunkel blaugrün, auf nachherigen Zusatz von wenig sehr verdünnter Sodalösung prächtig blau, auf Zusatz von mehr dunkelroth gefärbt. Die Lösungen ihrer Salze färben sich auf Zusatz von Eisenoxydulsalzen schön violett. — Beim Zusammenreiben mit Brom geht sie in

[1]) Die Stellung der Gruppe CO-OH mit 1 bezeichnet.

Monobromprotocatechusäure $C^7H^5BrO^4$ über, die in feinen rhombischen Nadeln krystallisirt.

Dimethyl-Protocatechusäure $C^6H^3\begin{cases}(O\_CH^3)^2\\CO\_OH\end{cases}$ und *Diäthyl-Protocatechusäure* $C^6H^3\begin{cases}(O\_C^2H^5)^2\\CO\_OH\end{cases}$ bilden sich beim Erhitzen von Protocatechusäure und Kalihydrat mit Jodmethyl und Methylalkohol oder Jodäthyl und Aethylalkohol auf 140° und Kochen des Productes mit Natronlauge. Beide Säuren krystallisiren in farblosen Nadeln und geben in wässriger Lösung mit Eisenchlorid keine farbige Reaction. Die methylirte Säure schmilzt bei 170—171°, die äthylirte bei 149°.

Piperonylsäure (*Methylen-Protocatechusäure*) $C^8H^6O^4 = C^6H^3\_O\begin{cases}O\\CH^2\\CO\_OH\end{cases}$. Entsteht durch Oxydation ihres Aldehyds, des Piperonals (S. 359), mit übermangansaurem Kalium und beim Erhitzen von Protocatechusäure mit Kalihydrat und Methylenjodür. — Farblose Nadeln. Schmelzp. 228°. Ohne Zersetzung sublimirbar. In kaltem Wasser unlöslich, in siedendem Wasser und kaltem Alkohol schwer, in heissem Alkohol leichter löslich. Spaltet sich beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf 170° in Protocatechusäure und Kohlenstoff, beim Erhitzen mit Wasser auf 200—210° in Brenzcatechin, Kohlensäure und Kohlenstoff.

Aethylen-Protocatechusäure $C^9H^8O^4 = C^6H^3\_O\_\begin{cases}O\_CH^2\\CO\_OH\end{cases}$. Durch Erwärmen von Protocatechusäure mit Kalihydrat, Aethylenbromür und wenig Wasser auf 100°. — Glänzende, farblose Prismen. Schmelzp. 133°,5. Sublimirbar. In kaltem Wasser wenig, in heissem ziemlich leicht, in Alkohol sehr leicht löslich.

3. Dioxybenzoësäure $C^7H^6O^4$. Durch Schmelzen von disulfobenzoësaurem Kalium (S. 373) mit Kalihydrat. — Krystallisirt mit $1^1/_2$ Mol. Krystallwasser in Prismen oder dünnen Nadeln. Schmilzt über 220° unter Zersetzung. In kaltem Wasser ziemlich, in heissem Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich. Giebt mit Eisenchlorid keine farbige Reaction. Brom zu ihrer wässrigen Lösung gesetzt, verwandelt sie in *Bromdioxybenzoësäure* $C^7H^5BrO^4$ (lange Nadeln, Schmelzp. 253°). Beim Erhitzen mit Kalihydrat und Jodäthyl geht sie in *Diäthyl-Dioxybenzoësäure* $C^6H^3(O\_C^2H^5)^2CO\_OH$ (nadelförmige Prismen, Schmelzp. 87—88°) über.

4. α-Dioxybenzoësäure $C^7H^6O^4$. Durch Schmelzen von α-disulfobenzoësaurem Kalium (S. 374) mit Kalihydrat. — Feine, farblose Nadeln, bald mit $^1/_2$, bald mit $2^1/_2$ Mol. Krystallwasser. Schmilzt wasserfrei bei 194°. In kaltem Wasser schwer (in 381 Th. von 17°), in heissem leicht löslich. Die wässrige Lösung nimmt mit Eisenchlorid eine intensiv dunkelrothe Färbung an.

Dieselbe Säure scheint sich zu bilden, wenn die aus Paranitrotoluol bereitete Monosulfosäure in Amidotoluolsulfosäure und vermittelst der Diazoverbindung in Kresolsulfosäure verwandelt und letztere mit Kalihydrat geschmolzen wird.

2. Orsellinsäure.

$$C^8H^8O^4 = C^6H^2\begin{cases}(OH)^2\\CH^3\\CO\_OH\end{cases}.$$

Bildet sich beim Kochen des Erythrins mit Barytwasser und beim Erhitzen einer neutralen Lösung von Lecanorsäure in Kalkwasser. — Farblose, in Wasser, Alkohol und Aether lösliche Prismen. Schmilzt bei 176° unter Zersetzung in Kohlensäure und Orcin (S. 342). Ihre Lösung wird durch Eisenchlorid purpurviolett gefärbt.

Erythrin (*Zweifach-Orsellinsäure-Erythritäther*) $C^{20}H^{22}O^{10} = C^4H^8(C^8H^7O^3)^2O^4$. Ist in der zur Orseille-

fabrikation (S. 342) dienenden Flechte Roccella fuciformis enthalten und kann aus dieser mit kalter Kalkmilch ausgezogen werden. Die Lösung wird rasch mit Kohlensäure zersetzt und aus dem Niederschlage das Erythrin mit Alkohol ausgezogen. — Krystallinische, kugelige Masse mit $1^1/_2$ Mol. Krystallwasser. In kaltem Wasser fast unlöslich, in heissem schwer löslich, in Alkohol leicht löslich. Wird durch längeres Kochen mit Wasser oder Baryt zerlegt in Orsellinsäure und *Pikroerythrin* (Einfach-Orsellinsäure-Erythritäther) $C^{12}H^{16}O^7+H^2O$, welches farblose, bitter schmeckende, in Wasser und Alkohol lösliche Krystalle bildet. — Bei fortgesetztem Kochen des Erythrins mit Baryt entstehen Kohlensäure, Orcin und Erythrit (S 195).

Lecanorsäure (*Diorsellinsäure*) $C^{16}H^{14}O^7+H^2O$. Kommt in mehreren, den Gattungen Roccella, Lecanora und Variolaria angehörenden Flechten vor und wird aus diesen mit Aether oder Kalkmilch ausgezogen und durch Salzsäure gefällt. — Krystallisirt aus Alkohol und Aether in farblosen Prismen. In Wasser fast unlöslich. In Kalk- oder Barytwasser gelöst, geht sie beim Kochen anfangs in Orsellinsäure, bei länger fortgesetztem Kochen in Kohlensäure und Orcin über. Beim Kochen ihrer alkoholischen Lösung entsteht krystallinischer Orsellinsäure-Aether.

3. Säuren $C^9H^{10}O^4 = C^8H^7\begin{cases}(OH)^2\\CO.OH\end{cases}$.

1. Veratrumsäure $C^9H^{10}O^4$. Ist im Sabadillsamen (von Veratrum sabadilla) enthalten. Um sie darzustellen, wird der gepulverte Samen mit Alkohol und etwas Schwefelsäure ausgezogen, der Auszug mit Kalk versetzt, filtrirt und von dem Filtrat der Alkohol abdestillirt. Es scheidet sich Veratrin (s. Alkaloïde) und aus der davon abfiltrirten Lösung, die veratrumsaures Calcium enthält, wird durch Zusatz von Salzsäure die freie Säure erhalten. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol wird sie gereinigt.

Farblose Prismen. In kaltem Wasser schwer, in heissem und in Alkohol leichter löslich. Schmelzbar und bei vorsichtigem

Erhitzen sublimirbar. — Bei gelindem Erwärmen mit überschüssigem Baryt zerfällt sie in Kohlensäure und Veratrol (S. 344).

2. Everninsäure $C^9H^{10}O^4$. In der Flechte Evernia Prunastri kommt eine, in kleinen farblosen Prismen krystallisirende, der Lecanorsäure ähnlich constituirte Säure, *Evernsäure* $C^{17}H^{16}O^7$ vor, die aus der Flechte mit Kalkmilch ausgezogen und aus der filtrirten Lösung mit Salzsäure abgeschieden werden kann. Diese spaltet sich beim Kochen mit Alkalien oder Barytwasser in Orsellinsäure (S. 398) oder deren Zersetzungsproducte Orcin und Kohlensäure und in Everninsäure. — Feine, farblose, der Benzoësäure ähnliche Krystalle. In kaltem Wasser fast unlöslich, in heissem Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich. Schmilzt bei 157°. Die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid violett gefärbt.

3. Umbellsäure $C^9H^{10}O^4$. Entsteht beim Erwärmen einer alkalisch gemachten Lösung von Umbelliferon mit Natriumamalgam. — Farblose, körnige Krystalle. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Schmilzt unter 125°, erleidet aber bei dieser Temperatur schon theilweise Zersetzung. Ihre Lösung reducirt alkalische Kupferlösung und ammoniakalische Silberlösung und giebt mit Eisenchlorid eine grüne Reaction. In alkalischer Lösung zersetzt sie sich an der Luft. Beim Schmelzen mit Kalihydrat liefert sie Resorcin (S. 340).

Umbelliferon $C^9H^6O^3$. Entsteht bei der trocknen Destillation vieler Umbelliferen-Harze, namentlich des Galbanums. — Farblose, rhombische Prismen. Schmelzp. 240°. Ohne Zersetzung sublimirbar. In kaltem Wasser wenig, in siedendem, in Alkohol und Aether leicht löslich. Die wässrige Lösung zeigt im reflectirten Licht bläulichen Schiller. Zersetzt sich beim Kochen mit conc. Kalilauge in Resorcin, Kohlensäure und Ameisensäure. Giebt beim Erwärmen mit Chloracetyl auf 100° *Acetyl-Umbelliferon* $C^9H^5(C^2H^3O)O^3$, kleine, farblose, in Wasser kaum lösliche Nadeln.

4. Hydrokaffeesäure $C^9H^{10}O^4$. Entsteht bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf eine heisse Lösung von Kaffeesäure. — Farblose, rhombische Krystalle. In Wasser leicht löslich. Die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv grün, auf nachherigen Zusatz von Soda dunkelkirschroth gefärbt. Ihre Salze sind amorph, zersetzen sich in feuchtem Zustande an der Luft und reduciren Silber- und Kupferlösungen.

d. Einbasische, vieratomige Säuren.

Gallussäure.

$$C^7H^6O^5 = C^6H^2\begin{cases}(OH)^3\\CO\text{-}OH\end{cases}.$$

Vorkommen. In den Galläpfeln, in den Mangokörnern, dem Dividivi (Früchten von Caesalpina coriaria), im Thee, in der Granatwurzelrinde und mehreren anderen Pflanzen.

Bildung und Darstellung. Aus der Gallusgerbsäure beim Kochen mit verdünnten Säuren oder Alkalien und beim Aufbewahren der Lösung an der Luft. Beim Erhitzen von Dijodsalicylsäure mit überschüssigem kohlensaurem Alkali auf 140 - 150°; beim Schmelzen von Bromdioxybenzoësäure (S. 398) und wahrscheinlich auch von Bromprotocatechusäure (S. 397) mit Kalihydrat.

Eigenschaften. Krystallisirt aus Wasser in feinen, seideglänzenden Prismen mit 1 Mol. Krystallwasser. In 100 Th. kaltem, in 3 Th. siedendem Wasser, in Alkohol leicht löslich. Schmilzt bei ungefähr 200° und spaltet sich bei 210 — 220° in Kohlensäure und Pyrogallol (S. 345). Die wässrige Lösung reducirt aus Gold- und Silberlösungen die Metalle und giebt mit Eisenchlorid einen blauschwarzen Niederschlag. Ihre Salze verändern sich in trocknem Zustande und in saurer Lösung an der Luft nicht, in alkalischer Lösung absorbiren sie rasch Sauerstoff und zersetzen sich.

Gallussäure-Aethyläther $C^6H^2\begin{cases}(OH)^3\\CO\text{-}O\text{-}C^2H^5\end{cases}$. Durch Einleiten von Salzsäure in die alkoholische Lösung der Gallussäure. — Krystallisirt aus Wasser in rhombischen Säulen mit $2^1/_2$ Mol. Krystallwasser, aus Chloroform in wasserfreien Nadeln. Schmilzt wasserfrei bei 150°. Sublimirbar. In kaltem Wasser wenig, in warmem leicht löslich.

Triacetyl-Gallussäure $C^6H^2\begin{cases}(O\text{-}C^2H^3O)^3\\CO\text{-}OH\end{cases}$. Entsteht bei 6—8stündigem Erhitzen von Gallussäure mit überschüssigem Chloracetyl oder Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler. — Kleine farblose glänzende Krystalle. In kaltem Wasser kaum, in heissem schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich. Die Lösung giebt mit Eisenchlorid keine Reaction.

Mono- und **Dibromgallussäure** $C^7H^5BrO^5$ und $C^7H^4Br^2O^5$ entstehen bei der Einwirkung von Brom auf Gallussäure bei gewöhnlicher Temperatur. Beide Verbindungen bilden farblose, in kaltem Wasser wenig lösliche, nicht sublimirbare Krystalle.

Digallussäure (*Gerbsäure, Tannin*) $C^{14}H^{10}O^9 = C^6H^2(OH)^3\text{-}CO\text{-}O\text{-}C^6H^2(OH)^2\text{-}CO\text{-}OH$. Ist in grosser Menge in den Galläpfeln, in noch grösserer in den chinesischen Galläpfeln, ausserdem im Sumach (den Zweigen von Rhus coriaria) und wahrscheinlich in vielen andern Pflanzen enthalten. — Sie bildet sich aus der Gallussäure beim Erhitzen mit Phosphoroxychlorid auf 120° und beim Kochen selbst verdünnter wässriger oder alkoholischer Lösungen von Gallussäure mit Arsensäure. — Um sie darzustellen, werden 8 Th. Galläpfelpulver (am vortheilhaftesten von chinesischen Galläpfeln) mit 12 Th. Aether und 3 Th. Alkohol zwei Tage unter öfterem Umschütteln macerirt, die Lösung abgegossen und der Rückstand nochmals mit derselben Menge Aether und Alkohol in gleicher Weise behandelt. Zu den vereinigten Auszügen setzt man 12 Th. Wasser, destillirt aus dem Wasserbade Alkohol und Aether ab, filtrirt und dampft das Filtrat zur Trockne ab.

Farblose, ganz amorphe Masse von zusammenziehendem Geschmack. In Wasser leicht löslich. Die Lösung reagirt sauer und giebt mit Eisenoxydsalzen eine tiefblaue Reaction. Aus dieser Lösung wird sie durch Mineralsäuren und viele Alkalisalze (Chlorkalium, Kochsalz, aber nicht durch Salpeter und schwefelsaures Natrium) gefällt, am vollständigsten durch Leimlösungen und thierische Häute, die dadurch in Leder verwandelt werden. Ihre Salze sind amorph und schwer von constanter Zusammensetzung zu erhalten. Beim Kochen mit überschüssigem Essigsäure-Anhydrid verwandelt sie sich in krystallinische, bei 137° schmelzende *Pentacetyl-Gerbsäure* $C^{14}H^5(C^2H^3O)^5O^9$. Beim Kochen mit Alkalien oder verdünnten Säuren geht sie unter Wasseraufnahme in Gallussäure über.

Der Gerbsäure sehr ähnliche, in reinem Zustande wenig bekannte Verbindungen sind:

Eichenrinden-Gerbsäure in der Eichenrinde neben einer kleinen Menge gewöhnlicher Gerbsäure. — Gelbbraune, amorphe Masse, deren wässrige Lösung sich mit Eisenchlorid tief blau färbt.

China-Gerbsäure in der Rinde der Cinchona-Arten zum Theil verbunden mit den darin enthaltenen Basen. Giebt mit Eisenoxydsalzen eine grüne Reaction.

Ratanhia-Gerbsäure in der Ratanhia-Wurzel.

Filix-Gerbsäure in der Farnwurzel.

Tormentill-Gerbsäure in der Tormentill-Wurzel.

Beim Kochen mit verdünnten Säuren liefern die genannten 5 Gerbsäuren rothe, amorphe Körper (*Eichenroth*, *Chinaroth* etc.), die zum Theil auch schon in den Pflanzen fertig gebildet enthalten sind und die beim Schmelzen mit Kalihydrat Protocatechusäure und Phloroglucin liefern. Neben diesen rothen Körpern scheint bei der Zersetzung Zucker aufzutreten.

Catechu-Gerbsäure im Catechu, einem aus Ostindien kommenden, von Acacia Catechu, Areca Catechu und Nauclea Gambir bereiteten Extract. Giebt mit Eisenoxydsalzen einen schmutzig-grünen Niederschlag.

Moringerbsäure (*Maclurin*) im Gelbholz (von Morus tinctoria) Hellgelbes, krystallinisches, in heissem Wasser und Alkohol leicht lösliches Pulver. Giebt mit Eisenchlorid einen grünschwarzen Niederschlag. Beim Erhitzen für sich liefert sie Brenzcatechin, beim Schmelzen mit Kalihydrat Phloroglucin und Protocatechusäure.

Kaffee-Gerbsäure in den Kaffeebohnen. Gummiartige, leicht lösliche Masse. Giebt mit Eisenoxydsalzen eine grüne Reaction. Liefert beim Erhitzen mit Kalilauge Kaffeesäure, beim Schmelzen mit Kalihydrat Protocatechusäure, beim Erhitzen für sich Brenzcatechin.

Ellagsäure $C^{14}H^8O^9 + H^2O$. Bildet den Hauptbestandtheil einer Art der unter dem Namen *Bezoare* bekannten Darmconcretionen einer persischen Ziegen-Art. Entsteht aus der Gerbsäure bei längerem Stehen ihrer conc. wässrigen Lösung an der Luft, wobei sie sich, gemengt mit Gallussäure, abscheidet; beim Erhitzen von Gallussäure mit trockner Arsensäure auf 130—160°; bei mehrtägiger Digestion von Gerbsäure oder Gallussäure mit Wasser und Jod auf dem Wasserbade; in kleiner Menge, wenn Gerbsäure mit Phosphoroxychlorid bei 130—140° oder Gallussäure mit Phosphorchlorid behandelt wird. Ihr Natriumsalz scheidet sich beim Kochen von Gallussäure-Aethyläther mit kohlensaurem Natrium ab. — Krystallinisches, in Wasser sehr schwer lösliches Pulver. Verliert das Krystallwasser bei 100° und geht bei 200—210° unter nochmaliger Abgabe von 1 Mol. Wasser in ein Anhydrid $C^{14}H^6O^8$ über.

In naher Beziehung zu den aromatischen Oxysäuren steht die

Chinasäure $C^7H^{12}O^6$. Kommt hauptsächlich in den Chinarinden (auch in der unechten China nova) vor, ausserdem im Heidelbeerkraute, in den Kaffeebohnen, in Galium Mollugo und

wahrscheinlich in geringer Menge in vielen anderen Pflanzen. — Wird als Nebenproduct bei der Darstellung des Chinins gewonnen. Der mit Wasser oder verdünnter Schwefelsäure erhaltene Auszug der zerkleinerten Rinde wird zur Fällung der Alkaloïde mit Kalkmilch versetzt. Die filtrirte Lösung hinterlässt beim Verdunsten chinasaures Calcium, welches durch Umkrystallisiren gereinigt und mit Oxalsäure zersetzt wird.

Durchsichtige, farblose, schiefe rhombische Prismen. In Wasser leicht, in absolutem Alkohol sehr wenig löslich. Schmilzt bei 162° und liefert über ihren Schmelzpunct erhitzt: Hydrochinon, Brenzcatechin, Benzoësäure, Phenol und andere Producte. Oxydirende Substanzen (Braunstein und Schwefelsäure) zersetzen sie in Chinon (S. 334), Kohlensäure und Ameisensäure. Bei gelindem Erwärmen mit Phosphorchlorid geht sie in Metachlorbenzoylchlorid über. Beim Erhitzen mit conc. Jodwasserstoffsäure wird sie zu Benzoësäure reducirt. Genossene Chinasäure geht beim Menschen und Pflanzenfresser in Hippursäure über. Schmelzendes Kalihydrat verwandelt sie in Protocatechusäure. Dieselbe Säure bildet sich auch, wenn ihre wässrige Lösung mit Brom geschüttelt und nachher verdunstet wird.

Einbasische Säure. Ihre Salze sind sämmtlich in Wasser löslich.

Chinasaures Calcium $(C^7H^{11}O^6)^2Ca + 10H^2O$ bildet grosse, leicht lösliche, an der Luft verwitternde rhombische Krystalle. Ist in den Chinarinden enthalten.

e. Zweibasische Säuren.

1. Benzoldicarbonsäuren.

$$C^8H^6O^4 = C^6H^4\begin{matrix}CO\text{-}OH\\CO\text{-}OH\end{matrix}.$$

1. Phtalsäure (*Ortho-Phtalsäure*) entsteht bei der Oxydation des Naphtalins und mehrerer Abkömmlinge desselben,

sowie des Alizarins und Purpurins mit Salpetersäure oder Braunstein und Schwefelsäure. Entsteht auch beim Behandeln von Benzol oder Benzoësäure mit Braunstein und Schwefelsäure. — Farblose Blättchen oder kurze dicke Prismen. In kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser, in Alkohol und Aether leicht löslich. Schmilzt bei 182° und spaltet sich bei stärkerem Erhitzen in Wasser und Phtalsäure-Anhydrid. — Beim Erhitzen mit überschüssigem Kali oder Kalk zerfällt sie in Benzol und Kohlensäure, beim Erhitzen von 1 Mol. ihres Calciumsalzes mit 1 Mol. Kalkhydrat auf 330—350° entsteht benzoësaures Calcium. Dieselbe Umwandlung erleidet sie beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure. Mit Phosphorchlorid liefert sie *Phtalylchlorid* $C^6H^4(COCl)^2$, eine schwach gelbliche, bei 270° siedende Flüssigkeit.

Phtalsaures Baryum $C^8H^4O^4Ba$ bildet kleine, in Wasser sehr schwer lösliche Blättchen.

Phtalsäure-Methyl- und **Aethyläther** sind farblose Flüssigkeiten.

Phtalsäure-Anhydrid $C^8H^4O^3 = C^6H^4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}O$. Durch Erhitzen der Phtalsäure. — Lange, glänzende Nadeln. Schmelzp. 127—128°. Siedep. 277°.

Dichlorphtalsäure $C^6H^2Cl^2(CO\_OH)^2$. Wird durch Kochen von Dichlornaphtalintetrachlorid mit Salpetersäure erhalten. — Schwach gelbliche Prismen. Schmelzp. 183—185°. In heissem Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich. Geht bei der Sublimation unter Abspaltung von Wasser in ihr bei 187° schmelzendes Anhydrid über.

Tetrachlorphtalsäure $C^6Cl^4(CO\_OH)^2$ wird durch Erhitzen von Pentachlornaphtalin mit verdünnter Salpetersäure auf 180—200° erhalten. — Farblose Blättchen oder harte dicke Tafeln. Schmilzt bei 250° unter gleichzeitiger Spaltung in Wasser und Anhydrid.

Monobromphtalsäure $C^6H^3Br(CO\_OH)^2$. Durch langes Erhitzen von Phtalsäure mit überschüssigem Brom und Wasser

auf 180—200°. — Weisses Krystallpulver. In Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich.

Nitrophtalsäure $C^6H^3(NO^2)(CO\_OH)^2$. Durch Digestion von Phtalsäure mit Salpeter-Schwefelsäure. — Blassgelbe Prismen. Schmelzp. 212°. In Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich. Geht bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure unter Abspaltung von Kohlensäure in Meta-Amidobenzoësäure über.

Hydrophtalsäure $C^8H^8O^4$. Entsteht bei längerer Einwirkung von Natriumamalgam auf eine kalte Lösung von 1 Th. Phtalsäure und 1 Th. krystallisirter Soda. — Harte, tafelförmige Krystalle. In kaltem Wasser und Aether schwer, in heissem Wasser und in Alkohol leichter löslich. Schmilzt über 200° unter Abgabe von Wasser und Bildung von Phtalsäure-Anhydrid. Zersetzt sich beim Erhitzen mit Natronkalk in Benzol, Wasserstoff und Kohlensäure, beim Schmelzen mit Kalihydrat in Benzoësäure, Wasserstoff und Kohlensäure. Liefert bei gelindem Erwärmen mit Phosphorchlorid: Benzoylchlorid, Kohlenoxyd, Salzsäure und Phosphoroxychlorid. Beim Lösen in concentrirter Schwefelsäure, bei der Einwirkung von Brom auf die wässrige Lösung und bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure oder Chromsäure geht sie in Benzoësäure über. Beim Sättigen ihrer alkoholischen Lösung mit Salzsäuregas entsteht Benzoësäure-Aether.

Tetrahydrophtalsäure $C^8H^{10}O^4$. Das Anhydrid dieser Säure ($C^8H^8O^3$, farblose, bei 68° schmelzende Blätter) entsteht bei der trocknen Destillation der Isohydropyromellithsäure. Beim Erhitzen mit Wasser bildet sich daraus die Säure. — Leicht lösliche Blätter. Schmilzt bei 96° unter Spaltung in Wasser und Anhydrid. Zweibasische Säure. Brom, zu der wässrigen Lösung gesetzt, verwandelt sie in *Brommalophtalsäure* $C^8H^{10}Br(OH)O^4$, welche in rhombischen Prismen und Tafeln mit $^1/_2$ Mol. Krystallwasser krystallisirt und beim Erwärmen mit Barytwasser in *Tartrophtalsäure* $C^8H^{10}(OH)^2O^4 + 2H^2O$ (grosse, leicht lösliche Prismen) übergeht.

Hexahydrophtalsäure $C^8H^{12}O^4$. Wird durch Erhitzen von Hydro- oder Tetrahydrophtalsäure mit conc. Jodwasserstoffsäure auf 230° und auch durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Tetrahydrophtalsäure erhalten. — Farblose Prismen oder Blättchen. Schmelzp. 207°. In Wasser ziemlich schwer löslich. Zweibasisch.

---

2. Isophtalsäure (*Meta-Phtalsäure*) $C^8H^6O^4$. Wird durch Oxydation des Metaxylols (S. 313) und der Meta-Toluylsäure (S. 375) mit chromsaurem Kalium und verdünnter Schwefelsäure erhalten. — Bildet sich auch beim Schmelzen eines innigen Gemenges von metabrom- oder metasulfobenzoësaurem Kalium mit ameisensaurem Natrium; beim Erhitzen von Hydropyromellithsäure und Hydroprenitsäure; beim Erhitzen von benzoësaurem Natrium auf hohe Temperatur neben Terephtalsäure und, zugleich mit Trimellithsäure, bei der Oxydation von Colophonium mit Salpetersäure. — Lange, farblose, haarfeine Krystalle. In kaltem Wasser fast unlöslich, in siedendem schwer löslich, in Alkohol leichter löslich. Schmilzt über 300° und lässt sich ohne Zersetzung sublimiren.

Isophtalsaures Baryum $C^8H^4O^4Ba + 3H^2O$. Krystallisirt in farblosen glänzenden Prismen. In Wasser leicht löslich.

Isophtalsäure-Methyläther $C^6H^4(CO\_O\_CH^3)^2$. Farblose, bei 64—65° schmelzende Nadeln. Der *Aethyläther* ist eine farblose, bei 285° siedende und bei 0° erstarrende Flüssigkeit.

Nitro-Isophtalsäure $C^6H^3(NO^2)(CO\_OH)^2$. Durch Erhitzen von Isophtalsäure mit rauchender Salpetersäure. — Grosse, farblose, glänzende, dünne Blätter. Schmelzp. 248—249°. In Wasser und Alkohol leicht löslich. Wird durch Zinn und Salzsäure in *Amido-Isophtalsäure* $C^6H^3(NH^2)(CO\_OH)^2$ (glänzende, in kaltem Wasser schwer lösliche, über 300° schmelzende Blättchen) verwandelt.

---

3. Terephtalsäure (*Para-Phtalsäure*). Entsteht aus den der Parareihe angehörigen Körpern: Paraxylol, Aethylmethylbenzol, Cymol, Amylmethylbenzol, Cuminol, Para-Toluylsäure, Cuminsäure, Aethylbenzoësäure etc. bei der Oxydation mit einem Gemisch von saurem chromsaurem Kalium (2 Th.) und Schwefelsäure (3 Th. conc. Säure, verdünnt mit dem 3fachen Vol. Wasser), und beim Kochen von Paradicyanbenzol (S. 284) mit Kalilauge. — Weisses Pulver, bei langsamer Abscheidung krystallinisch. In Wasser, Alkohol und Aether fast ganz unlöslich. Sublimirt unzersetzt, ohne vorher zu schmelzen.

Terephtalsaures Calcium $C^8H^4O^4Ca + 3H^2O$ und **terephtalsaures Baryum** $C^8H^4O^4Ba + 4H^2O$ sind krystallinische, in Wasser sehr schwer lösliche Verbindungen.

Terephtalsäure-Methyläther $C^6H^4(CO\_O\_CH^3)^2$. Lange, bei 140° schmelzende und unzersetzt sublimirbare Prismen. In kaltem Alkohol wenig, in heissem leicht löslich. — Der *Aethyläther* krystallisirt in Prismen, die bei 44° schmelzen.

Nitro-Terephtalsäure $C^6H^3(NO^2)(CO\_OH)^2$. Entsteht beim Kochen von Terephtalsäure mit sehr conc. Salpetersäure. — Blumenkohlartige Krystallmassen. Schmelzp. 259°. In Wasser ziemlich leicht löslich.

Hydroterephtalsäure $C^8H^8O^4$ entsteht bei der Einwirkung von Wasserstoff im Entstehungszustand (Natriumamalgam) auf Terephtalsäure in stark alkalischer Lösung. — Weisses, der Terephtalsäure sehr ähnliches Pulver.

2. Säuren $C^9H^8O^4 = C^6H^3\begin{cases}CH^3\\(CO\_OH)^2\end{cases}$.

1. Uvitinsäure (1 : 3 : 5). Entsteht neben der Mesitylensäure (S. 378) bei längerem Kochen des Mesitylens mit verdünnter Salpetersäure und beim Kochen von Brenztraubensäure (S. 190) mit Barythydrat. — Farblose, feine Nadeln. Schmelzp. 287°. In kaltem Wasser fast unlöslich, in heissem schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich. Nicht mit den Wasserdämpfen flüchtig. Geht bei der Oxydation mit Chrom-

säure in Trimesinsäure über und spaltet sich beim Erhitzen mit Kalkhydrat im Bleibade in Kohlensäure und Metatoluylsäure, bei der Destillation mit überschüssigem Kalk in Kohlensäure und Toluol.

2. Xylidinsäure (1 : 3 : 4)[1]. Entsteht aus dem Pseudocumol (S. 317), der Xylylsäure und der Paraxylylsäure (S. 378) bei längerem Kochen mit verdünnter Salpetersäure. — Undeutliche, farblose Krystalle. Schmelzp. 280 — 283°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, sehr wenig in siedendem, leichter in Alkohol.

3. Isoxylidinsäure. Durch Schmelzen von toluoldisulfosaurem Kalium mit ameisensaurem Natrium. — Sehr ähnlich der Xylidinsäure. Schmelzp. 310—315°.

4. Isuvitinsäure. Bildet sich neben Phloroglucin, Brenzweinsäure und Essigsäure beim Schmelzen von Gummigutt mit Kalihydrat. — Kurze dicke rhombische Säulen. In kaltem Wasser wenig, in heissem leichter löslich. Schmilzt bei ungefähr 160°.

