CHEMIE

DER

KOHLENSTOFFVERBINDUNGEN

ODER

ORGANISCHE CHEMIE

VON

DR. V. v. Richter,
A. O. PROFESSOR DER UNIVERSITÄT BRESLAU

— ——

MIT IN DEN TEXT GEDRUCKTEN HOLZSCHNITTEN

— ——

FÜNFTE NEU BEARBEITETE AUFLAGE

BONN
VERLAG VON MAX COHEN & SOHN (FR. COHEN)
1888

Das Recht der Uebersetzung in fremde Sprachen behalten sich Verfasser und Verleger vor.

Vorwort zur fünften Auflage.

Wiederum hat in einem kurzen Zeitraum, seit Erscheinen der letzten Auflage des Buches, die Chemie der Kohlenstoffverbindungen einen so mächtigen thatsächlichen und theoretischen Zuwachs erfahren, dass eine Orientirung in dem meist sehr zerstückelt und zerstreut vorliegenden Material für den Einzelnen eine nur schwer zu bewältigende Aufgabe bildet. Es war mein Bestreben, in der vorliegenden fünften Auflage wie früher eine möglichst vollständige, wenn auch sehr gedrängte Uebersicht über das ganze erweiterte Gebiet der organischen Chemie zu gewähren, wobei namentlich die allgemeinen Beziehungen und Gesetzmässigkeiten berücksichtigt wurden und fast alle theoretischen Verallgemeinerungen Ausführung fanden.

Die Anwendung des neuen Begriffes der Tautomerie ergab häufig eine wesentliche Vereinfachnng und Verdeutlichung der Isomerieverhältnisse, während den Vorstellungen über die räumliche Lagerung der Atome, wenigstens vorläufig, keine weitere Geltung zugesprochen werden konnte.

Die erweiterte Aufgabe verlangte, bei Einhaltung der erwünschten frühern Vollständigkeit, eine wesentliche Vergrösserung des Umfanges, deren Einschränkung nur auf Kosten der Deutlichkeit erreichbar wäre.

Dem Studirenden bietet nach wie vor der grossgedruckte Text ein möglichst kurzes und übersichtliches Lehrbuch dar, welches ihm zugleich stets den für ein ernsteres Studium durchaus nothwendigen tieferen wissenschaftlichen Einblick gestattet.

Den Bedürfnissen des Laboratoriums und des Specialstudiums ist weitgehende Rechnung getragen worden und durch die Aufnahme der zahlreichen wichtigsten Citate ein wesentliches Hilfsmittel geboten worden, so dass das Buch auch dem technischen Chemiker von Nutzen sein kann.

Zur leichteren Orientirung im Buche ist auf ein recht ausführliches Register möglichste Sorgfalt verwandt worden.

Die letzte Correctur der Druckbogen wurde von H. Dr. Ernst Schulze in Mannheim besorgt.

Möge das Buch auch in dieser neuen Auflage sich seinen alten Freundeskreis bewahren.

Breslau, im Mai 1888.

V. v. Richter.

Berichtigungen.

Seite 80	Zeile	14 v. u.	statt	Aethylidenbromid lies Aethylenbromid.
„ 298	„	18 v. o.	„	Cyansäuren lies Cyanursäuren.
„ 309	„	6 v. u.	„	Glycole lies Alkylenoxyde.
„ 492	„	10 v. u.	„	nach meinen lies nach neueren.
„ 496	„	20 v. o.	„	Myrose lies Mycose.
„ 509	„	10 v. o.	„	Furfuran lies Furfurol.
„ 513	„	16 v. o.	„	Benzol lies Thiophen.
„ 727	„	13 v. u.	„	Benzylpropionsäure lies Benzylessigsäure.
„ 777	„	7 v. o.	„	Eisenroth lies Eichenroth.
„ 789	„	14 v. u.	„	-dicarbonsäureester lies -tetracarbonsäureester.
„ 861	„	14 v. o.	„	$C_{19}H_{12}(OH)(N_2Cl_3)$ lies $C_{19}H_{12}(OH)(N_2Cl)_3$.
„ 940	„	15 v. o.	„	Keton lies Ketin.
„ 944	„	20 v. o.	lies	C. Beyer.
„ 952	„	5 v. u.	„	$C_9H_5(CH_3)N(C_6H_4.OH)$.
„ 956	„	15 v. o.	„	$C_6H_4\begin{matrix}\diagup CH{=}CH \\ \diagdown CH{=}N\end{matrix}$
„ 980	„	14 v. o.	„	Campholensäure.

Inhalts-Verzeichniss.

Einleitung.

Begriff der organischen Chemie 1. Organische Elementaranalyse 2. Bestimmung des Stickstoffs 7. Ermittelung der chemischen Molecularformel 12. Bestimmung der Dampfdichte 15.

Chemische Structur der Kohlenstoffverbindungen 18. Radicale und Formeln 28. Frühere Theorien über die Constitution der Kohlenstoffverbindungen 31.

Physikalische Eigenschaften 34. Specifische Gewichte 34. Schmelz- und Siedetemperaturen 38. Optische Eigenschaften 40.

Specieller Theil.

I. Klasse. Fettkörper oder Methanderivate.

Kohlenwasserstoffe 47.

Grenzkohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2} 48. Petroleum 55. Paraffin 57. Aethylenkohlenwasserstoffe C_nH_{2n} 58. Acetylenreihe 65.

Halogenderivate der Kohlenwasserstoffe 70.

Verbindungen $C_nH_{2n+1}X$ 72. Verbindungen $C_nH_{2n-1}X$ 76. Allyljodid 78.

Verbindungen $C_nH_{2n}X_2$ 79. Chloroform 82. Glyceryltribromid 84.

Nitroderivate der Kohlenwasserstoffe 85. Nitroaethane 87. Nitrolsäuren 89. Pseudonitrile 90. Nitroform 92.

Alkohole, Säuren und deren Derivate 93.

Einwerthige Verbindungen.

Einwerthige Alkohole 96.

Structur der einwerthigen Alkohole 97. Allgemeine Bildungsweisen 98. Eigenschaften und Umwandlungen 102.

Grenzalkohole 104. Methylalkohol 104. Aethylalkohol 105. Propylalkohole 107. Butylalkohole 108. Amylalkohole 110. Aethal 114.

Ungesättigte Alkohole 114. Allylalkohol 115. Propargylalkohol 116.

Aether, einfache und gemischte 117. Aethylaether 119.

Mercaptane und Thioaether 121. Alkylsulfine 124. Selen- und Tellurverbindungen 126.

Ester der Mineralsäuren 126. Ester der Salpetersäure 128. Ester der Schwefelsäure 128. Ester der schwefligen Säure 131. Sulfosäuren 133. Sulfinsäuren 135. Ester der Borsäure 137. Ester

der Phosphorsäuren 137. Phosphorsäuren und Phosphinsäuren 138. Ester der Arsensäuren 138. Ester der Kieselsäuren 138.

Amine 139.
Primäre 144, secundäre 145. Nitrosoamine 146. Ammoniumbasen 147. Hydroxylaminderivate 148.

Hydrazine 148. Diazokörper 149.

Phosphine oder Phosphorbasen 149.

Arsine 153. Kakodylverbindungen 155.
Antimonverbindungen 159. Borverbindungen 158. Siliciumverbindungen 159.

Metallorganische Verbindungen 160.
Verbindungen der Alkalimetalle 162. Zinkverbindungen 162. Quecksilberverbindungen 164. Aluminiumverbindungen 166. Zinnverbindungen 166. Bleiverbindungen 168. Wismuthverbindungen 169.

Aldehyde und Ketone 170.
Aldehyde 171. Aldoxime 174. Aldehyde der Grenzreihe: Methylaldehyd 175. Aethylaldehyd 177. Condensation der Aldehyde 179. Chloral 180. Thioaldehyde 181. Amylaldehyde 182.
Ungesättigte Aldehyde. Allylaldehyd 183. Crotonaldehyd 184.
Ketone 184. Aceton 188. Acetoxime 189. Glyoxime 190. Condensation des Acetons 191. Phoron 191. Acetonbasen 192. Höhere Ketone 193.

Einbasische Säuren 194.
Fettsäuren $C_nH_{2n}O_2$ 199. Ameisensäure 200. Essigsäure 203. Substituirte Essigsäuren 205. Diazoessigsäure 207. Propionsäure 209. Buttersäuren 212. Valeriansäuren 214. Hexylsäuren 216. Heptylsäuren 217. Höhere Fettsäuren 217. Seifen 217. Stearinsäure 219.
Ungesättigte Säuren $C_nH_{2n-2}O_2$ 220. Acrylsäure 223. Crotonsäuren 224. Angelicasäure 226. Oelsäure 229. Leinölsäure 230. Fette Oele 230.
Säuren $C_nH_{2n-4}O_2$: Propiolsäure 231.

Haloidanhydride der Säuren 233. Acetylchlorid 234.

Cyanide der Säureradicale 235. Säureradicale 235.

Säureanhydride 236. Thiosäuren und Thioanhydride 238.

Ester der Fettsäuren 239. Wallrath, Bienenwachs 243.

Säureamide 244. Amidchloride 246. Thioamide 247.

Cyan-, Sulfo- und Amido-derivate der Säuren 249.

Ketonsäuren 291. α-Ketonsäuren 252. Brenztraubensäure 253.
β-Ketonsäuren 255. Acetessigsäureester 257.
γ-Ketonsäuren 265. Lävulinsäure 266.
Ungesättigte Ketonsäuren 267. Acetylacrylsäure 268.

Cyanverbindungen 268.

Dicyan 269. Cyanwasserstoff 271. Halogenverbindungen des Cyans 273. Metallverbindungen 274. Nitroprussidverbindungen 276.

Cyansäuren 277. Cyanursäuren 279. Cyansäureester oder Cyanaetholine 280. Isocyansäureester 281. Cyanursäure- und Isocyanursäureester 282. Thiocyansauren 284. Thiocyansäureester 286. Isothiocyansäureester, Senföle 287. Allylsenföl 288.

Cyanide der Alkoholradicale. Nitrile 289. Acetonitril 291. Knallquecksilber 293. Fulminursäure 294.
Isocyanide oder Carbylamine 295.
Amidderivate des Cyans 296. Dicyansäureamide 297. Melamine 298. Imidoaether 300. Amidine 301. Oxamidine 302. Guanidine 303. Guanamine 304.

Zweiwerthige Verbindungen 305.

Zweiwerthige Alkohole oder Glycole 306.
Methylenderivate 310. Aethylenglycol 310. Aethylenoxyd 312. Aethylidenderivate 313. Propylenglycole 316. Butylenglycole 317. Pinakone 318.
Amine der zweiwerthigen Radicale 319. Imine 319. Oxyaethylenbasen 322. Alkine, Alkeïne 322. Cholin 322. Ptomaïne 323. Betaïn 323.
Sulfosäuren der zweiwerthigen Radicale 324. Isaethionsäure 325. Taurin 326. Sulfosäuren des Aethylidens 327.
Aldehyd-alkohole 327. Aldol 328.
Aldehyd-ketone 328. Acetopropylalkohol 329.
Dialdehyde 329. Glyoxal 329. Glyoxim 320. Glyoxaline, Oxaline 331.
Diketone 332. α-Diketone. β-Diketone 332. γ-Diketone 333.
Aldehydsäuren 334. Glyoxylsäure 334.
Zweiwerthige einbasische Säuren 335.
α-, β- und γ-Oxysäuren 338. Spaltung 340. Anhydride der Oxysäuren 341. Lactone 342.
Oxyfettsäuren $C_nH_{2n}O_3$ 344. Glycolsäure 344. Glycolid 347.
Milchsäuren 347. Chloralide 351. Hydracrylsäure 352. Oxybuttersäuren 353. Butyrolacton 354. Oxyvaleriansäuren 355.
Amide der zweiwerthigen Säuren 357. Amidosäuren 358. Glycocoll 361. Alanin 364. Leucin 364.
Kohlensäure und deren Derivate 365. Cyankohlensäure 367. Kohlensäureester 368. Trithiokohlensäure 370. Dithiokohlensäuren, Xanthogensäuren 371. Monothiokohlensäuren 372.
Amidderivate 373. Urethane 374. Chlorimidokohlensäureaether 375. Dithiourethane 376. Thiocarbaminsäureester, Sulfurethane 377.
Harnstoff 378. Zusammengesetzte Harnstoffe 380. Ureïde 383. Hydantoïn 383. Allophansäure 385.
Thioharnstoff 385. Isothioharnstoffe, Sulfhydantoïne 388.
Guanidinderivate 389. Kreatin 390.
Zweibasische Säuren 391. Anhydride 393.
Oxalsäure 395. Amide der Oxalsäure 398. Malonsäure 400. Bernsteinsäuren 402. Succinimid 404. Brenzweinsäuren 409. Adipinsäure 411. Korksäure 413.
Ungesättigte zweibasische Säuren 414. Fumar- und Maleïnsäure 416. Itaconsäure 420. Teraconsäure 422.
Acetylencarbonsäuren 423.
Ketondicarbonsäuren 424.
Mesoxalsäure 424. Acetondicarbonsäure 425. Oxalylessigsäure 426.
Carbamide der zweibasischen Säuren 427. Parabansäure 427. Barbitursäure 429. Alloxan 431. Harnsäure 434. Guanin 437. Theïn 438.

Dreiwerthige Verbindungen 439.

Dreiwerthige Alkohole 439.
Orthoameisensäureester, Orthoessigsäureester 441.
Glycerin 441. Haloïdester des Glycerins 443. Glycidverbindungen 445. Alkoholaether des Glycerins 447. Säureester des Glycerins 447. Fette und fette Oele 449. Polyglycerine 449. Butylglycerin 450.
Dreiwerthige einbasische Säuren. Glycerinsäure 450.
Zweibasische Monooxysäuren. Tartronsäure 453. Aepfelsäure 454. Amide der Aepfelsäure 455. Asparagin 456.
Oxypyroweinsäuren 457. Paraconsäure 458. Terebinsäure 459.
Dreibasische Säuren. Formyltricarbonsäure 460. Tricarballylsäure 461. Aconitsäure 462.

Vierwerthige Verbindungen 462.

Vierwerthige Alkohole 462. Erythrit 463.
Einbasische Säuren. Erythritsäure 463.
Zweibasische Säuren. Weinsäure 464. Traubensäure 467.
Dreibasische Säuren. Carboxytartronsäure 469. Citronensäure 469.
Vierbasische Säuren. Acetylentetracarbonsäure 470. Dicarbintetracarbonsäure 471.

Fünfwerthige Verbindungen 472.

Arabit 472. Quercit 472. Saccharin 473. Aposorbinsäure 474. Desoxalsäure 474.

Sechswerthige Verbindungen 475.

Mannit 475. Dulcit 476. Mannitsäure 477. Gluconsäure 477. Dioxyweinsäure 478. Zuckersäure 479. Schleimsäure 480.