3. Säuren $C^{10}H^{10}O^4$.

1. Cumidinsäure $C^6H^2{<}^{(CH^3)^2}_{(CO\_OH)^2}$. Entsteht aus dem Durol und der Durylsäure bei längerem Kochen mit verdünnter Salpetersäure. — Lange, durchsichtige Prismen. In Wasser, selbst in siedendem, fast unlöslich, in heissem Alkohol leicht löslich. Sublimirt bei hoher Temperatur in Tafeln, ohne vorher zu schmelzen.

2. Phenylendiessigsäure $C^6H^4{<}^{CH^2\_CO\_OH}_{CH^2\_CO\_OH}$. Bildet sich aus dem Tollylencyanid (S. 315) beim Kochen mit alkoholischem Kali. — Undeutliche Krystalle. Fast unlöslich in kaltem, ziemlich in heissem Wasser, leicht in Alkohol löslich. Schmilzt bei 236° unter Zersetzung.

[1]) 1 und 4 Stellung der Gruppen CO_OH; 3 Stellung der Gruppe CH^3.

f. Dreibasische Säuren.

Benzoltricarbonsäuren.

$C^9H^6O^6 = C^6H^3(CO\_OH)^3$.

1. Trimesinsäure (1 : 3 : 5). Wird durch Oxydation der Mesitylensäure und Uvitinsäure mit chromsaurem Kalium und verdünnter Schwefelsäure erhalten. Entsteht auch, wenn Mellithsäure mit Glycerin im Oelbade so lange erhitzt wird, bis die Masse fest geworden ist und beinahe zu verkohlen anfängt und neben Kohlensäure und Benzoltetracarbonsäuren beim Erhitzen der Hydro- und Isohydromellithsäure mit conc. Schwefelsäure. — Kurze, farblose Prismen. In kaltem Wasser ziemlich schwer, in heissem Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich. Schmilzt über 300° und sublimirt ohne Abscheidung von Kohle. Spaltet sich beim Erhitzen mit überschüssigem Kalk in Kohlensäure und Benzol.

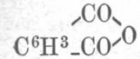
Trimesinsaures Baryum. *Neutrales* $(C^9H^3O^6)^2Ba^3 + H^2O$ ist ein krystallinischer, in Wasser fast unlöslicher Niederschlag. *Saures* $(C^9H^5O^6)^2Ba + 4H^2O$ scheidet sich auf Zusatz von Chlorbaryum zur Lösung der freien Säure ab. Feine farblose, in kaltem Wasser wenig, in heissem leichter lösliche Nadeln.

Trimesinsäure-Aethyläther $C^6H^3(CO\_O\_C^2H^5)^3$. Lange, seideglänzende, bei 129° schmelzende Prismen.

2. Hemimellithsäure (1 : 2 : 3). Entsteht neben Phtalsäure-Anhydrid beim Erhitzen von Hydromellophansäure (S. 413) mit conc. Schwefelsäure. — Farblose Nadeln. In Wasser ziemlich schwer löslich. Wird aus der conc. wässrigen Lösung durch Salzsäure ausgefällt. Schmilzt bei ungefähr 185° und liefert bei weiterem Erhitzen Phtalsäure-Anhydrid und Benzoësäure.

3. Trimellithsäure (1 : 2 : 4). Bildet sich neben Isophtalsäure und Pyromellithsäure-Anhydrid beim Erhitzen der Hydropyromellithsäure mit conc. Schwefelsäure und in reichlicher Menge neben Isophtalsäure bei der Oxydation von Colopho-

nium mit Salpetersäure. — Undeutliche, zu Warzen vereinigte Krystalle. In Wasser und Aether ziemlich leicht löslich. Schmilzt bei 216° und geht dabei unter Wasserabgabe in ein krystallinisches, bei 157—158° schmelzendes Anhydrid



über.

Trimellithsaures Baryum $(C^9H^3O^6)^2Ba^3 + 3H^2O$ bildet schwer lösliche Warzen.

g. Vierbasische Säuren.

Benzoltetracarbonsäuren.

$C^{10}H^6O^8 = C^6H^2(CO\_OH)^4$.

1. Pyromellithsäure. Entsteht bei vorsichtiger Destillation der Mellithsäure und wird am leichtesten durch Destillation von mellithsaurem Natrium mit $1^1/_2$ Th. conc. Schwefelsäure erhalten. — Krystallisirt aus Wasser mit 2 Mol. Krystallwasser in farblosen Prismen. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heissem und in Alkohol. Schmilzt bei 264° und geht bei der Destillation in das gross krystallisirende, erst bei 286° schmelzende Anhydrid $C^{10}H^2O^6$ über.

Pyromellithsaures Baryum $C^{10}H^2O^8Ba^2$ und **pyromellithsaures Calcium** $C^{10}H^2O^8Ca^2$ sind weisse, in Wasser unlösliche Niederschläge.

Pyromellithsäure-Aethyläther $C^6H^2(CO\_O\_C^2H^5)^4$. Kurze, platte, in Wasser unlösliche Nadeln. Schmelzp. 53°.

Hydropyromellithsäure und **Isohydropyromellithsäure** $C^{10}H^{10}O^8$ bilden sich gleichzeitig bei lange fortgesetzter Einwirkung von Natriumamalgam auf eine wässrige Lösung von pyromellithsaurem Ammonium. — Die Hydropyromellithsäure ist gummiartig und krystallisirt nicht. Die Isohydropyromellithsäure krystallisirt mit 2 Mol. Krystallwasser in Nadeln, die zu dichten Gruppen vereinigt sind; sie ist in Wasser leicht löslich, verliert bei 120° das Krystallwasser, schmilzt über

200° und geht dabei in das Anhydrid der Tetrahydrophtalsäure (S. 407) über. Liefert beim Erhitzen mit conc. Schwefelsäure: Kohlensäure, Pyromellithsäure-Anhydrid, Trimellithsäure und Isophtalsäure.

2. Prehnitsäure. Entsteht neben Kohlensäure, Trimesinsäure und Mellophansäure beim Erhitzen von Hydro- und Isohydromellithsäure (S. 415) mit conc. Schwefelsäure. — Grosse, zu Gruppen vereinigte Prismen mit 2 Mol. Krystallwasser. In Wasser leicht löslich. Wird aus der conc. wässrigen Lösung durch Salzsäure in Krystallen abgeschieden. Schmilzt bei 237—250° unter Anhydridbildung.

Hydroprehnitsäure $C^{10}H^{10}O^8$. Wird wie die Hydropyromellithsäure erhalten. — Gummiartige Masse. Giebt beim Erhitzen mit Schwefelsäure: Prehnitsäure, Isophtalsäure und Kohlensäure.

3. Mellophansäure. Entsteht zugleich mit der vorigen Säure. — Kleine, undeutliche, zu Krusten vereinigte Krystalle ohne Krystallwasser. Schmilzt bei 215—238° unter Anhydridbildung. Giebt mit Natriumamalgam Hydromellophansäure.

h. Sechsbasische Säuren.

Mellithsäure (Honigsteinsäure).

$C^{12}H^6O^{12} = C^6(CO.OH)^6$.

Vorkommen und Darstellung. Im Mineralreiche, in dem in Braunkohlen sich findenden Honigstein, welcher, in gelben Quadratoctaëdern krystallisirtes, mellithsaures Aluminium ist. Man bereitet daraus durch Kochen mit kohlensaurem Ammonium das gut krystallisirende Ammoniumsalz, aus diesem durch Fällung das unlösliche Baryum- oder Silbersalz und zersetzt diese mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure. — Sie bildet sich durch Oxydation von reiner Kohle mit übermangansaurem Kalium in alkalischer Lösung.

Eigenschaften. Feine, seideglänzende Nadeln. In Wasser und Alkohol leicht löslich. Schmilzt beim Erhitzen, spaltet

sich bei der Destillation für sich in Kohlensäure, Wasser und Pyromellithsäure-Anhydrid, beim Erhitzen mit überschüssigem Kalk in Kohlensäure und Benzol. Sehr beständige Säure. Wird durch conc. Schwefelsäure, Salpetersäure, Jodwasserstoffsäure und Brom selbst in der Hitze nicht zersetzt.

Mellithsaures Ammonium $C^{12}O^{12}(NH^4)^6+9H^2O$ krystallisirt in grossen, farblosen rhombischen Säulen. — *Mellithsaures Baryum* $C^{12}O^{12}Ba^3+3H^2O$ und *mellithsaures Calcium* sind weisse, in Wasser wenig lösliche, rasch krystallinisch werdende Niederschläge.

Mellithsäure-Methyläther $C^6(CO\_O\_CH^3)^6$ krystallisirt in farblosen, bei 140° schmelzenden Blättchen. Der *Aethyläther* $C^6(CO\_O\_C^2H^5)^6$ bildet rautenförmige, bei 69° schmelzende Krystalle.

Paramid (*Mellimid*) $C^{12}H^3N^3O^6=C^6\left(\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\!\!>\!NH\right)^3$. Das mellithsaure Ammonium zerfällt beim Erhitzen auf 160° in Wasser, Ammoniak, Paramid und euchronsaures Ammonium. Von letzterem kann das unlösliche Paramid durch Wasser befreit werden. — Weisse, amorphe, in Wasser und Alkohol unlösliche Masse. Verwandelt sich beim Erhitzen mit Wasser auf 200° in saures mellithsaures Ammonium.

Euchronsäure $C^{12}H^4N^2O^8=C^6\left(\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\!\!>\!NH\right)^2(CO\_OH)^2$. Wird aus ihrem neben Paramid entstehenden Ammoniumsalz durch Salzsäure abgeschieden. Farblose, kurze Prismen. In kaltem Wasser wenig löslich. Geht beim Erhitzen mit Wasser auf 200° in saures mellithsaures Ammonium über. Ihre Lösung scheidet, mit Zink oder überhaupt mit Wasserstoff im Entstehungszustand in Berührung gebracht, einen tiefblauen unlöslichen Körper, *Euchron*, ab, der bei gelindem Erwärmen an der Luft wieder in farblose Euchronsäure übergeht und sich in Alkalien mit prächtig purpurrother, an der Luft rasch wieder verschwindender Farbe auflöst.

Hydromellithsäure $C^{12}H^{12}O^{12}$. Bildet sich langsam bei Einwirkung von Natriumamalgam auf mellithsaures Ammonium. — Farblose, undeutliche Krystalle. In Wasser leicht löslich. Sechsbasisch. Geht beim Aufbewahren langsam, rasch beim Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 180° in *Isohydromellithsäure* $C^{12}H^{12}O^{12}$ über, die in dicken, harten, vierseitigen Prismen krystallisirt, in Wasser leicht löslich ist und aus der wässrigen Lösung durch Salzsäure gefällt wird. Beim Erhitzen mit conc. Schwefelsäure liefern beide Säuren ein Gemenge von Prehnitsäure, Mellophansäure (S. 413) und Trimesinsäure (S. 411).

II. Styrol-Gruppe.

A. Kohlenwasserstoffe C^nH^{2n-8}.

Die Kohlenwasserstoffe dieser Reihe enthalten zwei Wasserstoffatome weniger als die entsprechenden Homologen des Benzols. Sie stehen zu diesen in derselben Beziehung, wie die Kohlenwasserstoffe der Aethylenreihe zu denen der Sumpfgasreihe.

1. Styrol (Phenyl-Aethylen).

$C^8H^8 = C^6H^5.CH{=}CH^2$.

Ist im Storax, dem ausgepressten dickflüssigen Safte der Rinde von Liquidambar orientale enthalten und wird daraus durch Destillation mit Wasser und kohlensaurem Natrium gewonnen. Bildet sich beim Erhitzen von Benzoläthylbromür (S. 315) für sich oder mit alkoholischem Kali, beim Erhitzen von Zimmtsäure mit Wasser oder Baryt und beim Erhitzen von Acetylengas (vergl. Benzol). Ist wahrscheinlich auch im Steinkohlentheer enthalten. — Farbloses, leicht bewegliches, stark lichtbrechendes Liquidum von aromatischem Geruch. Siedepunct 146°. Spec. Gewicht = 0,924. Verwandelt sich

beim Aufbewahren langsam, beim Erwärmen auf 200° rasch in das polymere *Metastyrol*, eine feste, amorphe, durchsichtige Masse, die bei der Destillation wieder in Styrol übergeht. Wird durch Oxydation in Benzoësäure verwandelt.

Styrolchlorid $C^8H^8Cl^2 = C^6H^5.CHCl.CH^2Cl$ und **Styrolbromid** $C^8H^8Br^2$ entstehen durch directe Vereinigung von Styrol mit Chlor oder Brom, das Bromid auch durch Einwirkung von 4 At. Brom auf 1 Mol. im Oelbade auf 145—150° erhitztes Aethylbenzol (S. 315). Das Chlorid ist flüssig, das Bromid krystallisirt in farblosen, bei 68—69° schmelzenden Blättern oder Nadeln. Beim Erhitzen für sich oder besser mit Aetzkalk oder alkoholischem Kali gehen beide Verbindungen in *α-Chlorstyrol* $C^6H^5.CH{=}CHCl$ oder *α-Bromstyrol* $C^6H^5.CH{=}CHBr$ über. Beide Körper sind schwere, nicht unzersetzt destillirbare Flüssigkeiten, deren Dampf die Augen zu Thränen reizt. Isomerische Substitutionsproducte: *β-Chlorstyrol* $C^6H^5.CCl{=}CH^2$ (bei 199° unzersetzt siedende, angenehm hyacinthartig riechende Flüssigkeit) und *β-Bromstyrol* $C^6H^5.CBr{=}CH^2$ (Siedep. 228°) entstehen beim Erhitzen der Phenylchlor- und Phenylbrommilchsäure (S. 393) und des Styrolbromids mit Wasser auf 200°.

Styroljodid $C^8H^8J^2$ scheidet sich in Krystallen ab, wenn man zu Styrol eine Lösung von Jod in Jodkalium setzt. Geht beim Aufbewahren rasch unter Abscheidung von Jod in Metastyrol über.

Nitrostyrol $C^8H^7(NO^2)$ krystallisirt in grossen Prismen.

---

2. Allylbenzol (*Phenyl-Propylen*) $C^9H^{10} = C^6H^5.CH{=}CH.CH^3$. Entsteht in kleiner Menge, neben Phenylpropylalkohol, beim Erwärmen von Zimmtalkohol mit Wasser und Natriumamalgam. — Farblose, bei 165—170° siedende, angenehm riechende Flüssigkeit. Verbindet sich mit Brom zu einem in glänzenden Nadeln oder Blättchen krystallisirenden, bei 66°,5 schmelzenden *Bromid* $C^9H^{10}Br^2$.

Ein damit isomerer Kohlenwasserstoff $C^6H^5.CH^2.CH{=}CH^2$ entsteht in kleiner Menge beim Erhitzen von Benzol und Bromallyl mit Zink auf 100°. — Bei 155° siedende Flüssigkeit.

3. Phenyl-Butylen $C^{10}H^{12} = C^6H^5.CH^2.CH^2.CH{=}CH^2$. Durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von Benzylchlorid und Jodallyl. — Farblose Flüssigkeit von 0,9015 spec. Gewicht bei 15°,5. Siedep. 176—178°. Giebt mit Brom ein flüssiges, nicht unzersetzt siedendes Bromid $C^{10}H^{12}Br^2$.

B. Alkohole.

Zimmtalkohol (*Styrylalkohol*, *Styron*). $C^9H^{10}O = C^6H^5.CH{=}CH.CH^2.OH$. Wird durch Destillation von Zimmtsäure-Zimmtäther (Styracin S. 419) mit conc. Kalilauge erhalten. Entsteht in geringer Menge auch beim Erhitzen von Zimmtaldehyd mit alkoholischem Kali. — Farblose, glänzende Nadeln von angenehmem Geruch, schmilzt bei 33° und siedet bei 250°. Verbindet sich direct mit 2 Atomen Brom zu dem Dibromhydrin des Stycerins (S. 353). Durch langsame Oxydation geht er in Zimmtsäure, durch rasche in Bittermandelöl und Benzoësäure über. Beim Behandeln mit Salzsäuregas oder Jodphosphor entstehen flüssiges *Chlorstyryl* C^9H^9Cl oder *Jodstyryl* C^9H^9J.

C. Aldehyde.

Zimmtaldehyd. $C^9H^8O = C^6H^5.CH{=}CH.CHO$. Ist im Zimmtöl und Cassiaöl (den flüchtigen Oelen der Rinde von Persea Cinnamomum und Persea Cassia) enthalten und kann daraus durch Schütteln mit sauren schwefligsauren Alkalien und Zersetzung der ausgeschiedenen krystallinischen Verbindung mit verdünnter Schwefelsäure gewonnen werden. Bildet sich bei der Destillation eines Gemenges von zimmtsaurem und ameisensaurem Calcium und wenn ein Gemisch von Acetaldehyd und Bittermandelöl mit Salzsäuregas gesättigt wird.

Farbloses Oel, schwerer als Wasser und nicht damit mischbar. Nicht für sich, wohl aber mit Wasserdämpfen destillirbar. An der Luft verwandelt es sich in Zimmtsäure. Oxydirende Substanzen führen es in Bittermandelöl und Benzoësäure über. Mit trocknem Ammoniak vereinigt es sich unter Wasserbildung zu krystallinischem *Hydrocinnamid* $(C^9H^8)^3N^2$.

D. Säuren.

1. Zimmtsäure.

$C^9H^8O^2 = C^6H^5.CH{=}CH.CO.OH$.

Vorkommen und Bildung. Im Storax, im Tolu- und Perubalsam (S. 348) und in einigen Arten Benzoëharz. Bildet sich aus dem Zimmtaldehyd durch Oxydation; durch Kochen des Styracins mit Kali; bei gleichzeitiger Einwirkung von Natrium und Kohlensäure auf α-Bromstyrol und beim Erhitzen des Bittermandelöls mit Chloracetyl.

Darstellung. Am zweckmässigsten aus Storax. Dieser wird mit Wasser und kohlensaurem Natrium erhitzt, wobei das Styrol abdestillirt und die freie Zimmtsäure gelöst wird. Der Rückstand, welcher neben Harz hauptsächlich Styracin enthält, wird durch längeres Kochen mit Natronlauge in einem Destillationsapparat zersetzt. Dabei destillirt unreiner Zimmtalkohol. Nach dem Erkalten wird von dem ungelösten Harze abfiltrirt und die Zimmtsäure durch Salzsäure gefällt. Durch Lösen in kohlensaurem Ammoniak, Wiederausfällen mit Salzsäure und Destillation des getrockneten Niederschlages wird sie gereinigt.

Eigenschaften. Aus heissem Wasser krystallisirt, bildet sie feine Krystallnadeln, aus Alkohol grosse, klare, leicht spaltbare Prismen. Ohne Geruch, von schwachem Geschmack. Schmelzp. 133°. Siedep. 290°. Einbasische Säure. Sehr ähnlich der Benzoësäure, auch ihre Salze gleichen sehr den benzoësauren, werden aber durch Eisenchlorid gelb gefällt.

Schmelzendes Kalihydrat verwandelt sie in Benzoësäure und Essigsäure. Mit oxydirenden Substanzen (verdünnte Salpetersäure, übermangansaures Kalium, chromsaures Kalium und Schwefelsäure) behandelt, liefert sie Bittermandelöl und Benzoësäure. Wasserstoff im Entstehungszustand führt sie in Hydrozimmtsäure (S. 379) über. Beim Erhitzen mit Wasser auf 180 — 200° und beim Erhitzen mit Kalk spaltet sie sich in Kohlensäure und Styrol.

Zimmtsäure-Aethyläther $C^9H^7O^2.C^2H^5$ entsteht, wenn in eine Lösung von Zimmtsäure in absolutem Alkohol Salzsäuregas geleitet wird. — Bei 267° siedende Flüssigkeit.

Zimmtsäure-Benzyläther $C^9H^7O^2.C^7H^7$ ist im Tolu- und Perubalsam und in kleiner Menge auch im Storax enthalten und entsteht beim Erhitzen von zimmtsaurem Natrium mit Benzylchlorid. — Glänzende Prismen. Schmelzp. 39°. Nur im Vacuum ohne Zersetzung destillirbar.

Zimmtsäure-Zimmtäther (*Styracin*) $C^9H^7O^2.C^9H^9$ ist in dem beim Erhitzen von Storax mit Sodalösung zurückbleibenden braunen Harze enthalten. Lässt sich am leichtesten erhalten durch Digestion von Storax mit verdünnter Natronlauge bei höchstens 30°, bis das zurückbleibende Styracin farblos geworden ist. Nach dem Auswaschen und Trocknen wird es aus ätherhaltigem Alkohol umkrystallisirt. — Feine, farblose, zu Warzen vereinigte Nadeln, in Wasser unlöslich, schmilzt bei 44°.

Para- und Orthonitrozimmtsäure $C^9H^7(NO^2)O^2$ bilden sich gleichzeitig, wenn Zimmtsäure in kalte, sehr conc. Salpetersäure langsam eingetragen wird. Sie lassen sich durch die ungleiche Löslichkeit ihrer Aethyläther in kaltem Alkohol (die Orthoverbindung ist darin leicht löslich, die Paraverbindung fast unlöslich) von einander trennen. Die *Paranitrozimmtsäure* bildet kleine, feine, in Wasser unlösliche, in Alkohol sehr schwer lösliche Nadeln. Schmelzp. 265°. Geht bei der Oxydation mit chromsaurem Kalium und verdünnter Schwefelsäure in Paranitrobenzoësäure über. Die *Orthonitrozimmtsäure* ist in Wasser unlöslich, in kaltem Alkohol schwer, in

siedendem leichter löslich. Schmelzp. 232°. Geht bei der Oxydation in Orthonitrobenzoësäure über.

Zimmtsäure-Dibromid (*Dibromhydrozimmtsäure*) $C^9H^8Br^2O^2$=C^6H^5.CHBr.CHBr.CO.OH. Entsteht durch directe Vereinigung, wenn man Brom in Dampfform auf Zimmtsäure bei gewöhnlicher Temperatur oder bei 100° einwirken lässt. — Farblose, rhombische Blättchen, unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Nicht ohne Zersetzung schmelzbar. Beim Kochen mit Wasser zersetzt es sich in β-Bromstyrol und Phenylbrommilchsäure (S. 393). Wasserstoff im Entstehungszustand verwandelt es in Hydrozimmtsäure.

Monobromzimmtsäure $C^9H^7BrO^2$ bildet sich in zwei isomeren Modificationen beim Zusatz von alkoholischem Kali zu der siedend heissen alkoholischen Lösung des Zimmtsäure-Dibromids. Durch partielle Krystallisation der Ammoniumsalze lassen sie sich trennen. Das Salz der α-Bromzimmtsäure ist schwer löslich in Wasser, das der β-Bromzimmtsäure sehr leicht löslich und an der Luft zerfliesslich. — Die *α-Bromzimmtsäure* krystallisirt in langen, glänzenden vierseitigen Nadeln, die in kaltem Wasser wenig, in siedendem leichter, in Alkohol in jedem Verhältniss löslich sind, bei 130—131° schmelzen und fast unzersetzt destilliren. — Die *β-Bromzimmtsäure* krystallisirt aus siedendem Wasser in grossen, sechsseitigen platten Krystallen, die in siedendem Wasser und in Alkohol leicht löslich sind, bei 120° schmelzen und bei der Destillation in α-Bromzimmtsäure übergehen.

Mit der Zimmtsäure isomerisch sind die

Atropasäure und **Isatropasäure** $C^9H^8O^2$. Beide Säuren entstehen aus der Tropasäure (S. 392) beim Erhitzen mit Barythydrat oder conc. Salzsäure und bilden sich daher gleichzeitig mit dieser bei der Zersetzung des Atropins. Die Atropasäure entsteht bei der Anwendung von Barythydrat, die Isatropasäure dagegen vorzugsweise bei der Anwendung von Salzsäure. Die Atropasäure krystallisirt in monoklinen Tafeln,

löst sich in 7—800 Th. Wasser von gewöhnlicher Temperatur, leicht in siedendem Wasser. Schmelzp. 106°,5. Liefert bei der Oxydation mit Chromsäure Benzoësäure, beim Schmelzen mit Kalihydrat Alphatoluylsäure (S. 377) und mit Wasserstoff im Entstehungszustand Hydratropasäure (S. 380). — Die Isatropasäure bildet dünne, rhombische Blättchen, ist in kaltem Wasser fast ganz unlöslich, in siedendem sehr wenig und auch in Alkohol weniger löslich als die Atropasäure. Sie schmilzt bei 200°, wird von Chromsäure nicht angegriffen und verbindet sich nicht mit Wasserstoff.

---

2. Phenylangelikasäure $C^{11}H^{12}O^2 = C^6H^5.C^4H^6.CO.OH$. Entsteht, wie die Zimmtsäure, beim Erhitzen von Bittermandelöl mit Butyrylchlorid auf 120—130°. — Lange, feine, farblose Nadeln. Schmelzp. 81°. In Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich. Wird von Chromsäure zu Benzoësäure oxydirt.

---

3. Cumarsäure (*Ortho-Oxyzimmtsäure*) $C^9H^8O^3 = C^6H^4\begin{matrix}OH\\CH{=}CH.CO.OH\end{matrix}$. Ist in Melilotus officinalis und in den Fahamblättern enthalten. Bildet sich aus dem Cumarin beim Kochen mit sehr conc. Kalilauge. — Farblose, glänzende Prismen. In heissem Wasser und Alkohol leicht löslich. Schmilzt bei 195°. Nicht unzersetzt flüchtig. Beim Schmelzen mit Kalihydrat liefert sie salicylsaures und essigsaures Kalium. Die Lösungen ihrer Alkalisalze zeigen ausgezeichnete Fluorescenz.

Cumarin (*Cumarsäure-Anhydrid*) $C^9H^6O^2 = C^6H^4\begin{matrix}O-CO\\CH{=}CH\end{matrix}$. Kommt in den Tonkabohnen (den Früchten von Dipterix odorata) zum Theil in Krystallen abgeschieden, in Melilotus officinalis, Asperula odorata und Anthoxanthum odoratum vor und kann daraus durch Alkohol ausgezogen werden. Nach dem Abdestilliren des meisten Alkohols, Vermischen mit siedendem Wasser und Filtriren scheidet sich die

grösste Menge des Cumarins ab. — Es bildet sich bei der Einwirkung von Essigsäure-Anhydrid auf die Natriumverbindung des Salicylaldehyds (S. 357). — Farblose, glänzende Prismen von angenehm aromatischem Geruch. In kaltem Wasser wenig, in heissem leichter löslich. Schmilzt bei 67° und siedet unzersetzt bei 291°. Beim Behandeln seiner wässrigen Lösung mit Natriumamalgam geht es in Cumarsäure und Melilotsäure (S. 391) über; lässt man aber Natriumamalgam auf die alkoholische Lösung einwirken, so entsteht als Hauptproduct das Natriumsalz der *Hydrocumarinsäure* $C^{18}H^{18}O^6$, die in feinen, in kaltem Wasser schwer löslichen Nadeln krystallisirt und sich beim Erhitzen in Wasser und ihr Anhydrid *Hydrocumarin* $C^{18}H^{14}O^4$ (Nadeln, Schmelzp. 222°) spaltet.

Cumarindichlorid $C^9H^6Cl^2O^2$ (syrupförmige Masse) und **Cumarindibromid** $C^9H^6Br^2O^2$ (farblose Prismen) entstehen bei der Einwirkung von Chlor oder Brom auf die Lösung des Cumarins in Chloroform oder Schwefelkohlenstoff. Beim Behandeln mit alkoholischem Kali liefern sie Substitutionsproducte des Cumarins. Diese entstehen auch bei der Einwirkung von Phosphorchlorid oder von Brom in der Hitze auf Cumarin. Mit diesen direct erhaltenen Substitutionsproducten isomerische Verbindungen werden beim Erhitzen der Natriumverbindung des Chlor- oder Bromsalicylaldehyds mit Essigsäure-Anhydrid erhalten.

Mit dem Cumarin homologe Verbindungen: *Buttersäure-Cumarin* $C^{11}H^{10}O^2$ (Nadeln, Schmelzp. 70—71°. Siedepunct 296—297°) und *Valeriansäure-Cumarin* $C^{12}H^{12}O^2$ (lange Prismen, Schmelzpunct 54°. Siedepunct 301°) entstehen beim Erhitzen von Natrium-Salicylaldehyd mit Buttersäure- und Valeriansäure-Anhydrid.

---

4. **Paracumarsäure** (*Para-Oxyzimmtsäure*) $C^9H^8O^3 = C^6H^4\begin{cases}OH\\CH{=}CH{\cdot}CO{\cdot}OH\end{cases}$. Entsteht beim Kochen einer wässrigen,

mit Schwefelsäure versetzten Lösung von Aloë und kann, nach dem Filtriren, der Lösung durch Schütteln mit Aether entzogen werden. — Farblose, glänzende, spröde Nadeln. In kaltem Wasser wenig, in heissem und in Alkohol leicht löslich. Schmilzt bei 179—180°. Beim Schmelzen mit Kalihydrat geht sie in Paraoxybenzoësäure über. Mit Wasserstoff im Entstehungszustand verbindet sie sich zu Hydroparacumarsäure (S. 392). Beim Kochen mit rauchender Salpetersäure liefert sie Pikrinsäure.

5. Kaffeesäure $C^9H^8O^4 = C^8H^5\begin{cases}(OH)^2\\CO\_OH\end{cases}$. Entsteht neben Zucker beim Kochen der Kaffeegerbsäure (S. 404) (oder des Kaffee-Extractes) mit Kalilauge und scheidet sich bei nachherigem Zusatz von Schwefelsäure ab. — Gelbliche glänzende Prismen oder Blättchen. In kaltem Wasser wenig, in heissem leichter, in Alkohol sehr leicht löslich. Die wässrige Lösung reducirt Silberlösung beim Erwärmen, lässt aber eine alkalische Kupferlösung unverändert und färbt sich mit Eisenchlorid versetzt, intensiv grasgrün, auf nachherigen Zusatz von Soda dunkelroth. Bei der trocknen Destillation liefert sie Brenzcatechin (S. 337), beim Schmelzen mit Kalihydrat Protocatechusäure (S. 396) und Essigsäure. Mit Wasserstoff im Entstehungszustand verbindet sie sich zu Hydrokaffeesäure (S. 401).

III. Phenyl-Acetylen-Gruppe.

Acetenylbenzol (Phenylacetylen).

$C^8H^6 = C^6H^5\_C{\equiv}CH$.

Entsteht beim Erhitzen von Styrolbromid, α-Bromstyrol und Acetophenonchlorid ($C^6H^5\_CCl^2\_CH^3$ aus Acetophenon mit Phosphorchlorid) mit alkoholischem Kali auf 120°; beim Erhitzen von Phenylpropiolsäure mit Wasser auf 120° und bei der trocknen Destillation des phenylpropiolsauren Baryums. —

Farblose Flüssigkeit. Siedep. 139—140°. Giebt in verdünnter alkoholischer Lösung mit einer ammoniakalischen Kupferchlorürlösung einen hellgelben flockigen Niederschlag $(C^8H^5)^2Cu^2$, mit ammoniakalischer Silberlösung einen weissen Niederschlag $(C^8H^5Ag)^2 + Ag^2O$. Aus beiden Verbindungen wird durch Salzsäure das Acetenylbenzol wieder abgeschieden. In ätherischer Lösung mit Natrium versetzt, giebt es eine weisse Natriumverbindung C^8H^5Na, die sich mit der Luft in Berührung entzündet und verglimmt.

Diacetenylphenyl $C^{16}H^{10}$. Entsteht, wenn die Kupferverbindung des Acetenylbenzols mit alkoholischem Ammoniak unter freiem Zutritt der Luft stark geschüttelt wird. — Lange, spröde, farblose und durchsichtige Nadeln. Schmelzp. 97°. In Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich.

Phenylpropiolsäure.

$C^9H^6O^2 = C^6H^5{-}C{\equiv}C{-}CO{-}OH$.

Entsteht durch gleichzeitige Einwirkung von Natrium und Kohlensäure auf β-Bromstyrol, beim Zusammentreffen der Natriumverbindung des Acetenylbenzols mit Kohlensäure und beim Erwärmen von α-Bromzimmtsäure mit alkoholischem Kali. — Lange, farblose Nadeln. Schmelzp. 136 — 137°. Leicht sublimirbar. In kaltem Wasser wenig, in siedendem Wasser, in Alkohol und Aether leicht löslich. Sie verbindet sich direct mit 4 At. Brom zu einer schwierig krystallisirenden Säure. Wasserstoff im Entstehungszustand (Natriumamalgam) verwandelt sie in Hydrozimmtsäure. Bei der Oxydation mit Chromsäure geht sie in Benzoësäure über. Mit Wasser auf 120° erhitzt, spaltet sie sich in Kohlensäure und Acetenylbenzol.

Im Anschluss an diese beiden Gruppen sollen hier noch einige aromatische Verbindungen beschrieben werden, deren Constitution nicht mit vollständiger Gewissheit festgestellt ist

und die sich zum grössten Theil auch durch einen geringeren Sättigungszustand von den Verbindungen der ersten Gruppe unterscheiden.

Anethol $C^{10}H^{12}O\left(=C^6H^4\begin{matrix}O\text{-}CH^3\\C^3H^5\end{matrix}?\right)$. Ist im Anisöl, Fenchelöl, Sternanisöl und Esdragonöl enthalten und scheidet sich beim Abkühlen dieser Oele ab. — Farblose, glänzende Blätter. Schmelzp. 21°. Siedep. 232°. Giebt beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure Jodmethyl und ein Harz; bei längerem Erhitzen mit Kalihydrat auf 200—230° Paraoxybenzoësäure und einen phenolartigen Körper *Anol* $C^9H^{10}O\left(=C^6H^4\begin{matrix}OH\\C^3H^5\end{matrix}?\right)$, der weisse glänzende, bei 92°,5 schmelzende, nicht ohne Zersetzung destillirbare Blättchen bildet. Bei der Oxydation mit Salpetersäure oder Chromsäure geht das Anęthol in Anisaldehyd (S. 358) und Anissäure (S. 387) über. Bei der Einwirkung von conc. Phosphorsäure, conc. Schwefelsäure, Antimonchlorür, Jod in Jodkalium etc. geht es in isomere oder polymere Verbindungen über. Eine isomere flüssige Verbindung scheint auch zugleich mit der festen in den obigen Oelen enthalten zu sein.

Eugenol (*Nelkensäure, Eugensäure*)
$C^{10}H^{12}O^2\left(C^6H^3\begin{matrix}OH\\O\text{-}CH^3?\\C^3H^5\end{matrix}\right)$. Ist im Nelkenöl (aus den Blüthenknospen von Caryophyllus aromaticus), im Pimentöl (aus den Früchten von Myrtus Pimenta), in den flüchtigen Oelen von Persea caryophyllata und in der Rinde von Canella alba enthalten. Kann daraus durch Lösen in Kalilauge, Entfernen des ungelösten Oeles durch Filtriren und Erhitzen, und Wiederausfällen mit Kohlensäure gewonnen werden. — Farblose, bei 253° siedende Flüssigkeit von aromatischem Geruch und scharfem Geschmack. Unlöslich in Wasser. Färbt sich beim Aufbewahren braun. Verhält sich in chemischer Hinsicht wie ein Phenol. Löst sich in Natronlauge unter Bildung einer Natriumverbindung $C^{10}H^{11}O^2Na$, welche mit Jodmethyl

Eugenol-Methyläther $C^{10}H^{11}O^2.CH^3$ liefert, eine farblose, bei 237—239° siedende Flüssigkeit, die bei der Oxydation mit Chromsäure in Dimethyl-Protocatechusäure (S. 397) übergeht. — Bei der Destillation mit Jodwasserstoffsäure liefert das Eugenol Jodmethyl und ein rothes Harz $C^9H^{10}O^2$, beim Schmelzen mit Kalihydrat Protocatechusäure und Essigsäure.

Eugetinsäure $C^{11}H^{12}O^4\left(C^9H^7\begin{matrix}O.CH^3\\OH\\CO.OH\end{matrix}\right)$. Entsteht bei gleichzeitiger Einwirkung von Natrium und Kohlensäure auf Eugenol. — Dünne, farblose Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Ihre wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid tiefblau gefärbt. Schmilzt bei 124° und spaltet sich bei stärkerem Erhitzen in Kohlensäure und Eugenol.

Sinapinsäure $C^{11}H^{12}O^5$. Bildet sich beim Kochen der Salze des Sinapins (s. Alkaloïde) mit Barythydrat. — Kleine, farblose, nicht ohne Zersetzung flüchtige Prismen. In kaltem Wasser und kaltem Alkohol wenig, in den heissen Flüssigkeiten leichter löslich. Zweibasische Säure.

Ferulasäure $C^{10}H^{10}O^4$. Ist in der Asa foetida enthalten. Die alkoholische Lösung derselben wird mit einer alkoholischen Lösung von essigsaurem Blei ausgefällt und der Niederschlag, nach wiederholtem Abpressen und Waschen mit Alkohol, mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt. — Farblose, lange vierseitige Nadeln. In kaltem Wasser fast unlöslich, in heissem und in Alkohol leicht löslich. Schmelzp. 153—154°, nicht sublimirbar. Die wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid einen gelbbraunen Niederschlag. Einbasische, zweiatomige Säure. Mit schmelzendem Kalihydrat liefert sie Protocatechusäure und Essigsäure.

Hemipinsäure $C^{10}H^{10}O^6\left(C^6H^2\begin{matrix}(O.CH^3)^2\\(CO.OH)^2\end{matrix}\right)$. Entsteht neben Cotarnin, Meconin und Opiansäure bei der Oxydation des Narcotins (s. Alkaloïde) mit verdünnter Salpetersäure oder Braunstein und Schwefelsäure. — Grosse, vierseitige Prismen

mit verschiedenem Krystallwassergehalt. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in Alkohol. Schmilzt bei 180° und sublimirt ohne Zersetzung. Liefert beim Erhitzen mit Jod- oder Chlorwasserstoffsäure: Jod- oder Chlormethyl, Kohlensäure und zwei isomerische Säuren *Opinsäure* und *Isopinsäure* $C^{14}H^{10}O^{8} + 3H^{2}O$.

Opiansäure $C^{10}H^{10}O^{5}$. Bildet sich aus dem Narcotin zugleich mit der vorigen Verbindung. — Farblose, feine Prismen, in kaltem Wasser wenig löslich. Schmilzt bei 140°. Verhält sich bei den meisten Reactionen wie ein Aldehyd, liefert beim Erwärmen mit Kalilauge Meconin und Hemipinsäure und geht bei der Oxydation vollständig in Hemipinsäure über.

Meconin $C^{10}H^{10}O^{4}$. Ist im Opium enthalten, bildet sich neben Cotarnin (s. Alkaloïde) aus dem Narcotin durch Erhitzen mit Wasser auf 100° und aus der Opiansäure bei der Einwirkung von Wasserstoff im Entstehungszustand oder beim Behandeln mit Kalilauge. — Glänzende, farblose Krystalle. In kaltem Wasser schwer, in heissem leichter löslich. Schmilzt bei 110°. Verbindet sich mit Säuren beim Erhitzen unter Wasseraustritt zu ätherartigen Verbindungen.

Piperinsäure $C^{12}H^{10}O^{4}\left(=C^{6}H^{3}\begin{matrix}\diagup O \diagdown CH^{2} \\ \_O\diagup \\ \diagdown CH{=}CH\_CH{=}CH\_CO\_OH\end{matrix}\right)$.

Das Kaliumsalz entsteht neben Piperidin beim Kochen von Piperin (s. Alkaloïde) mit alkoholischem Kali. Salzsäure scheidet daraus die freie Säure ab. — Krystallisirt aus Alkohol in langen, hellgelben, verfilzten Nadeln. In Wasser fast unlöslich, in kaltem Alkohol wenig, in heissem leichter löslich. Schmilzt bei 216—217° und sublimirt unter theilweiser Zersetzung. Einbasische Säure. Verbindet sich direct mit zwei Atomen Wasserstoff zu Hydropiperinsäure; mit vier Atomen Brom zu einem farblosen, pulverigen *Tetrabromid* $C^{12}H^{10}Br^{4}O^{4}$, welches beim Erwärmen mit Sodalösung oder verdünnter Kalilauge Piperonal (S. 359) liefert. Beim Schmelzen mit Kalihydrat giebt die Piperinsäure Protocatechusäure (S. 396) und

Essigsäure. Von chromsaurem Kalium und verdünnter Schwefelsäure wird sie bei gelindem Erwärmen vollständig zu Kohlensäure und Wasser, von übermangansaurem Kalium zu Piperonal und Kohlensäure oxydirt.

Hydropiperinsäure $C^{12}H^{12}O^4$. Bildet sich aus der Piperinsäure durch Einwirkung von Natriumamalgam. — Lange, farblose, feine, bei 70—71° schmelzende Nadeln. In kaltem Wasser fast unlöslich, in heissem schwer löslich. Liefert bei der Oxydation und beim Schmelzen mit Kalihydrat dieselben Producte, wie die Piperinsäure. Verbindet sich direct mit 2 Atomen Brom zu einem krystallinischen, bei 135—136° schmelzenden *Dibromid* $C^{12}H^{12}Br^2O^4$.

IV. Diphenyl-Gruppe.

Die Verbindungen dieser Gruppe enthalten zwei oder mehr Benzolreste, die entweder direct oder durch andere Kohlenstoffgruppen mit einander verbunden sind.

A. Kohlenwasserstoffe.

1. Diphenyl.

$$C^{12}H^{10} = \begin{matrix} C^6H^5 \\ | \\ C^6H^5 \end{matrix}.$$

Bildung und Darstellung. Durch Einwirkung von Natrium auf eine Lösung von Monobrombenzol in Aether oder Benzol. Beim Durchleiten von Benzoldämpfen durch eine stark rothglühende, mit Bimsteinstücken gefüllte Röhre; auf diese Weise am leichtesten darstellbar. Beim Erhitzen eines Gemenges von Phenolkalium mit benzoësaurem oder mit oxalsaurem Kalium und in kleiner Menge neben Benzol auch beim Erhitzen von Benzoësäure mit Kalk.

Eigenschaften. Grosse, farblose, angenehm riechende Krystallblätter. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Schmelzp. 70°,5. Siedep. 254°. Wird, in Essigsäure gelöst, durch Chromsäure zu Benzoësäure oxydirt.

Monochlordiphenyl (Para-) $C^{12}H^9Cl$. Durch Einwirkung von Phosphorchlorid auf Diphenylol (S. 436). — Farblose Krystalle. Schmelzp. 75°. Liefert bei der Oxydation mit Chromsäure Parachlorbenzoësäure.

Dichlordiphenyl $C^{12}H^8Cl^2$. Durch Erhitzen des Platindoppelsalzes vom Tetrazodiphenyl (aus Diamidodiphenyl mit salpetriger Säure). — Farblose, in siedendem Alkohol schwer lösliche Prismen. Schmelzp. 148°. Ohne Zersetzung flüchtig.

Monobromdiphenyl (Para-) $C^{12}H^9Br$. Durch Einwirkung von 2 At. Brom auf 1 Mol. in Schwefelkohlenstoff gelöstes Diphenyl. — Farblose Blätter. Schmelzp. 89°. Siedep. 310°. Wird von Chromsäure zu Parabrombenzoësäure oxydirt.

Dibromdiphenyl $C^{12}H^8Br^2$. Durch Einwirkung von Brom auf unter Wasser befindliches Diphenyl. — Grosse, farblose Prismen. Schmelzp. 164°. Ohne Zersetzung destillirbar. Unlöslich in kaltem, schwer löslich in siedendem Alkohol.

Cyandiphenyl $C^{12}H^9.CN$. Durch trockne Destillation eines Gemenges von diphenylmonosulfosaurem Kalium und Cyankalium. — Farblose, harte Krystalle. Schmelzp. 84—85°. In Wasser unlöslich, in Alkohol leicht löslich. — *Dicyandiphenyl* $C^{12}H^8(CN)^2$ wird auf dieselbe Weise aus diphenyldisulfosaurem Kalium erhalten. — Dünne, verästelte, farblose Nadeln. Schmelzp. 234°. Schwer löslich in kaltem, leicht in siedendem Alkohol.

Mononitrodiphenyl $C^{12}H^9(NO^2)$. Bei der Einwirkung von conc. Salpetersäure auf Diphenyl in der Kälte entsteht *Paranitrodiphenyl*. Farblose Nadeln. Schmelzp. 113°. Siedep. 340°. In kaltem Alkohol wenig, in heissem leichter löslich. Geht bei der Oxydation mit Chromsäure in Paranitrobenzoësäure über.

Das isomere *Metanitrodiphenyl* wird durch trockne Destillation eines mit viel Sand vermischten Gemenges von metanitrobenzoësaurem Kalk und Phenolkalium erhalten. — Lange,

farblose Prismen. Schmelzp. 86°. In Alkohol und Aether leicht löslich.

Dinitrodiphenyl und **Isodinitrodiphenyl** $C^{12}H^8(NO^2)^2$ entstehen gleichzeitig beim Auflösen von Diphenyl in kalter rauchender Salpetersäure. Durch ihre ungleiche Löslichkeit in Alkohol lassen sie sich trennen. Das *Dinitrodiphenyl* bildet feine, farblose, in heissem Alkohol schwer lösliche Nadeln. Schmelzp. 213°. Das *Isodinitrodiphenyl* krystallisirt in langen, harten, spiessförmigen Krystallen, die in heissem Alkohol leicht löslich sind. Schmelzp. 93°,5.

Amidodiphenyl $C^{12}H^9.NH^2$. Durch Reduction von Paranitrodiphenyl mit Zinn und Salzsäure. — Farblose Blättchen. Schmelzp. 49—50°. In kaltem Wasser schwer, in heissem leichter, in Alkohol leicht löslich. — *Nitroamidodiphenyl* und *Isonitroamidodiphenyl* $C^{12}H^8(NO^2)NH^2$ werden durch unvollständige Reduction der beiden isomeren Dinitroverbindungen mit Schwefelammonium erhalten. — Beide krystallisiren in rothen Nadeln. Ersteres schmilzt bei 160°, letzteres bei 92—93°.

Diamidodiphenyl (*Benzidin*) $C^{12}H^8(NH^2)^2$. Durch Reduction von Dinitrodiphenyl mit Zinn und Salzsäure. Bildet sich ferner bei der Behandlung des isomeren Hydrazobenzols (S. 299) mit Säuren; beim Erhitzen von Azobenzol mit conc. Salzsäure auf 115°; beim Behandeln von Monobromanilin mit Natrium und neben Anilin beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine alkoholische Nitrobenzollösung bei Gegenwart von Kupfer oder Blei. — Farblose, silberglänzende Blättchen, wenig in kaltem, leichter in heissem Wasser, sehr leicht in Alkohol löslich. Schmelzp. 118°. Sublimirbar, aber unter theilweiser Zersetzung.

Das *schwefelsaure Salz* $C^{12}H^{12}N^2.H^2SO^4$ ist in Wasser und Alkohol fast vollständig unlöslich.

Carbazol (*Imidodiphenyl*) $C^{12}H^9N = \begin{matrix} C^6H^4 \\ | \\ C^6H^4 \end{matrix}\!\!>\!NH$. Ist im Steinkohlentheer enthalten und lässt sich aus den bei 320—360°

siedenden Theilen desselben durch Krystallisation aus Toluol oder Xylol oder besser durch Zusatz von Pikrinsäure zu der Lösung in den genannten Kohlenwasserstoffen und Zersetzen der beim Erkalten auskrystallisirenden Pikrinsäure-Verbindung mit Ammoniak rein erhalten. Es bildet sich als Nebenproduct bei der Anilingewinnung im Grossen und wenn Anilin oder Diphenylamin (S. 288) in Dampfform durch eine glühende Röhre geleitet werden. — Weisse Blättchen oder Tafeln. Schmelzp. 238°. Leicht sublimirbar. Siedep. 354—355°. In Wasser unlöslich, in Alkohol, Aether und Benzol in der Kälte wenig, bei Siedhitze leichter löslich. In conc. Schwefelsäure mit gelber Farbe löslich. Spuren oxydirend wirkender Substanzen bewirken, dass diese Lösung sich intensiv grün färbt. Ohne basische Eigenschaften. — Verbindet sich mit Pikrinsäure zu einer in grossen rothen, bei 182° schmelzenden Nadeln krystallisirenden Verbindung $C^{12}H^9N + C^6H^3(NO^2)^3O$. — Beim Erhitzen mit Essigsäure-Anhydrid auf 220—240° verwandelt es sich in *Acetylcarbazol* $C^{12}H^8N.C^2H^3O$, farblose Nadeln oder platte Säulen, die bei 69° schmelzen und in Alkohol, Aether und Benzol leicht löslich sind. — Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 220—240° geht das Carbazol in *Carbazolin* $C^{12}H^{15}N$ über, eine in grossen farblosen Nadeln oder Säulen krystallisirende, in Wasser wenig, in Alkohol und Aether leicht lösliche Base, die bei 99° schmilzt, bei 296—297° ohne Zersetzung destillirt und mit Säuren krystallisirende Salze bildet.

Eine mit dem Carbazol isomerische Verbindung mit basischen Eigenschaften, das *Acridin* $C^{12}H^9N$, ist ebenfalls im Steinkohlentheer enthalten und lässt sich aus den bei 320—360° siedenden Theilen mit Schwefelsäure ausziehen. Es krystallisirt in farblosen, rhombischen Krystallen, die bei 107° schmelzen, schon bei 100° in breiten Nadeln sublimiren, aber erst über 360° sieden. In kaltem Wasser fast unlöslich, in heissem schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich. Seine Salze werden durch Kochen mit viel Wasser in Base und Säure gespalten.

Diphenylsulfosäure $C^{12}H^9.SO^2.OH$ und **Diphenyldisulfosäure** $C^{12}H^8(SO^2.OH)^2$ entstehen beim Erwärmen von Diphenyl mit conc. Schwefelsäure, die erstere jedoch nur, wenn eine zur völligen Lösung unzureichende Menge Schwefelsäure (auf 50 Grm. Diphenyl 70 Grm. Schwefelsäure) angewandt wird und auch dann immer zugleich mit etwas Disulfosäure. Von dieser lässt sie sich am leichtesten durch Bereitung ihres selbst in siedendem Wasser schwer löslichen Kupfersalzes trennen. Ihr *Baryumsalz* $(C^{12}H^9SO^3)^2Ba$ ist in siedendem Wasser löslich und krystallisirt daraus in kleinen Blättchen. Das *Kaliumsalz* $C^{12}H^9SO^3K + 2H^2O$ krystallisirt in flachen Nadeln oder Tafeln und ist in Wasser schwer löslich. — Die *Diphenyldisulfosäure* krystallisirt in langen, farblosen, in Wasser leicht löslichen Prismen, die bei 72°,5 schmelzen. Das *Kaliumsalz* $C^{12}H^8S^2O^6K^2 + 2^1/_2H^2O$ krystallisirt in grossen, farblosen, in kaltem Wasser schwer löslichen Säulen. Das *Baryum-* und *Bleisalz* sind selbst in siedendem Wasser unlöslich.

---

2. Diphenylmethan $C^{13}H^{12} = C^6H^5.CH^2.C^6H^5$. Durch Erwärmen eines Gemenges von 10 Th. Benzylchlorid und 6 Th. Benzol mit 3—4 Grm. Zinkstaub am Rückflusskühler, Abdestilliren und fractionirte Destillation des Productes. Beim Erhitzen von diphenylessigsaurem Baryum mit Natronkalk. Durch Erhitzen von Benzophenon mit Zinkstaub. Durch Einwirkung von Schwefelsäure auf ein Gemisch von Methylal (S. 101), Benzol und Eisessig, oder auf ein Gemisch von Benzylalkohol, Benzol und Eisessig. — Farblose, aus Nadeln bestehende Krystallmasse von angenehmem, orangeähnlichem Geruch. Schmelzp. 26—27°. Siedep. 261—262°. In Alkohol und Aether leicht löslich. Höchst conc. Salpetersäure verwandelt es in der Kälte in *Dinitrodiphenylmethan* $C^{13}H^{10}(NO^2)^2$ (lange, spröde Nadeln. Schmelzp. 183°); Salpetersäure von 1,4 spec. Gewicht bei längerem Erwärmen auf dem Wasserbade in *Isodinitrodiphenylmethan* $C^{13}H^{10}(NO^2)^2$ (kleine, strohgelbe Nadeln, Schmelzp. 172°).

3. **Ditolyl** $C^{14}H^{14} = \begin{matrix} C^6H^4\text{-}CH^3 \\ | \\ C^6H^4\text{-}CH^3 \end{matrix}$. Bildet sich, neben einer isomeren flüssigen Verbindung, bei der Einwirkung von Natrium auf Parabromtoluol. — Farblose, monokline Krystalle. Schmelzpunct 121°. In heissem Alkohol leicht, in kaltem weniger löslich.

4. **Dibenzyl** $C^{14}H^{14} = C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}C^6H^5$. Durch Einwirkung von Natrium auf Benzylchlorid. — Grosse, farblose Prismen. Schmelzp. 52°. Siedep. 284°. In heissem Alkohol leicht, in kaltem ziemlich schwer löslich.

5. **Diphenyläthan** $C^{14}H^{14} = \begin{matrix} C^6H^5 \\ C^6H^5 \end{matrix}\!\!>\!CH\text{-}CH^3$. Beim Behandeln eines Gemisches von 2 Mol. Benzol und 1 Mol. Chloral oder Bromal mit conc. Schwefelsäure bilden sich Diphenyltrichloräthan $(C^6H^5)^2CH\text{-}CCl^3$ (farblose Blättchen, Schmelzp. 64°) oder Diphenyltribromäthan $(C^6H^5)^2CH\text{-}CBr^3$ (monokline Krystalle, Schmelzp. 89°). Durch lange fortgesetzte Einwirkung von Natriumamalgam auf die alkoholische Lösung dieser Verbindungen und schliessliches Erhitzen des Productes mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor auf 210° wird der Kohlenwasserstoff erhalten. — Farblose Flüssigkeit. Siedep. 268—271°. Erstarrt in einer Kältemischung zu einer weissen Krystallmasse.

6. **Benzyltoluol** $C^{14}H^{14} = C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}C^6H^4\text{-}CH^3$. Wird wie das Diphenylmethan aus Benzylchlorid und Toluol erhalten. Entsteht auch beim Erhitzen von Toluol mit Jod auf 250° und von Benzylchlorid mit Wasser auf 190°. — Der so erhaltene Kohlenwasserstoff, eine bei 279° siedende, bei —30° noch nicht erstarrende Flüssigkeit, ist, wie die Untersuchung seiner Oxydationsproducte (s. Phenyltolylketon S. 441 und Benzoylbenzoësäure S. 446) gezeigt hat, ein Gemenge von mindestens zwei isomeren, bis jetzt nicht von einander trennbaren Verbindungen, von denen die eine *Parabenzyltoluol* ist, die andere der Orthoreihe anzugehören scheint.

7. **Benzyläthylbenzol** $C^{15}H^{16} = C^6H^5{-}CH^2{-}C^6H^4{-}C^2H^5$. Aus Benzylchlorid und Aethylbenzol, wie das Diphenylmethan. — Farblose Flüssigkeit. Siedep. 294 — 295°. Spec. Gewicht 0,985 bei 19°.

8. **Dimesitylmethan** $C^{19}H^{24}=C^6H^2(CH^3)^3{-}CH^2{-}C^6H^2(CH^3)^3$ entsteht, wie das Diphenylmethan, durch Einwirkung von conc. Schwefelsäure auf ein in Eisessig gelöstes Gemisch von Mesitylen und Methylal oder Essigsäure-Methylenäther. — Grosse farblose monokline Prismen. Schmelzp. 130°.

---

9. **Stilben** (*Toluylen*, *Diphenyläthylen*) $C^{14}H^{12} = C^6H^5{-}CH{=}CH{-}C^6H^5$. Bildet sich bei der Destillation von Benzylsulfür, Benzyldisulfür, Di- und Tribenzylamin; beim Leiten von Dibenzyl oder Toluol über erhitztes Bleioxyd; bei der Destillation eines Gemenges von alphatoluylsaurem Baryum und Schwefel; bei der Einwirkung von Natrium auf Bittermandelöl; durch Kochen von Toluylenhydrat (S. 438) mit verdünnter Schwefelsäure; beim Erhitzen von Diphenyltrichloräthan (S. 433) mit Zinkstaub und auch beim Erhitzen von Benzoïn (S. 439) oder Desoxybenzoïn (S. 441) mit Zinkstaub. — Grosse farblose dünne Blätter. Schmelzp. 120°. Siedep. 306—307°. In heissem Alkohol leicht, in kaltem weniger löslich. Geht beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure in Dibenzyl über. Liefert bei der Oxydation mit chromsaurem Kalium und verdünnter Schwefelsäure Bittermandelöl und Benzoësäure. — Verbindet sich mit Brom direct zu *Stilbenbromid* $C^{14}H^{12}Br^2$ (bei 230° schmelzende Krystalle), welches auch entsteht, wenn Brom ohne Abkühlung auf Dibenzyl einwirkt und beim Behandeln mit alkoholischem Kali *Monobromstilben* $C^{14}H^{11}Br$ (farblose, bei 25° schmelzende Krystalle) und Tolan liefert.

Das entsprechende *Stilbenchlorid* $C^{14}H^{12}Cl^2$ (farblose lange Nadeln, Schmelzp. 188°) entsteht durch Einwirkungvon Phosphorchlorid auf Hydrobenzoïn (S. 439), das *Monochlorstilben* $C^{14}H^{11}Cl$ (farblose Flüssigkeit) bei der Einwirkung von Phosphorchlorid auf Desoxybenzoïn.

Dinitrostilben $C^{14}H^{10}(NO^2)^2$ scheidet sich auf Zusatz von wässriger Kalilauge zu einer warmen alkoholischen Lösung von Nitrobenzylchlorid ab. Glänzende, gelbe, grünschimmernde Krystalle, in Alkohol, Aether und Benzol fast unlöslich, löslich in Nitrobenzol. Schmilzt über 280° und sublimirt in gelben Blättchen.

10. Tolan $C^{14}H^{10}(=C^6H^5{-}C{\equiv}C{-}C^6H^5\,?)$. Wird durch Kochen von Stilbenchlorid oder -bromid mit alkoholischem Kali erhalten. — Grosse, durchsichtige, farblose Krystalle. Schmelzp. 60°. In Alkohol und Aether leicht löslich. Verbindet sich mit Brom direct unter Bildung von zwei isomeren *Dibromiden* $C^{14}H^{10}Br^2$ (bei 200—205° schmelzende Schüppchen und bei 64° schmelzende Nadeln), welche leicht in einander übergehen und mit alkoholischem Kali wieder Tolan liefern. — Das *Tolantetrachlorid* $C^{14}H^{10}Cl^4$ entsteht beim Erhitzen von Chlorbenzil (S. 442) mit Phosphorchlorid. Es ist in Alkohol und Aether schwer löslich, wird durch Natriumamalgam in Tolan verwandelt und liefert, mit Zink und Alkohol erwärmt, zwei isomerische *Dichloride* $C^{14}H^{10}Cl^2$ (rhombische Blätter, Schmelzp. 153° und lange Nadeln oder sechsseitige Prismen, Schmelzp. 63°), welche auch durch Erhitzen von Stilben mit Phosphorchlorid auf 170° erhalten werden.

---

11. Diphenylbenzol $C^{18}H^{14} = C^6H^4{<}^{C^6H^5}_{C^6H^5}$. Entsteht bei der Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von Mono- und Dibrombenzol und in kleiner Menge auch aus Dibrombenzol allein. Bildet sich auch neben Diphenyl beim Durchleiten von Benzol durch eine glühende Röhre. — Kleine farblose, büschelförmig gruppirte, platte Nadeln. Schmelzp. 205°. Siedep. 400°, aber schon bei seinem Schmelzpunct sublimirbar. Schwer löslich in siedendem Alkohol und in Aether, leicht löslich in siedendem Benzol. Wird von Chromsäure zu Diphenylcarbonsäure (S. 445), bei fortgesetzter Einwirkung zu Terephtalsäure oxydirt.

12. Triphenylmethan $C^{19}H^{16} = C^6H^5.CH(C^6H^5)(C^6H^5)$. Durch Erhitzen von 1 Mol. Benzalchlorid mit 2 Mol. Quecksilberdiphenyl auf 150—155° und Ausziehen der Masse mit Aether. — Stark glänzende Krystalle. Schmelzp. 92°,5. Siedep. ungefähr 355°. Leicht löslich in Aether, siedendem Alkohol und heissem Benzol. Aus der letzteren Lösung krystallisirt es in verwitternden Krystallen, welche 1 Mol. Benzol enthalten, bei 76° schmelzen und dabei allmählich das Benzol abgeben.

13. Triphenylbenzol $C^{24}H^{18} = C^6H^3(C^6H^5)^3$. Wird durch Erhitzen von Acetophenon mit Phosphorsäure-Anhydrid erhalten. — Kurze, prismatische Krystalle. Schmelzp. 167 bis 168°. Leicht löslich in absolutem Alkohol und in Benzol.

14. Tetraphenyläthylen $C^{26}H^{20} = (C^6H^5)(C^6H^5)C{=}C(C^6H^5)(C^6H^5)$. Durch Einwirkung von fein vertheiltem Silber auf Benzophenonchlorid und neben Diphenylmethan und andern Kohlenwasserstoffen beim Erhitzen von Benzophenon mit Zinkstaub. — Weisses krystallinisches Pulver oder (aus Benzol krystallisirt) farblose spiessige Krystalle. Schmelzp. 221°. Schwer löslich in Alkohol und Aether. Leicht in Benzol.

B. Phenole.

1. Diphenylol (*Oxydiphenyl*) $C^{12}H^{10}O = C^6H^5.C^6H^4.OH$. Wird durch Schmelzen von diphenylsulfosaurem Kalium mit Kalihydrat erhalten. — Farblose, mikroskopische Krystalle. Schmelzp. 164—165°. Siedep. 305—308°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. In Alkohol, Aether und Alkalien leicht löslich. Salpetersäure von 1,2 spec. Gewicht verwandelt es in ein Gemenge von *Nitrodiphenylol* $C^{12}H^9(NO^2)O$ (citronengelbe Prismen oder Blättchen, Schmelzp. 67°) und *Dinitrodiphenylol* $C^{12}H^8(NO^2)^2O$ (goldgelbe Blättchen oder Tafeln, Schmelzp. 154°), welche sich durch Destillation mit Wasser

von einander trennen lassen. Dabei verflüchtigt sich nur die Mononitroverbindung mit den Wasserdämpfen.

2. **Benzylphenol** $C^{13}H^{12}O = C^6H^5{-}CH^2{-}C^6H^4{-}OH$. Durch Erwärmen eines Gemisches von Benzylchlorid und Phenol mit Zink. Weisse, seideglänzende Krystalle. Schmelzp. 84°. Bei gewöhnlichem Luftdruck nicht unzersetzt destillirbar. In Wasser ziemlich löslich. Giebt mit Chloracetyl einen flüssigen, bei 317° siedenden Essigäther $C^{13}H^{11}{-}O{-}C^2H^3O$.