Siebenwerthige Verbindungen 481.

Dextrosecarbonsäure, Lävulosecarbonsäure 481.

Kohlenhydrate 482. Glycosen 488. Rohrzucker 493. Milchzucker 494. Maltose 495. Raffinose 496. Stärke 497. Gummiarten 498. Cellulose 499. Pyroxylin 500.

Trimethylenderivate 501.

Trimethylen 501. Trimethylencarbonsäuren 502. Acetyltrimethylencarbonsäure 503.

Tetramethylenderivate 504.

Tetramethylencarbonsäure 504. Diacetyltetramethylencarbonsäure 505.

Pentamethylenderivate 505.

Pentamethylencarbonsäuren 505. Leukonsäure 505.

Furfuran-, Thiophen- und Pyrrolderivate.

Furfurangruppe 507.
Furfuran 507. Furfurol 509. Furfurancarbonsäure 510. Furfuracrylsäure 512.

Thiophengruppe 513.
Thiophen 513. Thiotolen 515. Thioxen 515. Thiophenin 517. Thiophenaldehyd 518. Thiophencarbonsäuren 519. Dithiënyl 521.

Penthiophenderivate 522. Methylpenthiophen 522.
Pyrrolgruppe 522.
Pyrrol 523. Jodol 525. Methylpyrrole 527. Pyrrolketone 529. Pyrrolcarbonsäure 531. Pyrocoll 531. Pyrroldicarbonsäure 533.
Pyrrolin 534. Pyrrolidin 934.
Pyrazol, Triazol, Tetrazol.
Pyrongruppe 536. Pyron 536. Chelidonsäure 536. Cumalinsäure 537. Komensäure 537. Dehydracetsäure 538.

II. Klasse. Benzolderivate.

Benzolkern 539. Isomerie der Benzolderivate 543. Bildung derselben 548. Additionsproducte 551.
Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} 552.
Benzol 555. Toluol 566. Xylole 557. Mesitylen 558. Cumole 558. Durol 560. Cymole 561 Hexamethylbenzol 563.
Halogenderivate der Kohlenwasserstoffe 564.
Chlorbenzole 566. Chlortoluole 568. Benzylchlorid 569. Chloräthylbenzole 571.
Nitroderivate der Kohlenwasserstoffe 572.
Nitrobenzol 572. Nitrochlorbenzole 574. Nitrotoluole 576.
Nitrosoderivate 577.
Amidoderivate der Kohlenwasserstoffe 577.
Anilin 581. Substituirte Aniline 582. Nitroaniline 584.
Alkoholanilide 585. Dimethylanilin 587. Diphenylamin 589. Thiodiphenylamin, Lauth'sche Farbstoffe 591. Methylenblau 592.
Säureanilide 593. Acetanilid 594. Phenylharnstoffe 597. Phenylurethane 598. Phenylsenföl 599. Phenylthiourethane 600. Phenylsulfharnstoffe 602. Phenylisothioharnstoffe 603. Phenylthiohydantoïne 604. Phenylguanidine 605. Phenylamidine 607.
Phenylphosphine 607. Quecksilberphenyl 609.
Toluidine 610. Xylidine 611.
Diamidoverbindungen 512. Condensationsproducte 614.
Diazoderivate der Kohlenwasserstoffe 616.
Diazobenzolnitrat 623. Diazobenzolimid 625.
Azoderivate der Kohlenwasserstoffe 626. Amidoazokörper 628. Tropäoline 630. Azofarbstoffe 630, 636.
Hydrazinverbindungen 639. Sulfazide 640. Alkylhydrazine 643.
Sulfoderivate der Kohlenwasserstoffe 644.
Benzolsulfosäure 647. Nitrobenzolsulfosäuren 649. Sulfanilsäure 650. Toluolsulfosäuren 651.
Phenole 652.
Einwerthige Phenole 655. Phenol 655. Phenylcarbonat 657. Chlorphenole 659. Nitrosophenol 661. Nitrophenole 663. Pikrinsäure 664. Amidophenole 666. Carbamidophenole 667. Amidothiophenole 669. Phenolsulfosäuren 671.

Kresole 672. Xylenole 673. Thymol 674. Carvacrol 675.
Zweiwerthige Phenole 676. Pyrocatechin 676. Resorcin 677. Hydrochinon 678. Orcin 680. Lackmus 681. Kreosol 681.
Dreiwerthige Phenole: Pyrogallussäure 682. Phloroglucin 683. Oxyhydrochinon 684. Phenose 685.
Chinone 685.
Chinon 686. Chloranil 688. Nitranilsäure 689.
Oxychinone 689. Trichinoyl 690, Krokonsäure 690. Toluchinon 691. Thymochinon 691.
Chinonchlorimide 692.
Indophenole 693. Indoaniline 694. Indoamine 695.
Alkohole 695.
Benzylalkohol 696. Tolylalkohol 698.
Zweiwerthige Alkohole 699. Ketonalkohole, Benzoylcarbinol 700. Phenolalkohole, Saligenin 700. Phenylglycerin 702
Aldehyde 702.
Benzaldehyd 704. Amarin, Lophin 705. Amidobenzaldehyde 708. Cuminaldehyd 710.
Phenolaldehyde 711. Salicylaldehyd 712. Anisaldehyd 713. Protocatechualdehyd 713. Vanillin 714. Piperonal 715.
Ketone 715. Acetophenon 716. Amidoacetophenon 717.
Diketone 720. Benzoylaceton 720. Acetophenonaceton 721.
Nitrile 721. Benzonitril 722. Benzylcyanid 723.
Benzimidoaether 723. Benzenylamidine 724. Benzenylamidoxim 725.
Säuren 725.
Einbasische Säuren 729.
Benzoësäure 729. Hippursäure 733. Halogenbenzoësäuren 733. Nitrobenzoësäuren 735. Amidobenzoësäuren 736. Anthranilsäure 736. Chrysanissäure 738. Azobenzoësäuren 738. Diazobenzoësäuren 739.
Toluylsäuren 741. Phenylessigsäure 742. Lactame und Lactime 743.
Xylylsäuren 745. Hydrozimmtsäure 746. Phenylalanin 747. Hydrocarbostyril 747. Cuminsäure 749.
Ketonsäuren 749, Benzoylameisensäure 750. Isatinsäure 751. Benzoylessigsäure 752. Benzoylpropionsäure 753.
Monooxysäuren 755. Salicylsäure 757. Oxybenzoësäure 758. Paraoxybenzoësäure 760. Anissäure 760.
Kresotinsäuren 761. Phtalid 762. Mandelsäure 762. Tyrosin 765. Phenyloxypropionsäuren 766. Oxyzimmtsäure. Phenylglycidsäure 767.
Dioxysäuren 768. Protocatechusäure 769. Piperonylsäure 771. Stycerinsäure 773.
Trioxysäuren. Gallussäure 773. Gerbsäuren 775. Chinasäure 777.
Zweibasische Säuren 778.
Phtalsäure 778. Isophtalsäure 780. Terephtalsäure 781. Uvitinsäure 782.
Oxydicarbonsäuren 783. Oxyphtalsäure 783. Phtalidessigsäure 784.
Dioxydicarbonsäuren 784. Hemipinsäure 785.
Chinoncarbonsäuren 785. Succinylbernsteinsäureceter 785. Dioxychinondicarbonsäureceter 787.

Dreibasische Säuren. Trimesinsaure 787. Trimellithsäure 788.
Vierbasische Säuren. Pyromellithsäure 789. Chinontetracarbonsäureester 789. Mellophansäure 790.
Sechsbasische Säuren. Mellithsäure 790. Euchronsäure 791.

Ungesättigte Benzolderivate.

Styrol 792. Phenylacetylen 793. Zimmtalkohol 794. Benzylidenaceton 795. Zimmtsäure 797. Atropasäure 802. Phenylpropiolsäure 804. Cumarsäure 807. Cumarin 809. Umbelliferon 811. Piperinsäure 813. Benzalmalonsäure 814.

Derivate mit geschlossenen Seitenketten.

Benzofurfurangruppe 816. Cumaron 816.
Benzothiophengruppe 817. Thionaphten.
Benzopyrrol- oder Indolgruppe 817.
Indol 818. Alkylindole 819. Skatol 821. Oxindol 822. Indoxyl 823. Indogenide 824. Dioxindol, Isatin 825. Isatoxime 828.
Indigoblau 829. Indigoweiss 831.
Indazolgruppe 832. Isindazolgruppe 833.

Derivate mit mehreren Benzolkernen 833.

1) *Mit direct verbundenen Benzolkernen. Diphenylgruppe.*
Diphenyl 834. Benzidin 835. Carbazol 836. Coeruglinon 838. Diphensäure 839.
Diphenylenderivate 840. Fluoren 841. Diphenylenketonsäure 841.
Ditolyl, Diphenylbenzol 842. Triphenylbenzol 843.
2) *Mit durch 1 C-Atom verbundenen Benzolkernen.*
Diphenylmethanderivate 843.
Diphenylmethan 847. Benzophenon 848. Auramin 849.
Diphenylaethane 805. Diphenylessigsäure 851. Benzilsäure 851.
Phenyltolylmethane 852. Benzoylbenzoësäuren 853.
Triphenylmethanderivate 854.
Triphenylmethan 855. Diphenyltolylmethane 856.
Amidoderivate 857. Malachitgrün 858. Rosaniline 860. Alkylirte Rosaniline 864. Pararosanilinderivate 865.
Phenolderivate 867. Aurin 868. Rosolsäure 869.
Carboxylderivate 870. Phtalophenon 871. Phtaleïne 872. Phtaline 873. Fluorescin 874. Coeruleïn 874.
3) *Mit durch 2 C-Atome verbundenen Benzolkernen.*
Dibenzylgruppe 875.
Dibenzyl 875. Stilben 875. Hydrobenzoïne 876. Benzoïn 877. Benzil 878.
Pinakone und Pinakoline 879. Carboxylderivate 880.
Tetraphenylaethan 881. Dibenzylketon 881.
Anthracengruppe 882.
Anthracen 884. Oxyanthracen 885. Phtalidine und Phtalideïne 886.
Anthrachinon 886. Oxyanthrachinone 888. Dioxanthrachinone: Alizarin 889. Trioxyanthrachinone: Purpurin 891.
Alkylirte Anthracene 892. Methylanthracen 892. Chrysophansäure 892. Anthracencarbonsäuren 893.

Indonaphten. Hydrindonaphten 894.
4) *Mit condensirten Benzolkernen.*
Naphtalin 897.
Homologe Naphtaline 898. Acenaphten 899. Amidonaphtaline 900. Naphtylendiamine 901. Naphthalinroth 902. Naphtionsäure 903. Naphtole 904. Naphtochinone 906. Naphtalizarin 907. Naphtoësäuren 910.
Naphtofurfurane und Naphtindole.
Phenanthrengruppe 912.
Phenanthren 912. Phenanthrenchinon 913. Beten 914.
Fluoranthen 915. Pyren 915. Chrysen. Naphtanthrecen 916.

Derivate Stickstoffhaltige Kerne.
Pyrazolgruppe 917.
Antipyrin 920. Pyrazolblau 921.
Pyridingruppe 923.
Pyridin 927. Picoline 928. Phenylpyridine 930. Pyridone 930. Lutidon 931.
Pyridincarbonsäuren 931. Pyridindicarbonsäuren 934.
Hydropyridinderivate 936.
Piperidin 936. Coniin 937. Piperideïne, Tropin 938. Nicotin 939.
Pyrazine, Pyrimidine, Pyridazine.
Chinolingruppe 941.
Chinolin 946. Oxychinoline. Kairin 948. Thallin 949. Carbostyril 949.
Alkylchinoline 950. Chinaldin 951. Flavanilin 952. Chinolincarbonsäuren 953. Chinaldinsäure 953. Chininsäure 954.
Naphtochinolin. Anthrachinoline 955.
Isochinolingruppe 956.
Cinnolingruppe. Chinoxalingruppe 957.
Acridingruppe 960.
Acridin 960. Chrysanilin 961.
Phenazingruppe. Azine 962.
Eurhodine 964. Safranine 965. Induline und Nigrosine 967.

Anhang.
Alkaloide 968.
Opiumbasen 969. Chinabasen 970. Strychnonbasen 971. Atropin 972. Cocaïn 972.
Terpene 973.
Pinene 974. Camphene 976. Citrene 976. Cinene 977. Sylvestren 978.
Campher 979.
Borneol 980. Menthol 981. Camphersäure 982.
Harze 982. Glycoside 983. Farbstoffe 985.
Gallenstoffe 986. Leimsubstanzen 987.
Albuminate: Albumin 990. Fibrin 990. Caseïn 991.
Oxyhaemoglobin 991. Lecithin 992.

Einleitung.

Die Chemie der Kohlenstoffverbindungen wurde früher organische Chemie genannt. Diese Bezeichnung stammt aus den Zeiten Lavoisiers (1743—1794), welcher die grundlegenden Begriffe über die Natur der chemischen Elemente und Verbindungen aufstellte und zuerst auch die wahre Zusammensetzung der im Pflanzen- und Thierorganismus vorkommenden, sog. organischen Substanzen erkannte. Er hatte gefunden, dass bei ihrer Verbrennung stets Kohlendioxyd und Wasser gebildet werden. und zeigte, dass dieselben meist nur aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehen, denen sich zuweilen, namentlich in den Thiersubstanzen, noch der Stickstoff beigesellt. Ferner sprach Lavoisier die Ansicht aus, dass in den organischen Substanzen besonders zusammengesetzte Atomgruppen oder Radicale anzunehmen seien, während er die mineralischen Substanzen als directe Verbindungen der einzelnen Elemente auffasste.

Es war somit nachgewiesen, dass die dem Pflanzen- und Thierreich eigenthümlichen Substanzen eine andere Zusammensetzung besitzen, als die Mineralstoffe. Da es nun lange Zeit nicht gelingen wollte, erstere aus den Elementen synthetisch darzustellen, so glaubte man, dass ein wesentlicher Unterschied zwischen den organischen und den anorganischen Substanzen bestehe und unterschied die Chemie der ersteren als organische Chemie streng von der anorganischen. Es stellte sich die Ansicht fest, dass die chemischen Elemente in den belebten Körpern anderen Gesetzen unterworfen seien, als in der sog. leblosen Natur, dass die organischen Substanzen nur in den Organismen unter dem Einfluss einer besonderen „Lebenskraft“ gebildet würden, und dass es nicht möglich wäre, dieselben künstlich darzustellen.

Eine Thatsache genügte, um diese auf negativen Ergebnissen beruhenden Beschränkungen als unbegründet zu erweisen. Im Jahre 1828 wurde durch Wöhler der Harnstoff als erste organische Substanz künstlich dargestellt. Durch diese Synthese, welcher sich bald einige andere anschlossen, war die Annahme einer besonderen Kraft bei der Bildung der organischen Substanzen principiell widerlegt. Dennoch hielt man noch in den vierziger Jahren mit Gerhardt an der Ansicht fest, dass die chemischen Kräfte

nur zerstörend wirken, und definirte mit Berzelius die organischen Substanzen als solche, welche durch die Lebenskraft gebildet werden. Zahlreiche weitere Synthesen zeigten jedoch bald, dass solche Anschauungen nicht länger haltbar waren. Alle anderen Versuche, die organischen Substanzen von den anorganischen abzugrenzen — Chemie der einfachen und der zusammengesetzten Radicale —, erwiesen sich als erfolglos. Wir wissen jetzt, dass dieselben sich nicht wesentlich von einander unterscheiden, dass die Eigenthümlichkeiten der organischen Verbindungen nur auf der Natur ihres wesentlichen Bestandtheiles, des Kohlenstoffs, beruhen, und dass alle den Pflanzen und Thieren eigenthümlichen Substanzen künstlich aus den Elementen dargestellt werden können.

Die organische Chemie ist daher die Chemie der Kohlenstoffverbindungen. Ihre Ausscheidung als besondere Disciplin aus der allgemeinen Chemie ist nur aus practischen Rücksichten geboten; sie ist veranlasst durch die überaus grosse Zahl der Kohlenstoffverbindungen und die hohe Durchbildung der sie umfassenden Lehren.

Es sei hierbei der Unterschied hervorgehoben zwischen den Begriffen organisch und organisirt. Verschiedene Kohlenstoffverbindungen haben die Fähigkeit, in den lebenden Organismen eine organisirte Structur anzunehmen, zu Zellen zusammenzutreten. Die Ursachen und Bedingungen dieser Organisirung sind uns bis jetzt nicht bekannt, ebensowenig wie die Ursachen des Zusammentritts der Molecüle zu Krystallen oder der Atome zu Molecülen.

Ferner sei bemerkt, dass die organische Chemie sich nicht mit der Erforschung der chemischen Vorgänge im Pflanzen- und Thierorganismus befasst; es ist das die Aufgabe der physiologischen Chemie.

Zusammensetzung der Kohlenstoffverbindungen.

Organische Elementaranalyse.

Die meisten der in den Pflanzen und Thieren vorkommenden Kohlenstoffverbindungen bestehen nur aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, viele enthalten auch Stickstoff; man hat daher diese Elemente auch als organogene bezeichnet. Einige natürliche Substanzen enthalten auch Schwefel und Phosphor. Künstlich lassen sich dagegen fast alle Elemente, Metalloide und Metalle, als Bestandtheile der Kohlenstoffverbindungen, in directe

Bindung mit Kohlenstoff einführen. Die Zahl der bekannten Kohlenstoffverbindungen ist überaus gross, die der möglichen fast unbegrenzt. Es ist daher ein allgemeines Verfahren, die einzelnen Verbindungen aus einem Gemenge abzuscheiden, wie ein solches in der Mineralchemie zur Trennung der Basen und Säuren besteht, nicht gut möglich. Es existiren nur specielle Methoden zur Trennung gewisser Gemenge, die in Pflanzen- und Thierkörpern vorkommen. Die Aufgabe der organischen Elementaranalyse besteht nur darin, in einer Kohlenstoffverbindung, nachdem sie rein dargestellt und durch constante Eigenschaften als Individuum charakterisirt ist, die in ihr enthaltenen Elemente qualitativ und quantitativ festzustellen. Sie beschränkt sich daher meist auf die Bestimmung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff. Zur directen Bestimmung des Sauerstoffs existiren keine practisch anwendbaren einfachen Methoden; man berechnet seine Menge gewöhnlich aus dem Deficit, nachdem alle anderen Bestandtheile gefunden sind.

Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs.

Der Kohlenstoffgehalt einer Substanz lässt sich meistens daran erkennen, dass dieselbe beim Glühen unter Luftabschluss verkohlt. Ganz allgemein findet man ihn, wie auch den Gehalt an Wasserstoff, durch eine Verbrennung. Man mengt die Substanz in einer Glasröhre mit Kupferoxyd und erhitzt; der Kohlenstoff verbrennt dann zu Kohlendioxyd, der Wasserstoff zu Wasser. Zur quantitativen Bestimmung fängt man beide Produkte getrennt in besonderen Apparaten auf und bestimmt deren Gewichtszunahme. Kohlenstoff und Wasserstoff werden stets gleichzeitig in einer Operation bestimmt. Die Details der quantitativen Elementaranlyse sind in den Lehrbüchern der analytischen Chemie ausführlich beschrieben; es seien daher hier nur die Grundzüge der angewandten Methoden dargelegt.

Die Verbrennung geschieht meistens mittelst Kupferoxyd in einer 50—60 cm. langen, schwerschmelzbaren Glasröhre, die an einem Ende in eine Spitze ausgezogen ist (Fig. 1). Man bringt

Fig. 1.

in die Röhre zuerst etwas trockenes, frisch geglühtes körniges Kupferoxyd (von a bis b), dann das Gemenge der festen Substanz

(etwa 0,2—0,3 Gr.) mit pulverigem Kupferoxyd (b bis c) und füllt weiter die Röhre mit körnigem Kupferoxyd an (bis d), auf welches man einen Asbestpfropfen setzt. Ist die zu analysirende Substanz flüssig, so wägt man sie in einem zu einer Spitze ausgezogenen Glaskügelchen ab und bringt dieses in die Verbrennungsröhre. Nach der Beschickung fügt man in das vordere Ende des Verbrennungsrohrs mittelst eines gut schliessenden Korkes ein gerades oder gebogenes Chlorcalciumrohr (Fig. 2). Dasselbe ist mit trockenem, gekörnten Chlorcalcium gefüllt, welches die in der Verbrennungsröhre gebildeten Wasserdämpfe absorbirt, während das Kohlendioxyd unverändert hindurchgeht. An das Chlorcalciumrohr fügt man weiter, mittelst einer Kautschukröhre, einen Liebig'schen Kaliapparat (Fig. 3), der Kalilauge (vom sp. Gew. 1,27) enthält; zweckmässiger wendet man den Kaliapparat von

Fig. 2.

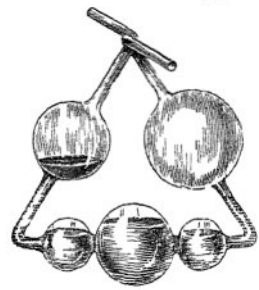


Fig. 3.

Geissler an. In diesem wird das bei der Verbrennung entstehende Kohlendioxyd absorbirt. An den Kaliapparat fügt man dann noch eine kleine Röhre, welche mit Kalistücken gefüllt ist; dieselbe dient dazu, um die geringe Menge Wasserdampf, welche aus dem Kaliapparat entweichen könnte, zurückzuhalten. Vor der Verbrennung wägt man das Chlorcalciumrohr und den Kaliapparat

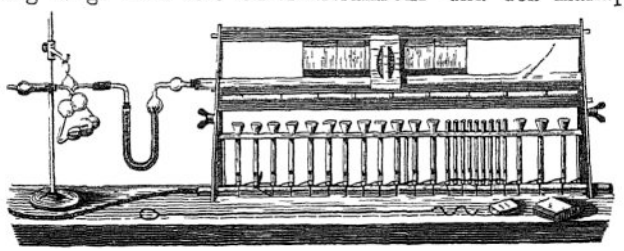


Fig. 4.

(nebst Kaliröhre) getrennt, stellt die Verbindung her und bringt das Verbrennungsrohr in den Verbrennungsofen. Das ganze Arrangement der Apparate ist in Fig. 4 verdeutlicht.

Man erhitzt nun zuerst den vorderen und den hinteren Theil der Verbrennungsröhre, welche nur reines Kupferoxyd enthalten; sodann erhitzt man allmählich und theilweise den mittleren Theil, welcher das Substanzgemenge enthält. Die Erhitzung muss in der Weise regulirt werden, dass das entwickelte Kohlendioxyd in einzelnen Blasen in den Kaliapparat eintritt. Sobald dieses nicht mehr geschieht, ist die Verbrennung beendigt. Man löscht dann die Flammen aus, verbindet das ausgezogene Ende der Verbrennungsröhre mittelst eines kurzen Kautschukrohrs mit einem Trockenapparat, bricht die Spitze innerhalb des Kautschukrohrs ab und aspirirt dann Luft, um alle Wasserdämpfe und Kohlensäure aus dem Verbrennungsrohr in die Absorptionsapparate überzuführen (die aspirirte Luft wird in dem vorgelegten Trockenapparate von Feuchtigkeit und Kohlensäure gereinigt). Bei schwer verbrennbaren Substanzen empfiehlt es sich, zuletzt durch die Verbrennungsröhre einen Sauerstoffstrom durchzuleiten, um allen Kohlenstoff zu verbrennen. Nachdem die Verbrennungsröhre erkaltet, nimmt man die Apparate auseinander und wägt getrennt die Chlorcalciumröhre und den Kaliapparat. Die Zunahme des Gewichtes der Chlorcalciumröhre bezeichnet die Menge des gebildeten Wassers, diejenige des Kaliapparates die Menge des Kohlendioxydes; hieraus lässt sich dann leicht die Menge des in der verbrannten Substanz enthaltenen Wasserstoffs und Kohlenstoffs berechnen.

Anstatt die Substanz mit dem Kupferoxyd zu mengen, empfiehlt es sich, dieselbe in einem Porzellan- oder Platinschiffchen in eine beiderseitig offene (nicht ausgezogene) Verbrennungsröhre einzuführen und die Verbrennung von Anfang an in einem Luft- oder Sauerstoffstrome vorzunehmen — Verfahren von Glaser. Das Verbrennungsrohr (Fig. 5) enthält eine Schicht von körnigem

Fig. 5.

Kupferoxyd, die zwischen zwei Asbestpfropfen eingeschlossen ist (d bis e); dieselbe wird im Luftstrom ausgeglüht und erkalten gelassen. Das vordere Ende des Rohrs (f) wird dann mit dem gewogenen Chlorcalciumrohr und dem Kaliapparat verbunden, das Platinschiffchen mit der Substanz (c) durch das andere Ende ein-

geschoben und letzteres mit dem Sauerstoffgasometer oder dem Reinigungsapparat verbunden. Alsdann erhitzt man das Kupferoxyd zum Glühen und führt die Verbrennung in einem langsamen Luft- und Sauerstoffstrom aus. Um eine mögliche Rückwärtsdiffusion der Verbrennungsgase zu verhindern, fügt man in die Röhre nach dem Schiffchen einen Pfropfen (b) von Asbest oder Kupfer, oder schaltet zwischen die Verbrennungsröhre und den Reinigungsapparat einen Quecksilberverschluss ein. Nach vollendeter Verbrennung kann sofort eine zweite Analyse vorgenommen werden.

Bei dem eben beschriebenen Verfahren, die Substanz im Schiffchen in einer beiderseits offenen Röhre zu verbrennen, kann man anstatt des Kupferoxydes auch Platinschwarz (mit Asbest gemengt) anwenden — Verfahren von Kopfer. Es genügt dann ein weit kürzerer und einfacher construirter Verbrennungsofen, und eignet sich das Verfahren namentlich zur Verbrennung halogenhaltiger Verbindungen (Zeits. f. anal. Chem. 1878, B. 17, 1).

Wenn die Substanz Stickstoff enthält, so bilden sich bei der Verbrennung zuweilen Stickstoffoxyde, die im Chlorcalciumrohr und im Kaliapparate absorbirt werden. Um diese Fehlerquelle zu vermeiden, ist es nöthig, die Stickstoffoxyde zu Stickstoff zu reduciren. Es geschieht dies, indem man die Verbrennungsgase über eine zum Glühen erhitzte Schicht von metallischem Kupfer leitet, das in Form von Drehspänen oder als Drahtnetzrolle in den vorderen Theil der dann etwas länger zu nehmenden Verbrennungsröhre eingeführt wird. Das Kupfer muss zuvor im Wasserstoffstrom reducirt und ausgeglüht werden, schliesst dann aber meist Wasserstoff ein, durch dessen Verbrennung Wasser gebildet würde; es ist daher nöthig, nach der Reduction dasselbe im Luftbade oder besser im Kohlensäurestrom oder im Vacuum auf etwa 200° zu erhitzen. Zweckmässiger jedoch reducirt man das oxydirte Kupfer mittelst der Dämpfe von Ameisensäure oder Methylalkohol, indem man eine geringe Menge dieser Flüssigkeiten in ein trockenes Reagenzröhrchen giesst und dann die zum Glühen erhitzte Kupferrolle hineinsenkt: das so reducirte Kupfer ist völlig wasserstofffrei.

Enthält die Substanz Chlor, Brom oder Jod, so entstehen Halogenverbindungen des Kupfers (CuX), die etwas flüchtig sind und in das Chlorcalciumrohr übergehen können. Um das zu verhindern, bringt man in den vorderen Theil der Verbrennungsröhre ein spiralförmig zusammengerolltes dünnes Kupfer- oder besser Silberblech. Enthält die Substanz Schwefel, so entsteht beim Verbrennen mit Kupferoxyd Schwefeloxyd, das durch eine vorgelegte Schicht von Bleisuperoxyd gebunden werden kann (Zeits. anal. Chem 17, 1). Oder man wendet zur Verbrennung anstatt des Kupferoxydes Bleichromat an, welches den Schwefel in nicht flüchtiges schwefelsaures Blei verwandelt. Bei der Verbrennung von organischen Salzen der Alkalien und Erden wird ein Theil des Kohlendioxyds von der Basis zurückgehalten, und mengt man daher zur Austreibung desselben der Substanz im Schiffchen etwas Kaliumbichromat oder Chromoxyd (Ber. 13, 1641) bei.

Bestimmung des Stickstoffs.

Der Stickstoffgehalt der Kohlenstoffverbindungen lässt sich in vielen Fällen daran erkennen, dass sie beim Erhitzen oder Verbrennen den Geruch von verbrannten Federn entwickeln. Viele stickstoffhaltige Substanzen bilden beim Erhitzen mit Alkalien (am besten mit Natronkalk) Ammoniak. Ein ganz allgemeines, sehr empfindliches Verfahren zum Nachweis von Stickstoff ist folgendes. Man erhitzt die zu prüfende Substanz in einem Reagenzröhrchen mit etwas Natrium oder Kalium, bei explodirbaren Substanzen unter Zusatz von trockener Soda. Es bildet sich hierbei, meist unter schwacher Verpuffung, Cyankalium. Den Rückstand löst man in Wasser, fügt zum Filtrate etwas eisenoxydhaltige Eisenvitriollösung und einige Tropfen Kalilauge, erwärmt etwas und versetzt dann mit überschüssiger Salzsäure. Ein ungelöst bleibender blauer Niederschlag von Berlinerblau oder eine bläulich grüne Färbung zeigt den Stickstoffgehalt der geprüften Substanz an.