3. **Diphenol** (*Dioxydiphenyl*) $C^{12}H^{10}O^2 = C^6H^4(OH){-}C^6H^4{-}OH$. Bildet sich durch Einwirkung von schmelzendem Kalihydrat auf diphenyldisulfosaures Kalium und lässt sich auch aus dem Benzidin (S. 430) bereiten, wenn das salpetersaure Salz desselben mit salpetriger Säure in salpetersaures Tetrazodiphenyl $C^{12}H^8N^4(O{-}NO^2)^2$ verwandelt und dieses durch Kochen mit Wasser zersetzt wird. — Farblose Nadeln oder Schuppen. Schmilzt und destillirt ohne Zersetzung. In Wasser wenig, in Alkohol, Aether und Alkalien leicht löslich.

Diphenylenoxyd $C^{12}H^8O = \begin{matrix} C^6H^4 \\ | \quad \diagdown \\ C^6H^4 \quad\; O \end{matrix}$. Bildet sich, wenn Phosphorsäure-Phenoläther mit einem grossen Ueberschuss von Kalk allmählich erhitzt und dann destillirt wird und beim Erhitzen von Phenol mit Beioxyd. — Kleine, farblose, angenehm riechende Blättchen. Schmelzp. 80—81°. Siedepunct 273°. In Wasser unlöslich, in Alkohol ziemlich, in Aether und Benzol leicht löslich. Sehr beständig. Wird durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure auf 250° und durch Destillation über glühenden Zinkstaub nicht verändert. Rauchende Salpetersäure und Brom wirken substituirend darauf ein.

Diphenylensulfid $C^{12}H^8S$. Bildet sich, wenn Phenylsulfid (S. 328) dampfförmig durch eine glühende Röhre geleitet wird. — Kleine, farblose Nadeln. Schmelzp. 97°. Unlöslich in Wasser, ziemlich löslich in Alkohol und Aether.

4. **Hexaoxydiphenyl** $C^{12}H^4(OH)^6$. Der *Tetramethyläther* (*Hydro-Cörulignon*) $C^{16}H^{18}O^6 = C^{12}H^4\begin{matrix}(OH)^2 \\ (O{-}CH^3)^4\end{matrix}$ bildet sich

bei der Einwirkung von reducirenden Substanzen (Schwefelwasserstoff, Zinkstaub und Salzsäure) auf das *Cörulignon* $C^{16}H^{16}O^6$ (einen aus dem rohen Holzessig bei der Reinigung sich abscheidenden, blauvioletten Körper, der in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich, in Phenol löslich ist und sich aus dieser Lösung auf Zusatz von Alkohol in stahlblauen, glänzenden Krystallnadeln abscheidet). Das Hydro-Cörulignon krystallisirt in farblosen, glänzenden Prismen. Es liefert beim Erhitzen mit Salzsäure auf 180—200° Chlormethyl und Hexaoxydiphenyl. — Silberglänzende Blättchen. In Wasser, Alkohol und Aether löslich. Die wässrige Lösung färbt sich auf Zusatz von verdünnter Kalilauge rein blauviolett. Giebt beim Erhitzen mit Essigsäure-Anhydrid einen in farblosen Säulen krystallisirenden, bei 145° schmelzenden *Essigsäure-Aether* $C^{12}H^4(O\_C^2H^3O)^6$. Bei der Destillation über erhitztem Zinkstaub wird es zu Diphenyl reducirt.

C. Alkohole.

1. **Benzhydrol** $C^{13}H^{12}O = C^6H^5\_CH(OH)\_C^6H^5$. Wird durch Einwirkung von Natriumamalgam auf eine Lösung von Benzophenon (S. 440) in verdünntem Alkohol erhalten. — Seideglänzende Nadeln. In Wasser wenig, in Alkohol und Aether leicht löslich. Schmelzp. 67°,5—68°. Siedet bei 297—298°, zersetzt sich dabei aber theilweise in Wasser und krystallinischen *Benzhydroläther* $(C^{13}H^{11})^2O$. — Oxydirende Substanzen verwandeln es in Benzophenon. — Bei mehrstündigem Kochen mit Eisessig verwandelt es sich in *Essigsäure-Benzhydroläther* $C^{13}H^{11}\_O\_C^2H^3O$, eine dicke, bei 301—302° siedende, bei —15° nicht erstarrende Flüssigkeit.

2. **Toluylenhydrat** $C^{14}H^{14}O = C^6H^5\_CH^2\_CH(OH)\_C^6H^5$. Entsteht bei der Einwirkung von Wasserstoff im Entstehungszustand (Natriumamalgam) auf Desoxybenzoïn (S. 441) und beim Erhitzen von Desoxybenzoïn oder Hydrobenzoïn mit alkoholischem Kali. — Lange, feine, glasglänzende, spröde Nadeln. Schmelzp. 62°. In Wasser unlöslich, in Alkohol

und Aether leicht löslich. Spaltet sich beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Stilben (S. 434) und Wasser. Wird von Salpetersäure leicht zu Desoxybenzoïn oxydirt. Mit Chloracetyl giebt es *Essigsäure-Toluylenäther* $C^{14}H^{13}.O.C^2H^3O$, eine dicke Flüssigkeit.

3. Hydrobenzoïn $C^{14}H^{14}O^2 = C^6H^5.CH(OH).CH(OH).C^6H^5$. Bildet sich bei der Einwirkung von Wasserstoff im Entstehungszustand (Natriumamalgam oder Zink und Salzsäure) auf das Bittermandelöl und durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf das Benzoïn. — Grosse rhombische Tafeln. Schmelzp. 132°,5. Ohne Zersetzung flüchtig. In Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich. Conc. Salpetersäure oxydirt es zu Benzoïn. Phosphorchlorid verwandelt es in Stilbenchlorid (S. 434). Mit Chloracetyl liefert es einen in Wasser unlöslichen, in Alkohol leicht löslichen, in grossen Prismen krystallisirenden *Essigäther* $C^{14}H^{12}(O.C^2H^3O)^2$, der bei 133—134° schmilzt.

Isohydrobenzoïn $C^{14}H^{14}O^2$. Entsteht zugleich mit der vorigen Verbindung bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf eine Lösung von Bittermandelöl in Alkohol. — Krystallisirt aus Wasser in langen, glänzenden, vierseitigen Prismen mit Krystallwasser, die an der Luft rasch verwittern; aus Alkohol in compacten, hexagonalen Krystallen ohne Krystallwasser. Schmelzp. 119°,5. In Alkohol etwas leichter löslich als das Hydrobenzoïn. Giebt mit Chloracetyl einen in Blättern krystallisirenden, bei 117—118° schmelzenden Essigäther $C^{14}H^{12}(O.C^2H^3O)^2$.

Benzoïn $C^{14}H^{12}O^2 (= C^6H^5.CH(OH).CO.C^6H^5?)$. Entsteht bei gelindem Erwärmen des Hydrobenzoïns mit conc. Salpetersäure; beim Vermischen von blausäurehaltigem Bittermandelöl mit einer conc. alkoholischen Kalilösung oder von blausäurefreiem mit einer alkoholischen Cyankaliumlösung. — Farblose, glänzende Prismen. Schmelzp. 133—134°. In Wasser, kaltem Alkohol und Aether schwer löslich, in heissem Alkohol leicht löslich. Liefert bei der Oxydation mit chromsaurem Kalium und verdünnter Schwefelsäure Bittermandelöl und Benzoësäure; beim Erhitzen mit alkoholischem Kali: Hydro-

benzoïn, Benzil, Benzilsäure, Benzoësäure und andere Producte. In Chloracetyl löst es sich unter Entwicklung von Salzsäure und Bildung von gut krystallisirendem, bei 75° schmelzendem *Acetyl-Benzoïn* $C^{14}H^{11}(C^2H^3O)O^2$.

D. Ketone.

1. Benzophenon (Diphenylketon).

$C^{13}H^{10}O = C^6H^5.CO.C^6H^5$.

Bildung. Durch trockne Destillation von benzoësaurem Calcium neben Benzol; durch Erhitzen von Quecksilberphenyl (S. 301) mit Benzoylchlorid; durch Oxydation von Diphenylmethan (S. 432) mit chromsaurem Kalium und verdünnter Schwefelsäure; durch 4—5stündiges Erhitzen eines Gemenges von 5 Th. Benzoësäure, 6 Th. Benzol und 8 Th. Phosphorsäure-Anhydrid (am besten unter Zusatz von Sand) in Röhren auf 180—200°; in kleiner Menge auch durch Erhitzen von Benzoylchlorid mit Benzol und etwas Zink auf 180—200°.

Eigenschaften. Krystallisirt gewöhnlich in sehr grossen, farblosen oder schwach gelblichen rhombischen Säulen, die bei 48—49° schmelzen, zuweilen aber scheidet es sich aus dem flüssigen Zustande in anderen, wahrscheinlich rhomboëdrischen Krystallen ab, die schon bei 26—27° schmelzen, beim Aufbewahren aber allmählich in die bei 48—49° schmelzende Modification übergehen. Siedep. 295°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. — Wasserstoff im Entstehungszustand verwandelt es in Benzhydrol (S. 438). Bei der Destillation über erhitztem Zinkstaub liefert es Diphenylmethan, Tetraphenyläthylen (S. 436) und andere Kohlenwasserstoffe.

Monochlorbenzophenon $C^6H^4Cl.CO.C^6H^5$ und **Monobrombenzophenon** $C^6H^4Br.CO.C^6H^5$ werden, wie das Benzophenon, durch Erhitzen von Monochlor- oder Monobrombenzol mit Benzoësäure und Phosphorsäure-Anhydrid erhalten. Beide Verbindungen bilden farblose, glänzende, in kaltem Alkohol

wenig, in heissem leicht lösliche Krystalle, die ohne Zersetzung destillirt werden können. Die Chlorverbindung schmilzt bei 75°,5—76°, die Bromverbindung bei 81°,5.

Dinitrobenzophenon $C^{13}H^{8}(NO^{2})^{2}O$ entsteht durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Benzophenon oder Benzhydrol und durch Oxydation von Dinitro-Diphenylmethan (S. 432) mit chromsaurem Kalium und Schwefelsäure. — Kleine, glänzende, farblose Nadeln. Schmelzp. 129°,5.

Eine damit isomerische Verbindung *Isodinitrobenzophenon*, welche in kurzen, strohgelben, bei 118° schmelzenden Nadeln krystallisirt, wird durch Oxydation des Isodinitro-Diphenylmethans (S. 432) erhalten.

Benzophenonchlorid $C^{6}H^{5}{-}CCl^{2}{-}C^{6}H^{5}$. Durch Erwärmen von Benzophenon mit Phosphorchlorid am Rückflusskühler auf 140—160°. — Wasserhelle, bei 305° unter geringer Zersetzung siedende Flüssigkeit. Im luftverdünnten Raume ohne Zersetzung destillirbar.

---

2. **Phenyltolylketon** (*Methylbenzophenon*) $C^{14}H^{12}O = C^{6}H^{5}{-}CO{-}C^{6}H^{4}{-}CH^{3}$. Entsteht durch Oxydation von Benzyltoluol (S. 433); durch Erhitzen eines Gemenges von Benzoësäure und Toluol mit Phosphorsäure-Anhydrid auf 180—200°; durch trockne Destillation eines Gemenges von paratoluylsaurem und benzoësaurem Calcium und in kleiner Menge beim Erhitzen von Benzoylchlorür mit Toluol und etwas Zink. — Bei allen diesen Reactionen entstehen wenigstens zwei isomere Verbindungen, von welchen sich die eine, der Parareihe angehörige, beim Abkühlen in Krystallen abscheidet, die andere aber flüssig bleibt. Nur die feste Verbindung ist rein dargestellt. — Farblose Prismen oder Blätter. Schmelzp. 56—57°. Siedep. 310—312°. In Alkohol mässig, in Aether und Benzol leicht löslich. Liefert beim Erhitzen mit Natronkalk auf 250—270° Benzol und Paratoluylsäure.

3. **Desoxybenzoïn** (*Phenylbenzylketon*) $C^{14}H^{12}O = C^{6}H^{5}{-}CO{-}CH^{2}{-}C^{6}H^{5}$. Bildet sich bei der Einwirkung von

Zink und Salzsäure auf Benzoïn und Chlorbenzil (s. unten); bei mehrstündigem Erhitzen von Monobromstilben (S. 434) mit Wasser auf 180—190°; bei der Einwirkung von Salpetersäure von 1,3 spec. Gewicht auf Toluylenhydrat langsam in der Kälte, rasch bei gelindem Erwärmen und durch trockne Destillation eines Gemisches von benzoësaurem und alphatoluylsaurem Calcium. — Grosse farblose Tafeln. Schmelzp. 55°. Ohne Zersetzung destillirbar. In Wasser wenig, in Alkohol und Aether leicht löslich. Liefert beim Erwärmen mit Phosphorchlorid Monochlorstilben (S. 434), beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure Dibenzyl.

4. **Dibenzylketon** $C^{15}H^{14}O = (C^6H^5.CH^2)^2CO$. Durch Destillation von alphatoluylsaurem Calcium. — Farblose Krystalle. Schmelzp. 30°. Siedep. 320—321°. Liefert bei der Oxydation Benzoësäure und Kohlensäure.

5. **Cymylphenylketon** $C^{17}H^{18}O = C^6H^5.CO.C^6H^3\begin{matrix}CH^3\\C^3H^7\end{matrix}$. Wird, wie das Benzophenon, durch Erhitzen von Cymol und Benzoësäure mit Phosphorsäure-Anhydrid und durch Erhitzen von Chlorbenzoyl mit Cymol und etwas Zink erhalten. — Schwach gelbliches Oel. Siedep. 340°. Erstarrt bei —18° nicht.

6. **Benzil** $C^{14}H^{10}O^2 = C^6H^5.CO.CO.C^6H^5$. Entsteht bei der Oxydation des Benzoïns (S. 439) mit Salpetersäure oder Chlor; neben Stilben beim Erhitzen von Stilbenbromid mit Wasser, Alkohol oder Silberoxyd; neben Tolan beim Erhitzen von Tolandibromid mit Wasser auf 200° und in kleiner Menge beim Kochen von Benzoïn mit alkoholischem Kali in offenen Gefässen. — Grosse, sechsseitige Säulen. Schmelzp. 90°. In Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether löslich. Geht bei der Oxydation mit chromsaurem Kalium und verdünnter Schwefelsäure langsam, aber vollständig in Benzoësäure über. Wasserstoff im Entstehungszustand (Zink und Salzsäure, Eisenfeile und Essigsäure) verwandelt es in Benzoïn. Bei gelindem Erwärmen mit Phosphorchlorid liefert es *Chlorbenzil* $C^{14}H^{10}Cl^2O = C^6H^5.CCl^2.CO.C^6H^5$, rhombische Prismen oder

Tafeln, die in Alkohol schwer löslich sind, bei 71° schmelzen und von Wasserstoff im Entstehungszustand (Zink und Salzsäure) in Desoxybenzoïn verwandelt werden. Beim Erhitzen mit Phosphorchlorid auf 200° gehen Benzil und Chlorbenzil in Tolantetrachlorid über.

---

7. **Diphenylenketon** $C^{13}H^8O = \begin{matrix} C^6H^4 \\ | \\ C^6H^4 \end{matrix}\!\!>\!CO$ bildet sich beim Erhitzen der Diphensäure (S. 448) und der Phenylbenzoësäure (S. 445) mit Kalk. — Grosse gelbe rhombische Krystalle. Schmelzpunct 84°. Ohne Zersetzung destillirbar. In Wasser wenig, in Alkohol und Aether leicht löslich.

Gemischte Ketone. Im Anschluss an die eigentlichen Ketone der aromatischen Gruppe sollen hier noch die Ketone beschrieben werden, welche durch Vereinigung eines aromatischen Kohlenwasserstoffes mit einem der Sumpfgasreihe vermittelst der Gruppe CO gebildet sind. Diese Ketone werden durch trockne Destillation der gemengten Calciumsalze von aromatischen Säuren und Fettsäuren erhalten. Sie verbinden sich, mit Ausnahme des Benzylmethylketons, nicht mit sauren schwefligsauren Alkalien.

1. **Acetophenon** (*Phenylmethylketon*) $C^8H^8O = C^6H^5\text{-}CO\text{-}CH^3$. Durch Destillation eines Gemenges von benzoësaurem und essigsaurem Calcium und durch Einwirkung von Zinkmethyl auf Benzoylchlorid. — Farblose grosse Krystallblätter. Schmelzp. 14°. Siedep. 199—200°. Liefert bei der Oxydation nur Benzoësäure und Kohlensäure. Wasserstoff im Entstehungszustand verwandelt es in secundären Phenyläthylalkohol (S. 352). Mit Salpetersäure liefert es Nitrosubstitutionsproducte; beim Behandeln mit Chlor in der Wärme *Chloracetylbenzol* $C^6H^5\text{-}CO\text{-}CH^2Cl$ (krystallinisch, Schmelzp. 41°, Siedep. 246°).

2. **Propiophenon** (*Phenyläthylketon*) $C^9H^{10}O = C^6H^5\text{-}CO\text{-}C^2H^5$. Wird, wie die vorige Verbindung, aus benzoësaurem und propionsaurem Calcium und durch Einwirkung von Zinkäthyl auf Benzoylchlorid erhalten. — Farblose, bei 208—210°

siedende Flüssigkeit. Liefert bei der Oxydation Benzoësäure und Essigsäure. Wasserstoff im Entstehungszustand verwandelt es in secundären Phenylpropylalkohol (S. 352).

3. Benzylmethylketon $C^9H^{10}O = C^6H^5.CH^2.CO.CH^3$. Aus alphatoluylsaurem und essigsaurem Calcium und durch Einwirkung von Zinkmethyl auf Alphatoluylchlorid. — Flüssig. Siedep. 214—216°. Vereinigt sich mit saurem schwefligsaurem Natrium zu einer krystallinischen Verbindung. Giebt bei der Oxydation Benzoësäure und Essigsäure.

4. Phenylpropylketon $C^{10}H^{12}O = C^6H^5.CO.C^3H^7$. Aus benzoësaurem und buttersaurem Calcium. — Schwach gelbliche Flüssigkeit. Siedep. 220—222°. Spec. Gewicht 0,992 bei 15°. Erstarrt bei —20° nicht. Liefert bei der Oxydation Benzoësäure und Propionsäure.

5. Phenylisopropylketon $C^{10}H^{12}O = C^6H^5.CO.CH(CH^3)^2$. Aus benzoësaurem und isobuttersaurem Calcium. — Flüssig. Siedep. 209—217°. Liefert bei der Oxydation Benzoësäure, Essigsäure und Kohlensäure.

6. Benzyläthylketon $C^{10}H^{12}O = C^6H^4.CH^2.CO.C^2H^5$. Durch Einwirkung von Zinkäthyl auf Alphatoluylchlorid. — Flüssig. Siedep. 225—226°. Spec. Gewicht 0,998 bei 17°,5. Liefert bei der Oxydation Benzoësäure und Propionsäure.

7. Phenylisobutylketon $C^{11}H^{14}O = C^6H^5.CO.CH^2.CH(CH^3)^2$. Aus benzoësaurem und valeriansaurem Calcium. — Flüssig. Siedep. 225—226°. Liefert bei der Oxydation Benzoësäure, Isobuttersäure und Essigsäure.

E. Säuren.

1. Diphenylcarbonsäure.

$C^{13}H^{10}O^2 = C^6H^5.C^6H^4.CO.OH$.

Von den drei Modificationen, welche der Theorie nach möglich sind, sind zwei bekannt, davon gehört die eine der Parareihe, die andere sehr wahrscheinlich der Orthoreihe an.

a. Paradiphenylcarbonsäure. Entsteht aus Cyandiphenyl (S. 429) beim Erhitzen mit alkoholischem Kali und bei der Oxydation des in Eisessig gelösten Diphenylbenzols (S. 435) mit dem fünffachen Gewicht Chromsäure. — Büschelförmig gruppirte lange farblose Nadeln. Schmelzp. 218—219°. Sublimirbar. In kaltem Wasser unlöslich, in siedendem sehr schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich. Liefert beim Erhitzen mit Kalk Diphenyl. Wird beim Erhitzen ihrer Lösung in Eisessig mit überschüssiger Chromsäure zu Terephtalsäure oxydirt.

Das *Calcium-* und *Baryumsalz* sind in Wasser, selbst in siedendem, sehr schwer löslich und krystallisiren in dünnen wasserfreien Blättchen. Der *Aethyläther* $C^{12}H^9{-}CO{-}O{-}C^2H^5$ krystallisirt in grossen, farblosen, bei 46° schmelzenden Prismen.

b. Phenylbenzoësäure. Bildet sich beim Eintragen von Diphenylenketon (S. 443) in schmelzendes Kalihydrat. — Kleine farblose, verästelte, reifähnliche Krystallaggregate. Schmelzp. 110—111°. In kaltem Wasser fast unlöslich, in siedendem schwer, in Alkohol leicht löslich. Liefert beim Erhitzen mit Kalk Diphenylenketon neben wenig Diphenyl.

Das *Calciumsalz* $(C^{13}H^9O^2)^2Ca + 2H^2O$ krystallisirt in Gruppen von kleinen farblosen Krystallen, die in Wasser ziemlich löslich sind.

---

2. Benzylbenzoësäure $C^{14}H^{12}O^2 = C^6H^5{-}CH^2{-}C^6H^4{-}CO{-}OH$. Entsteht durch mehrstündiges Erhitzen der Benzhydrylbenzoësäure (S. 447) mit Jodwasserstoffsäure auf 160° und in geringer Menge neben Benzoylbenzoësäure bei der Oxydation des Benzyltoluols mit verdünnter Salpetersäure. — Farblose Blättchen oder Nadeln. Schmelzp. 154—155°. Sublimirbar. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heissem, leicht in Alkohol und Aether.

Das *Calciumsalz* $(C^{14}H^{11}O^2)^2Ca$ und das *Baryumsalz* $(C^{14}H^{11}O^2)^2Ba$ scheiden sich aus ihren Lösungen in Körnern und Krusten ab, die in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich

sind und beim Erhitzen mit Natronkalk Diphenylmethan (S. 432) liefern.

3. Diphenylessigsäure $C^{14}H^{12}O^2 = \begin{matrix} C^6H^5 \\ C^6H^5 \end{matrix}\!\!>\!CH\text{-}CO\text{-}OH$.

Entsteht bei mehrstündigem Erhitzen der Benzilsäure (S. 447) mit Jodwasserstoffsäure auf 150° und durch Erhitzen von Phenylbromessigsäure (S. 378) mit Benzol und Zinkstaub. — Krystallisirt aus Wasser in feinen farblosen Nadeln, aus Alkohol in langen Blättern. Schmelzp. 146°. Nicht ohne Zersetzung sublimirbar. In kaltem Wasser wenig, in heissem Wasser, in Alkohol und Aether leicht löslich.

Das *Baryumsalz* $(C^{14}H^{11}O^2)^2Ba + 2H^2O$ ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt in büschelförmig gruppirten Nadeln. Beim Erhitzen mit Natronkalk liefert es Diphenylmethan (S. 432). — Der *Aethyläther* $C^{13}H^{11}\text{-}CO\text{-}O\text{-}C^2H^5$ krystallisirt in farblosen vierseitigen Säulen, die bei 57—58° schmelzen.

4. Dibenzylcarbonsäure $C^{15}H^{14}O^2 = \begin{matrix} C^6H^5\text{-}CH^2 \\ | \\ C^6H^5\text{-}CH\text{-}CO\text{-}OH \end{matrix}$.

Entsteht durch Einwirkung von Natriumamalgam auf ein Gemisch von Benzylchlorid und Chlorkohlensäure-Aether und Behandeln des Productes mit alkoholischem Kali. — Feine farblose Nadeln. Schmelzp. 84°. Ohne Zersetzung destillirbar. In kaltem Wasser unlöslich, in heissem wenig, in Alkohol und Aether leicht löslich.

Das *Calciumsalz* $(C^{15}H^{13}O^2)^2Ca$ ist amorph, in Wasser leicht löslich und giebt beim Erhitzen mit Kalk ein Gemenge von Dibenzyl und Stilben.

---

5. Benzoylbenzoësäure (*Para-*) $C^{14}H^{10}O^3 = C^6H^5\text{-}CO\text{-}C^6H^4\text{-}CO\text{-}OH$. Entsteht durch Oxydation von Benzyltoluol (S. 433), Benzyläthylbenzol (S. 434), festem Phenyltolylketon (S. 441) und Benzylbenzoësäure mit chromsaurem Kalium und verdünnter Schwefelsäure. — Krystallisirt aus Wasser und Alkohol in dünnen atlasglänzenden Blättchen.

Schmelzp. 194°. Sublimirt in breiten, der Benzoësäure sehr ähnlichen Blättchen. In kaltem Wasser sehr schwer löslich, etwas leichter in siedendem, leicht in Alkohol und Aether.

Das *Calcium-* und das *Baryumsalz* krystallisiren mit 2 Mol. Wasser in farblosen, schwer löslichen Nadeln oder Blättchen.

Eine isomerische Säure, *β-Benzoylbenzoësäure* (wahrscheinlich der Orthoreihe angehörend), welche in Wasser leichter löslich ist, daraus mit 2 Mol. Krystallwasser krystallisirt und wasserfrei bei 127—128° schmilzt, entsteht neben der Parasäure bei der Oxydation des Benzyltoluols und des flüssigen Phenyltolylketons.

6. Benzhydrylbenzoësäure $C^{14}H^{12}O^3$ = $C^6H^5.CH(OH).C^6H^4.CO.OH$. Wird durch Einwirkung von Wasserstoff im Entstehungszustand (Zink und Salzsäure) auf eine alkoholische Lösung der Benzoylbenzoësäure erhalten. — Büschelig vereinigte Nadeln. Schmelzp. 164—165°. Nicht ohne Zersetzung flüchtig. In Wasser, besonders in siedendem, ziemlich, in Alkohol und Aether leicht löslich. In conc. Schwefelsäure mit orangerother Farbe löslich. Geht bei der Oxydation wieder in Benzoylbenzoësäure über.

Das *Baryumsalz* $(C^{14}H^{11}O^3)^2Ba$ krystallisirt in langen, sternförmig gruppirten Nadeln; das *Calciumsalz* $(C^{14}H^{11}O^3)^2Ca + 5H^2O$ in wawellitartigen weissen Nadeln. Beide Salze sind in Wasser ziemlich leicht löslich.

7. Benzilsäure (*Diphenylglycolsäure*) $C^{14}H^{12}O^3$ = $\begin{matrix}C^6H^5\\C^6H^5\end{matrix}\!\!>\!C(OH).CO.OH$. Entsteht beim Erwärmen von Benzil (S. 442) mit alkoholischem Kali (wobei jedoch ein Ueberschuss von Kali zu vermeiden ist), bis die anfangs intensiv violette Lösung hellgelb geworden ist. Sie bildet sich ferner, wenn über 1 Mol. Diphenylessigsäure bei 145—150° vermittelst eines Luftstromes 1 Mol. Brom geleitet und die entstandene braune harzige Masse längere Zeit mit Wasser oder verdünnter Barytlösung gekocht wird. — Farblose glänzende monokline

Prismen. Schmelzp. 150°. Färbt sich bei stärkerem Erhitzen tief roth. In kaltem Wasser wenig, in heissem und in Alkohol leicht löslich. Löst sich in conc. Schwefelsäure mit intensiv purpurrother Farbe. Liefert bei der Oxydation mit Chromsäure Benzophenon und Kohlensäure.

Das *Baryumsalz* $(C^{14}H^{11}O^3)^2Ba + 6H^2O$, welches leicht lösliche Krystallkrusten bildet, liefert bei der trocknen Destillation Benzhydrol (S. 438).

---

9. Diphenyldicarbonsäure $C^{14}H^{10}O^4 = \begin{matrix} C^6H^4\text{-}CO\text{-}OH \\ | \\ C^6H^4\text{-}CO\text{-}OH \end{matrix}$. Wird durch Zersetzung von Dicyandiphenyl (S. 429) mit alkoholischem Kali oder besser mit conc. Salzsäure bei 180° erhalten. — Weisses amorphes Pulver. Weder schmelzbar, noch sublimirbar. In Wasser, Alkohol und Aether unlöslich. Giebt beim Erhitzen mit Kalk Diphenyl.

Das *Baryumsalz* $C^{14}H^8O^4Ba$ und das *Calciumsalz* $C^{14}H^8O^4Ca$ sind weisse, in Wasser fast unlösliche Niederschläge. Der *Aethyläther* $C^{12}H^8(CO\text{-}O\text{-}C^2H^5)^2$ krystallisirt aus Alkohol in farblosen platten Prismen, die bei 112° schmelzen.

Isomerisch damit ist die

Diphensäure $C^{14}H^{10}O^4 = \begin{matrix} C^6H^4\text{-}CO\text{-}OH \\ | \\ C^6H^4\text{-}CO\text{-}OH \end{matrix}$. Bildet sich durch Oxydation von Phenanthren oder Phenanthren-Chinon mit chromsaurem Kalium und verdünnter Schwefelsäure. — Farblose, durchsichtige, monokline Säulen oder, bei rascher Abscheidung, glänzende Blättchen. Schmelzp. 226°. Bei vorsichtigem Erhitzen in Nadeln sublimirbar. In kaltem Wasser wenig, in heissem ziemlich leicht, in Alkohol und Aether sehr leicht löslich. Giebt beim Erhitzen mit Kalk Diphenylenketon (S. 443) neben Spuren von Diphenyl.

Das *Baryumsalz* $C^{14}H^8O^4Ba + 4H^2O$ krystallisirt in grossen durchsichtigen, in Wasser leicht löslichen Krystallen, die an der Luft rasch verwittern.

10. Dibenzyldicarbonsäure (*Diphenylbernsteinsäure*) $C^{16}H^{14}O^4 = \begin{matrix} C^6H^5\text{-}CH\text{-}CO\text{-}OH \\ | \\ C^6H^5\text{-}CH\text{-}CO\text{-}OH \end{matrix}$. Bildet sich wenn der Aether der Phenylbromessigsäure (S. 378) längere Zeit mit Alkohol und Cyankalium in Röhren auf 100° erhitzt und die vom abgeschiedenen Bromkalium abfiltrirte Lösung mit Kalihydrat gekocht wird. — Krystallisirt aus verdünnter Salzsäure, worin sie leichter, als in Wasser löslich ist, in harten farblosen Prismen mit 1 Mol. Krystallwasser, die bei 182° schmelzen, dann wieder fest werden und erst bei 222° wieder schmelzen. Ihr Calciumsalz liefert beim Erhitzen mit Kalk Dibenzyl und Stilben.

V. Indigogruppe.

Die chemische Constitution des Indigo's (Indigblau) und seiner nächsten Derivate ist nicht mit hinreichender Schärfe festgestellt, weil es bis jetzt nicht gelungen ist, diese Körper durch glatt verlaufende synthetische Reactionen darzustellen. Aus den Zersetzungsproducten (Anilin, Orthoamidobenzoësäure) folgt mit Sicherheit, dass sie in naher Beziehung zu den aromatischen Verbindungen stehen. Die Bildung kleiner Mengen von Indigblau aus Nitroacetophenon und von Indol aus Orthonitrozimmtsäure (s. S. 443 und S. 419) scheint dafür zu sprechen, dass das Indigblau nach der Formel

$\begin{matrix} N\text{-}C^6H^4\text{-}CO\text{-}CH \\ \| \qquad\quad \| \\ N\text{-}C^6H^4\text{-}CO\text{-}CH \end{matrix}$ und das Indol nach der Formel

$\begin{matrix} NH\text{-}C^6H^4\text{-}CH{=}CH \\ | \qquad\quad / \\ NH\text{-}C^6H^4\text{-}CH{=}CH \end{matrix}$ constituirt sei.