Quantitativ bestimmt man den Stickstoff entweder dem Volum nach, indem man die Substanz verbrennt und den entwickelten freien Sticktoff auffängt, — oder als Ammoniak, indem man die Substanz mit Natronkalk glüht. Die erstere Methode ist für alle Substanzen anwendbar, während nach der letzteren nur die Amid- und Cyanverbindungen, nicht aber die Nitro-, Azo- und andere Stickstoffverbindungen, bestimmt werden können.

1) **Methode von Dumas.** In eine gläserne, an einem Ende zugeschmolzene Verbrennungsröhre, von etwa 70—80 cm. Länge bringt man zuerst eine Schicht (etwa 20 cm) von trockenem primärem Natriumcarbonat oder von Magnesit, hierauf reines Kupferoxyd (6 cm), weiter das Gemenge der Substanz mit Kupferoxyd, und dann wieder reines gekörntes Kupferoxyd (20—30 cm); schliesslich füllt man die Röhre mit reinen Kupferdrehspänen (S. 6) (etwa 20 cm) an. In das offene Ende der Verbrennungsröhre setzt man mittelst eines Kautschukstöpsels eine gebogene Gasableitungsröhre ein, welche in eine Quecksilberwanne taucht (Fig 6). Hierauf erhitzt man den hinteren Theil der Verbrennungsröhre, welcher das Natriumbicarbonat enthält, um durch die entwickelte Kohlensäure alle Luft aus der Verbrennungs- und der Ableitungsröhre zu verdrängen. Man erkennt das daran, dass die entweichenden Gase, nach wiederholtem Prüfen, vollständig durch die Kalilauge eines kleinen Reagenzröhrchens absorbirt werden, welches man in die Quecksilberwanne eingeführt hat. Nach Constatirung der Abwesenheit von Luft stülpt man in die Quecksilberwanne über das

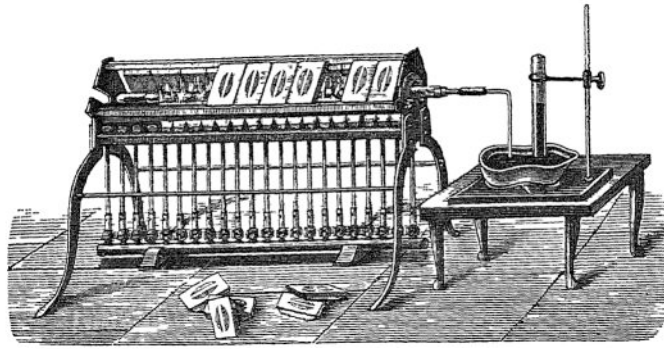


Fig. 6.

Ende des Gasentwicklungsrohrs ein mit Quecksilber gefülltes graduirtes Gasmessrohr und lässt in letzteres mittelst einer Pipette einige Cubikcentimeter concentrirter Kalilauge aufsteigen. Hierauf schreitet man zur Verbrennung. Man erhitzt zuerst das metallische Kupfer und die reine Kupferoxydschicht im vorderen Theil der Röhre, hierauf allmählich das Gemenge. Nach beendigter Verbrennung erhitzt man dann nochmals einen andern Theil der Schicht des Natriumbicarbonates, um durch die entwickelte Kohlensäure allen Stickstoff aus der Verbrennungsröhre in das Gasmessrohr überzuführen. Alle Kohlensäure wird von der Kalilauge absorbirt und es befindet sich im Gasmessrohr nur reiner Stickstoff, der in der Substanz enthalten war. Hierauf bringt man das Gasmessrohr in einen Cylinder mit Wasser, lässt einige Zeit stehen, bis die Temperatur sich ausgeglichen, liest dann das Volum des Gases an den Theilstrichen ab und notirt die Temperatur der umgebenden Luft und den Barometerstand. Aus diesen Daten berechnet man das Gewicht (G) des Stickstoffvolums in Grammen nach der Formel

$$G = \frac{V(h-w)}{760(1+0{,}00367t)} \times 0{,}0012562,$$

in welcher V das beobachtete Volum in Cubikcentimetern, h die Barometerhöhe und w die Spannung des Wasserdampfes bei der Temperatur t bedeuten. Die Zahl 0,0012562 ist das Grammengewicht von 1 Cc. Stickstoff bei 0^0 C. und 760 Mm. Barometerdruck.

Anstatt das beobachtete Dampfvolum V nach dem Barometerstande und der Aussentemperatur auf den Normalzustand von 760 und 0^0 (gemäss dem obigen Ausdruck) zu reduciren, kann man

diese Reduction zweckmässig weit einfacher durch Vergleichung des beobachteten Dampf- oder Gasvolumen mit der Ausdehnung eines bei 760 mm. und 0^0 gemessenen Normalvolumen (100) ausführen. — gemäss der Gleichung

$$V_0 = V \cdot \frac{100}{v},$$

in welcher v das veränderte Normalvolum (100) bezeichnet. Es können dazu die Apparate von Kreusler (Ber. **17**, 30) und Winkler (Ber. **18**, 2534), oder der Nitrometer von Lunge dienen.

Die Stickstoffbestimmungen ergeben gewöhnlich einen geringen Ueberschuss, da es nicht gelingt, die Luft vollständig aus dem Verbrennungsrohr auszutreiben und das vorgelegte metallische Kupfer zuweilen Wasserstoff einschliesst (vgl. S. 7): es empfiehlt sich daher, die Röhre mittelst einer Quecksilberluftpumpe zu evacuiren (Zeits. f. analyt. Chem. **17**, 409).

Anstatt den entwickelten Stickstoff in einem gewöhnlichen Gasmessrohr aufzufangen, wendet man zweckmässiger besondere „Azotometer" an, unter denen namentlich die Apparate von Schiff (Ber. **13**, 886), Zulkowsky (ibid. 1099), Groves (ibid. 1341) und Ilinski (Ber. **17**, 1348) empfehlenswerth sind. Ueber Verfahren zur gleichzeitigen Bestimmung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff (Methoden von Hempel und V. Meyer) siehe Zeits. f. analyt. Chem. **17**, 409 und Ber. **19**. Ref. 710.

In den Nitro- und Nitrosoverbindungen lässt sich der Stickstoffgehalt indirect mittelst einer titrirten Lösung von Zinnchlorür bestimmen. Die Gruppen NO_2 und NO werden durch das Zinnchlorür in die Amidgruppe verwandelt, indem Zinnchlorid gebildet wird, dessen Menge man durch Titrirung des überschüssigen Zinnchlorürs mittelst Jodlösung bestimmt — Methode von Limpricht (Ber. **11** p. 40).

2) **Methode von Will und Varrentrap.** Beim Glühen der meisten stickstoffhaltigen organischen Substanzen (mit Ausnahme der Nitrokörper) mit Alkalien wird aller Stickstoff als Ammoniak ausgeschieden. Am geeignetsten erweist sich der sog. Natronkalk, welchen man durch Eintragen von Kalkhydrat (2 Th.) in die wässerige Lösung von reinem (nitratfreiem) Natronhydrat (1 Th.), Eindampfen des Gemenges und schwaches Glühen gewinnt. Man mengt die gewogene, fein gepulverte Substanz mit Natronkalk (etwa 10 Th.), bringt das Gemenge in eine etwa 30 Cm. lange Verbrennungsröhre und füllt die Röhre weiter mit Natronkalk

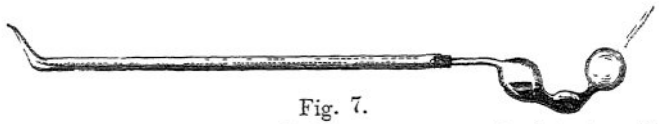


Fig. 7.

an. In das offene Ende der Röhre setzt man mittelst eines Kaut-

schukstöpsels den Kugelapparat (Fig. 7), welcher verdünnte Salzsäure enthält, ein. Hierauf erhitzt man auf einem Verbrennungsofen zuerst den vordern, dann den das Gemenge enthaltenden Theil der Verbrennungsröhre. Um alles Ammoniak aus der letzteren in den Kugelapparat überzuführen, aspirirt man durch den Apparat einen Luftstrom, nachdem die zugeschmolzene Spitze abgebrochen ist. Aus der vorgelegten Salzsäure fällt man mittelst Platinchlorid den gebildeten Salmiak als Ammoniumplatinchlorid ($PtCl_4.2NH_4Cl$), glüht den Niederschlag und wägt das hinterbliebene Platin; 1 Atom Platin entspricht 2 Mol. NH_3, mithin 2 Atomen Stickstoff.

Gewöhnlich wird nach diesem Verfahren etwas zu wenig Stickstoff erhalten, da ein Theil des Ammoniaks leicht Zersetzung erleidet; man vermeidet das, wenn man dem Substanzgemenge etwas Zucker zusetzt und die Röhre nicht zu stark erhitzt (Zeits. **19**, 91). Ferner muss die Röhre möglichst mit Natronkalk gefüllt sein (Zeits. **22**, 280). Anstatt der gewichtsanalytischen Bestimmung des Ammoniaks nimmt man schneller eine titrimetrische vor, indem man in den Apparat eine bestimmte Menge Säure einführt und den Ueberschuss unter Anwendung von Fluoresceïn oder Methylorange als Indicator zurücktitrirt.

Um die Methode von Will und Varrentrap auch allgemeiner anwendbar zu machen, fügt man dem Natronkalk reducirende Substanzen hinzu. Nach dem Verfahren von Goldberg dient dazu ein Gemenge von Natronkalk (100 Th.), mit Zinnsulfür (100 Th.) und Schwefel (20 Th.), welches sich namentlich zur Bestimmung des Stickstoffs in organischen Nitro- und Azokörpern eignet (Ber. **16**, 2549). Nach C. Arnold ist ein Gemenge von Natronkalk (2 Th.) mit Natriumhyposulfit (1 Th.) und Natriumformiat (1 Th.) auch für Nitrate geeignet (Ber. 18, 806).

3) **Methode von Kjeldahl.** Man erhitzt die Substanz mit conc. Schwefelsäure bis zur Lösung und fügt dann Kaliumpermanganat (pulverförmig oder in Schwefelsäure gelöst) hinzu bis zur grünen Färbung; hierbei wird die organische Substanz zerstört und der Stickstoff in Ammoniak verwandelt; letzteres wird aus der Lösung nach Verdünnen mit Wasser durch Destillation mit Natronlauge ausgetrieben (Zeits. **22**, 366). Die Methode eignet sich namentlich zur Bestimmung des Stickstoffs in Pflanzentheilen (vergl. Ber. 18, Ref. 199).

Bestimmung der Halogene.

Einen Gehalt an Chlor und Brom erkennt man meist daran, dass die Substanz mit grünlich gesäumter Flamme brennt. Aeusserst empfindlich ist folgende Reaction. Man befestigt in einem Platindrahtöhr etwas Kupferoxyd, glüht es in einer Flamme aus bis dieselbe farblos erscheint, bringt dann zu dem Kupferoxyd ein wenig der Substanz und erhitzt in der nichtleuchtenden Gasflamme; dieselbe färbt sich dann bei Gegenwart von Chlor und Brom intensiv grünlich blau. Genauer erkennt man den Gehalt

an Halogenen, indem man die Substanz in einem Glasröhrchen mit etwas gebranntem Kalk glüht, die Masse in Salpetersäure löst und dann Silbernitratlösung hinzufügt.

Die quantitative Bestimmung geschieht nach folgenden Methoden:

1) In eine an einem Ende zugeschmolzene schwerschmelzbare Glasröhre von etwa 30 cm Länge bringt man zuerst etwas Calciumoxyd, dann das Gemenge der Substanz mit Calciumoxyd und hierauf noch eine Schicht Calciumoxyd; der angewandte Kalk muss chlorfrei sein. Man glüht die Röhre auf dem Verbrennungsofen, schüttet nach dem Erkalten den Inhalt in verdünnte Salpetersäure, filtrirt, versetzt mit Silbernitrat und wägt das gefällte Halogensilber.

Leichter als durch Kalk wird die Zersetzung durch ein Gemenge von Kalk mit $^1/_4$ Th. Natriumcarbonat oder von 1 Th. Natriumcarbonat mit 2 Th. Kalisalpeter bewirkt und kann bei weniger flüchtigen Substanzen im Platin- oder Porzellantiegel auf der Gaslampe ausgeführt werden (Ann. **195**, 295 u. **190**, 40). Bei jodhaltigen Körpern entsteht etwas Jodsäure, welche nach dem Lösen der Masse mittelst schwefliger Säure reducirt werden muss. An Stelle der gewichtsanalytischen Bestimmung der gebildeten Halogenmetalle empfiehlt sich sehr das titrimetrische Verfahren von Volhardt mittelst Rhodanammonium (Ann. **190**, 1).

In ähnlicher Weise kann die Zersetzung auch durch Glühen mit Eisenoxyd ausgeführt werden (Ber. **10**, 290).

2) Verfahren von Carius. Man erhitzt die in einem Glasröhrchen abgewogene Substanz mit conc. Salpetersäure und etwas Silbernitrat in einer zugeschmolzenen Röhre auf 150—300° und bestimmt die Menge des gebildeten Halogensilbers. Zum Erhitzen der Röhren eignet sich namentlich der Ofen von Babo (Ber. **13**, 1219). Die Oxydation der Substanz kann zuweilen nach dem Verfahren von P. Klason (S. 12) ausgeführt werden.

3) In vielen Fällen, namentlich bei in Wasser löslichen Substanzen, lassen sich die Halogene durch Einwirkung von Natriumamalgam abscheiden und in Halogensalze überführen, deren Menge in der abfiltrirten Lösung bestimmt wird.

Bestimmung des Schwefels und Phosphors.

Der Schwefelgehalt lässt sich häufig nachweisen, indem man die Substanz mit etwas Kalihydrat schmilzt; es entsteht dann Schwefelkalium, welches auf einem reinen Silberblech einen schwarzen Fleck von Schwefelsilber bildet. Sicherer und in allen Fällen (auch wenn Schwefel an Sauerstoff gebunden ist) gelingt der Nachweis durch Erhitzen der Substanz mit Natrium; die wässerige filtrirte Lösung wird mit Nitroprussidnatrium auf Schwefelnatrium geprüft.

Zur Bestimmung von Schwefel und Phosphor glüht man die gewogene Substanz mit einem Gemenge von Salpeter und Kaliumcarbonat, oder man oxydirt sie nach Carius durch Erhitzen mit Salpetersäure in einer zugeschmolzenen Röhre. Die gebildete Schwefelsäure oder Phosphorsäure wird dann nach den allgemeinen analytischen Methoden bestimmt.