Indigblau (*Indigotin*) $C^{16}H^{10}N^2O^2$. Der Indigo wird aus den verschiedenen Indigofera-Arten Ostindiens und Süd-

Amerika's, aus Isatis tinctoria, Nerium tinctorium, Polygonum tinctorium und anderen Pflanzen gewonnen. Die in Blüthe stehenden Pflanzen werden abgeschnitten und mit Wasser übergossen 12 — 15 Stunden stehen gelassen. Darauf wird die Flüssigkeit abgelassen und durch Schlagen mit hölzernen Schaufeln etc. möglichst mit der Luft in Berührung gebracht. Der Indigo, welcher sich hierbei absetzt, wird von der braunen Flüssigkeit getrennt, mit Wasser ausgekocht und getrocknet. — Der Indigo ist in den Pflanzen nicht fertig gebildet enthalten. Aus welcher Verbindung und durch welche Zersetzung er sich bei der Gewinnung bildet, ist mit Sicherheit noch nicht bekannt.

Eine indigobildende Substanz ist zuweilen auch im Harn des Menschen und der Säugethiere enthalten. Die Umwandlung derselben in Indigblau ist die Ursache, dass sich der Harn oft auf raschen Zusatz von Schwefelsäure lila oder blau färbt.

Um aus dem käuflichen Indigo, der noch verschiedene fremde Stoffe, oft in bedeutender Quantität, beigemengt enthält, das Indigblau rein darzustellen, wird er fein gerieben, mit Kalkhydrat und Eisenvitriol vermischt, das Gemenge in eine verschliessbare Flasche geschüttet, diese mit siedendheissem Wasser ganz angefüllt und luftdicht verschlossen [1]). Hierbei nimmt das Indigblau durch die Wirkung des Eisenoxydulhydrats, welches zu Oxydhydrat wird, Wasserstoff auf und verwandelt sich in Indigweiss, welches sich in Verbindung mit Kalk auflöst (Indigküpe der Färber). Nachdem die Umwandlung vollendet ist, lässt man die tiefgelbe klare Lösung vermittelst eines Hebers in ein, sehr verdünnte Salzsäure enthaltendes Gefäss fliessen, wobei sich durch den Luftzutritt das Indigblau regenerirt und nach starkem Schütteln mit Luft als tiefblaues Pulver abscheidet, welches abfiltrirt, ausgewaschen und getrocknet wird.

---

[1]) 3 Th. Indigo, das Hydrat von 6 Th. Kalk, 4 Th. Eisenvitriol und ungefähr 450 Th. Wasser.

Oder es wird der Indigo, mit dem gleichen Gewicht Traubenzucker vermischt, in einer grossen Flasche mit heissem Weingeist und $1^1/_2$ Gewichtstheilen der stärksten Natronlauge übergossen, dann die Flasche ganz mit heissem Weingeist gefüllt und einige Stunden stehen gelassen. Die darauf klar abgegossene Flüssigkeit scheidet in Berührung mit der Luft allmählich reines Indigblau in krystallinischem Zustande ab.

Künstlich erhält man das Indigblau in sehr kleiner Menge, wenn flüssiges Nitro-Acetophenon (S. 443) durch Erhitzen für sich in eine feste harzige Masse verwandelt und diese dann mit Zinkstaub und Natronkalk erhitzt wird.

Eigenschaften. Tief blau mit einem Stich ins Purpurfarbene, wird durch Druck tief kupferroth, halb metallglänzend. Geschmacklos, geruchlos, in Wasser, Alkohol, Aether, verdünnter Schwefelsäure, Salzsäure und Alkalien ganz unlöslich. Löslich in Anilin. Bei ungefähr 300° verwandelt es sich in einen schön purpurrothen Dampf, welcher sich zu glänzenden, tief kupferfarbenen Prismen condensirt, — eine Eigenschaft, die ebenfalls zur Darstellung von reinem Indigo benutzt werden kann, wobei jedoch stets ein Theil zersetzt und verkohlt wird. Bei der Destillation mit Kalihydrat wird es in Kohlensäure und Anilin zersetzt. Bei längerem Kochen mit Kalilauge und fein zertheiltem Braunstein geht es in Anthranilsäure (S. 366) über.

Indigweiss $C^{16}H^{12}N^2O^2$. Entsteht aus Indigblau, wenn dieses bei Anwesenheit einer Base mit Wasserstoff im Entstehungszustand oder überhaupt mit reducirenden Substanzen in Berührung kommt. Es ist in den obigen, nicht blau gefärbten Lösungen enthalten und kann daraus isolirt erhalten werden, wenn man sie vermittelst eines Hebers unmittelbar, ohne dass sie mit Luft in Berührung kommen können, in ausgekochte, luftfreie, verdünnte Salzsäure fliessen lässt, wobei es in weissen, schimmernden Flocken ausgeschieden wird.

Nach dem Abfiltriren und Auswaschen mit lange gekochtem Wasser muss es im leeren Raum oder in einem Strom von Wasserstoffgas getrocknet werden. — Weisses, fein kry-

stallinisches Pulver, geschmack- und geruchlos, in Wasser unlöslich. An der Luft, namentlich in feuchtem Zustand oder in lufthaltigem Wasser, wird es bald wieder in Indigblau verwandelt. Von Alkalien wird es mit gelber Farbe leicht aufgelöst. Diese Lösungen, so wie auch seine, durch wechselseitige Zersetzung gebildeten unlöslichen Salze sind höchst unbeständig, nehmen an der Luft rasch Sauerstoff auf und setzen Indigblau ab.

Indigblausulfosäure $C^{16}H^8N^2O^2.(SO^3H)^2$, bildet sich, wenn 1 Th. Indigo mit 15 Th. conc. Schwefelsäure 3 Tage lang bei 40—50° digerirt wird. In die mit Wasser verdünnte Lösung wird reine Wolle gebracht, welche die gebildete Säure auf sich niederschlägt, so dass in der Flüssigkeit nur die freie überschüssige Schwefelsäure bleibt. Aus der mit Wasser gut gewaschenen, blau gefärbten Wolle wird die Säure mit kohlensaurem Ammonium ausgezogen, bei möglichst niedriger Temperatur verdunstet und der Rückstand zur Entfernung einer anderen gleichzeitig gebildeten Säure, *Indigunterschwefelsäure* (die besonders beim Lösen des Indigo's in rauchender Schwefelsäure entsteht), mit Alkohol gewaschen, darauf wieder in Wasser gelöst, mit essigsaurem Blei ausgefällt und das Bleisalz, in Wasser suspendirt, durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Nach dem Verdunsten der abfiltrirten Lösung bei gelinder Wärme bleibt die Säure als blaue, amorphe, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Masse zurück.

Ihre Salze sind amorph. Das *Kaliumsalz* $C^{16}H^8N^2O^2.(SO^3K)^2$ und das *Natriumsalz* kommen im Handel unter dem Namen *Indigcarmin* vor und werden im Grossen durch Zusatz von essigsaurem Kalium oder Glaubersalz zu der verdünnten Lösung des Indigblau's in Schwefelsäure, Auswaschen des blauen Niederschlages mit denselben Salzlösungen und Auspressen dargestellt. Sie bilden kupferfarbene Massen, die in fein vertheiltem Zustande blau sind und sich in reinem Wasser mit blauer Farbe lösen.

Wenn bei der Darstellung der Indigblausulfosäure weniger (nur 8 Th.) Schwefelsäure angewandt wird, so scheidet sich beim nachherigen Verdünnen mit Wasser ein blauer Niederschlag ab von *Phönicinschwefelsäure* (*Sulfopurpursäure*) $C^{16}H^{9}N^{2}O^{2}.SO^{3}H$, die in reinem, säurefreiem Wasser löslich ist und mit Basen purpurrothe, in Wasser mit blauer Farbe lösliche Salze giebt.

Isatin $C^{16}H^{10}N^{2}O^{4}$ entsteht durch Oxydation des Indigblau's. Fein geriebener Indigo (50 Th.) wird mit Wasser (150 Th.) zum Sieden erhitzt und nach der Entfernung vom Feuer in kurzen Zwischenräumen mit Salpetersäure von 1,35 spec. Gewicht (32 Th.) versetzt, bis alles Blau verschwunden ist. Durch Zusatz von Wasser, Aufkochen und Abfiltriren und wiederholtes Auskochen des Rückstandes mit Wasser wird das gebildete Isatin aufgelöst, welches nach dem Erkalten allmählich auskrystallisirt und durch Auflösen in Kali, Fällen mit Salzsäure und Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wird.

Gelbrothe Prismen von starkem Glanz, in Wasser und Alkohol mit braunrother, in kalter Kalilauge mit violetter Farbe löslich, schmelzbar, theilweise unverändert sublimirbar. Verbindet sich mit sauren schwefligsauren Alkalien zu krystallisirenden Verbindungen.

Bei der Destillation mit conc. Kalilauge geht, unter Freiwerden von Wasserstoff, Anilin über. In Wasser suspendirt mit salpetriger Säure behandelt, geht es unter Gasentwicklung in Nitrosalicylsäure (S. 385) über; mit Ammoniak in alkoholischer Lösung behandelt, liefert es eine grosse Anzahl krystallinischer Verbindungen, deren Zusammensetzung zeigt, dass sie aus dem Isatin durch den Hinzutritt der Elemente des Ammoniaks und die Ausscheidung von Wasser entstanden sind.

Dichlorisatin $C^{16}H^{8}Cl^{2}N^{2}O^{4}$. Entsteht durch Einwirkung von Chlorgas auf eine siedend heisse Auflösung von Isatin in Wasser, wobei es sich als ein gelber, flockiger Niederschlag ausscheidet; ferner, unter gleichzeitiger Bildung anderer secundärer Producte, durch Einleiten von Chlorgas in mit

Wasser vermischten reinen Indigo. Aus dem so entstandenen rothgelben rohen Product wird das Chlorisatin mit siedendem Wasser ausgezogen und durch Umkrystallisiren aus Alkohol von dem zugleich entstandenen, in Alkohol leichter löslichen *Tetrachlorisatin* $C^{16}H^{6}Cl^{4}N^{2}O^{4}$ getrennt. — Orangegelbe, durchsichtige, vierseitige Prismen, von bitterem Geschmack, geruchlos, in kaltem Wasser kaum löslich, löslich in Alkohol, partiell sublimirbar. — Gegen Brom verhält sich das Isatin ebenso. — Die Substitutionsproducte des Isatins zersetzen sich mit schmelzendem Kali wie das Isatin unter Bildung von Substitutionsproducten des Anilins.

Isatinsulfosäure $C^{16}H^{8}N^{2}O^{4}.(SO^{3}H)^{2}$, entsteht bei der Behandlung der indigblausulfosauren Salze (des Indigcarmins) mit chromsaurem Kalium und Schwefelsäure. — Schwierig krystallisirende, sehr leicht lösliche Säure. Ihr *Baryumsalz* $C^{16}H^{8}N^{2}S^{2}O^{10}Ba + 4H^{2}O$ bildet messingrothe, stark glänzende, in kaltem Wasser wenig lösliche Krystallschüppchen.

Trioxindol (*Isatinsäure*) $C^{16}H^{14}N^{2}O^{6}$. Die violette Lösung des Isatins in Kalilauge wird beim Kochen gelb und enthält dann isatinsaures Kalium. Die freie Säure ist ausserordentlich unbeständig, beim Versuche, sie mit einer andern Säure frei zu machen, zerfällt sie in Isatin und Wasser.

Die Substitutionsproducte des Isatins verhalten sich ebenso gegen Kali. Sie liefern gechlorte oder gebromte Isatinsäuren, welche ebenfalls in freiem Zustande ausserordentlich unbeständig sind.

Dioxindol (*Hydrindinsäure*) $C^{16}H^{14}N^{2}O^{4}$ entsteht bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf mit Wasser übergossenes Isatin durch Reduction der anfänglich gebildeten Isatinsäure. — Durchsichtige, rhombische Prismen. In Wasser und Alkohol ziemlich leicht löslich. Schmilzt bei 180° und zersetzt sich schon bei 195° unter Bildung von Anilin. Die wässrige Lösung färbt sich an der Luft unter Sauerstoffaufnahme und Bildung von Isatin roth. Verbindet sich mit Säuren und Basen zu Salzen. Liefert beim Behandeln mit Chlor oder Brom krystallisirende Substitutionsproducte. In

alkoholischer Lösung mit salpetriger Säure behandelt, geht es zuerst in krystallinisches, in Wasser schwer lösliches, bei 300—310° schmelzendes *Nitrosodioxindol* $C^{16}H^{12}(NO)^2N^2O^4$, bei weiterer Einwirkung in Benzoësäure-Aether und andere Producte über. Beim gelinden Erwärmen mit Salpetersäure oder Silberoxyd liefert es Bittermandelöl.

Oxindol $C^{16}H^{14}N^2O^2$. Bildet sich bei weiterer Reduction des Dioxindols mit Zinn und Salzsäure oder mit Natriumamalgam in verdünnter, stets sauer gehaltener Lösung. — Lange, farblose Nadeln oder federartige Gruppen. In kaltem Wasser schwer, in heissem und in Alkohol leicht löslich. Schmilzt bei 120° und lässt sich in kleinen Mengen ohne Zersetzung destilliren. Beim Eindampfen der wässrigen Lösung an der Luft oxydirt es sich theilweise wieder zu Dioxindol. Liefert, wie das Dioxindol, mit Säuren sowohl, wie mit Basen krystallisirende Salze. Salpetrige Säure verwandelt es in sehr verdünnter wässriger Lösung in *Nitrosooxindol* $C^{16}H^{12}(NO)^2N^2O^2$, welches in langen, goldgelben, in Wasser schwer löslichen Nadeln krystallisirt.

Indol $C^{16}H^{14}N^2$. Entsteht, wenn die Dämpfe von Oxindol über erhitzten Zinkstaub geleitet werden oder wenn Indigblau mit Zinn und Salzsäure gekocht wird, bis es sich in ein braungelbes Pulver verwandelt hat und dieses mit überschüssigem Zinkstaub destillirt wird. In kleiner Menge entsteht es auch beim Schmelzen von Orthonitrozimmtsäure mit Kalihydrat unter Zusatz von Eisenfeilspähnen. — Grosse, farblose, der Benzoësäure ähnliche Blättchen. Schmelzp. 52°. Nicht für sich, wohl aber mit den Wasserdämpfen destillirbar. Sehr schwache Base. Giebt mit Salzsäure ein schwer lösliches Salz, welches beim Kochen mit Wasser wieder freies Indol liefert.

Isatyd $C^{16}H^{12}N^2O^4$ entsteht beim Erwärmen des Isatins mit verdünnter Schwefelsäure oder wenn man seine warm gesättigte alkoholische Lösung in einer verschlossenen Flasche mit Ammoniumsulfhydrat vermischt und einige Zeit stehen lässt, wobei es sich allmählich in Krystallschuppen abscheidet.

Es steht zum Isatin in demselben Verhältniss, wie das Indigweiss zum Indigblau. — Farblose, fein krystallinische, geruch- und geschmacklose Substanz, in Wasser unlöslich, in Alkohol wenig löslich.

Sulfisatyd $C^{16}H^{12}N^2O^2S^2$. Wird in die alkoholische Lösung des Isatins Schwefelwasserstoff geleitet, so scheidet sich ein Gemenge von Schwefel und Isatyd aus und die Lösung enthält das Sulfisatyd, welches gefällt wird, wenn man die Lösung in Wasser tropft. — Graugelb, pulverförmig, schon in heissem Wasser erweichend, in Alkohol löslich, nicht krystallisirbar.

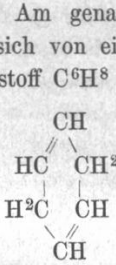
Indin $C^{16}H^{10}N^2O^2$ (isomerisch mit Indigblau) bildet sich wenn Sulfisatyd mit einer allmählich zugemischten Lösung von Kalihydrat und Alkohol zusammengerieben und die Masse, wenn sie rosenroth geworden ist, mit Wasser ausgewaschen wird. — Schön rosenrothes, krystallinisches Pulver, in Wasser nicht, in Alkohol wenig löslich. Es löst sich beim Erwärmen mit alkoholischer Kalilösung und beim Erkalten scheidet sich *Indinkalium* $C^{16}H^9N^2O^2K$ in kleinen schwarzen Krystallen ab.

VI. Terpene und Campher.

A. Terpene.

Mit dem Namen *Terpene* bezeichnet man die nach der Formel $C^{10}H^{16}$ zusammengesetzten Kohlenwasserstoffe, welche in vielen durch Destillation von Pflanzen oder Pflanzentheilen mit Wasser gewonnenen sogenannten *flüchtigen* oder *ätherischen Oelen* enthalten sind oder aus diesen natürlich vorkommenden durch moleculare Umlagerung entstehen. Es ist eine grosse Anzahl solcher in ihren Eigenschaften von einander abweichender Kohlenwasserstoffe bekannt. Ueber die Ursache der Verschiedenheit derselben kann man sich bis jetzt keine genügende Rechenschaft geben, in einigen Fällen ist Polymerie

die Ursache, wie die Dampfdichte und die bedeutende Differenz in den Siedepuncten beweist, allein für die Mehrzahl derselben ist die Dampfdichte gleich, der Formel $C^{10}H^{16}$ entsprechend, und der Siedepunct schwankt nur innerhalb der Grenzen von 155—175°. Am genauesten untersucht ist das Terpentinöl. Es scheint sich von einem dem Benzol ähnlich constituirten Kohlenwasserstoff C^6H^8



abzuleiten und durch die Vertretung zweier in der Parastellung befindlicher Wasserstoffatome dieses Kohlenwasserstoffes durch die Gruppen Methyl CH^3 und Propyl oder Isopropyl C^3H^7 gebildet zu sein. Wahrscheinlich sind alle Terpene isomere und polymere Derivate dieses Kohlenwasserstoffs C^6H^8.

1. Terpentinöl.
$C^{10}H^{16}$.

Vorkommen. In den verschiedenen Pinus-Arten. Aus den Tannen, Fichten, Lerchen etc. fliesst nach zufälligen Verletzungen oder absichtlich gemachten Einschnitten ein klares, dickes, zähes Liquidum, *Terpentin*, aus, welches eine Lösung von Harz (Colophonium) in Terpentinöl ist. Bei der Destillation des Terpentins mit Wasser geht das Terpentinöl über, während das Harz zurückbleibt.

Eigenschaften. Farblose Flüssigkeit von eigenthümlichem nicht angenehmem Geruch. Siedep. 160°. Spec. Gewicht 0,86—0,88 bei 16°. In Wasser fast unlöslich, mit Alkohol und Aether in jedem Verhältniss mischbar. Es löst Schwefel, Phosphor und viele andere in Wasser und Alkohol unlösliche Körper auf. Gegen das polarisirte Licht und in einigen andern Eigenschaften verhält es sich je nach seiner Ab-

stammung verschieden. Man unterscheidet folgende Arten von Terpentinöl:

1) *deutsches Terpentinöl*, hauptsächlich aus dem Terpentin von Pinus sylvestris, Abies excelsa gewonnen;
2) *französisches Terpentinöl* aus dem Terpentin von P. maritima;
3) *englisches Terpentinöl* aus dem Terpentin von P. australis;
4) *venetianisches Terpentinöl* aus venetianischem Terpentin von Laryx europaea;
5) *Templinöl* durch Destillation der Zapfen verschiedener Pinus-Arten besonders von P. Pumilio und Abies pectinata mit Wasser.

Davon lenkt das englische die Polarisationsebene nach rechts ab, während die übrigen Arten sie nach links aber ungleich stark ablenken. Es ist wahrscheinlich, dass diese verschiedenen Arten chemisch identisch sind oder wenigstens den gleichen Körper als Hauptbestandtheil enthalten.

An der Luft absorbirt das Terpentinöl Sauerstoff und verwandelt denselben theilweise in Ozon. Dabei färbt es sich zuerst gelblich, bei längerer Berührung mit der Luft wird es zäh und verharzt unter gleichzeitiger Bildung von Ameisensäure und Essigsäure. Ein kleiner Theil des Terpentinöls scheint dabei in Cymol (S. 319) überzugehen. Beim Erhitzen für sich in verschlossenen Gefässen auf 250° verwandelt es sich in mehrere isomere und polymere Kohlenwasserstoffe (*Terepyrolen*, *Metaterebenten* $C^{20}H^{32}$ Siedep. 360°).

Chlor und Salpetersäure wirken sehr energisch, zuweilen unter Entzündung auf das Terpentinöl ein. Beim Erhitzen mit Jod am Rückflusskühler verwandelt es sich unter Abgabe von 2 Atomen Wasserstoff in Cymol; daneben entsteht ein hochsiedendes polymeres Terpen. Brom verbindet sich bei vorsichtigem Zusatz und starker Abkühlung direct mit dem Terpentinöl zu einem flüssigen Dibromid, welches beim Erhitzen mit Anilin Cymol liefert. Auch bei wiederholter Destillation mit kleinen Mengen Schwefelsäure liefert das Ter-

pentinöl neben isomeren und polymeren Kohlenwasserstoffen (Tereben, Colophen) Cymol. — Beim Erhitzen mit Jodphosphonium verwandelt es sich in einen bei 160° siedenden Kohlenwasserstoff $C^{10}H^{20}$.

Chlorwasserstoff-Terpentinöl $C^{10}H^{17}Cl$ bildet sich in zwei Modificationen, wenn Terpentinöl mit Salzsäuregas gesättigt wird. Die eine Modification scheidet sich beim Abkühlen auf —10° fast vollständig in krystallinischen Massen ab, die äusserlich und im Geruch sehr dem gewöhnlichen Campher gleichen, bei 115° schmelzen und bei vorsichtigem Erhitzen in Nadeln sublimiren. In Wasser unlöslich, in Alkohol leicht löslich. Wird durch kaltes Wasser nicht, durch siedendes sehr langsam zersetzt. — Die andere Modification ist eine farblose Flüssigkeit von 1,017 spec. Gewicht. Beide Verbindungen geben beim Erhitzen mit Basen oder Salzen Salzsäure ab und liefern mit dem Terpentinöl isomerische Kohlenwasserstoffe (Camphen, Tereben, Terpilen).

Zweifach-Chlorwasserstoff-Terpentinöl $C^{10}H^{18}Cl^2$ entsteht wenn man Terpentinöl mit sehr conc. wässriger Salzsäure längere Zeit stehen lässt oder die Lösung von Terpentinöl in Alkohol, Aether oder Essigsäure mit Salzsäuregas sättigt und die abgeschiedene Flüssigkeit nach Zusatz von Wasser einige Zeit an der Luft stehen lässt. Leichter erhält man es durch Einwirkung von Salzsäuregas auf Terpin und Terpinol. — Rhombische, in Wasser unlösliche, in heissem Alkohol leicht lösliche Krystalle. Zersetzt sich bei längerem Kochen mit Wasser oder Alkohol.

Mit Bromwasserstoff liefert das Terpentinöl vollkommen analoge Verbindungen.

Terpin (*Terpentinölhydrat*) $C^{10}H^{20}O^2 + H^2O$ scheidet sich zuweilen aus wasserhaltigem Terpentinöl bei längerem Stehen ab. Lässt sich am leichtesten erhalten, wenn man ein Gemisch von 8 Th. Terpentinöl, 2 Th. verdünnter Salpetersäure und 1 Th. Alkohol unter öfterem Schütteln mehrere Wochen stehen lässt. — Grosse, farblose durchsichtige rhombische Krystalle. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in

siedendem Wasser, Alkohol und Aether. Schmilzt unter 100°, verliert dabei das Krystallwasser, welches auch schon im Exsiccator bei gewöhnlicher Temperatur entweicht. Das wasserfreie Terpin schmilzt bei 103° und sublimirt bei höherer Temperatur in feinen Nadeln. Salzsäure und die Chlorverbindungen des Phosphors verwandeln es in Zweifach-Chlorwasserstoff-Terpentinöl. Schmelzendes Kalihydrat wirkt nicht darauf ein. Beim Erwärmen mit 2 At. Brom auf 50° verwandelt es sich in eine unbeständige, nicht genauer bekannte Bromverbindung, welche bei der Destillation für sich und beim Erhitzen mit Anilin Cymol (S. 319) liefert.

Terpinol $C^{20}H^{34}O$ entsteht bei der Destillation einer wässrigen, mit etwas Salzsäure oder Schwefelsäure versetzten Lösung von Terpin und beim Kochen von Zweifach-Chlorwasserstoff-Terpentinöl mit Wasser oder Alkohol oder alkoholischem Kali. — Farblose, stark lichtbrechende, nach Hyacinthen riechende Flüssigkeit. Siedep. 168°. Spec. Gewicht 0,852. Salzsäuregas verwandelt es wieder in Zweifach-Chlorwasserstoff-Terpentinöl.

---

2. Tereben $C^{10}H^{16}$. Bildet sich neben Cymol und höher siedenden Kohlenwasserstoffen bei oft wiederholter Destillation von Terpentinöl mit kleinen Mengen Schwefelsäure, bis das Destillat vollkommen optisch inactiv geworden ist und, ebenfalls neben polymeren Kohlenwasserstoffen, bei der Einwirkung von Kalk oder essigsaurem Natrium auf festes Chlorwasserstoff-Terpentinöl. — Farblose, angenehm thymianartig riechende Flüssigkeit. Siedep. 156°. Spec. Gewicht 0,876 bei 0°. Optisch inactiv. Verbindet sich mit Brom zu einem Dibromid, welches beim Behandeln mit alkoholischem Kali Cymol liefert.

Chlorwasserstoff-Tereben $C^{10}H^{17}Cl$. Durch Einwirkung von trocknem Salzsäuregas auf Tereben und Sublimation des abgeschiedenen Productes in trocknem Salzsäuregas bei 60 bis 70°. — Farblose, federartige Krystalle. Schmilzt in zuge-

schmolzenen, mit Salzsäuregas gefüllten Röhren bei 125°. Zersetzt sich schon an der Luft langsam, rascher beim Uebergiessen mit kaltem Wasser in Salzsäure und Camphen. Siedendes Wasser zersetzt es rasch und vollständig unter Bildung eines flüssigen Kohlenwasserstoffes.

3. Camphen $C^{10}H^{16}$. Bildet sich bei der Zersetzung von Chlorwasserstoff-Tereben mit kaltem Wasser oder verdünntem Alkohol und beim Erhitzen von festem Chlorwasserstoff-Terpentinöl mit Salzen (benzoësaurem Natrium, stearinsaurem Kalium) auf 200—220°. — Farblose, krystallinische Masse. Schmelzpunct 45°. Siedepunct 160°. Giebt mit Salzsäure eine krystallinische *Chlorwasserstoff-Verbindung* $C^{10}H^{17}Cl$, aus der durch Behandlung mit Basen oder Salzen das Camphen regenerirt wird.

Das Camphen verhält sich je nach seiner Bereitungsweise und nach der Art von Terpentinöl, welche zu seiner Darstellung benutzt ist, verschieden gegen das polarisirte Licht, ohne jedoch in seinen übrigen Eigenschaften Verschiedenheiten zu zeigen.

---

4. Citren $C^{10}H^{16}$. Im Citronenöl (aus den Schalen der Citronen) neben einem sauerstoffhaltigen Körper. — Farblose, angenehm riechende Flüssigkeit von 0,85 spec. Gewicht bei 15°. Siedep. 173—174°. Verbindet sich mit Salzsäure leicht zu krystallinischem, bei 44° schmelzendem *Zweifach-Chlorwasserstoff-Citren* $C^{10}H^{18}Cl^2$, mit Wasser, unter denselben Verhältnissen wie das Terpentinöl, zu einem dem Terpin sehr ähnlichen Hydrat, mit 2 At. Brom zu einem Dibromid, welches beim Erhitzen mit Anilin auf 190° Cymol liefert.

Dem Citren sehr ähnliche Kohlenwasserstoffe sind in den Oelen der Fruchtschalen anderer Citrus-Arten (im Pomeranzen-, Apfelsinen-, Bergamott-, Limett- und Mandarinöl) enthalten.

Andere gleich zusammengesetzte Terpene sind, in der Regel neben sauerstoffhaltigen Verbindungen, enthalten: im Thymianöl (*Thymen* Siedep. 165° neben Cymol und Thymol S. 333), im Spiköl (von Lavandula latifolia), im Pfefferöl, im Petersilienöl, im Kümmelöl (*Carven*), im Calmusöl und in sehr vielen anderen flüchtigen Pflanzenölen. In manchen derselben sind auch höher siedende polymere Terpene enthalten.

Terebinsäure $C^7H^{10}O^4$. Bildet sich, wenn man Terpentinöl (2 Th.) allmählich mit Salpetersäure von 1,25 spec. Gew. (8 Th.) versetzt, auf 80° erwärmt und nachdem die Einwirkung vorüber ist, noch 24 Stunden im Wasserbade unter zeitweiligem Zusatz von Salpetersäure von 1,4 spec. Gewicht erwärmt, bis alles Harz verschwunden ist. Dann wird auf $^1/_3$ verdampft, Wasser hinzugesetzt, filtrirt und das Filtrat zur Krystallisation verdampft. Die abgeschiedene Säure wird von gleichzeitig gebildetem saurem oxalsaurem Ammoniak durch Umkrystallisiren aus Wasser getrennt. — Glänzende, farblose Prismen. Schmelzp. 175°. In siedendem Wasser sehr leicht, in kaltem schwer (in 100 Th. von 15°), in Alkohol, namentlich in heissem, leicht löslich. Sublimirt schon unterhalb ihres Schmelzpunctes, zersetzt sich bei der Destillation aber glatt in Kohlensäure und Brenzterebinsäure (S. 129).

Einbasische Säure. Beim Behandeln mit kohlensauren Salzen entstehen nur nach der Formel $C^7H^9O^4M$ [1]) zusammengesetzte Salze, von denen die meisten in Wasser leicht löslich sind; beim Behandeln mit freien Basen (Kali- oder Natronlauge, Barytwasser etc.) entstehen schwerer lösliche und besser krystallisirende Salze, die nach der Formel $C^7H^{10}O^5M^2$ [1]) zusammengesetzt sind (sogenannte *diaterebinsaure Salze*), welche durch Kohlensäure nicht zersetzt werden und aus denen durch stärkere Säuren unveränderte Terebinsäure abgeschieden wird.

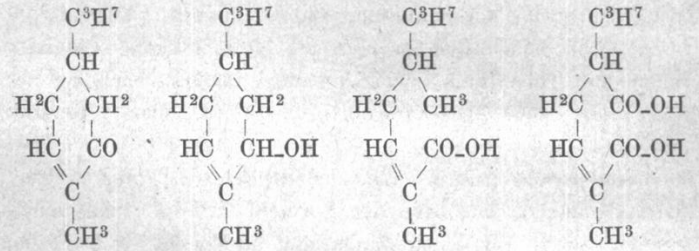
---

[1]) M = einwerthiges Metallatom.

Terebentilsäure $C^8H^{10}O^2$ entsteht, wenn Terpin dampfförmig über (auf 400°) erhitzten Natronkalk geleitet und das Product mit Salzsäure zersetzt wird. — Kleine weisse Nadeln. Schmelzp. 90°. Siedep. 250°. Sublimirt in Blättchen. In kaltem Wasser fast unlöslich, in siedendem ziemlich, in Alkohol und Aether leicht löslich. Einbasisch.

B. Campher.

Die Hauptvertreter dieser Gruppe sind der gewöhnliche Campher $C^{10}H^{16}O$ und das Borneol $C^{10}H^{18}O$. Sie stehen zu einander augenscheinlich in dem Verhältniss eines Ketons zu einem secundären Alkohol. Ihre Constitution ist noch nicht mit hinreichender Genauigkeit erforscht, aber die nahen Beziehungen, in welchen sie zu dem Cymol (S .319) und dem Cymophenol (S. 333) stehen, machen es wahrscheinlich, dass sie und ihre nächsten Oxydationsproducte, die Campholsäure und Camphersäure nach den folgenden Formeln constituirt sind:



Campher. Borneol. Campholsäure. Camphersäure.