Nach dem Verfahren von Brügelmann, welches nicht nur zur Bestimmung von Schwefel und Phosphor, sondern auch der Halogene geeignet ist, verbrennt man die Substanz in einer offenen Verbrennungsröhre im Sauerstoffstrom und leitet die Verbrennungsproducte durch eine Schicht von reinem gekörnten Aetzkalk (oder Natronkalk), welche sich in derselben Verbrennungsröhre befindet und zum Glühen erhitzt ist. Alsdann löst man den Kalk in verdünnter Salpetersäure, fällt die Halogene durch Silbernitrat, die Schwefelsäure durch Chlorbarium und die Phosphorsäure (nach Entfernung des Silber mittelst Salzsäure) durch essigsaures Uranoxyd. In ähnlicher Weise lässt sich auch Arsen bestimmen (Zeits. analyt. Chem. **15**, 1 und **16**, 1). Nach Sauer fängt man die durch Verbrennung der Substanz gebildete schweflige Säure in bromhaltige Salzsäure auf (Ibid. **12**, 178).

Nach dem Verfahren von P. Klason zur Bestimmung von Schwefel, wie auch der Halogene, oxydirt man die Substanz in einem mit Nitrosedämpfen beladenen Sauerstoffstrom, indem man die Verbrennungsproducte über Platinrollen leitet (Ber. **19**, 1910). Ueber die Bestimmung des Schwefels im Leuchtgas siehe das Verfahren von Th. Poleck, Zeits. **22**, 17.

Ermittelung der chemischen Molecularformel.

Die Elementaranalyse ergiebt die procentische Zusammensetzung der analysirten Substanz. Eine weitere Aufgabe besteht in der Ermittelung der atomistischen Molecularformel.

Das einfachste Verhältniss der in einer Verbindung enthaltenen Anzahl von Elementaratomen erfährt man, wenn man die gefundenen Procentzahlen durch die respectiven Atomgewichte der Elemente dividirt. Angenommen die Elementaranalyse der Milchsäure habe folgende procentische Zusammensetzung ergeben:

Kohlenstoff	40,0	%
Wasserstoff	6,6	„
Sauerstoff	53,4	„ (durch Differenz)
	100,0.	

Dividirt man diese Procentzahlen durch die entsprechenden Atomgewichte (C = 12, H = 1, O = 16), so erhält man folgende Quotienten:

$$\frac{40,0}{12} = 3,3 \quad \frac{6,6}{1} = 6,6 \quad \frac{53,4}{16} = 3,3.$$

Das Verhältniss der Anzahl der Atome von Kohlenstoff. Wasserstoff und Sauerstoff in der Milchsäure ist demnach wie 3,3 : 6,6 : 3,3, oder wie 1 : 2 : 1. Das heisst, die einfachste atomistische Formel der Milchsäure ist CH_2O; es bleibt aber unentschieden, welches Multiplum dieser Formel die wahre Zusammensetzung ausdrückt. In der That kennen wir verschiedene Substanzen von der empirischen Formel CH_2O, wie das Oxymethylen CH_2O, die Essigsäure $C_2H_4O_2$, die Milchsäure $C_3H_6O_3$, den Traubenzucker $C_6H_{12}O_6$ etc. Für complicirt zusammengesetzte Substanzen ist sogar die Ableitung der einfachsten Formel keine zuverlässige, da sich aus den Procentzahlen, bei Berücksichtigung der möglichen Beobachtungsfehler, verschiedene Formeln berechnen lassen. Es muss daher die wahre Molecularformel anderweitig festgestellt werden. Es geschieht das nach zwei Verfahren: allgemein in allen Fällen durch die Erforschung der chemischen Reactionen und der Derivate der gegebenen Substanz, — speciell für die flüchtigen, unzersetzt verdampfbaren Körper, durch die Bestimmung der Dampfdichte (vgl. Lehrbuch der anorganischen Chemie 5. Aufl. S. 177).

Das erstere Verfahren ist ziemlich complicirt und wird in der Weise ausgeführt, dass man Derivate darstellt, dieselben analysirt und ihre Formeln mit der supponirten Formel der Stammsubstanz vergleicht. Am einfachsten stellt sich die Aufgabe, wenn die Substanz eine Säure oder Base ist. Man führt sie dann in ein Salz über, bestimmt die Menge des mit der Säure verbundenen Metalls oder der mit der Base verbundenen Mineralsäure und berechnet daraus die Aequivalentformel. Zur Erläuterung mögen folgende Beispiele dienen.

Man stellt das Silbersalz der Milchsäure dar (die Silbersalze sind meist leicht rein zu erhalten und krystallisiren meist ohne Krystallwasser) und bestimmt die in ihm enthaltene Menge Silber. Man findet dann 54,8 % Silber. Da das Atomgewicht des Silbers = 107,7, so berechnet sich die Menge der im Milchsäure-Silber mit 1 Atom Silber verbundenen anderen Bestandtheile nach dem Ansatz

$$54{,}8 : (100 - 54{,}8) = 107{,}7 : x$$
$$x = 89{,}0.$$

Unter der Annahme, dass die Milchsäure einbasisch ist, dass im Silbersalz 1 Atom Wasserstoff durch Silber vertreten ist, folgt hieraus, dass das Moleculargewicht der freien Milchsäure = 89 + 1 = 90. Mithin muss die einfachste empirische Formel der Milchsäure $CH_2O = 30$ verdreifacht werden. Die Molecularformel der freien Milchsäure ist daher $C_3H_6O_3 = 90$:

C_3	= 36	40,0
H_6	= 6	6,7
O_3	= 48	53,3
	90	100,0.

Ist die organische Substanz eine Base, so stellt man gewöhnlich das Platindoppelsalz dar. Diese Doppelsalze sind dem Ammoniumplatinchlorid $PtCl_4.2(NH_3HCl)$ ähnlich constituirt, indem das Ammoniak durch die Base vertreten ist. Man bestimmt in dem Doppelsalz die Platinmenge durch Glühen und berechnet die mit 1 Atom Platin (198 Th.) verbundene Menge der anderen Bestandtheile. Indem man von der gefundenen Zahl 6 Atome Chlor und 2 Atome Wasserstoff abzieht und dann durch 2 dividirt, findet man das Aequivalent- resp. das Molecular-Gewicht der Base.

Einfacher ist die Bestimmung des Moleculargewichts der Körper aus der Dampfdichte. Nach dem Gesetze von Avogadro sind in gleichen Volumen aller Gase und Dämpfe, bei gleicher Temperatur und gleichem Druck, gleich viel Molecüle enthalten. Die Moleculargewichte verhalten sich daher wie die specif. Gewichte. Da man nun die specif. Gewichte auf $H = 1$ bezieht, die Moleculargewichte aber auf $H_2 = 2$, so findet man die Moleculargewichte, indem man die specif. Gewichte mit 2 multiplicirt. Wird das specif. Gewicht auf Luft = 1 bezogen, so ist das Moleculargewicht gleich dem specif. Gewicht multiplicirt mit 28.86 (da die Luft 14,43 mal schwerer ist als Wasserstoff):

		Molecular-Gew.	Specif. Gew.	
Luft	—	—	14,43	1.
Wasserstoff	H_2	= 2	1	0,0693
Sauerstoff	O_2	= 32	16	1,1060
Chlor	Cl_2	= 70,8	35,4	2,4550
Stickstoff	N_2	= 28	14	0,970
Chlorwasserstoff	HCl	= 36,4	18,2	1,262
Wasser	H_2O	= 18	9	0,622
Ammoniak	NH_3	= 17	8,5	0,589
Grubengas	CH_4	= 16	8	0,553
Aethan	C_2H_6	= 30	15	1,037
Pentan	C_5H_{12}	= 72	36	2,489
Aethylen	C_2H_4	= 28	14	0,964
Amylen	C_5H_{10}	= 70	35	2,430

Die nach beiden Methoden — nach der chemischen, aus den Umsetzungen, und nach der physikalischen, aus der Dampfdichte

— abgeleiteten Moleculargewichte sind, wie die Erfahrung gezeigt hat, stets identisch. Wenn eine Abweichung stattfindet, so ist diese stets dadurch verursacht, dass die Substanz beim Uebergang in Dampfform eine Zersetzung oder Dissociation erleidet.

Bestimmung der Dampfdichte.

Die Methoden zur Dampfdichtebestimmung beruhen auf zwei wesentlich verschiedenen Principien. Nach dem einen ermittelt man das Gewicht des Dampfes, indem man ein von demselben erfülltes Gefäss von bekanntem Rauminhalt wägt — Methode von Dumas. Nach dem andern Princip wird eine gewogene Menge der Substanz verdampft und das Volum des gebildeten Dampfes bestimmt; hierbei kann das Dampfvolum entweder direct gemessen werden — Methoden von Gay-Lussac und A. W. Hofmann —, oder man berechnet dasselbe aus der äquivalenten Menge einer durch den Dampf verdrängten Flüssigkeit — Verdrängungsmethoden. Die ersteren drei Methoden, deren nähere Beschreibung in ausführlicheren Handbüchern*) zu finden ist, werden gegenwärtig in chemischen Laboratorien seltener angewandt, da dieselben jetzt durch ein auf der Verdrängungsmethode beruhendes Verfahren von V. Meyer fast völlig ersetzt sind, welches bei grösster Einfachheit in der Ausführung für die gewöhnlichen Zwecke der Dampfdichtebestimmung ausreichende Resultate liefert. Ueber die Anwendbarkeit der verschiedenen Methoden s. Ber. **15**, 2777.

Methode von V. Meyer — Dampfdichtebestimmung mittelst Luftverdrängung. Nach derselben wird eine gewogene Menge der Substanz in einem geschlossenen Raum verdampft, und das durch den Dampf verdrängte gleiche Luftvolum gemessen. Der hiezu dienende Apparat (Fig. 8) besteht aus einer gegen 600 mm. langen Glasröhre, an welcher ein cylindrisches Gefäss A von etwa 100 ccm Inhalt angeschmolzen ist, und deren obere, etwas erweiterte Oeffnung B durch einen Kork verschlossen werden kann. Am oberen Ende der Röhre ist seitlich eine capillare Glasröhre C angeschmolzen, welche zur Ableitung der verdrängten Luft dient und in einem Wasserbade D eintaucht. Die in einem kleinen Stöpselgläschen abgewogene Substanz wird im Gefässe A verdampft und die austretende Luft in einem Gasmessrohr E aufgefangen. Zur Erhitzung dient ein Dampfbad, bestehend aus einem weiten

*) Siehe Handwörterbuch d. Chemie v. Ladenburg Bd. 3, 244.

Glascylinder F*), dessen unteres etwas erweitertes Ende geschlossen ist und eine Flüssigkeit von bestimmtem Siedepunkt enthält. Die Natur der angewendeten Flüssigkeit richtet sich nach der zu bestimmenden Substanz, indem ihr Siedepunkt höher liegen muss, als der der letzteren. Man verwendet als Heizflüssigkeiten Wasser (100°), Xylol (gegen 140°), Anilin (184°), Benzoësäureäthylester (213°), Benzoësäure-amylester (261°), Diphenylamin (310°). Anstatt der Dampfbäder eignen sich zur Erhitzung auch die Luftbäder von L. Meyer (v. Ber. **16**, 1091, **11**, 1867 u. 2253).

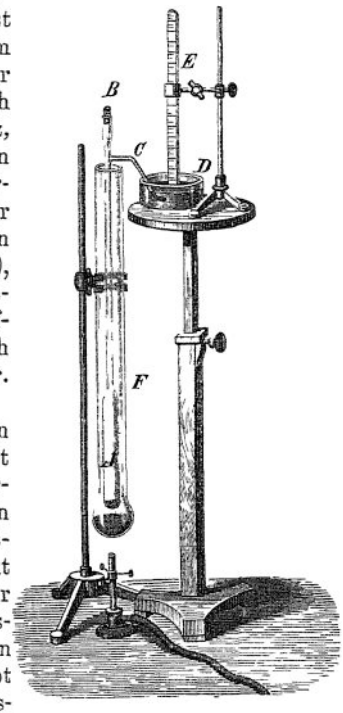


Fig. 8

Die ganze Operation wird in folgender Weise ausgeführt. Zuerst reinigt und trocknet man den Verdampfungsapparat A B, indem man mittelst einer langen dünnen Glasröhre Luft durchsaugt, und bedeckt den Boden des Gefässes A zur grösseren Sicherung mit etwas ausgeglühtem Asbest oder mit feinen Platindrahtspiralen. Alsdann schiebt man den Apparat in den Erhitzungscylinder F, welcher gegen 200 ccm der Heizflüssigkeit enthält, schliesst die obere Oeffnung B mittelst eines Kautschukstöpsels und taucht das Ende der seitlichen Ableitungsröhre C in das Wasserbad D. Man bringt nun die Heizflüssigkeit im Umhüllungscylinder mittelst einer constant brennenden Lampe zum Sieden, so dass das Gefäss A völlig von Dampf umgeben ist, der sich etwas höher condensirt und beständig zurückfliesst. Hiebei wird die im Gefäss enthaltene Luft erhitzt, dehnt sich aus und tritt theilweise aus dem seitlichen Ableitungsrohr durch das Wasserbad aus. Das Aufhören des Entweichens von Luftbläschen bezeichnet den Eintritt einer constanten Temperatur im Verdampfungsapparat A B, welcher dann zur Aufnahme der Substanz hergerichtet ist. Man

*) Eine andere zweckmässige Construction des Dampfmantels siehe Ber. 19, 1862.

lüftet nun den Gummistopfen und lässt die in einem Glaseimerchen oder in einer kleinen Glaskugel abgewogene Substanz (0,05—0,1 Gr.) durch die Oeffnung in den Cylinder A hineinfallen, schliesst sogleich wieder die Oeffnung und schiebt die Mündung der seitlichen Röhre C unter das mit Wasser gefüllte Gasmessrohr. Ein verbessertes Verfahren zur Einführung der Substanz siehe unten. Die Substanz verdampft und verdrängt ein gleiches Luftvolum, welches sich im Gasmessrohr ansammelt. Die Menge der Substanz wird deshalb so gering genommen, damit ihr Dampfvolum nicht mehr als etwa $^1/_3$ des Volumens des Gefässes A betrage. Wenn in einiger Zeit keine Luftblasen mehr austreten, ist die Dampfdichtebestimmung beendet; man schiebt dann das Gasmessrohr zur Seite und lüftet den Pfropfen, damit beim Erkalten nicht Wasser in den Apparat eintrete. Das gebildete Dampfvolum der Substanz findet sich im Gasmessrohr als gleiches Luftvolum, reducirt auf die Temperatur des Wasserbades und den gegebenen Luftdruck wieder. Man liest das Luftvolum ab und notirt die Temperatur und den Barometerdruck.