1. Japancampher (gewöhnlicher Campher). $C^{10}H^{16}O$.

Gewinnung. Wird in Japan und China aus allen Theilen von Laurus Camphora durch Destillation mit Wasser gewonnen und durch Sublimation gereinigt. Wird künstlich gebildet durch Erhitzen von Salbei- oder Valerianaöl mit Salpetersäure.

Eigenschaften. Farblose, durchscheinende, zähe Masse von eigenthümlichem Geruch und Geschmack. Krystallisirt leicht in stark lichtbrechenden, glänzenden Krystallen, sowohl bei der Sublimation, als aus der Auflösung in Alkohol. Schwimmt auf Wasser, in kleinen Stückchen darauf rotirend. Schmelzp. 175°. Siedep. 204°. Lenkt in alkoholischer Lösung die Polarisationsebene nach rechts ab. Verflüchtigt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur und sublimirt in Krystallen. Leicht entzündbar. In Wasser wenig löslich, leicht löslich in Alkohol, Aether und Oelen.

Eine dem Campher fast in jeder Beziehung gleichende Verbindung, *Matricaria-Campher*, scheidet sich ab, wenn man den bei 200—220° siedenden Theil des flüchtigen Oeles von Matricaria Parthenium auf —5° abkühlt. Er unterscheidet sich von dem gewöhnlichen Campher nur dadurch, dass seine alkoholische Lösung die Polarisationsebene nach links ablenkt.

Beim Erhitzen mit alkoholischem Kali zersetzt sich der Campher in Campholsäure und Borneol. Salpetersäure oxydirt ihn zu Camphersäure und Campheronsäure. Bei der Destillation mit Fünffach-Schwefelphosphor liefert er Cymol (S. 319) neben Cymolsulfhydrat (S. 333) und kleinen Mengen von Toluol, Xylol und anderen Kohlenwasserstoffen; bei der Destillation über Phosphorsäure-Anhydrid oder Chlorzink spaltet er sich ebenfalls in Wasser und Cymol, aber dabei entstehen gleichzeitig in ansehnlicher Menge: Toluol, Xylol, Mesitylen und andere Kohlenwasserstoffe. Beim längeren Erwärmen mit $^1/_5$ seines Gewichtes Jod am Rückflusskühler geht er in Cymophenol (S. 333) über. Beim Erhitzen mit Phosphorchlorid liefert er zwei krystallinische Chlorverbindungen $C^{10}H^{15}Cl$ und $C^{10}H^{16}Cl^2$, die leicht unter Verlust von Salzsäure in Cymol übergehen. — Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure liefert er ein Gemenge von mehreren Kohlenwasserstoffen.

Monochlorcampher $C^{10}H^{15}ClO$ entsteht beim Eintragen von Campher in wässrige unterchlorige Säure. — Farblose, krystallinische Masse. In Wasser wenig, in Alkohol und

Aether leicht löslich. Schmilzt bei 95° und zersetzt sich bei 200° unter Abgabe von Salzsäure. Liefert beim Erhitzen mit alkoholischem Kali, neben anderen noch nicht bekannten Körpern, *Oxycampher* $C^{10}H^{16}O^2$. Farblose, bei 137° schmelzende, unzersetzt sublimirbare Nadeln. In Wasser unlöslich, in Alkohol leicht löslich.

Monobromcampher $C^{10}H^{15}BrO$ und **Dibromcampher** $C^{10}H^{14}Br^2O$ entstehen bei der Einwirkung von Brom auf Campher bei 100—120°. — Beide Verbindungen krystallisiren in farblosen Prismen. Der Monobromcampher schmilzt bei 76° und siedet unzersetzt bei 274°, der Dibromcampher schmilzt bei 114°,5 und siedet unter bedeutender Zersetzung bei 285°. — Fügt man zu einer gesättigten Lösung von Campher in Chloroform Brom, so scheidet sich krystallinisches *Campherbromid* $C^{10}H^{16}OBr^2$ ab, welches schon beim Aufbewahren, namentlich rasch im Sonnenlichte, in Monobromcampher übergeht.

Campholsäure $C^{10}H^{18}O^2$ entsteht, wenn Campher dampfförmig durch ein erhitztes Gemenge von Kalk- und Kalihydrat getrieben wird und beim Erhitzen von Campher mit alkoholischem Kali. Lässt sich am leichtesten erhalten durch Einwirkung von Kalium auf eine Lösung von Campher in Steinöl. — Krystallisirt, aus Alkohol in farblosen Prismen oder Blättern. Schmelzp. 95°. Sublimirbar und mit den Wasserdämpfen flüchtig. In kaltem Wasser fast unlöslich, in siedendem schwer löslich. Einbasisch. Salpetersäure oxydirt sie bei längerem Kochen zu Camphersäure und Camphoronsäure. Phosphorsäure-Anhydrid zersetzt sie unter Bildung eines bei 135—137° siedenden Kohlenwasserstoffs, *Campholen* C^9H^{16}, welcher auch beim Erhitzen von campholsaurem Calcium mit Natronkalk entsteht.

Camphersäure $C^{10}H^{16}O^4 = C^8H^{14}\begin{matrix}CO\text{-}OH\\CO\text{-}OH\end{matrix}$. Wird durch mehrtägiges Erhitzen von Campher (150 Grm.) mit Sal-

petersäure (2 Liter von 1,37 spec. Gew.) erhalten. — Krystallisirt aus Wasser in dünnen, farblosen Blättchen. Schmelzp. 175—178°. In kaltem Wasser schwer, in heissem und in Alkohol leichter löslich. Ihre Lösung lenkt die Polarisationsebene nach rechts ab.

Zweibasische Säure. Das *Calcimsalz* $C^{10}H^{14}O^4Ca + 8H^2O$, welches leicht lösliche Krystalle bildet, zersetzt sich beim Erhitzen in Kohlensäure, Wasser und Phoron ($C^9H^{14}O$ S. 110).

Beim Erhitzen mit conc. Jodwasserstoffsäure auf hohe Temperatur liefert die Camphersäure die Kohlenwasserstoffe: C^8H^{14} (*Tetrahydro-Metaxylol*, Siedep. 118—200°) und C^8H^{16} (Siedep. 117—120°).

Bei längerem Erwärmen mit conc. Salzsäure oder Jodwasserstoffsäure auf 140 - 150° geht die Camphersäure in eine gleich zusammengesetzte Säure, *Mesocampharsäure*, über, welche in verfilzten weichen Nadeln krystallisirt, in Wasser leichter löslich als die Camphersäure und optisch inactiv ist und schon bei 113° schmilzt. Dieselbe Säure entsteht neben einer andern, schwerer löslichen, der Camphersäure völlig gleichenden, aber ebenfalls optisch inactiven Säure beim Erhitzen von Camphersäure mit Wasser auf 180—200°. Die Mesocamphersäure geht bei wiederholtem Umkrystallisiren aus Wasser, vollständig bei längerem Kochen mit sehr verdünnter Salzsäure in die letztere Säure über. — Eine der Camphersäure ebenfalls in jeder andern Beziehung gleichende, aber die Polarisationsebene nach links ablenkende Säure, *Links-Camphersäure* bildet sich durch Oxydation des Matricaria-Camphers (S. 464). Werden Lösungen von gleichen Gewichtstheilen dieser Links-Camphersäure und der gewöhnlichen Camphersäure gemischt, so entsteht die optisch inactive Säure. Es findet hier demnach das gleiche Verhältniss, wie zwischen den Modificationen der Weinsäure statt (s. S. 200).

Camphersäure-Anhydrid $C^{10}H^{14}O^3 = C^8H^{14}\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}O$. Beim Erhitzen für sich spaltet sich die Camphersäure in Wasser und ihr Anhydrid, welches in langen, glänzenden Prismen sub-

limirt. Schmelzp. 217°. Liefert beim Erhitzen mit Brom auf 130—140° *Bromcamphersäure-Anhydrid* $C^{10}H^{13}BrO^3$ (Nadeln, Schmelzp. 215°), welches beim Erhitzen mit Wasser in das *Anhydrid* einer *Oxycamphersäure* $C^{10}H^{14}O^4 =$

$$C^8H^{13}\begin{cases} O \\ CO \\ CO\text{-}OH \end{cases}$$

übergeht. Letzteres krystallisirt in zolllangen Nadeln, die bei 201° schmelzen und schon bei 110° sublimiren und ist eine einbasische Säure. Beim Erhitzen mit Wasser auf 180° und beim Erhitzen des Calciumsalzes geht es in denselben Kohlenwasserstoff C^8H^{14} über, der aus der Camphersäure mit Jodwasserstoffsäure erhalten wird.

Camphoronsäure $C^9H^{12}O^5$. Bildet sich aus der Campher säure bei fortgesetzter Einwirkung von Salpetersäure, entsteht deshalb in kleiner Menge neben dieser bei der Oxydation dest Camphers und lässt sich aus den zum Syrup verdampften Mutterlaugen von der Camphersäure durch Neutralisiren mi-Ammoniak, Ausfällen mit Chlorbaryum bei Siedhitze und Zersetzen des gefällten Baryumsalzes mit verdünnter Schwefelsäure erhalteu. — Farblose, mikroskopische Nadeln mit 1 Mol. Krystallwasser, welches bei 110° entweicht. Schmilzt wasserfrei bei 115°. Ohne Zersetzung destillirbar. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Liefert beim Schmelzen mit Kalihydrat Buttersäure.

Dreibasische Säure. Das *neutrale Calciumsalz* $(C^9H^9O^5)^2Ca^3+4H^2O$ krystallisirt in ziemlich schwer löslichen Nadeln. Das *neutrale Baryumsalz* $(C^9H^9O^5)^2Ba^3+2H^2O$ scheidet sich aus der mit Chlorbaryum versetzten Lösung des Ammoniaksalzes beim Kochen als ein unlösliches, sandiges Pulver ab.

Camphocarbonsäure $C^{11}H^{16}O^3$. Auf eine Lösung von Campher in Toluol wirkt Natrium beim Erwärmen sehr heftig, jedoch ohne Wasserstoffentwicklung ein und es scheidet sich eine gelbliche, amorphe, aus Natrium-Campher und Natrium-Borneol bestehende Masse ab. Wird darauf Kohlensäure eingeleitet, nach der Sättigung damit Wasser hinzugesetzt und

die wässrige Lösung von dem Toluol getrennt, so scheidet sich aus dieser nach kurzer Zeit Borneol ab und die davon abfiltrirte Lösung giebt mit Salzsäure einen Niederschlag von Camphocarbonsäure. — Kleine farblose Krystalle. In Wasser schwer, in Aether leicht löslich. Beginnt bei 118—119° zu schmelzen, spaltet sich aber schon bei dieser Temperatur in Campher und Kohlensäure. Einbasische Säure.

Mit dem Campher isomerisch sind:

Absinthol im Wermuthöl (aus dem blühenden Kraut von Artemisia Absinthium). Flüssig. Siedep. 195°. Spec. Gewicht 0,973 bei 24°. Liefert bei der Oxydation mit Salpetersäure keine Camphersäure, geht aber, wie der Campher, bei der Destillation mit Schwefelphosphor in Cymol über.

Myristicol im Muskatnussöl. Flüssig. Siedep. 212—218°. Liefert bei der Destillation über Chlorzink Cymol, mit Phosphorchlorid ein Chlorid $C^{10}H^{15}Cl$, welches beim Erhitzen auf 170—190° sich in Cymol und Salzsäure spaltet.

Polymer mit dem Campher ist das

Caryophyllin $C^{20}H^{32}O^2$ in den Gewürznelken. — Farblose, strahlig vereinigte Nadeln. Schmilzt bei 300° nicht. In Wasser unlöslich, in kaltem Alkohol sehr wenig, in heissem leichter löslich. Wird von rauchender Salpetersäure zu *Caryophyllinsäure* $C^{20}H^{32}O^6$ oxydirt.

2. Borneocampher (Borneol, Camphol).

$C^{10}H^{18}O = C^{10}H^{17}.OH$.

Vorkommen und Bildung. Wird auf Borneo und Sumatra von Dryobalanops Camphora erhalten. Er findet sich zum Theil in fester, krystallinischer Form in den Markhöhlen der älteren Bäume in Begleitung eines flüchtigen Oels, welches in grösserer Menge in den jungen Bäumen enthalten ist und nach gemachten Einschnitten ausfliesst. Er entsteht aus dem Campher beim Erhitzen mit alkoholischem Kali und bei successiver Behandlung mit Natrium und Wasser (s. Campho-

carbonsäure S. 467) und lässt sich auf die letztere Weise am leichtesten darstellen.

Eigenschaften. Dem gewöhnlichen Campher sehr ähnlich, aber spröder, riecht zugleich campher- und pfefferartig, schmilzt bei 198° und siedet bei 212°.

Durch Erhitzen mit Salpetersäure wird er zuerst in Japancampher, dann in Camphersäure verwandelt. Mit Phosphorsäure-Anhydrid erwärmt, spaltet er sich in Wasser und flüssiges bei 176—180° siedendes *Borneen* $C^{10}H^{16}$, welches sowohl mit dem natürlichen Campheröl (von Laurus Camphora) als auch mit dem sauerstofffreien Theil des Valerianaöls identisch zu sein scheint. Lässt man letzteres mit kaustischer Kalilauge in Berührung und destillirt dann, so wird es in Borneol verwandelt.

Das Borneol ist ein Alkohol. Beim Erhitzen mit Säuren auf 200° liefert es unter Austritt von Wasser Aether. Der *Stearinsäure-Aether* $C^{10}H^{17}{-}O{-}C^{18}H^{35}O$ ist ein farbloses, zähflüssiges, nach einiger Zeit erstarrendes Oel. — Bei der Einwirkung von Phosphorchlorid auf Borneol bei gewöhnlicher Temperatur und beim Erhitzen desselben mit conc. Salzsäure entsteht ein krystallisirendes, bei 132° schmelzendes Chlorür $C^{10}H^{17}Cl$, welches mit Chlorwasserstoff-Terpentinöl isomerisch und der festen Modification desselben sehr ähnlich ist.

Mit dem Borneol isomerische Körper sind im Hopfenöl, im Cajeputöl, im Corianderöl, im Oel von Osmitopsis asteriscoïdes und im indischen Geraniumöl enthalten.

Homolog mit dem Borneol ist der *Patchouli-Campher* $C^{15}H^{28}O$ im Patchouli-Oel. Krystallinische Masse. Schmelzpunct 54—55°. Siedepunct 296°.

3. Menthacampher (Menthol).

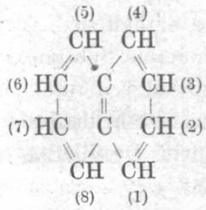
$C^{10}H^{20}O = C^{10}H^{19}{-}OH.$

Wird durch Destillation von Mentha piperita mit Wasser gewonnen und scheidet sich aus dem überdestillirenden Oel

(Pfeffermünzöl) beim starken Abkühlen aus. — Farblose, durchsichtige Prismen von starkem Pfeffermünzgeruch und Geschmack, schmilzt bei 36° und siedet bei 210°. Verbindet sich, wie der Borneocampher, mit Säuren zu Aethern, liefert beim Erhitzen mit Salzsäure oder Phosphorchlorid ein flüssiges Chlorür $C^{10}H^{19}Cl$ und mit Phosphorsäure-Anhydrid einen flüssigen, bei 163° siedenden Kohlenwasserstoff *Menthen* $C^{10}H^{18}$.

VII. Naphtalin-Gruppe.

Die Körper dieser Gruppe leiten sich von dem Naphtalin $C^{10}H^{8}$ ab, welches in seinem chemischen Verhalten die grösste Aehnlichkeit mit dem Benzol zeigt und diesem sehr nahe verwandt ist. Es ist sehr wahrscheinlich, dass das Naphtalin nach der Formel



constituirt ist, d. h. dass es aus zwei Benzolgruppen besteht, welche zwei Kohlenstoffatome gemeinsam haben. Bei den Derivaten des Naphtalins werden ebenso wie bei denen des Benzols Isomerie-Verhältnisse durch die verschiedene relative Stellung der eingeführten Atome oder Atomgruppen zu einander veranlasst. Da aber das Naphtalin selbst ein zweifachsubstituirtes Benzol ist, so kommt ausserdem noch die relative Stellung der eingetretenen Atome oder Atomgruppen zu der Verbindungsstelle der beiden Benzolgruppen in Betracht. Von den acht Wasserstoffatomen stehen je vier, nämlich 1, 4, 5, 8 und 2, 3, 6, 7, gleichartig zu der Verbindungsstelle. Wird

nun eines der vier ersten Wasserstoffatome durch irgend ein anderes Atom oder eine Atomgruppe ersetzt, so wird eine andere Verbindung entstehen müssen, als wenn eines der vier anderen Wasserstoffatome durch dasselbe Atom oder dieselbe Atomgruppe ersetzt wird. Während also beim Benzol von jedem Monosubstitutionsproduct nur eine Modification möglich ist, können beim Naphtalin davon je zwei Modificationen existiren. Man hat diese mit den Buchstaben α und β unterschieden.

A. Kohlenwasserstoffe.

1. Naphtalin.

$C^{10}H^8$.

Bildung. Beim Leiten der Dämpfe von Phenyl-Butylenbromid (S. 417) durch eine mit Kalk gefüllte, schwach rothglühende Röhre. Bei der trocknen Destillation sehr vieler organischer Stoffe in hoher Temperatur, besonders wenn die Destillationsproducte vor der Condensation noch durch ein glühendes Rohr geleitet werden. Es ist deshalb im Steinkohlen- und Holztheer enthalten. Auch aus Alkohol, Essigsäure und vielen anderen Substanzen bildet es sich beim Durchleiten der Dämpfe durch rothglühende Röhren.

Darstellung. Am vortheilhaftesten aus dem Steinkohlentheeröl durch fractionirte Destillation und starkes Abkühlen des zwischen 180° und 220° siedenden Destillats. Das abgeschiedene rohe Naphtalin wird durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol oder besser durch Sublimation gereinigt.

Eigenschaften. Grosse, glänzende, farblose Krystallblätter von eigenthümlichem Geruch und brennendem Geschmack. Schmelzp. 79°,2. Siedep. 218°. Sublimirt schon bei niedrigerer Temperatur. Unlöslich in Wasser, wenig in kaltem Alkohol, leicht in heissem und in Aether löslich. Destillirt mit Wasser leicht über. Verbrennt mit leuchtender, russender Flamme. Vereinigt sich mit Pikrinsäure zu einer in sternförmig vereinigten gelben Nadeln krystallisirenden Verbindung $C^{10}H^8 + C^6H^3(NO^2)^3O$. Geht bei der Oxydation mit Salpetersäure in Phtalsäure (S. 405) über.

Naphtalintetrahydrür $C^{10}H^{12}$. Bildet sich beim Erhitzen von Naphtalin mit Jodphosphonium auf 170—190° oder mit Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor (10 Th. Naphtalin, 3 Th. Phosphor und 9 Th. Jodwasserstoffsäure von 127° Siedep.) auf 220—250°. — Farblose Flüssigkeit von 0,981 spec. Gewicht bei 12°,5. Siedep. 205°. Zerfällt beim Leiten seines Dampfes durch eine glühende Röhre in Naphtalin und Wasserstoff. Wird von Salpetersäure viel leichter als das Naphtalin zu Phtalsäure oxydirt.

Mit Chlor liefert es Additions- und Substitutionsproducte.

Naphtalindichlorid $C^{10}H^8.Cl^2$, blassgelbes Oel, schwerer als Wasser und darin unlöslich.

Naphtalintetrachlorid $C^{10}H^8.Cl^4$, durchsichtige monokline Krystalle. Schmelzpunct 182°, in Alkohol und Aether schwer löslich.

Chlornaphtalintetrachlorid $C^{10}H^7Cl.Cl^4$, monokline Prismen. Schmelzpunct 128—130°. — *Dichlornaphtalintetrachlorid* $C^{10}H^6Cl^2.Cl^4$, monokline Prismen. Schmelzp. 172°.

Beim Kochen dieser Chlorverbindungen mit alkoholischer Kalilösung bilden sich unter Austritt von Salzsäure Chlorsubstitutionsproducte, welche bei erneuter Einwirkung von Chlor wieder Additions- und chlorreichere Substitutionsproducte bilden.

Monochlornaphtalin $C^{10}H^7Cl$. Farblose Flüssigkeit. Siedepunct 250—252°. Spec. Gew. 1,2025 bei 15°.

***α*-Dichlornaphtalin** $C^{10}H^6Cl^2$. Krystallinische Masse. Schmelzp. 35—36°. Siedep. 282°. — *β-Dichlornaphtalin* $C^{10}H^6Cl^2$. Farblose Prismen. Schmelzpunct 68°. Siedepunct 281—283°.

Trichlornaphtalin $C^{10}H^5Cl^3$. Spröde Prismen. Schmelzpunct 81°.

Tetrachlornaphtalin $C^{10}H^4Cl^4$. Farblose Nadeln. Schmelzpunct 130°.

Pentachlornaphtalin $C^{10}H^3Cl^5$. Entsteht bei der Einwirkung von Phosphorchlorid auf Dichlornaphtochinon und Chloroxynaphtalinsäure. — Farblose Nadeln. Schmelzp. 168°,5.

Perchlornaphtalin $C^{10}Cl^8$. Prismen. Schmelzp. 135°.

Mit Brom liefert das Naphtalin Substitutionsproducte, verbindet sich aber nicht direct damit. — *Monobromnaphtalin* $C^{10}H^7Br$. Farblose, bei 277° siedende Flüssigkeit. — *α-Dibromnaphtalin* $C^{10}H^6Br^2$. Lange, seideglänzende, bei 81° schmelzende Nadeln. *β-Dibromnaphtalin* $C^{10}H^6Br^2$ entsteht zugleich mit der α-Verbindung bei der Einwirkung von Brom auf α-Naphtalinsulfosäure. Nadeln. Schmelzp. 126—127°. — *Tribromnaphtalin* $C^{10}H^5Br^3$. Farblose Nadeln. Schmelzpunct 75°. — *Tetrabromnaphtalin* $C^{10}H^4Br^4$. Farblose, in Alkohol wenig lösliche Prismen. — *Pentabromnaphtalin* $C^{10}H^3Br^5$. Farblose, in Alkohol unlösliche Krystallkörner.

α-Cyannaphtalin $C^{10}H^7.CN$ entsteht bei der Destillation eines Gemenges von α-naphtalinsulfosaurem Kalium mit Cyankalium. Bildet sich auch, wenn oxalsaures Naphtylamin destillirt und das an Naphtylformamid reiche Destillat mit conc. Salzsäure erhitzt wird. — Farblose breite Nadeln, in Wasser unlöslich, in Alkohol leicht löslich. Schmilzt bei 37°,5, hat grosse Neigung flüssig zu bleiben und siedet ohne Zersetzung bei 297—298°. — *β-Cyannaphtalin* $C^{10}H^7.CN$. Wird auf dieselbe Weise aus β-naphtalinsulfosaurem Kalium erhalten. — Farblose Blättchen. Schmelzp. 66°,5. Siedep. 304—305°.

Nitronaphtalin $C^{10}H^7(NO^2)$ bildet sich durch Einwirkung von concentrirter Salpetersäure auf Naphtalin und wird am leichtesten durch Zusatz von gewöhnlicher conc. Salpetersäure zu einer Lösung von Naphtalin in Eisessig und halbstündiges Erwärmen der Lösung erhalten. — Krystallisirt aus Alkohol in schwefelgelben Prismen. Schmelzp. 61°. Siedep. 304°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether und Schwefelkohlenstoff.

α-Dinitronaphtalin und **β-Dinitronaphtalin** $C^{10}H^6(NO^2)^2$ entstehen gleichzeitig, wenn die vorige Verbindung oder Naphtalin so lange mit Salpetersäure gekocht wird, bis kein öliger Körper (geschmolzenes Nitronaphtalin) mehr auf der Flüssig-

keit schwimmt. Durch Auskochen mit Alkohol oder Eisessig, worin die β-Verbindung leichter löslich ist, und Krystallisation aus Chloroform lassen sich die beiden isomeren Verbindungen trennen. Das α-Dinitronaphtalin krystallisirt in farblosen, sublimirbaren Prismen, die bei 214° schmelzen; das β-Dinitronaphtalin in vier- oder sechsseitigen, rhombischen Tafeln, die beim Erhitzen verpuffen. Schmelzp. 170°.

Trinitronaphtalin $C^{10}H^5(NO^2)^3$ ist in drei isomeren Modificationen bekannt:

1) α-, entsteht bei längerem Kochen von α-Dinitronaphtalin mit rauchender Salpetersäure und lässt sich von gleichzeitig gebildetem α-Tetranitronaphtalin durch Auskochen mit absolutem Alkohol oder besser durch Ausziehen mit Chloroform trennen. — Krystallisirt aus Alkohol in sägeförmig geordneten Blättern, aus Chloroform in grossen monoklinen Krystallen. Schmelzp. 122°.

2) β-, wird aus β-Dinitronaphtalin auf dieselbe Weise, oder leichter durch Uebergiessen mit 5 Th. rauchender Salpetersäure, Zusatz von 5 Th. Schwefelsäure, Umrühren und Ausfällen mit Wasser erhalten. — Kleine, monokline Krystalle. Schmelzp. 218°. In Chloroform und Alkohol schwer löslich.

3) γ-, wird aus α-Dinitronaphtalin durch Uebergiessen mit 16—17 Th. rauchender Salpetersäure Zusatz der gleichen Menge Schwefelsäure, Umrühren und Fällen mit Wasser erhalten. — Krystallisirt aus Alkohol in feinen Nadeln, aus Salpetersäure in glänzenden hellgelben Blättern. Schmelzpunct 147°.

Tetranitronaphtalin $C^{10}H^4(NO^2)^4$. Die *α-Verbindung* (gelbe, octaëdrische, in Alkohol fast unlösliche Krystalle. Schmelzp. 259°) und die *β-Verbindung* (lange, feine, asbestähnliche Nadeln. Schmelzp. 200°) entstehen durch fortgesetztes Kochen von α- und β-Dinitronaphtalin mit rauchender Salpetersäure.

Amidonaphtalin *(Naphtylamin)* $C^{10}H^7.NH^2$ entsteht aus Nitronaphtalin auf dieselbe Weise wie das Anilin aus Nitro-

benzol (vergl. S. 286). — Feine, farblose Prismen von unangenehmem Geruch, in Wasser fast unlöslich, in Alkohol leicht löslich, schmilzt bei 50°, sublimirt leicht und siedet bei 300°. Färbt sich an der Luft allmählich roth. Verbindet sich mit Säuren zu krystallisirenden, meist leicht löslichen Salzen. — Giebt beim Erhitzen mit Eisessig ein in feinen seideartigen Fäden krystallisirendes, bei 159° schmelzendes *Acetnaphtalid* $C^{10}H^7$-NH(C^2H^3O). Oxydirende Substanzen, Eisenchlorid, salpetersaures Silber, Chromsäure, Zinnchlorid erzeugen in den Lösungen der Salze einen blauen Niederschlag, der sich sehr bald in ein purpurrothes, amorphes Pulver von *Oxynaphtylamin* $C^{10}H^9NO$ verwandelt.

Bei der Einwirkung von salpetriger Säure liefert das Naphtylamin ähnliche Diazoverbindungen wie das Anilin.

Diazo-Amidonaphtalin (*Azodinaphtyldiamin*) $C^{20}H^{15}N^3$ (dem Diazo-Amidobenzol S. 297) analog. Entsteht beim Vermischen der Lösungen von 2 Mol. salzsaurem Naphtylamin, 1 Mol. salpetrigsaurem Kalium und 1 Mol. Kalihydrat. — Orangerothe Nadeln mit metallisch-grünem Reflex. Schmelzpunct 135°. Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in heissem Alkohol und Aether. Liefert mit Säuren unbeständige Salze. Geht beim Erhitzen mit Naphtylamin unter Entwicklung von Ammoniak in eine Base $C^{30}H^{21}N^3$ über, deren Salze als rothe Farbstoffe (*Naphtalinroth*, *Magdalaroth*) benutzt werden.

Phenyl-Naphtylamin $C^{10}H^7$-NH-C^6H^5. Wird durch mehrtägiges Erhitzen von salzsaurem Amidonaphtalin mit Anilin auf 280° erhalten. — Warzenförmige Krystallgruppen. Schmelzpunct 60°. Schwache Base. Das salzsaure Salz wird schon durch Wasser zersetzt.

Nitro-Amidonaphtalin (α-) $C^{10}H^6(NO^2)$-NH^2. Aus α-Dinitronaphtalin durch Reduction mit Schwefelammonium in der Kälte. — Kleine, glänzende rothe Krystalle. Schmelzpunct 118—119°. Giebt mit Schwefelsäure ein in kaltem Wasser sehr schwer lösliches Salz.

Eine damit isomerische Verbindung wird durch Zersetzung

von Nitro-Acetnaphtalid (aus Acetnaphtalid, in Eisessig gelöst, mit rauchender Salpetersäure) mit alkoholischer Kalilösung erhalten. — Lange, orangegelbe Nadeln. Schmelzp. 191°. Giebt mit Säuren keine Salze.

Diamidonaphtalin (*Naphtylendiamin*) $C^{10}H^6(NH^2)$. Entsteht durch Reduction von α-Dinitronaphtalin oder α-Nitro-Amidonaphtalin. — Stark glänzende Prismen. Schmelzp. 175°. Giebt mit Salzsäure und Schwefelsäure schwerlösliche Salze.

Ein damit isomerisches, in glänzenden, an der Luft sich rasch oxydirenden Schuppen krystallisirendes *Diamidonaphtalin* bildet sich neben Naphtylamin bei der Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf Diazoamidonaphtalin. Wahrscheinlich dieselbe Base entsteht auch bei der Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf Nitro-Acetnaphtalid neben Amido-Acetnaphtalid und aus dem letzteren durch Behandeln mit Natronlauge.

Naphtalinsulfosäuren $C^{10}H^7.SO^2.OH$. Bei vorsichtigem Erwärmen von Naphtalin mit Schwefelsäure entstehen zwei isomere Naphtalinsulfosäuren, welche sich am leichtesten durch partielle Krystallisation der Bleisalze oder Baryumsalze von einander trennen lassen. Die beiden Sa'ze der α-Naphtalinsulfosäure sind in Wasser und Alkohol viel leichter löslich als die der β-Säure. Die α-Naphtalinsulfosäure geht beim Erhitzen mit Schwefelsäure in die β-Säure über, deshalb entsteht bei der Behandlung von Naphtalin mit Schwefelsäure bei höherer Temperatur (160°) fast nur β-Naphtalinsulfosäure.

α-Naphtalinsulfosaures Baryum $(C^{10}H^7.SO^3)^2Ba + H^2O$. Farblose Blätter. In 87 Th. Wasser und 350 Th. Alkohol (85proc.) bei 10° löslich. — Das *Bleisalz* $(C^{10}H^7SO^3)^2Pb + 3H^2O$ bildet glänzende, farblose Blättchen. Bei 10° in 27 Th. Wasser und 11 Th. Alkohol löslich.

β-Naphtalinsulfosaures Baryum $(C^{10}H^7SO^3)^2Ba + H^2O$. Farblose Blättchen. Bei 10° in 290 Th. Wasser und 1950 Th. Alkohol löslich. Das *Bleisalz* krystallisirt in kleinen harten Schuppen mit wechselndem Wassergehalt. Bei 10° in 115 Th. Wasser und 305 Th. Alkohol löslich.