Die Berechnung der Dampfdichte S aus dem gefundenen Volum und der Menge der angewandten Substanz ist sehr einfach. Dieselbe ist gleich dem Gewicht des Dampfes P (gegeben durch das Gewicht der angewandten Substanz) dividirt durch das Gewicht des gleichen Volum Luft P′:

$$S = \frac{P}{P'}.$$

Das Gewicht von 1 ccm Luft bei 0^0 und 760 mm Druck beträgt 0,001293 Gramm. Das gefundene Luftvolum V bei der beobachteten Temperatur steht unter dem Druck H—w, wo H den Barometerstand und w die Tension des Wasserdampfes bei der Temperatur t bedeutet. Sein Gewicht berechnet sich nach der Formel

$$P' = 0{,}001293 \,.\, V \,.\, \frac{1}{1 + 0{,}00367\, t} \cdot \frac{H - w}{760}\text{*)}.$$

Mithin ist die gesuchte Dampfdichte

$$S = \frac{P(1 + 0{,}00367\, t) \,.\, 760}{0{,}001293 \,.\, V \,.\, (H - w)}.$$

Die Methode von V. Meyer, obgleich im Princip nicht ganz fehlerfrei, ergiebt practisch völlig genügende Resultate, da es bei der Ableitung des Moleculargewichtes aus der Dampfdichte sich um relativ grosse Zahlen handelt und kleine Differenzen nicht in Betracht kommen.

*) Einfacher führt man die Reduction des Luftvolum auf 760 mm und 0^0 durch Vergleichung mit einem Normalvolum aus (s. Seite 9).

Eine grössere Ungenauigkeit resultirt aus dem beschriebenen Verfahren zur Einführung der Substanz, da hierbei zugleich einige Luftblasen in den Apparat gebracht werden. Man umgeht diesen Fehler in folgender Weise (Ber. 13, 1079). Das obere Ende B des Apparates wird durch einen kurzen Kautschukschlauch mit einer kurzen Glasröhre verbunden, welche, horizontal liegend, das Substanzröhrchen enthält und am andern Ende durch einen Gummiverschluss geschlossen ist. Wenn die Temperatur des Apparates beim Erhitzen, wie oben ausgeführt, constant geworden ist, lässt man das Substanzröhrchen durch Aufrichten der horizontalen Röhre in den Apparat hineinfallen und bringt die Röhre wieder in die frühere Stellung. Ueber ein anderes Verfahren zur Einführung der Substanz siehe Ber. 13, 991 und 18, 1624. Zur Prüfung der Substanz auf ihre Zersetzbarkeit bei der Versuchstemperatur erhitzt man eine geringe Menge derselben in einem mit langer Spitze versehenen Glaskügelchen (s. Ber. 14, 1466).

Substanzen, die über 300° sieden, erhitzt man in einem Bleibade (Ber. 11, 2255). Bei höheren Temperaturen, bei denen Gas entweicht, werden Porzellangefässe angewandt und die Erhitzung in Gasöfen vorgenommen (Ber. 12, 1112). Bei Substanzen, die bei der Verdampfung durch Luft verändert werden, füllt man den Apparat zuvor mit reinem Stickstoff an (vergl. Ber. 18, 2809). Ueber Modificationen der Verdrängungsmethode zur Bestimmung der Dichte von Gasen siehe V. Meyer, Ber. 13, 2019 und 15, 137, 1161 u. 2771; ferner Crafts, Ber. 13, 851, 14, 356 u. 16, 476. Ueber Luftbäder zum Erhitzen und Regulatoren s. L. Meyer, Ber. 16, 1087 u. 17, 478. Ueber die Rheometer von Giroud s. Ber. 18, 2838.

Die Modification von La Coste gestattet Dampfdichtebestimmungen nach V. Meyer im luftverdünnten Raum (Ber. 18, 2122). Anstatt in den vertical stehenden cylindrischen Apparaten, kann die Verdampfung der Substanzen zuweilen zweckmässig nach H. Schwarz auch in horizontal liegenden, auf einem Verbrennungsofen zu erhitzenden, gewöhnlichen Verbrennungsröhren ausgeführt werden (Ber. 16, 1051). Ueber das Verfahren von Nilson und Pettersson s. Ber. 17, 987 u. 19, Ref. 88.

Chemische Structur der Kohlenstoff-Verbindungen.

Durch die Elementaranalyse und die Erforschung der chemischen Umsetzungen oder durch die Bestimmung der Dampfdichte ist die Moleculargrösse einer gegebenen Substanz und die absolute Zahl der in ihr enthaltenen Elementaratome ermittelt. Hiermit wäre die Aufgabe, die chemische Formel einer Verbindung festzustellen, gelöst, wenn nicht die Erfahrung gezeigt hätte, dass es vielfach ganz verschiedene Körper von derselben molecularen Zusammensetzung giebt. Solche Körper werden isomere (von ἰσομερής, aus gleichen Theilen bestehend) genannt. Im weiteren Sinne isomer nennt man auch alle Körper von gleicher pro-

centischer Zusammensetzung. Beruht diese Isomerie auf einer verschiedenen Moleculargrösse (Seite 14) der Substanzen, so bezeichnet man sie als Polymerie; ein specieller Fall der Polymerie ist die Allotropie der Elemente (vgl. Anorganische Chemie, 5. Aufl. p. 84).

Die eigentliche Isomerie, d. h. die Erscheinung, dass Körper von gleicher Zusammensetzung und gleicher Atomzahl verschieden sind, lässt sich nur durch die Annahme einer verschiedenen Gruppirung der Atome im Molecül deuten. Dass eine solche in der That stattfindet, ergiebt sich aus der Erforschung der chemischen Reactionen, indem es leicht gelingt, aus isomeren Körpern ganz verschiedene Atomgruppen und Atome abzuspalten oder durch andere auszutauschen. Die Atome sind daher in den isomeren Körpern verschieden vertheilt oder gebunden, und es stellt sich die Aufgabe dar, diese verschiedene chemische Bindung der Atome, die chemische Constitution der Verbindungen, zu erforschen — als einen Ausdruck für ihr ganzes chemisches Verhalten. Da aber das Wesen der chemischen Affinität und die Art der Vereinigung der Atome zu Molecülen uns gänzlich unbekannt ist, so kann auch der Ausdruck der chemischen Constitution nur ein hypothetischer sein — eine blosse Formulirung der bei den chemischen Umsetzungen der Verbindungen factisch erkannten Regelmässigkeiten.

Die verschiedenen Versuche, die chemische Constitution der Verbindungen zu formuliren, gehören der Geschichte der Chemie an (siehe S. 31). Gegenwärtig ist diese Aufgabe, namentlich für die Kohlenstoffverbindungen, bis zu einem hohen Grade gelöst in der Lehre oder Theorie der chemischen Structur, welche auf den Begriffen von der verschiedenen Valenz der Elementaratome und ihrer Fähigkeit sich nach einzelnen Affinitätseinheiten zu binden beruht (siehe Lehrbuch der anorganischen Chemie, 5. Aufl. p. 179).

Während in der anorganischen Chemie die Zahl der isomeren Körper nur sehr beschränkt ist und die Aufstellung von Structurformeln daher eine geringere Bedeutung hat, sind die Erscheinungen der Isomerie bei den Kohlenstoffverbindungen überaus zahlreich, so dass Constitutions- oder Structurformeln, durch welche das ganze chemische Verhalten bezeichnet wird, durchaus nothwendig werden. Obgleich nun häufig sehr complicirte Verhältnisse vorliegen, so lässt sich doch die Structur aller bis jetzt erforschten Kohlenstoffverbindungen aus folgenden drei Grundsätzen ableiten:

1) Die Kohlenstoffatome sind in ihren Wasserstoffverbindungen constant vierwerthig — wie das auch in der Stellung des Kohlenstoffs im periodischen System zum Ausdruck kommt. Die einzige Verbindung, in welcher der Kohlenstoff scheinbar zweiwerthig functionirt, ist das Kohlenoxyd CO (siehe unten).

2) Die vier Affinitätseinheiten des Kohlenstoffs sind, wie das gewöhnlich ausgedrückt wird, gleichwerthig, d. h. es lassen sich keine Verschiedenheiten derselben bei der Bildung von Verbindungen nachweisen. Bindet man die vier Affinitäten des Kohlenstoffs an verschiedenartige Elemente oder Gruppen, so ist die Reihenfolge der Bindung ganz gleichgültig. Die Körper

CH_3Cl	$CH_3.NH_2$	$CH_3.CO_2H$	$CH_3.CH_3$	CH_2Cl_2
Chlormethyl	Methylamin	Essigsäure	Dimethyl	Dichlormethan

$$CO\begin{matrix}\diagup CH_3\\ \diagdown C_2H_5\end{matrix} \qquad CO\begin{matrix}\diagup O.CH_3\\ \diagdown O.C_2H_5\end{matrix} \qquad CH_3.CH\begin{matrix}\diagup O.C_2H_3O\\ \diagdown O.C_3H_5O\end{matrix}$$

Methylaethylketon — Methylaethylcarbonat — Aethyliden-acetat-propionat

sind nur in je einer Modification bekannt und ist es in keiner Weise gelungen, Isomere derselben darzustellen.

3) Die Kohlenstoffatome haben die Fähigkeit sich gleichsam kettenförmig aneinander zu reihen, indem sie sich mit je einer oder mehreren Valenzeinheiten binden. Desgleichen vermögen dieselben sich auch mit andern Elementaratomen mittelst einer oder mehrerer Valenzen zu vereinigen.

Diese Sätze sind der Ausdruck der bis jetzt erkannten thatsächlichen Verhältnisse. Die Vierwerthigkeit des Kohlenstoffs ist in allen sicher erforschten Verbindungen erwiesen. Das Kohlenoxyd CO bildet keinen Gegenbeweis, da die Werthigkeit eine relative Function der Atome ist (vergl. Anorg. Chemie 5. Aufl. p. 184) und die Existenz derselben in gleicher Weise durch die Natur des Sauerstoffs, wie durch die des Kohlenstoffs bedingt wird; mit gleicher Berechtigung kann im Kohlenoxyd der Sauerstoff als vierwerthig, wie der Kohlenstoff als zweiwerthig bezeichnet werden. Aus der Existenz des Kohlenoxydes folgt daher in keiner Weise, dass auch in Wasserstoffverbindungen der Kohlenstoff zweiwerthig functioniren kann; es ist vielmehr trotz vielfacher Versuche bisher nicht gelungen, solche Verbindungen mit zweiwerthigen Kohlenstoffatomen darzustellen (vergl. S. 25).

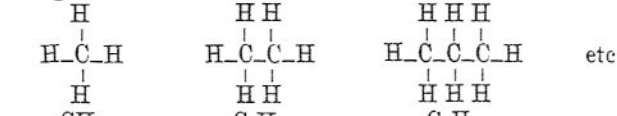
Die Gleichwerthigkeit der vier Kohlenstoffaffinitäten, in dem oben erläuterten Sinne, ist ebenfalls sicher constatirt. Nach der früheren Typen- oder Substitutionstheorie erschien es möglich, dass Verbindungen wie

CH_3Cl und $CClH_3$, oder $CH_3(NH_2)$ und $NH_2(CH_3)$ etc.

isomer sind. Durch alle Versuche aber ist es erwiesen, dass die Aufeinanderfolge der Substituirung oder die Umkehr derselben ohne Einfluss ist; in allen ähnlichen Fällen resultiren stets identische Körper.

In Betreff der Bindungsfähigkeit der Kohlenstoffatome unter einander und mit andern Elementen ist anzuführen, dass nicht alle denkbaren Bindungen wirklich möglich sind. Gewisse Atomgruppirungen gelingt es in keiner Weise zu realisiren, und die Bindungsfähigkeit zweier Atome wird sehr häufig durch die ausser ihnen im Molecül noch vorhandenen Atome beeinflusst. Die sich hierauf beziehenden Erscheinungen, die für die Constitutionsverhältnisse von grossem Interesse sind, werden in Späterem bei den einzelnen Fällen erörtert werden.

Die verschiedene Art der Verkettung der Kohlenstoffatome äussert sich am deutlichsten in ihren Verbindungen mit Wasserstoff, — in den sog. Kohlenwasserstoffen. Entzieht man dem einfachsten Kohlenwasserstoff, dem Methan CH_4, ein Atom Wasserstoff, so vermag die restirende einwerthige Gruppe CH_3 sich mit einer andern zu vereinigen zu dem Körper $CH_3\_CH_3$ oder C_2H_6, dem Aethan oder Dimethyl. In diesem Körper kann wieder ein Wasserstoffatom durch die Gruppe CH_3 vertreten werden, wodurch der Körper $CH_3\_CH_2\_CH_3$ das Propan entsteht. Deutlicher stellt sich die Structur dieser Körper in folgender graphischer Darstellungsweise dar:



CH_4 C_2H_6 C_3H_8

Durch Fortsetzung dieser gleichsam kettenartigen Verbindung der Kohlenstoffatome entsteht eine ganze Reihe von Kohlenwasserstoffen:

$CH_3\_CH_2\_CH_2\_CH_3$ $CH_3\_CH_2\_CH_2\_CH_2\_CH_3$ etc.
C_4H_{10} C_5H_{12}

von der allgemeinen Formel C_nH_{2n+2}, in welcher jedes Glied sich von dem nächst vorhergehenden und nächst folgenden um die Differenz CH_2 unterscheidet.

Die zu einer solchen Reihe gehörenden Körper werden homologe genannt. Ausser der homologen Reihe der Kohlenwasserstoffe existiren noch viele andere, — so die der einwerthigen Alkohole und der einbasischen Säuren:

CH_4	CH_4O	CH_2O_2
C_2H_6	C_2H_6O	$C_2H_4O_2$
C_3H_8	C_3H_8O	$C_3H_6O_2$
C_4H_{10}	$C_4H_{10}O$	$C_4H_8O_2$
C_5H_{12}	$C_5H_{12}O$	$C_5H_{10}O_2$.

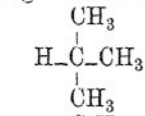
Die zu solchen homologen Reihen gehörenden Körper zei-

gen, der ähnlichen chemischen Structur wegen, eine grosse Uebereinstimmung in ihrem ganzen chemischen Charakter.

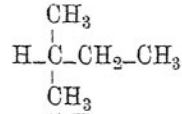
Die eben betrachtete Verkettungsweise der Kohlenstoffatome zu einer einfachen offenen Kette wird als normale Structur bezeichnet. In derselben unterscheidet man die mittelständigen Kohlenstoffatome von den endständigen; erstere sind beiderseitig an zwei andere Kohlenstoffatome gebunden und besitzen daher noch zwei Valenzeinheiten, welche durch zwei Wasserstoffatome (oder andere Elemente) gesättigt sind. Die endständigen Kohlenstoffatome der Kette sind dagegen an drei Wasserstoffatome gebunden. Allgemein lässt sich die normale Structur durch folgende Formeln ausdrücken:

$$CH_3\text{–}(CH_2)_n\text{–}CH_3 \text{ oder } (CH_2)_n\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$$

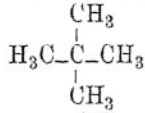
Die Kohlenstoffatome können sich aber auch mit drei und mit vier anderen Kohlenstoffatomen binden; es entsteht so die tertiäre und quaternäre Bindung oder Structur der Kohlenstoffketten, wie aus folgenden Formeln ersichtlich:



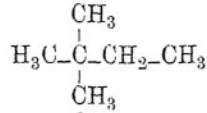
C_4H_{10}
Tertiäres Butan



C_5H_{12}
Tertiäres Pentan.



C_5H_{12}
Quaternäres Pentan



C_6H_{14}
Quaternäres Hexan.

Durch diese verschiedenartige Bindung der Kohlenstoffatome erklären sich nun die für die höheren Glieder zahlreichen Isomerien, welche wir specieller bei den Kohlenwasserstoffen betrachten werden.

In allen angeführten Structurfällen sind je zwei Kohlenstoffatome einfach mit einander verbunden; die Zahl der Valenzeinheiten (Wasserstoffatome), welche die aus n Atomen bestehenden Kohlenstoffkerne direct zu binden vermögen, beträgt $2n+2$ (v. S. 21). Weitere Valenzen können, ohne Zerfall der Kohlenstoffkerne, nicht mehr gebunden werden. Man bezeichnet daher die nach der allgemeinen Formel C_nX_{2n+2} (in welcher X die Zahl der direct an Kohlenstoff gebundenen Valenzen bezeichnet)

constituirten Körper als gesättigte Verbindungen oder Grenzverbindungen.

Ausser den Grenzkohlenwasserstoffen C_nH_{2n+2} existirt aber noch eine Reihe homologer (s. S. 21) Kohlenwasserstoffe der Form C_nH_{2n}:

C_2H_4 Aethylen
C_3H_6 Propylen
C_4H_8 Butylen
C_5H_{10} Amylen etc.

Die Existenz dieser Verbindungen wird durch die Annahme erklärt, dass in ihnen zwei Kohlenstoffatome durch je zwei Valenzen miteinander verbunden sind — durch doppelte oder zweiwerthige Bindung —, wie aus folgenden Structurformeln ersichtlich:

$\underset{\text{Aethylen}}{CH_2{=}CH_2}$ $\underset{\text{Propylen.}}{CH_3{-}CH{=}CH_2}$

Für die Formel C_4H_8 sind drei Structurfälle möglich:

$CH_3{-}CH_2{-}CH{=}CH_2$ $CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_3$

und $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C{=}CH_2.$

Da zur Zusammenkettung der Kohlenstoffatome eine einfache Bindung genügt, so vermögen solche Körper noch zwei Valenzeinheiten direct zu binden; man bezeichnet sie daher als ungesättigte Verbindungen. Durch Addition zweier Wasserstoffatome verwandeln sich die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} in die Grenzkohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2}, wobei die doppelte Bindung in die einfache übergeht:

$$\begin{matrix}CH_2\\\|\\CH_2\end{matrix} + H_2 = \begin{matrix}CH_3\\|\\CH_3.\end{matrix}$$

Die Annahme der Verkettung der Kohlenstoffatome durch je zwei Valenzen, durch sog. doppelte oder zweiwerthige Bindung, bedeutet in keiner Weise (wie das zuweilen irrthümlich verstanden wird) eine dichtere, festere Bindung derselben. Es war längst bekannt, dass die ungesättigten Verbindungen leichter gespalten werden können und ein grösseres specif. Volum besitzen als die gesättigten, und dass daher die doppelte Bindung eine weniger innige ist, als die einfache (vergl. dieses Lehrbuch, 1. Auflage, S. 40). Die Anwendung der Doppelstriche veranschaulicht nur die Thatsache, dass immer nur je zwei direct verbundene C-Atome sättigungsfähig sind (v. S. 25).

Auch die Erscheinung, dass die ungesättigten Verbindungen eine grössere Verbrennungswärme besitzen, spricht dafür, dass die Bindung der C-Atome eine weniger innige ist. Ueber einen Versuch zur Erklärung dieses Verhaltens s. A. Baeyer B. 18, 2277.

Eine dritte Reihe von Kohlenwasserstoffen entsteht durch Bin-

dung von zwei Kohlenstoffatomen durch je drei Valenzen, — durch dreifache oder dreiwerthige Bindung. Ihre Zusammensetzung entspricht der allgemeinen Formel C_nH_{2n-2}:

C_2H_2 Acetylen
C_3H_4 Allylen
C_4H_6 Crotonylen etc.

Ihre Structurformeln sind:

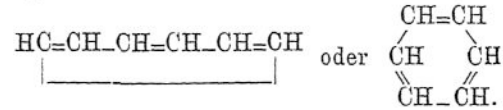
$CH{\equiv}CH$ $CH_3{-}C{\equiv}CH$ $CH_3{-}CH_2{-}C{\equiv}CH$.

Man kann diese Kohlenwasserstoffe als ungesättigt im zweiten Grade betrachten. Sie vermögen zwei und vier Valenzen direct zu binden, indem sie so in die Verbindungen C_nH_{2n} und dann in die Grenzverbindungen C_nH_{2n+2} übergehen.

Die Körper, welche bei derselben Anzahl von Kohlenstoffatomen eine abnehmende Anzahl von Wasserstoffatomen enthalten, bezeichnet man als isologe Verbindungen. Solche isologe Reihen sind z. B. folgende:

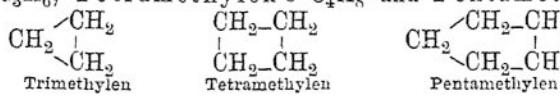
C_2H_6 Aethan	C_3H_8 Propan	C_3H_8O Propylalkohol
C_2H_4 Aethylen	C_3H_6 Propylen	C_3H_6O Allylalkohol
C_2H_2 Acetylen	C_3H_4 Allylen	C_3H_4O Propargylalkohol.

Schliesslich existirt eine grosse Reihe von Kohlenstoffverbindungen, welche als aromatische bezeichnet worden sind. Dieselben leiten sich alle von einem aus 6 Atomen Kohlenstoff bestehenden Kerne ab, dessen einfachste Verbindung das Benzol C_6H_6 darstellt. Die Structur dieses Kernes ist wahrscheinlich eine derartige, dass die 6 Kohlenstoffatome eine geschlossene Kette mit abwechselnd einfacher und doppelter Bindung bilden, wie das in folgenden Formeln veranschaulicht ist:



Durch Ersetzung von Wasserstoff im Benzol durch andere Atome oder Gruppen entstehen die zahlreichen aromatischen oder Benzolverbindungen, die eine besondere Körperklasse darstellen.

Als Vorstufen zu der sehr beständigen, geschlossenen oder ringförmigen 6gliedrigen Benzolkette stellen sich die erst in neuester Zeit erschlossenen ringförmigen Ketten des Trimethylen's C_3H_6, Tetramethylen's C_4H_8 und Pentamethylen's



dar, von welchen ebenfalls durch Ersetzung der Wasserstoffatome eine Reihe von Verbindungen deriviren.

Die ungesättigten Kohlenstoffverbindungen wurden früher auch in einer andern Weise aufgefasst. Man nahm an, dass ähnlich wie im Kohlenoxyd die Kohlenstoffatome auch in Wasserstoffverbindungen zweiwerthig auftreten können, indem die beiden anderen Affinitäten ungesättigt oder frei bleiben. Nach dieser Anschauungsweise wäre die Existenz zahlreicher isomerer Verbindungen vorauszusehen. So entsprächen der Formel C_2H_4 die zwei Körper

$$CH_2{=}CH_2 \text{ und } CH^3{-}\overset{\text{II}}{C}H,$$

von welchem jedoch nur der erstere Körper, das Aethylen wirklich existirt. Der Formel C_3H_6 entsprächen ausser dem wirklich existirenden Propylen $CH_3{-}CH{=}CH_2$ noch zwei Körper

$$CH_3{-}CH_2{-}\overset{\text{II}}{C}H \text{ und } CH_3{-}\overset{\text{II}}{C}{-}CH_3.$$

Es ist aber, trotz vielfacher Versuche nicht möglich gewesen, solche isomere Körper zu erhalten. Desgleichen ist der Körper $\overset{\text{II}}{C}H_2$, das Methylen (siehe dieses), nicht darstellbar. Für alle sog. ungesättigten Verbindungen, welche genügend untersucht sind, ist es nachgewiesen, dass die zwei freien Valenzen stets zwei verschiedenen Kohlenstoffatomen angehören. Aus dem Aethylen $CH_2{=}CH_2$ entsteht durch Addition von 2 Atomen Chlor der Körper $CH_2Cl{-}CH_2Cl$; der isomere Körper $CH_3{-}\overset{\text{II}}{C}H$ müsste die Verbindung $CH_3{-}CHCl_2$ liefern. Umgekehrt erhält man aus Aethylenchlorid $CH_2Cl{-}CH_2Cl$ das Aethylen $CH_2{=}CH_2$, während aus Aethylidenchlorid $CH_3{-}CHCl_2$ nicht das isomere sog. Aethyliden $CH_3{-}\overset{\text{II}}{C}H$ erhalten werden kann. Ob in der That, wie oben angenommen, die freien Affinitäten der zwei Kohlenstoffatome mit einander verbunden sind, ob doppelte Bindung stattfindet, — das kann nicht mit Bestimmtheit entschieden werden und ist auch ganz irrelevant, da wir über das Wesen der Bindung keine Vorstellung haben. Zweifellos steht es fest, dass die Möglichkeit der sog. freien Valenz eines Kohlenstoffatomes bedingt ist durch die freie Valenz eines anderen Kohlenstoffatomes, welches direct mit dem ersteren verbunden ist. So existirt wohl der Körper $CH_3{-}CH{-}CH_2$ (das Propylen), nicht aber die Verbindungsformen $CH_3{-}CH_2{-}\overset{\text{II}}{C}H$ oder $CH_3{-}\overset{\text{II}}{C}{-}CH_3$. Diese Erkenntniss, durch welche, den thatsächlichen Verhältnissen entsprechend, die Zahl der möglichen Isomerien bedeutend eingeengt wird, findet ihren Ausdruck in der Annahme der constanten Vierwerthigkeit des Kohlenstoffs. Wenn in Zukunft neue Isomere entdeckt würden, so könnte die Annahme einer Zweiwerthigkeit des Kohlenstoffs zulässig werden. So lange aber nicht zwingende Gründe vorliegen, muss von der Aufstellung einer neuen fundamentalen und weittragenden Hypothese, welche die bestehenden Gesetzmässigkeiten aufhebt, Abstand genommen werden.

Im Vorhergehenden haben wir die verschiedenen Verkettungsarten der Kohlenstoffatome in ihren Wasserstoffverbindungen betrachtet. Dieselbe Verkettungsart äussert sich auch in allen anderen Kohlenstoffverbindungen, welche als Derivate der Kohlenwasserstoffe aufgefasst werden können, entstanden durch Ersetzung von Wasserstoff durch andere Elemente oder Atomgruppen.

Da alle Thatsachen dafür sprechen, dass die vier Valenzen des Kohlenstoffs gleichwerthig sind (siehe S. 20), so können Isomerien bei gleichem Kohlenstoffkern nur dadurch entstehen, dass die eintretenden Elemente oder Gruppen sich an verschieden functionirende Kohlenstoffatome binden, oder, wie man es gewöhnlich ausdrückt, verschiedene chemische Orte einnehmen. Zur Erläuterung mögen folgende Beispiele dienen. Nach der Formel C_2H_5Cl kann es nur einen Körper geben, von der Structur $CH_3{-}CH_2Cl$, weil in der Stammsubstanz $CH_3{-}CH_3$, dem Dimethyl, beide Kohlenstoffatome gleichartig functioniren. Dagegen entsprechen der Formel C_3H_7Cl zwei isomere Körper von der Structur

$$CH_3{-}CH_2{-}CH_2Cl \text{ und } CH_3{-}CHCl{-}CH_3,$$

da im Propan $CH_3{-}CH_2{-}CH_3$, von welchem sie deriviren, die Kohlenstoffatome nicht gleichartig gebunden sind, die eintretenden Halogenatome also relativ verschiedene Stellungen einnehmen können. In gleicher Weise entsprechen der Formel C_4H_9Cl vier Isomere: zwei, die vom normalen Butan $CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3$, und zwei andere, die vom Isobutan $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH{-}CH_3$ deriviren etc.

Noch grösser ist die Zahl der Isomeren, wenn zwei oder mehrere gleichartige oder ungleichartige Atome oder Gruppen eintreten. So entsprechen der Formel $C_2H_4Cl_2$ zwei Isomere:

$$CH_2Cl{-}CH_2Cl \text{ und } CH_3{-}CHCl_2.$$

Für die Formel $C_3H_6Cl_2$ sind vier Structurfälle möglich:

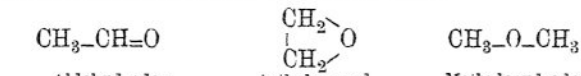
CH_3	CH_3	CH_3	CH_2Cl
$\vert$	$\vert$	$\vert$	$\vert$
CH_2	CCl_2	$CHCl$	CH_2
$\vert$	$\vert$	$\vert$	$\vert$
$CHCl_2$	CH_3	CH_2Cl	$CH_2Cl.$

Ganz in derselben Weise lassen sich auch alle anderen weiteren möglichen Isomerien ableiten. Die Natur der eintretenden Atome oder Gruppen ist für die Isomerieverhältnisse gleichgültig (s. S. 20).

Diejenigen Körper, welche sich von den Wasserstoffverbindungen durch Ersetzung von Wasserstoff durch die Halogene oder die Nitrogruppe NO_2 ableiten, bezeichnet man gewöhnlich als Substitutionsproducte; dieselben bewahren gewöhnlich den allgemeinen chemischen Charakter der Stammsubstanz. Im weiteren

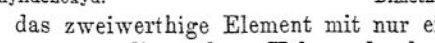
Sinne kann man überhaupt alle Kohlenstoffverbindungen als Substitutionsderivate der Kohlenwasserstoffe, resp. des Methans CH_4 auffassen.

Die zweiwerthigen Elemente, wie Sauerstoff und Schwefel, können sich entweder mit beiden oder mit nur einer Valenz an Kohlenstoff binden. Im ersteren Falle können sie mit einem oder mit zwei Kohlenstoffatomen verbunden sein:



Aldehyd oder Aethylidenoxyd. Aethylenoxyd Methyloxyd oder Dimethyläther.

Bindet sich das zweiwerthige Element mit nur einer Valenz an Kohlenstoff, so muss die andere Valenz durch andere Atome gesättigt sein:

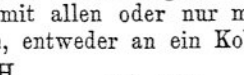


Aethylalkohol Aethylmercaptan.

Ebenso können auch die dreiwerthigen Elemente, wie Stickstoff und Phosphor, sich mit allen oder nur mit einzelnen Valenzen an Kohlenstoff binden, entweder an ein Kohlenstoffatom:

Aethylamin Carbimid Cyanwasserstoff

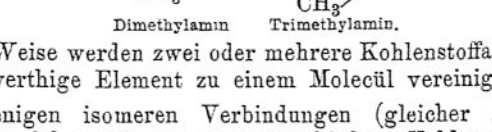
oder an zwei oder drei Kohlenstoffatome:



Dimethylamin Trimethylamin.