Naphtalinsulfochloride $C^{10}H^7.SO^2Cl$ werden durch ge-

lindes Erwärmen von α- und β-naphtalinsulfosaurem Kalium mit Phosphorchlorid erhalten. Das α-Chlorid bildet glänzende, in Aether leicht lösliche, bei 66° schmelzende Blättchen, das β-Chlorid ist in Aether schwerer löslich und schmilzt bei 76°.

Naphtalindisulfosäure $C^{10}H^6(SO^2.OH)^2$ entsteht bei längerem Erwärmen von Naphtalin mit überschüssiger Schwefelsäure. — Zweibasische Säure. Das *Baryumsalz* $C^{10}H^6S^2O^6Ba$ ist in Wasser und besonders in Alkohol weit weniger löslich als die naphtalinsulfosauren Salze.

Quecksilbernaphtyl $(C^{10}H^7)^2Hg$. Bildet sich bei längerem Kochen einer Lösung von Monobromnaphtalin in Benzol mit Natriumamalgam. — Kleine, farblose, rhombische Säulen. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in siedendem Alkohol, leicht in Schwefelkohlenstoff und Chloroform. — Schmilzt bei 243°. Nicht ohne Zersetzung flüchtig. Verbindet sich direct mit Jod und liefert beim Erhitzen mit Jod-, Brom- oder Chlorwasserstoffsäure Naphtalin und Quecksilberjodid, -bromid oder -chlorid. Verhält sich vollständig wie das Quecksilberphenyl (S. 301).

Dinaphtyl $C^{20}H^{14} = (C^{10}H^7)^2$. Bildet sich bei der Zersetzung des Monobromnaphtalins mit Natrium und beim Erwärmen von Naphtalin mit Braunstein und Schwefelsäure. — Perlmutterglänzende, farblose Blättchen. In kaltem Alkohol wenig, in Aether leicht löslich. Schmilzt bei 154° und ist ohne Zersetzung sublimirbar. Verwandelt sich bei weiterer Oxydation mit Braunstein und Schwefelsäure in Phtalsäure (S. 405).

2. Methylnaphtalin.

$C^{11}H^{10} = C^{10}H^7.CH^3$.

Wird durch Einwirkung von Natrium auf ein mit Aether verdünntes Gemisch von Monobromnaphtalin mit Jodmethyl erhalten. — Farbloses, wasserhelles, etwas dickflüssiges Liquidum von 1,0287 spec. Gewicht. Siedep. 231—232°. Erstarrt bei —18° nicht.

3. Aethylnaphtalin $C^{12}H^{12} = C^{10}H^7\text{-}CH^2\text{-}CH^3$. Wird wie das Methylnaphtalin bereitet. — Farblose, wasserhelle Flüssigkeit von 1,0184 spec. Gewicht. Siedep. 251—252°. Bei —14° noch flüssig.

Acenaphten $C^{12}H^{10}$ (*Aethylen-Naphtalin* $C^{10}H^6\left\langle\begin{matrix}CH^2\\ \|\\ CH^2\end{matrix}\right.$?).

Ist im Steinkohlentheer enthalten und scheidet sich aus den bei fractionirter Destil'ation zwischen 260 und 280° aufgefangenen Portionen beim Erkalten krystallinisch ab. Es bildet sich, wenn die Dämpfe von Aethylnaphtalin, oder ein Gemenge von Aethylen und Benzoldampf durch eine glühende Röhre geleitet werden und wenn man 2 At. Brom auf 1 Mol. Aethylnaphtalin bei 180° einwirken lässt und das Product mit alkoholischem Kali behandelt. — Lange, farblose, glänzende Prismen. In kaltem Alkohol wenig, in siedendem leicht löslich. Schmelzp. 95°. Siedep. 267—269°. Beim Vermischen seiner alkoholischen Lösung mit einer alkoholischen Lösung von Pikrinsäure scheidet sich eine in langen rothgelben, bei 122°,5 schmelzenden Nadeln krystallisirende *Pikrinsäure-Verbindung* $C^{12}H^{10} + C^6H^3(NO^2)^3O$ ab. Wird sein Dampf über erhitztes Bleioxyd geleitet, so verwandelt es sich in einen bei 92—93° schmelzenden Kohlenwasserstoff $C^{12}H^8$ (vielleicht $C^{10}H^6\left\langle\begin{matrix}CH\\ \|\\ CH\end{matrix}\right.$). Bei der Oxydation mit chromsaurem Kalium und verdünnter Schwefelsäure liefert das Acenaphten Naphtalsäure.

Benzyl-Naphtalin (*Naphtylphenylmethan*) $C^{17}H^{14} = C^{10}H^7\text{-}CH^2\text{-}C^6H^5$. Bildet sich bei gelindem Erwärmen eines Gemenges von 10 Th. Benzylchlorid und 8 Th. Naphtalin mit 1—1,5 Th. Zink und wird aus dem Producte durch fractionirte Destillation, Abkühlen und Abpressen des bei 320—350°

Uebergehenden abgeschieden. — Farblose Nadeln. Schmelzpunct 64° Leicht löslich in heissem Alkohol.

B. Phenole.

1. Naphtol (*α*-Naphtol).

$C^{10}H^8O = C^{10}H^7{-}OH$.

Entsteht beim Schmelzen von *α*-naphtalinsulfosaurem Kalium mit Kalihydrat und durch Kochen der wässrigen Lösung von salpetersaurem Diazonaphtalin (aus salpetersaurem Naphtylamin mit salpetriger Säure). — Farblose, monokline Prismen. Schmelzp. 94°. Siedep. 278–280°. In kaltem Wasser fast unlöslich, in heissem etwas, in Alkohol und Aether leicht löslich. Verhält sich gegen Alkalien wie das Phenol (S. 320).

Naphtol-Aethyläther $C^{10}H^7{-}O{-}C^2H^5$. Durch Erwärmen von Naphtolkalium mit Jodäthyl. — Farblose Flüssigkeit. Siedep. 272°. Bei —5° nicht erstarrend.

Essigsäure-Naphtoläther $C^{10}H^7{-}O{-}C^2H^3O$. Durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Naphtol. — Gelbliche, in Wasser unlösliche Flüssigkeit.

Monobromnaphtol $C^{10}H^6Br{-}OH$. Durch Einwirkung von Brom auf eine Lösung von Naphtol in Eisessig. — Lange, farblose seideglänzende Nadeln. Schmelzp. 111°. Nicht unzersetzt destillirbar. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig.

Nitronaphtol $C^{10}H^6(NO^2){-}OH$. Entsteht, wenn 1 Th. Nitronaphtalin mit 1 Th. Kalihydrat und 2 Th. Kalkhydrat innig gemengt in einem Luftstrom längere Zeit auf 140° erhitzt und der wässrige Auszug der Masse mit Salzsäure versetzt wird. — Hellgelbe lockere Masse, aus Essigsäure oder Aceton in goldgelben Prismen krystallisirend. Schmelzpunct 151—152°.

Dinitronaphtol $C^{10}H^5(NO^2)^2{-}OH$. Lässt sich nicht direct aus Naphtol darstellen. Wird aber leicht erhalten durch

Uebergiessen von Naphtylamin mit Salpetersäure von 1,35 spec. Gewicht und durch gelindes Erwärmen einer mit Salpetersäure versetzten Lösung von Naphtolsulfosäure. Bildet sich auch beim Kochen von salzsaurem Diazonaphtalin (aus salzsaurem Naphtylamin mit salpetriger Säure darstellbar) mit Salpetersäure. — Glänzende, schwefelgelbe Krystalle. Schmelzpunct 138°. Fast unlöslich in siedendem Wasser, schwer löslich in Alkohol und Aether, leichter in Chloroform. Liefert mit Basen Salze und treibt die Kohlensäure aus ihren Salzen aus. Das Natrium- und Calciumsalz sind ausgezeichnete gelbe Farbstoffe (*Naphtalingelb*).

Diamidonaphtol $C^{10}H^5(NH^2)^2$-OH. In freiem Zustande nicht isolirbar. Das *Zinnchlorür-Doppelsalz* $C^{10}H^5(NH^2)^2OH + 2HCl + SnCl^2 + 2H^2O$ wird durch Erwärmen von Dinitronaphtol mit Zinn und Salzsäure erhalten. Es krystallisirt in grossen glänzenden monoklinen Prismen. Durch Ausfällen seiner Lösung mit Schwefelwasserstoff wird eine Lösung von salzsaurem Diamidonaphtol erhalten, welche an der Luft und rasch auf Zusatz von Eisenchlorid *salzsaures Diimidonaphtol* $C^{10}H^5(OH)\begin{matrix}NH\\|\\NH\end{matrix} + HCl$ liefert. Dieses Salz krystallisirt in grossen, im durchfallenden Licht dunkelrothen, im auffallenden Licht grünen, metallisch glänzenden Säulen oder Tafeln und giebt mit Ammoniak gelbes krystallinisches, in Wasser fast unlösliches *Diimidonaphtol* $C^{10}H^5(OH)(NH)^2$.

Naphtolsulfosäure $C^{10}H^6\begin{matrix}OH\\SO^2\text{-}OH\end{matrix}$. Durch Erwärmen von Naphtol mit dem doppelten Gewicht conc. Schwefelsäure. Die aus dem Bleisalz abgeschiedene freie Säure bildet lange, farblose, zerfliessliche Nadeln. Schmelzp. 101°. Ihre Lösung färbt sich auf Zusatz von Eisenchlorid tief blau, beim Erwärmen grün.

Naphtylsulfhydrat $C^{10}H^7$-SH. Entsteht bei der Einwirkung von Zink und verdünnter Schwefelsäure auf α-Naphtylsulfochlorid. — Farblose, in Wasser unlösliche Flüssigkeit.

Siedep. 285°. Mit den Wasserdämpfen flüchtig. Liefert mit Basen Salze.

Naphtyldisulfid $(C^{10}H^7)^2S^2$. Bildet sich beim freiwilligen Verdunsten einer alkoholischen, mit Ammoniak versetzten Lösung des Sulfhydrats an der Luft. — Gelbliche, durchsichtige Krystalle. Schmelzp. 85°.

2. Isonaphtol (β-Naphtol).

$C^{10}H^8O = C^{10}H^7{-}OH$.

Wird wie das Naphtol aus β-naphtalinsulfosaurem Kalium erhalten. — Kleine, farblose, rhombische Tafeln. Schmelzp. 122°. Siedep. 285—290°. Leicht sublimirbar. In siedendem Wasser schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich.

Die Derivate des Isonaphtols werden wie die des Naphtols dargestellt.

Isonaphtol-Aethyläther $C^{10}H^7{-}O{-}C^2H^5$. Farblose krystallinische Masse. Schmelzp. 33°.

Essigsäure-Isonaphtoläther $C^{10}H^7{-}O{-}C^2H^3O$. Kleine, farblose Nadeln. Schmelzp. 60°.

Dinitro-Isonaphtol $C^{10}H^5(NO^2)^2{-}OH$. Wird beim Erwärmen einer alkoholischen Lösung von Isonaphtol mit verdünnter Salpetersäure erhalten. — Glänzende, hellgelbe Nadeln. Schmelzpunct 195°.

Isonaphtolsulfosäure $C^{10}H^6\begin{matrix}OH\\SO^2{-}OH\end{matrix}$. Kleine, farblose, blättrige Krystalle. Schmelzp. 125°. Nicht zerfliesslich, aber in Wasser und Alkohol leicht löslich. Die wässrige Lösung färbt sich mit Eisenchlorid schwach grün und scheidet beim Erwärmen damit braune Flocken ab.

Isonaphtolsulfhydrat $C^{10}H^7{-}SH$. Kleine, glänzende Schuppen. Schmelzp. 136°. Mit den Wasserdämpfen nicht flüchtig. In Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich.

3. Dioxynaphtalin.

$C^{10}H^8O^2 = C^{10}H^6(OH)^2$.

Ist in zwei isomeren Modificationen bekannt:

a. Naphtohydrochinon. Wird durch Behandeln von Naphtochinon mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor erhalten. — Lange, farblose Nadeln. Schmelzp. 176°. In kaltem Wasser wenig, in heissem ziemlich, in Alkohol und Aether leicht löslich. Wird durch oxydirende Substanzen leicht in Naphtochinon verwandelt.

b. Dioxynaphtalin. Wird durch Schmelzen von naphtalindisulfosaurem Kalium mit Kalihydrat erhalten. — Farblose, am Lichte sich violett färbende Nadeln. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Sublimirbar. Absorbirt in alkalischer Lösung rasch Sauerstoff aus der Luft und färbt sich schwarz.

4. Trioxynaphtalin.

$C^{10}H^8O^3 = C^{10}H^5(OH)^3$.

Entsteht bei der Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf Oxynaphtochinon und lässt sich aus der mit Schwefelwasserstoff vom Zinn befreiten Lösung durch Schütteln mit Aether ausziehen. — Gelbe Nadeln. In Wasser, Alkohol und Aether löslich. Die anfangs farblosen Lösungen färben sich an der Luft gelb und braun. Wirkt stark reducirend, namentlich in alkalischer Lösung.

C. Chinone.

Naphtochinon $C^{10}H^6O^2$. Wird erhalten durch Vermischen einer warmen Lösung von Naphtalin in Eisessig mit einer Lösung von Chromsäure in demselben Lösungsmittel. Nach Beendigung der Reaction wird mit Wasser verdünnt, der Niederschlag abfiltrirt, mit Wasser destillirt und von mit übergegange-

nem Naphtalin durch Krystallisation getrennt. Leichter erhält man es durch Zusatz einer verdünnten wässrigen Chromsäurelösung zu einer Lösung von salzsaurem Diamidonaphtalin (aus Nitroacetnaphtalid, S. 476) und Destillation, wobei das Chinon mit den ersten Wasserdämpfen übergeht. — Grosse, schwefelgelbe, rhombische Tafeln von stechendem Geruch. Schmelzp. 125°. Sublimirt schon unter 100°. In kaltem Wasser unlöslich, in kaltem Alkohol wenig, in heissem Alkohol und in Aether leicht löslich. Geht bei der Oxydation mit Salpetersäure in Phtalsäure über.

Dichlornaphtochinon (*Chloroxynaphtalinchlorid*) $C^{10}H^4Cl^2O^2$. Entsteht bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Chlornaphtalinchlorid. Lässt sich am leichtesten darstellen durch Behandeln von Naphtol oder käuflichem Naphtalingelb (s. Dinitronaphtol, S. 479) mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium oder durch Zusatz von Chromoxychlorid zu einer Lösung von Naphtalin in conc. Essigsäure. — Goldgelbe Nadeln. Schmelzp. 189°. In Wasser unlöslich, in kaltem Alkohol und in Aether wenig, in heissem Alkohol leichter löslich. Leicht sublimirbar. Wird durch heisse conc. Salpetersäure langsam in Phtalsäure verwandelt. Schweflige Säure und Jodwasserstoffsäure verwandeln es in *Dichlordioxynaphtalin* $C^{10}H^4Cl^2(OH)^2$, welches in schwach röthlich gefärbten, bei 135—140° schmelzenden Nadeln krystallisirt und durch Eisenchlorid wieder in Dichlornaphtochinon verwandelt wird. — Beim Erhitzen mit 2 Mol. Phosphorchlorid auf 180—200° geht das Dichlornaphtochinon in Pentachlornaphtalin (S. 472) über.

Oxynaphtochinon (*Naphtalinsäure*) $C^{10}H^5(OH)O^2$. Wird am leichtesten erhalten durch Erhitzen von salzsaurem Diimidonaphtol (S. 480) mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure auf 120°. — Hellgelbes, stark elektrisches Pulver oder gelbe Nadeln. Sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen theilweise in röthlich-gelben Nadeln. In kaltem Wasser fast unlöslich, in siedendem etwas, in Alkohol und Aether leicht löslich. Mit Wasserstoff im Entstehungszustand verbindet es sich zu Trioxynaphtalin. — Gegen Basen verhält es sich wie eine ziem-

lich starke einbasische Säure und treibt die Kohlensäure aus ihren Salzen aus. Die *Alkalisalze* sind blutroth und in Wasser leicht löslich.

Chloroxynaphtochinon (*Chloroxynaphtalinsäure*) $C^{10}H^4Cl(OH)O^2$. Das *Kaliumsalz* $C^{10}H^4Cl(OK)O^2$ wird erhalten, wenn man Dichlornaphtochinon mit etwas Alkohol übergiesst und dann conc. Kalilauge hinzusetzt. Es bildet kirschrothe Nadeln, die in kaltem Wasser wenig, in heissem leicht löslich sind. Salzsäure scheidet daraus die freie Säure ab. — Strohgelbes krystallinisches Pulver. Schmilzt bei etwas über 200° und sublimirt in Nadeln. In kaltem Wasser wenig, in siedendem etwas, leichter in Alkohol und Aether löslich. Starke einbasische Säure. Ihre Salze geben beim Erhitzen ein Sublimat von Phtalsäure-Anhydrid. Beim Erhitzen mit Phosphorchlorid entsteht Pentachlornaphtalin.

Dioxynaphtochinon (*Naphtazarin*) $C^{10}H^6O^4 = C^{10}H^4(OH)^2O^2$. Entsteht durch Eintragen von α-Dinitronaphtalin (4 Th.) in ein auf 200° erhitztes Gemisch von conc. Schwefelsäure (40 Th.) und rauchender Schwefelsäure (4 Th.) und allmählichen Zusatz kleiner Mengen granulirten Zinks ($^1/_2$—1 Th.), wobei die Temperatur nicht über 205° steigen und nicht unter 195° fallen darf. Nachher wird mit Wasser verdünnt, gekocht, siedend heiss filtrirt und die beim Erkalten sich abscheidende gallertartige Masse getrocknet und durch Sublimation gereinigt. — Lange Nadeln mit prachtvoll grünem Metallglanz. In kochendem Wasser wenig, in Alkohol leichter mit rother Farbe löslich. In Ammoniak löst es sich mit himmelblauer, beim Stehen röthlich violett werdender Farbe. Mit Baryt- und Kalkwasser giebt seine Lösung schön violettblaue Fällungen. Ausgezeichneter, dem Alizarin sehr ähnlicher Farbstoff.

Trioxynaphtochinon $C^{10}H^6O^5 = C^{10}H^3(OH)^3O^2$. Entsteht als Nebenproduct bei der Bereitung des Naphtazarins und aus diesem durch Erhitzen mit Schwefelsäure. — Amorphes Pulver mit röthlichem Metallglanz. In Wasser fast unlöslich, in Alkalien mit schmutzig-blauvioletter Farbe löslich.

D. Säuren.

1. Naphtoësäure (Menaphtoxylsäure).

$C^{11}H^8O^2 = C^{10}H^7\text{-}CO\text{-}OH$.

Bildung. Aus dem α-Cyannaphtalin (S. 473) beim Kochen mit alkoholischem Kali und Zersetzen des so entstandenen Kaliumsalzes mit Salzsäure. Ihr Aether entsteht auch durch Einwirkung von Natriumamalgam auf ein Gemisch von Monobromnaphtalin und Chlorkohlensäure-Aether; ihr Kaliumsalz durch Schmelzen eines Gemenges von α-naphtalinsulfosaurem Kalium mit ameisensaurem Natrium.

Eigenschaften. Farblose Krystallnadeln. Schmelzp. 160°. In siedendem Wasser sehr schwer, in siedendem Alkohol leicht löslich. Spaltet sich beim Erhitzen mit Baryt in Kohlensäure und Naphtalin.

Naphtoësaures Baryum $(C^{11}H^7O^2)^2Ba + 4H^2O$ und **naphtoësaures Calcium** $(C^{11}H^7O^2)^2Ca + 2H^2O$ sind in Wasser schwer löslich (das Calciumsalz in 93 Th. bei 15°) und krystallisiren in farblosen Nadeln.

Naphtoësäure-Aethyläther $C^{10}H^7\text{-}CO\text{-}O\text{-}C^2H^5$. Aromatisch riechende Flüssigkeit. Siedep. 309°.

Naphtoylchlorid $C^{10}H^7\text{-}COCl$. Durch Einwirkung von Phosphorchlorid auf Naphtoësäure. — Bei 297°,5 siedende Flüssigkeit. Erstarrt bei niedriger Temperatur.

Naphtoylamid $C^{10}H^7\text{-}CO\text{-}NH^2$. Wird durch Einwirkung des Chlorids auf Ammoniak und durch Auflösen von α-Cyannaphtalin in alkoholischer Natronlauge und Fällen mit Wasser erhalten. — Farblose Nadeln. Schmelzp. 204°. In Wasser unlöslich, in Alkohol schwer löslich. Sublimirbar.

Nitronaphtoësäure $C^{10}H^6(NO^2)\text{-}CO\text{-}OH$. Durch Eintragen eines Gemenges von Naphtoësäure und Salpeter in conc. Schwefelsäure und Erwärmen auf dem Wasserbade. — Feine, hellgelbe, zu Büscheln vereinigte Nadeln. Schmelzp. 194°. Sublimirbar.

2. Isonaphtoësäure (β-Naphtoësäure).

$C^{11}H^8O^2 = C^{10}H^7\text{-}CO\text{-}OH$.

Wird, wie die Naphtoësäure, aus β-Cyannaphtalin erhalten. — Lange, farblose Nadeln. Schmelzp. 182°. Siedet über 300° ohne Zersetzung. In siedendem Wasser wenig, in Alkohol und Aether leicht löslich. Spaltet sich beim Erhitzen mit Baryt, wie die Naphtoësäure, in Kohlensäure und Naphtalin.

Isonaphtoësaures Baryum $(C^{11}H^7O^2)^2Ba + 4H^2O$ und **isonaphtoësaures Calcium** $(C^{11}H^7O^2)^2Ca + 3H^2O$ krystallisiren in Nadeln und sind in kaltem Wasser fast unlöslich (in 1400 bis 1800 Theilen Wasser bei 15°).

Isonaphtoylchlorid $C^{10}H^7\text{-}COCl$. Lange weisse Nadeln. Leicht schmelzbar.

Nitro-Isonaphtoësäure $C^{10}H^6(NO^2)\text{-}CO\text{-}OH$. Wird wie die Nitronaphtoësäure erhalten und gleicht dieser sehr. Schmelzp. 228°.

3. Oxynaphtoësäure (Carbonaphtolsäure).

$C^{11}H^8O^3 = C^{10}H^6\begin{matrix}OH\\CO\text{-}OH\end{matrix}$.

Das Natriumsalz entsteht bei gleichzeitiger Einwirkung von Natrium und Kohlensäure auf das α-Naphtol. Salzsäure fällt daraus die Säure. — Kleine, sternförmig gruppirte, farblose Nadeln. Schmelzp. 185—186°. In Wasser, selbst in siedendem, wenig löslich, in Alkohol und Aether leicht löslich. Ihre Salze sind grösstentheils in Wasser schwer löslich. Die Lösung derselben wird durch Eisenchlorid intensiv blau gefärbt.

Das *β-Naphtol* (S. 481) geht bei gleicher Behandlung nur sehr schwierig in eine isomere Oxysäure mit ähnlichen Eigenschaften über.

Andere isomere Oxynaphtoësäuren werden durch Auflösen von Naphtoësäure und Isonaphtoësäure in conc. Schwefelsäure und Schmelzen der Kaliumsalze der so gebildeten Sulfonaphtoë-

säuren mit Kalihydrat erhalten. Sie krystallisiren aus Wasser in langen, farblosen Nadeln. Die *Oxynaphtoësäure* schmilzt bei 234—237°, die *Oxyisonaphtoësäure* bei 212—213°.

4. Naphtalindicarbonsäure (Naphtalsäure).

$$C^{12}H^8O^4 = C^{10}H^6\begin{matrix}CO\text{-}OH\\CO\text{-}OH\end{matrix}.$$

Wird durch Oxydation von Acenaphten (S. 478) mit chromsaurem Kalium und verdünnter Schwefelsäure erhalten. — Farblose Nadeln oder Blättchen. Schmelzp. 266°. Spaltet sich aber schon bei 140° in Wasser und ihr Anhydrid $C^{12}H^6O^3$. Beim Erhitzen ihres Calciumsalzes mit Kalkhydrat liefert sie Naphtalin.

E. Aldehyde.

Isonaphtoë-Aldehyd.

$$C^{11}H^8O = C^{10}H^7\text{-}CHO.$$

Entsteht durch Destillation eines innigen Gemenges von isonaphtoësaurem und ameisensaurem Calcium. Um es rein zu erhalten, wird das Destillat mit einer concentrirten Lösung von saurem schwefligsaurem Natrium geschüttelt, die abgeschiedene feste Verbindung durch Waschen mit Aether von Naphtalin befreit und darauf mit Sodalösung destillirt. Mit den Wasserdämpfen geht das reine Aldehyd über. — Farblose, glänzende Blättchen. Schmelzp. 59°,5. In kaltem Wasser fast unlöslich, in siedendem etwas, in Alkohol und Aether leicht löslich. Oxydirende Substanzen verwandeln es in Isonaphtoësäure. Mit alkoholischem Ammoniak bildet es *Hydroisonaphtamid* $(C^{10}H^7\text{-}CH)^3N^2$, harte, in Wasser und Alkohol fast unlösliche, bei 146—150° schmelzende Krystalle ohne basische Eigenschaften, welche sich bei gelindem Erwärmen mit verdünnter Salzsäure in das Aldehyd und Ammoniak spalten.

F. Ketone.

1. Dinaphtylketon.

$C^{21}H^{14}O = C^{10}H^7{-}CO{-}C^{10}H^7$.

Ist in drei isomeren Modificationen bekannt:

α-Dinaphtylketon. Wird, wie das Benzophenon (S. 440), durch Erhitzen von Naphtoësäure, Naphtalin und Phosphorsäure-Anhydrid auf 200—220°, durch Erhitzen von Naphtoylchlorid mit Naphtalin und wenig Zink und durch Erhitzen von 1 Mol. Quecksilbernaphtyl mit 2 Mol. Isonaphtoylchlorid auf 170—180° erhalten. — Krystallisirt aus Alkohol in farblosen, spiessförmigen Nadeln, aus Aether-Alkohol in dicken Prismen oder Tafeln. Schmelzp. 135°. In 77 Th. Alkohol von 14° löslich. Liefert beim Erhitzen mit Natronkalk Naphtalin und ein Gemenge von Naphtoësäure und Isonaphtoësäure.

β- und γ-Dinaphtylketon. Beim Erhitzen von Isonaphtoësäure mit Naphtalin und Phosphorsäure-Anhydrid oder von Isonaphtoylchlorid mit Naphtalin und Zink entsteht ein Gemenge von zwei isomeren Ketonen, die sich durch fractionirte Krystallisation aus Chloroform und Aether trennen lassen. Das *β-Keton* krystallisirt in Nadeln, die bei 125°,5 schmelzen und sich in 267 Th. Alkohol von 19° lösen. Das *γ-Keton*, welches nur in geringer Menge auftritt, krystallisirt in Blättchen, die bei 164°,5—165° schmelzen und 1250 Th. Alkohol von 19° zur Lösung erfordern. — Beide Ketone liefern beim Erhitzen mit Natronkalk Naphtalin und Isonaphtoësäure.

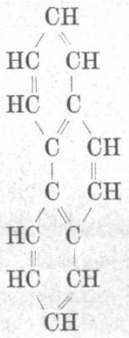
---

2. Naphtylphenylketon $C^{17}H^{12}O = C^{10}H^7{-}CO{-}C^6H^5$. Durch Erhitzen eines Gemenges von Benzoësäure und Naphtalin mit Phosphorsäure-Anhydrid oder von Chlorbenzoyl und Naphtalin mit wenig Zink bildet sich ein Gemenge von 2 isomeren Ketonen (α und β), welche man isolirt durch Erhitzen von

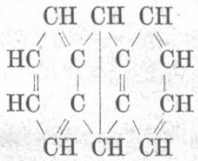
Naphtoësäure (α-) oder Isonaphtoësäure (β-) mit Benzol und Phosphorsäure-Anhydrid erhält. Das *α-Naphtylphenylketon* bildet kurze, farblose, in 41 Th. Alkohol von 12° lösliche Prismen, die bei 75°,5 schmelzen; das *β-Naphtylphenylketon* farblose, büschelige Nadeln, die bei 82° schmelzen und sich in 49 Th. Alkohol von 12° lösen. Beide Verbindungen spalten sich beim Erhitzen mit Natronkalk in Naphtalin und Benzoësäure.

VIII. Phenanthren- und Anthracen-Gruppe.

Die Grundsubstanzen dieser Gruppe sind zwei im Steinkohlentheer enthaltene isomere Kohlenwasserstoffe $C^{14}H^{10}$, das Phenanthren und das Anthracen, welche sich in ihrer Zusammensetzung vom Naphtalin in derselben Weise unterscheiden, wie dieses vom Benzol. Sie stehen unzweifelhaft in naher Beziehung zum Benzol und ihre Bildung sowohl, wie ihr chemisches Verhalten machen es sehr wahrscheinlich, dass sie nach den Formeln



Phenanthren



Anthracen

constituirt sind. Beide Kohlenwasserstoffe bestehen danach aus zwei Benzolgruppen, die durch die Gruppe C^2H^2 mit einander verbunden sind, aber während im Phenanthren die beiden Benzolgruppen schon nach Art des Diphenyls unter sich zu-

sammenhängen, sind sie im Anthracen nur durch die Gruppe $\rangle$CH=CH$\langle$ mit einander verbunden.

1. Phenanthren.

$C^{14}H^{10}$.

Bildung. Durch trockne Destillation der Steinkohlen, deshalb im Steinkohlentheer enthalten. Beim Durchleiten der Dämpfe von Stilben (S. 433) oder Dibenzyl (S. 434) durch eine glühende Röhre und neben Anthracen und andern Kohlenwasserstoffen auch aus Toluol bei gleicher Behandlung.

Darstellung. Der bei 310—350° übergehende Theil des Steinkohlentheers wird abgekühlt und die abgeschiedene krystallinische Masse nach dem Abpressen wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt. Um es vollständig rein zu erhalten, fügt man zu der concentrirten alkoholischen Lösung eine Lösung von Pikrinsäure in Alkohol und zersetzt die nach einiger Zeit sich ausscheidende Pikrinsäure-Verbindung durch gelindes Erwärmen mit Ammoniak.

Eigenschaften. Farblose, bläulich fluorescirende Blättchen. Schmelzp. 100°. Siedep. 340°. In 50 Th. Alkohol von 13°, leicht in siedendem Alkohol, Aether und Benzol löslich. Verbindet sich mit Pikrinsäure, beim Vermischen kalt gesättigter Lösungen, zu einer in röthlich-goldgelben Nadeln krystallisirenden, bei 143° schmelzenden Verbindung $C^{14}H^{10} + C^6H^3(NO^2)^3O$. Geht bei der Oxydation mit chromsaurem Kalium und verdünnter Schwefelsäure zuerst in Phenanthrenchinon, bei weiterer Oxydation in Diphensäure (S. 448) über.

Phenanthrentetrahydrür $C^{14}H^{14}$. Entsteht durch 6—8-stündiges Erhitzen von 6 Th. Phenanthren, 7 Th. Jodwasserstoffsäure (von 127° Siedep.) und $1^1/_2$ Th. rothem Phosphor auf 210—240°. — Bei 300—310° siedende Flüssigkeit. Schwer löslich in kaltem, leicht in siedendem Alkohol. Liefert bei der Oxydation dieselben Producte, wie das Phenanthren.

Phenanthrendibromid $C^{14}H^{10}Br^2$. Durch Zusatz von Brom zu der ätherischen Lösung des Kohlenwasserstoffs. — Farblose, säulenförmige Krystalle. Zersetzt sich beim Erwärmen und beim Aufbewahren unter Entwicklung von Bromwasserstoffsäure.

Monobromphenanthren $C^{14}H^9Br$ entsteht beim Erhitzen des Dibromids für sich oder mit Wasser auf 100°. — Farblose, dünne Prismen. Schmelzp. 63°. Sublimirbar. Geht auf Zusatz von Brom zu seiner Lösung in Schwefelkohlenstoff in *Dibromphenanthren* $C^{14}H^8Br^2$ (Nadeln, Schmelzp. 110°) und *Tribromphenanthren* $C^{14}H^7Br^3$ (Nadeln, Schmelzp. 126°) über.

Phenanthrensulfosäure $C^{14}H^9.SO^2.OH$ entsteht neben kleinen Mengen einer Disulfosäure bei längerem Erwärmen von Phenanthren mit dem gleichen Gewicht conc. Schwefelsäure auf 100°. — Farblose, in Wasser leicht lösliche Krystallmasse.

Das *Calciumsalz* $(C^{14}H^9SO^3)^2Ca+4H^2O$ und das *Baryumsalz* $(C^{14}H^9SO^3)^2Ba$ sind krystallinisch und in Wasser leicht löslich.

Phenanthren-Chinon $C^{14}H^8O^2$. Wird erhalten durch allmählichen Zusatz einer Lösung von 2,2 Th. Chromsäure in 5—6 Th. heissem Eisessig zu einer Lösung von 1 Th. Phenanthren in 4—5 Th. Eisessig. Nach Beendigung der Reaction wird der grösste Theil der Essigsäure abdestillirt und das Chinon mit Wasser ausgefällt. Zweckmässiger durch $1-1^1/_2$-stündiges Erwärmen von 1 Th. Phenanthren mit einem Gemisch von 4 Th. saurem chromsaurem Kalium, 6 Th. concentrirter Schwefelsäure und dem dreifachen Volumen Wasser. Nach dem Erkalten wird filtrirt und das Product aus Alkohol umkrystallisirt. — Lange, glänzende, orangefarbige Nadeln, die meist büschelförmig vereinigt sind. Schmelzp. 198°. Ohne Zersetzung destillirbar. In kaltem Wasser unlöslich, in siedendem wenig, in kaltem Alkohol schwer, in heissem Alkohol, in Benzol und Eisessig leicht löslich. In conc. Schwefelsäure löst es

sich leicht mit dunkelgrüner Farbe; aus dieser Lösung wird es durch Wasser wieder gefällt.

Mit saurem schwefligsaurem Natrium verbindet es sich langsam in der Kälte, rasch bei gelindem Erwärmen zu einer in farblosen Blättchen krystallisirenden Verbindung $C^{14}H^8O^2 + SO^3HNa + 2H^2O$, die beim Behandeln mit viel Wasser, leichter durch Säuren oder Alkalien unter Abscheidung des Chinons zersetzt wird.

Beim Erhitzen mit Zinkstaub wird es zu Phenanthren reducirt, bei der Oxydation mit chromsaurem Kalium und verdünnter Schwefelsäure geht es in Diphensäure (S. 448) über. Beim Erhitzen mit Kalihydrat oder Natronkalk verwandelt es sich in Diphenyl (S. 428).

Phenanthren-Hydrochinon $C^{14}H^8(OH)^2$. Durch Erwärmen von Phenanthren-Chinon mit einer gesättigten wässrigen oder alkoholischen Lösung von schwefliger Säure. — Farblose, in kaltem Wasser wenig, in heissem Wasser leichter lösliche Nadeln, die sich an der Luft sehr rasch braun färben und allmählich wieder in das Chinon übergehen. Giebt beim Erhitzen mit Essigsäure-Anhydrid *Diacetyl-Phenanthren-Hydrochinon* $C^{14}H^8(O\_C^2H^3O)^2$, farblose, in Wasser unlösliche, in Alkohol und Aether schwer, in heissem Benzol ziemlich leicht lösliche Tafeln. Schmelzp. 202°.

2. Anthracen.

$C^{14}H^{10}$.

Bildung. Durch trockne Destillation der Steinkohlen, deshalb im Steinkohlentheer enthalten. Beim Erhitzen von Benzylchlorid (S. 304) mit Wasser auf 190° neben Benzyltoluol (S. 433) und Benzyläther (S. 349). Beim Leiten von Benzyltoluol durch eine schwach glühende, mit Bimsteinstücken gefüllte Röhre, oder über erhitztes Bleioxyd. Beim Erhitzen des flüssigen Phenyltolylketons (S. 441) mit Zinkstaub. Neben Phenanthren und andern Kohlenwasserstoffen, wenn Toluol dampfförmig durch eine stark glühende Röhre geleitet wird.

Darstellung. Aus den hochsiedenden Theilen des Steinkohlentheers durch wiederholte Destillation, Auspressen und Umkrystallisiren aus Benzol. Um es vollständig rein und farblos zu erhalten, muss es bei möglichst niedriger Temperatur sublimirt werden, am besten, indem man es bis zum beginnenden Sieden erhitzt und dann mittelst eines Blasebalgs einen kräftigen Luftstrom darüber bläst. Oder man bleicht die Lösung in heissem Benzol durch directes Sonnenlicht.

Eigenschaften. Farblose, monokline Tafeln, in ganz reinem Zustande mit prachtvoll blauer Fluorescenz. Schmelzpunct 213°. Siedepunct etwas über 360°. In Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether schwer löslich, in siedendem Benzol leicht, in kaltem weniger löslich. Mit Pikrinsäure und Benzol erwärmt liefert es eine in rothen Nadeln krystallisirende Verbindung $C^{14}H^{10} + 2C^6H^3(NO^2)^3O$.

Paranthracen $C^{14}H^{10}$. Wenn eine kalt gesättigte Lösung von Anthracen in Benzol dem directen Sonnenlicht ausgesetzt wird, scheiden sich bald Tafeln dieser mit dem Anthracen isomeren oder polymeren Verbindung ab. Es ist in Benzol fast unlöslich und viel beständiger als das Anthracen, wird weder von Brom, noch von heisser conc. Salpetersäure angegriffen. Es schmilzt bei 244° und geht dabei wieder in Anthracen über.

Anthracendihydrür $C^{14}H^{12}$. Entsteht beim Erhitzen von Anthracen mit Jodwasserstoffsäure und etwas Phosphor auf 160—170° und bei längerem Erwärmen desselben mit Alkohol und Natriumamalgam. — Kleine, farblose monokline Tafeln. Schmelzp. 106°. Siedep. 305°. Sublimirt leicht in Nadeln. In Alkohol und Aether leicht löslich. Spaltet sich, wenn es dampfförmig durch ein schwach glühendes Rohr geleitet wird, in Anthracen und Wasserstoff. Beim Erwärmen mit conc. Schwefelsäure liefert es schweflige Säure und Anthracen, mit Brom und oxydirenden Substanzen dieselben Producte wie das Anthracen.

Anthracenhexahydrür $C^{14}H^{16}$. Wird durch längeres Erhitzen der vorigen Verbindung mit Jodwasserstoffsäure und

etwas Phosphor auf 200—220° erhalten. — Farblose Blättchen. Schmelzp. 63°. Siedep. 290°. In Alkohol, Aether und Benzol sehr leicht löslich. Zerfällt bei Glühhitze, wie das Dihydrür in Anthracen und Wasserstoff.

Mit Chlor und Brom liefert das Anthracen Additions- und Substitutionsproducte.

Anthracendichlorid $C^{14}H^{10}Cl^2$. Lange, strahlig vereinigte, in Alkohol leicht, in Aether wenig lösliche Nadeln.

Monochloranthracen $C^{14}H^9Cl$. Wird direct aus Anthracen im Chlorgasstrom und durch Zersetzung des Dichlorids mit alkoholischem Kali erhalten. — Kleine, harte, schuppige Krystalle. — *Dichloranthracen* $C^{14}H^8Cl^2$. Lange, glänzende, gelbe Nadeln. Schmelzp. 209°. Sublimirbar. — *Tetrachloranthracen* $C^{14}H^6Cl^4$. Sternförmig gruppirte, goldgelbe Nadeln. Schmelzpunct 220°.

Dibromanthracen $C^{14}H^8Br^2$ entsteht als einziges Substitutionsproduct, wenn Brom zu einer Lösung von Anthracen in Schwefelkohlenstoff gesetzt wird. — Goldgelbe Nadeln. Schmelzp. 221°. Wird durch Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 160—170° wieder in Anthracen verwandelt. — *Dibromanthracentetrabromid* $C^{14}H^8Br^2.Br^4$ bildet sich, wenn Bromdämpfe auf fein vertheiltes Anthracen oder Dibromanthracen einwirken. Harte, dicke, farblose Tafeln. Schmilzt bei 170—180° unter Zersetzung. — *Tribromanthracen* $C^{14}H^7Br^3$ durch Erhitzen der vorigen Verbindung auf 200°. — Gelbe Nadeln. Schmelzp. 169°. Sublimirbar. — *Tetrabromanthracen* $C^{14}H^6Br^4$. Aus Dibromanthracentetrabromid mit alkoholischem Kali. — Gelbe Krystalle. Schmelzp. 254°.

Nitroanthracen $C^{14}H^9(NO^2)$. Wird durch Erhitzen einer alkoholischen Anthracenlösung mit Salpetersäure erhalten. — Sternförmig gruppirte, rothe Nadeln. Unlöslich in kaltem Alkohol und Benzol, schwer löslich in heissem. Sublimirbar.

Daneben entsteht gleichzeitig eine isomere farblose Verbindung.

Anthrachinon (*Oxanthracen*) $C^{14}H^8O^2 = C^6H^4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}C^6H^4$.

Entsteht durch Oxydation von Anthracen, Dichlor- oder Dibromanthracen mit Salpetersäure oder Chromsäure. Bildet sich, wenn die flüssige Modification des Phenyltolylketons (S. 441) über erhitztes Bleioxyd geleitet wird und tritt in kleiner Menge als Nebenproduct bei der Bereitung von Benzophenon aus benzoësaurem Calcium auf. — Lässt sich am leichtesten darstellen durch Zusatz einer Lösung von Chromsäure in Eisessig oder von fein gepulvertem saurem chromsaurem Kalium zu einer heissen Lösung von Anthracen in Eisessig.

Durch Sublimation gereinigt, bildet es glänzende gelbe Nadeln. Schmelzp. 273°. In Wasser unlöslich, in Alkohol, Aether und kaltem Benzol wenig, in heissem Benzol leichter löslich. Sehr beständig. Alkoholische Kalilauge wirkt nicht darauf ein. Durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure auf 150° oder mit Zinkstaub wird es in Anthracen verwandelt. Beim Erhitzen mit Kalihydrat auf 250° liefert es Benzoësäure; beim Erhitzen mit Natronkalk: Benzol mit einer Spur von Diphenyl; beim Erhitzen mit Phosphorchlorid auf 190—200° ein Gemenge von Tri- und Tetrachloranthracen.

Dichloranthrachinon $C^{14}H^6Cl^2O^2$. Wird durch Oxydation des Tetrachloranthracens, wie das Anthrachinon, erhalten. Gelbe Nadeln.

Monobromanthrachinon $C^{14}H^7BrO^2$. Durch Oxydation von Tribromanthracen. — Hellgelbe Nadeln. Schmelzp. 187°. Sublimirbar. — *Dibromanthrachinon* $C^{14}H^6Br^2O^2$. Durch Erhitzen von Anthrachinon mit 2 Mol. Brom auf 100°, leichter durch Oxydation von Tetrabromanthracen. — Hellgelbe Nadeln. Sublimirbar.

Nitroanthrachinon $C^{14}H^7(NO^2)O^2$. Durch Auflösen von Anthrachinon in höchst conc. Salpetersäure und anhaltendes Kochen der Lösung. — Hellgelbes Pulver. Schmelzp. 230°. Sublimirt in feinen hellgelben Nadeln. Sehr schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht in Eisessig.

Dinitroanthrachinon $C^{14}H^{6}(NO^{2})^{2}O^{2}$. Entsteht, neben Anthrachinon, beim Erwärmen von Anthracen mit verdünnter Salpetersäure. Aus der Lösung des Productes in viel heissem Alkohol scheidet es sich beim Erkalten zuerst ab. — Krystallisirt aus Steinkohlenöl in langen brüchigen Nadeln oder flachen nadelförmigen Blättern. Verbindet sich ebenso, wie die Pikrinsäure, mit Kohlenwasserstoffen zu sehr charakteristischen Verbindungen.

Eine damit isomere Verbindung, *Isc-* (oder *α-*) *Dinitroanthrachinon*, wird durch Einwirkung von Salpeter-Schwefelsäure auf Anthrachinon oder Nitroanthrachinon oder von Salpetersäure auf Anthrachinondisulfosäure erhalten. — Kleine hellgelbe monokline Prismen. Bräunt sich beim Erwärmen, backt bei etwa 252° zusammen und sublimirt bei höherer Temperatur unter theilweiser Zersetzung in kleinen Nadeln. Schwer löslich in Alkohol, Aether und Benzol, leichter in Chloroform.

Amidoanthrachinon $C^{14}H^{7}(NH^{2})O^{2}$. Durch Kochen von Nitroanthrachinon mit einer wässrigen Lösung von Natriumsulfhydrat. — Ziegelrothes Pulver. Sublimirt in rothen Nadeln. Schmelzp. 256°. Schwer löslich in Alkohol und Aether, leichter in Chloroform, Benzol und Eisessig. Giebt mit Säuren keine Salze.

Isodiamidoanthrachinon $C^{14}H^{6}(NH^{2})^{2}O^{2}$. Wird aus Isodinitroanthrachinon durch Erwärmen mit Zinn und Salzsäure oder mit einer Lösung von Natriumsulfhydrat erhalten. — Kleine zinnoberrothe Nadeln. Schmelzp. 236°. In Wasser kaum, in Alkohol, Aether und conc. Säuren löslich. Sublimirt in granatrothen flachen Nadeln. Sehr schwache Base. Aus seiner Lösung in Säuren scheidet es sich auf Wasserzusatz in freiem Zustande wieder ab.

Anthrachinonsulfosäure $C^{14}H^{7}O^{2}(SO^{2}.OH)$. Durch Erhitzen von Anthrachinon mit 2—3 Th. conc. Schwefelsäure auf 250—260°. — Gelbe Blättchen. In Wasser, besonders in heissem, und auch in Alkohol leicht löslich.

Das *Baryumsalz* $(C^{14}H^7SO^5)^2Ba + H^2O$ bildet gelbe, in Wasser schwer lösliche Krystalle.

Anthrachinondisulfosäure $C^{14}H^6O^2(SO^2\_OH)^2$. Durch längeres Erhitzen von Anthrachinon mit 4—5 Th. conc. Schwefelsäure auf 250—260°. Dichlor- und Dibromanthracen lösen sich in rauchender Schwefelsäure bei gelindem Erwärmen leicht auf unter Bildung von Dichlor- oder Dibromanthracendisulfosäure $C^{14}H^6Cl^2(SO^2\_OH)^2$, welche beim Behandeln mit Oxydationsmitteln und auch beim Erhitzen mit conc. Schwefelsäure leicht in Anthrachinondisulfosäure übergehen. — Gelbe, in Wasser leicht lösliche Krystalle. Wird aus ihrer conc. wässrigen Lösung durch Zusatz von Schwefelsäure gefällt. Das *Baryumsalz* $C^{14}H^6O^2(SO^3)^2Ba$ ist gelb und in Wasser leichter löslich, als das der Monosulfosäure.

Anthrahydrochinon $C^{14}H^8(OH)^2$. Scheidet sich ab, wenn Anthrachinon mit Zinkstaub und Natronlauge gelinde erwärmt und die gelbe Lösung unter Abschluss der Luft in überschüssige Salzsäure gegossen wird. — Gelbe Flocken, die sich namentlich in feuchtem Zustande an der Luft sehr rasch wieder in Anthrachinon verwandeln.

Oxyanthrachinon $C^{14}H^8O^3 = C^{14}H^7(OH)O^2$. Entsteht bei vorsichtigem Schmelzen von anthrachinonsulfosaurem Kalium oder Monobromanthrachinon mit Kalihydrat und lässt sich von gleichzeitig gebildetem Alizarin trennen durch Kochen mit Wasser und kohlensaurem Calcium oder Baryum, wobei es in Lösung geht, das Alizarin aber gefällt wird. Entsteht auch, wenn das Amidoanthrachinon mit salpetriger Säure in die Diazoverbindung verwandelt und diese durch Kochen mit Wasser zersetzt wird. — Gelbe Blättchen oder Nadeln. Sublimirbar. In Alkalien und Barytwasser mit rothbrauner Farbe löslich. Giebt beim Erhitzen mit Essigsäure-Anhydrid den *Essigäther* $C^{14}H^7(O\_C^2H^3O)O^2$, fast farblose, bei 158° schmelzende Nadeln.

Alizarin (*Dioxyanthrachinon*) $C^{14}H^8O^4 = C^{14}H^6(OH)^2O^2$. Ist in alter Krappwurzel enthalten und entsteht aus der in der frischen Wurzel enthaltenen Ruberythrinsäure (s. Glycoside S. 512) beim Kochen mit Säuren oder Alkalien. Künstlich lässt es sich erhalten durch Erhitzen von Dichloranthrachinon, Mono- oder Dibromanthrachinon, Nitroanthrachinon, Oxyanthrachinon oder anthrachinondisulfosaurem Kalium mit Kalihydrat auf 250 — 270°. Die Masse wird in Wasser gelöst, mit Salzsäure gefällt und der Niederschlag durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder besser durch Sublimation gereinigt. — Lange, orangerothe Nadeln. Schmelzp. 215°. Bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt sublimirbar. Fast unlöslich in kaltem Wasser, leichter in siedendem, in Alkohol und Aether. Giebt beim Erhitzen mit Essigsäure-Anhydrid *Diacetyl-Alizarin* $C^{14}H^6(O_2C^2H^3O)^2O^2$, ein gelbes amorphes Pulver.

Verhält sich gegen Basen wie eine schwache zweibasische Säure. In Alkalien mit Purpurfarbe löslich. Die alkoholische Lösung giebt mit Baryt- und Kalkwasser blaue Niederschläge $C^{14}H^6(O^2Ba)O^2 + H^2O$ und $C^{14}H^6(O^2Ca)O^2 + H^2O$, die Lösung in Alkalien mit Alaunlösung einen schön rothen Niederschlag (Krapplack).

Beim Erhitzen mit Zinkstaub geht das Alizarin in Anthracen, bei der Oxydation mit Salpetersäure in Phtalsäure über. Ausgezeichneter Farbstoff.

Mit dem Alizarin isomerische Verbindungen sind das *Chinizarin* und *Anthraflavon*, die *Frangulinsäure* und vielleicht auch die *Chrysophansäure*.

Chinizarin $C^{14}H^6(OH)^2O^2$. Entsteht in kleiner Menge beim Erhitzen eines Gemenges von Hydrochinon und Phtalsäure-Anhydrid mit Schwefelsäure und lässt sich aus dem Producte mit Benzol ausziehen. — Krystallisirt aus Aether in gelbrothen Blättchen, aus Alkohol und Benzol in tief rothen Nadeln. Schmelzp. 194—195°. Sublimirt unter theilweiser Zersetzung in Nadeln. Löst sich in Alkalien mit

blauer Farbe und wird wie das Alizarin durch Erhitzen mit Zinkstaub zu Anthracen reducirt.

Anthraflavon $C^{14}H^{6}(OH)^{2}O^{2}$. Bildet sich aus der Oxybenzoësäure (S. 385) in kleiner Menge bei trockner Destillation, in grösserer bei 3 — 4stündigem Erwärmen mit überschüssiger Schwefelsäure auf 180 — 200°. Das Product wird in Wasser gegossen, der abgeschiedene grüne Niederschlag in Barythydrat gelöst, die Lösung mit Thierkohle behandelt, darauf mit Salzsäure gefällt und aus dem getrockneten Niederschlag das Anthraflavon mit siedendem Aether ausgezogen. — Kleine, rein gelbe Nadeln. Sublimirt über 300°, ohne vorher zu schmelzen, unter theilweiser Zersetzung. In siedendem Wasser fast unlöslich, in Aether schwer, in Alkohol leichter löslich. In Alkalien und Schwefelsäure mit brauner Farbe löslich. Giebt beim Erhitzen mit Zinkstaub Anthracen; mit schmelzendem Kalihydrat Paraoxybenzoësäure neben wenig Oxybenzoësäure; beim Erhitzen mit Chloracetyl *Diacetyl-Anthraflavon* $C^{14}H^{6}(O_2C^{2}H^{3}O)^{2}O^{2}$, fast farblose Blättchen.

Frangulinsäure $C^{14}H^{8}O^{2} + 1^{1}/_{2}H^{2}O$. Entsteht durch Zersetzung des Frangulins (s. S. 512) mit verdünnten Säuren. — Krystallisirt aus Alkohol in orangegelben Nadeln oder quadratischen Tafeln, die erst bei 180° das Krystallwasser vollständig verlieren. Schmelzpunct 252—254°. Nur unter theilweiser Verkohlung sublimirbar. In siedendem Wasser sehr wenig, in kaltem Alkohol ziemlich, in heissem leicht löslich. — Wird durch Erhitzen mit Zinkstaub zu Anthracen reducirt. Geht beim Erhitzen mit Chloracetyl in *Diacetyl-Frangulinsäure* $C^{14}H^{6}(O_2C^{2}H^{3}O)^{2}O^{2}$, messinggelbe glänzende, bei 184° schmelzende Blätter, über.

Chrysophansäure (*Parietinsäure, Rheïnsäure*) $C^{14}H^{6}(OH)^{2}O^{2}$ oder $C^{14}H^{8}(OH)^{2}O^{2}$ (isomerisch mit Alizarin oder analoges Derivat des Anthracendihydrürs). Ist in der Flechte Parmelia parietina, im Rhabarber (der Wurzel von verschiedenen Rheum-Arten) und in den Sennesblättern (von Cassia lanceolata und Cassia obovata) enthalten. Lässt sich aus diesen Pflanzen leicht darstellen durch Ausziehen mit Kalilauge,

Fällen mit Salzsäure und Umkrystallisiren aus Chloroform. — Gelbe glänzende Prismen. Schmelzp. 162°. Theilweise sublimirbar. In Wasser fast unlöslich, in Alkohol wenig, in Aether leicht löslich. In Alkalien mit rother Farbe löslich. Beim Erhitzen mit Zinkstaub geht sie in Anthracen über.

Chrysamminsäure (*Tetranitro-Dioxyanthrachinon*) $C^{14}H^2(NO^2)^4(OH)^2O^2$. Entsteht beim Erwärmen der Chrysophansäure und der Aloë (s. Aloïn) mit conc. Salpetersäure. Goldgelbe, glänzende, dem Jodblei sehr ähnliche Blättchen. In Wasser wenig löslich. Starke zweibasische Säure. Reducirende Substanzen (Jodwasserstoffsäure, Zink und verdünnte Schwefelsäure, Schwefelkalium) verwandeln sie in *Hydrochrysamid* $C^{14}H^2(NH^2)^3(NO^2)(OH)^2O^2$, welches indigblaue, bei vorsichtigem Erhitzen theilweise sublimirbare, in Wasser unlösliche Nadeln bildet.

Purpurin (*Trioxyanthrachinon*) $C^{14}H^8O^5 = C^{14}H^5(OH)^3O^2$. Ist neben Alizarin in alter Krappwurzel enthalten und bildet sich zuweilen als Nebenproduct bei der künstlichen Darstellung des Alizarins. — Rothgelbe Prismen. Leicht schmelzbar und sublimirbar. In Wasser etwas leichter löslich, als das Alizarin, in Alkohol, Aether und Alkalien leicht mit rother Farbe löslich. Mit Kalk- und Barytwasser giebt es purpurrothe Niederschläge. Beim Erhitzen mit Zinkstaub geht es in Anthracen über.

Anthrachryson (*Tetraoxyanthrachinon*) $C^{14}H^8O^6 = C^{14}H^4(OH)^4O^2$. Wird, wie das Anthraflavon, aus Dioxybenzoësäure (S. 398) durch trockne Destillation oder besser durch einstündiges Erwärmen mit 4 Th. Schwefelsäure auf 120 bis 140° erhalten. — Gelbe krystallinische Flocken, oder, durch freiwilliges Verdunsten der alkoholischen Lösung, gelbrothe feine Nadeln. Schmilzt bei 320°. Fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und noch weniger in Aether, leichter

in Eisessig. Giebt mit Basen roth gefärbte Salze und geht beim Erhitzen mit Zinkstaub in Anthracen über.

Isomerisch damit ist:

Rufiopin $C^{14}H^8O^6$, entsteht beim Erwärmen der Opiansäure (S. 427) mit conc. Schwefelsäure auf 180°. — Gelbrothe Nadeln oder Krusten. Nur unter bedeutender Zersetzung sublimirbar. In siedendem Wasser etwas, in Alkohol ziemlich leicht, in Eisessig leicht, in Aether wenig löslich. In Alkalien mit violettrother, in Ammoniak mit rothbrauner Farbe löslich. In der ammoniakalischen Lösung erzeugen Chlorbaryum und Chlorcalcium violette Niederschläge. Beim Erhitzen mit Zinkstaub liefert es Anthracen.

Rufigallussäure $C^{14}H^8O^8 + 2H^2O$. Durch Erwärmen von Gallussäure mit 4 Th. conc. Schwefelsäure auf 140° oder von Digallussäure mit conc. Schwefelsäure auf 70—80°. — Kleine, glänzende braunrothe Krystalle, verliert bei 120° das Krystallwasser und sublimirt bei höherer Temperatur in zinnoberrothen Prismen. Unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in siedendem, in Alkohol und Aether. In Alkalien mit rother Farbe löslich. Beim Uebergiessen mit Barytwasser färbt sie sich indigblau. Mit Thonerde gebeizte Zeuge färbt sie schön roth. Beim Erhitzen mit Zinkstaub liefert sie Anthracen.

Anthracencarbonsäure.

$C^{15}H^{10}O^2 = C^{14}H^9.CO.OH$.

Darstellung. Durch 12stündiges Erhitzen von Anthracen mit Chlorkohlenoxyd auf 200° in zugeschmolzenen Röhren, Auflösen des Productes in Sodalösung und Fällen mit Salzsäure.

Eigenschaften. Lange, seideglänzende hellgelbe Nadeln. Schmilzt bei 206° unter Zersetzung. In kaltem Wasser fast

unlöslich, in siedendem schwer, in Alkohol leicht löslich. Zerfällt beim Erhitzen für sich (langsam schon bei 150°) oder mit Natronkalk in Anthracen und Kohlensäure. Beim gelinden Erwärmen ihrer mit Chromsäure versetzten Lösung in Eisessig geht sie in Anthrachinon über.

Die meisten ihrer Salze sind in Wasser und Alkohol löslich.

Im Anschluss an diese Gruppe sollen hier noch einige weniger bekannte Kohlenwasserstoffe beschrieben werden.

Fluoren $C^{13}H^{10}$. In dem bei 300—305° siedenden Theil des Steinkohlentheers. — Farblose blättrige Krystalle mit prachtvoll violetter Fluorescenz. Schmelzp. 113°. Siedep. 305°. Wenig löslich in kaltem, leicht in siedendem Alkohol. Verbindet sich mit Pikrinsäure zu einer in rothen Nadeln krystallisirenden Verbindung $C^{13}H^{10} + C^6H^3(NO^2)^3O$, welche bei 80—82° schmilzt. Brom verwandelt es in *Dibromfluoren* $C^{13}H^8Br^2$, grosse klinorhombische Tafeln, Schmelzpunct 166—167°.

Pyren $C^{16}H^{10}$ (isomerisch mit Diacetenylphenyl S. 424). Ist in den hochsiedenden Theilen des Steinkohlentheers enthalten. Die höher als das Anthracen siedenden Kohlenwasserstoffe werden mit Schwefelkohlenstoff ausgezogen. Dabei bleibt rohes Chrysen (S. 503) ungelöst, während Pyren und andere Kohlenwasserstoffe gelöst werden. Um das Pyren zu reinigen, wird der Schwefelkohlenstoff abdestillirt, der Rückstand in Alkohol gelöst und mit einer alkoholischen Lösung von Pikrinsäure versetzt. Es scheiden sich rothe Krystalle einer Verbindung von Pyren mit Pikrinsäure ab, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol mit Ammoniak zersetzt wird. — Farblose Blättchen. Schmelzp. 142°. In kaltem Alkohol wenig, in heissem leichter, in Benzol, Aether und Schwefelkohlenstoff sehr leicht löslich.

Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure auf 200° liefert es Hydrüre, hauptsächlich *Pyrenhexahydrür* $C^{16}H^{16}$ (Schmelzp. 127°). Von Salpetersäure wird es leicht in Nitrosubstitutionsproducte verwandelt. Brom liefert Substitutions- und Additionsproducte. Beim Erwärmen mit saurem chromsaurem Kalium und verdünnter Schwefelsäure geht es in *Pyrenchinon* $C^{16}H^{8}O^{2}$ über, ein ziegelrothes Pulver, welches beim Erhitzen unter theilweiser Zersetzung in rothen Nadeln sublimirt.

Chrysen $C^{18}H^{12}$. Der in Schwefelkohlenstoff unlösliche Theil der hoch siedenden Kohlenwasserstoffe des Steinkohlentheers (s. Pyren) wird wiederholt aus Benzol umkrystallisirt. — Kleine silberweisse, blau fluorescirende Blättchen. Schmelzpunct 250°. In Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff schwer löslich, leichter in heissem Benzol. Mit Pikrinsäure in siedendem Benzol behandelt, liefert es eine in braunen Nadeln krystallisirende Verbindung $C^{18}H^{12} + C^{6}H^{3}(NO^{2})^{3}O$. — Salpetersäure und Brom liefern Substitutionsproducte. Beim Erwärmen mit Eisessig und Chromsäure geht es in *Chrysochinon* $C^{18}H^{10}O^{2}$ über, welches in schönen rothen Nadeln krystallisirt, in kalter conc. Schwefelsäure sich mit schön kornblumenblauer Farbe auflöst, aus dieser Lösung durch Wasser unverändert wieder gefällt wird und von übermangansaurem Kalium oder Chromsäure zu Phtalsäure oxydirt wird.

Reten $C^{18}H^{18}$. Ist im Theer von harzreichem Nadelholz enthalten und entsteht neben Benzol, Styrol und anderen Kohlenwasserstoffen beim Erhitzen von Acetylen. — Weisse perlmutterglänzende Blättchen. Schmelzp. 98—99°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Aether und Benzol. Verbindet sich mit Pikrinsäure zu einer in orangegelben Nadeln krystallisirenden Verbindung $C^{18}H^{18} + C^{6}H^{3}(NO^{2})^{3}O$. In conc. Schwefelsäure löst es sich unter Bildung einer krystallinischen *Disulfosäure* $C^{18}H^{16}(SO^{2}\_OH)^{2}$, deren Baryumsalz in farblosen Nadeln krystallisirt. Beim Behandeln mit saurem chromsaurem Kalium und verdünnter Schwefelsäure liefert es Kohlensäure,

Essigsäure, Phtalsäure und ein ziegelrothes Pulver *Dioxyretisten* $C^{16}H^{14}O^2$, welches aus Alkohol in langen flachen, orangefarbenen Nadeln krystallisirt, bei 194—195° schmilzt und beim Erhitzen mit Zinkstaub einen festen Kohlenwasserstoff *Retisten* $C^{16}H^{14}$ liefert.

Aehnliche, wenig bekannte Kohlenwasserstoffe sind der *Fichtelit* in alten Fichtenstämmen, das *Idrialin* im Quecksilbererz von Idria, der *Scheererit* in Braunkohlenlagern.