Auf diese Weise werden zwei oder mehrere Kohlenstoffatome durch das mehrwerthige Element zu einem Molecül vereinigt.

Diejenigen isomeren Verbindungen (gleicher Zusammensetzung), welche mehrere aber verschiedene Kohlenstoffgruppen durch ein mehrwerthiges Atom verbunden enthalten, werden als metamere bezeichnet. Solche metamere Verbindungen sind z. B.:



Methylpropylaether Diaethylaether

Trimethylamin Methylaethylamin Propylamin.

Dieselben können bei verschiedenen Reactionen in die sie con-

stituirenden Kohlenstoffgruppen (resp. deren Derivate) gespalten werden, wie sie auch umgekehrt aus diesen Gruppen oder deren Verbindungen aufgebaut werden können.

Gesetz der paaren Atomzahlen. In jeder Kohlenstoffverbindung ist die Summe der ungeradwerthigen Elemente (der einwerthigen und dreiwerthigen) wie H, Cl, Br, J und N, P, As eine gerade Zahl. So ist z. B. in der Cyanursäure $C_3H_3N_3O_3$ die Summe der Wasserstoff- und Stickstoffatome = 6, in dem trichloressigsauren Ammonium $C_2Cl_3(NH_4)O_2$ die Summe der Atome von Cl, N und H = 8. Dieses zuerst empirisch gefundene Gesetz, welches für die Aufstellung der chemischen Formeln der Kohlenstoffverbindungen von Bedeutung ist, findet jetzt, wie aus dem Vorhergehenden ersichtlich, eine einfache Erklärung in der Vierwerthigkeit des Kohlenstoffs und der Eigenschaft der Elemente, sich nach einzelnen Affinitäten zu binden.

Radicale und Formeln. Unter Radicalen oder Resten versteht man Atomgruppen, welche hinterbleiben, wenn man den gesättigten Molecülen ein oder mehrere Atome entzieht. Gewöhnlich nennt man die kohlenstoffhaltenden Gruppen Radicale, alle anderen aber, wie OH, SH, NH_2, NO_2, Reste oder Gruppen. Entzieht man den Grenzkohlenwasserstoffen C_nH_{2n+2} successive Wasserstoff, so erhält man Radicale von verschiedener, zunehmender Werthigkeit, welche sich mit anderen Elementen oder Gruppen bis zur Erreichung der Grenzform C_nH_{2n+2} vereinigen:

	Molecüle	CH_4 Methan	C_2H_6 Aethan	C_3H_8 Propan	C_4H_{10} Butan
Radicale	einwerthige	CH_3 Methyl	C_2H_5 Aethyl	C_3H_7 Propyl	C_4H_9 Butyl
	zweiwerthige	CH_2 Methylen	C_2H_4 Aethylen	C_3H_6 Propylen	C_4H_8 Butylen
	dreiwerthige	CH Methenyl	C_2H_3 Vinyl	C_3H_5 Glyceryl	C_4H_7 Crotonyl
	vierwerthige	C Kohlenstoff	C_2H_2 Acetylen	C_3H_4 Allylen	C_4H_6 Crotonylen.

Wie aus den im Vorhergehenden entwickelten Grundlagen der Structur ersichtlich ist, sind die Radicale im freien Zustande nicht existenzfähig. Scheidet man die einwerthigen aus ihren Verbindungen aus, so verdoppeln sie sich gewöhnlich:

$$\begin{matrix} CH_3J \\ CH_3J \end{matrix} + 2Na = \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_3 \end{matrix} + 2NaJ$$

2 Mol. Methyljodid — Dimethyl.

Die zwei- oder vierwerthigen Radicale können nur dann aus ihren Verbindungen ausgeschieden werden, wenn die frei werdenden Affinitäten zwei benachbarten Kohlenstoffatomen angehören, sich also gegenseitig binden können:

$$\underset{\text{Aethylenchlorid}}{\begin{matrix}CH_2Cl\\|\\CH_2Cl\end{matrix}} + 2\,Na = \underset{\text{Aethylen.}}{\begin{matrix}CH_2\\\|\\CH_2\end{matrix}} + 2\,NaCl;$$

dagegen kann aus dem Aethylidenchlorid $CH_3{-}CHCl_2$ nicht das Radical $CH_3{-}CH{=}$ abgeschieden werden (verg. S. 25).

Aehnlich wie aus Methylchlorid das Dimethyl, aus dem Aethylenchlorid das Aethylen, entsteht aus Dichloraethylen das Acetylen:

$$\underset{\text{Dichloraethylen}}{\begin{matrix}CHCl\\\|\\CHCl\end{matrix}} + 2Na = \underset{\text{Acetylen.}}{\begin{matrix}CH\\\equiv\\CH\end{matrix}} + 2NaCl.$$

Aus der Annahme von Radicalen leitet sich eine besondere Benennungsweise der Körper ab. So kann das vom Molecül Aethan C_2H_6 durch Substitution derivirende *Monochloraethan* C_2H_5Cl als eine Verbindung der Gruppe Aethyl mit Chlor aufgefasst werden und wird daher auch *Aethylchlorid* genannt. Der Körper CH_2Cl_2 wird als *Dichlormethan* oder als *Methylenchlorid* bezeichnet, der Körper $C_2H_5.NH_2$ als *Amidoaethan* oder *Aethylamin* etc. Aus diesem Grunde legt man den häufiger vorkommenden und einfacher zusammengesetzten Radicalen oder Atomgruppen besondere Namen bei (siehe S. 28). Die einwerthigen Radicale C_nH_{2n+1} werden nach ihren wichtigsten Verbindungen, den Alkoholen $C_nH_{2n+1}.OH$, als Alkoholradicale oder Alkyle bezeichnet, die zweiwerthigen als Alkylene etc.

Unter den einwerthigen Radicalen unterscheidet man primäre, secundäre und tertiäre, je nachdem das ungesättigte Kohlenstoffatom mit einem, zwei oder drei andern Kohlenstoffatomen verbunden ist:

$$\underset{\text{Primäres Propyl}}{CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}} \qquad \underset{\text{Secund. Propyl}}{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH{-}} \qquad \underset{\text{Tert. Butyl}}{(CH_3)_3C{-}};$$

sie entsprechen den primären, secundären und tertiären Alkoholen (siehe diese).

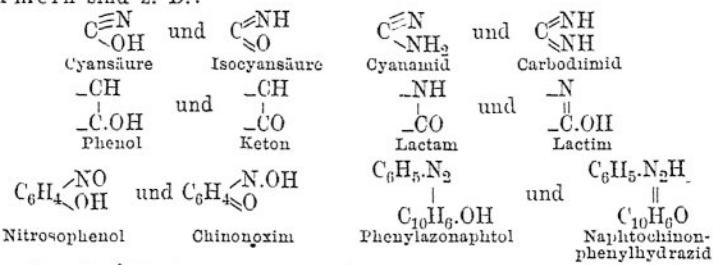
Die chemischen Formeln, welche die volle Gruppirung aller Atome bezeichnen, nennt man Structurformeln, wie

$$\underset{\text{Primärer Propylalkohol}}{CH_3{-}CH_2{-}CH_2.OH} \qquad \underset{\text{Secund. oder Isopropylalkohol}}{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH.OH}$$

Dieselben stellen ein Bild für das ganze chemische Verhalten einer gegebenen Verbindung dar. Die rationellen oder Constitutionsformeln drücken nur die Bindungsweise einzelner Atome aus, welche für die Verbindung besonders bezeichnend sind. So giebt die Formel $C_3H_7.OH$ an, dass der Körper ein Alkohol ist, mit allen den Alkoholen zukommenden Eigenschaften; sie lässt aber unbestimmt, ob der primäre oder secundäre Alkohol vorliegt. Man benutzt aber meistens solche Formeln der Einfachheit wegen, und bezeichnet die isomeren Radicale mit besonderen Namen. Die empirische oder unitäre Formel C_3H_8O giebt über die Natur des Körpers keine Auskunft, da dieselbe einer Reihe von isomeren, ganz verschiedenartigen Körpern zukommt.

Die gegenwärtigen chemischen Structurformeln verdeutlichen bis zu einem sehr hohen Grade die Isomerien und das Verhalten der chemischen Verbindungen, können aber nicht ein volles Bild derselben geben (verg. S. 19). Es hat sich vielmehr in letzter Zeit immer mehr herausgestellt, dass diese Formeln häufig nicht nur keine Erklärung, sondern in zahlreichen Fällen auch kein richtiges Bild der Isomerieverhältnisse darstellen. Sie erklären zunächst nicht die zahlreichen sog. molecularen Umlagerungen von isomeren Körpern in einander, — so der Propyl- und Isopropylverbindungen, der Cumin- und Cymolverbindungen etc. (s. Propylbromid und Cymol).

Ferner sind namentlich in letzterer Zeit in grösserer Anzahl Körper dargestellt worden, denen mit gleicher Berechtigung zwei verschiedene Structurformeln beigelegt werden können; baut man mittelst synthetischer Reactionen solche Formeln auf, so gelangt man nicht zu verschiedenen, sondern zu identischen Körpern. Diese Gleichdeutigkeit zweier verschiedener Structurformeln ist als Tautomerie bezeichnet worden (Laar, Ber. 18, 648 und 19, 730). Solche tautomere Formeln sind z. B.:



Der Grund, dass solche ihrer Structur nach verschiedene Formen thatsächlich identisch sind, liegt nach Laar darin, dass ein leicht bewegliches (Wasserstoff)-Atom fortwährend wechselnde Stellungen einnimmt; die tautomeren Formen bezeichnen nur die Grenzlagen, zwischen

denen die Atome oscilliren. Nach einer andern, nur wenig unterschiedenen Anschauung von v. Baeyer ist von solchen Formen nur die eine beständig, während die andere labile nur in ihren Derivaten (Alkylverbindungen existenzfähig ist und als pseudomere Form bezeichnet wird.

Eine andere Gruppe von Erscheinungen, welche in den gegenwärtigen Structurformeln keinen Ausdruck finden, umfasst diejenigen Fälle, wo zwei verschiedenen Substanzen ein und dieselbe Structurformel beigelegt werden muss. Einige solcher isomerer Substanzen gleicher Structur unterscheiden sich hauptsächlich nur durch ihre optischen Eigenschaften (rechts- und linksdrehende Weinsäure, Aepfelsäure etc.); man hat dieselben als physikalisch isomer bezeichnet, und zu ihrer Erklärung die Hypothese der asymmetrischen Kohlenstoffatome aufgestellt (siehe S. 44). Andere Körper gleicher Structur zeigen grössere chemische Verschiedenheiten. Es gehören zu ihnen namentlich ungesättigte Verbindungen, wie Fumarsäure und Maleïnsäure; ferner auch gesättigte Verbindungen, so die Hydrobenzoïne und die zwei Dimethyl- und Diphenylbernsteinsäuren etc. Man bezeichnet solche Isomere mit A. Michael als alloisomer, und benennt den weniger beständigen Körper als den Allokörper (s. Ber. 19, 1384).

Frühere Theorien über die Constitution der Kohlenstoffverbindungen.

Als im Anfange dieses Jahrhunderts die merkwürdigen Zersetzungen der chemischen Verbindungen durch den electrischen Strom entdeckt wurden, drängte sich die Ansicht auf, dass die Ursache der chemischen Affinität in electrischen Kräften bestehe. Man nahm an, dass die Elementaratome verschiedene electrische Polaritäten besässen und ordnete alle Elemente ihrem electrischen Verhalten nach in eine electrische Spannungsreihe ein. Die chemische Vereinigung sollte auf der Ausgleichung der verschiedenen Electricitäten beruhen. Eine nothwendige Folge dieser Hypothese war die dualistische Auffassung der Constitution der chemischen Verbindungen. Jede chemische Verbindung musste aus zwei electrisch verschiedenen Gruppen bestehen, welche weiter aus zwei verschiedenen Gruppen oder Elementen zusammengesetzt sein konnten. So fasste man die Salze als Verbindungen der electropositiven Basen (Metalloxyde) mit electronegativen Säuren (Saureanhydriden) auf, welche weiter als binäre Verbindungen von Sauerstoff mit Metallen, resp. Metalloiden, betrachtet wurden (vergl. Lehrbuch der anorganischen Chemie 5. Aufl. p. 295). Auf diesen Grundlagen baute sich die electrochemische, dualistische Theorie von Berzelius auf, welche bis Anfang der 60er Jahre die chemische Wissenschaft in Deutschland fast ausschliesslich beherrschte.

Die in der anorganischen Chemie geltenden Grundsätze wurden auch auf die organischen Substanzen angewandt. Man nahm an, dass in letzteren zusammengesetzte Gruppen, Radicale praeexistiren, welche in ihnen dieselbe Rolle spielen, wie die Elemente in den Mineralverbindungen. Man definirte die organische Chemie als Chemie der zusammengesetzten Radicale (Liebig 1832) und baute die che-

mische Radicaltheorie auf, welche in Deutschland zugleich mit der electrochemischen Theorie in Geltung blieb. Nach dieser Theorie bestand die Aufgabe der organischen Chemie darin, diese Radicale, im Sinne der dualistischen Anschauung, als nähere Bestandtheile der organischen Verbindungen zu ermitteln und abzuscheiden, und so deren Constitution aufzuklären.

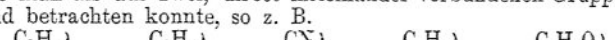
Unterdessen waren in Frankreich Thatsachen entdeckt worden (namentlich seit Anfang der 30er Jahre), mit welchen die electrochemische dualistische Theorie nicht vereinbar war. Man hatte gefunden, dass in den organischen Verbindungen Wasserstoff durch Chlor und Brom ersetzt (substituirt) werden kann, ohne dass der Charakter der Verbindungen wesentlich verändert erschien. Den electronegativen Halogenen kam eine ganz ähnliche chemische Function zu wie dem electropositiven Wasserstoff. Hiermit war die electrochemische Hypothese als irrthümlich erwiesen. Die dualistische Anschauung wurde durch eine unitäre ersetzt. Alle zu frühzeitigen Speculationen über die Natur der chemischen Affinität bei Seite lassend, betrachtete man die chemischen Verbindungen als nach gewissen mechanischen Grundformen — Typen — zusammengesetzt, in welchen einzelne Elemente durch andere ersetzt werden können (ältere Typentheorie von Dumas, Kerntheorie von Laurent). Zugleich negirte man die Praeexistenz von Radicalen im Sinne der dualistischen Anschauung.

Die typisch unitäre Betrachtungsweise der chemischen Verbindungen hatte zur wichtigen Folge die richtige Feststellung der Begriffe Aequivalent, Atom und Molecül (Laurent und Gerhardt). Erst hierdurch war die sichere Grundlage zur weiteren Entwickelung gelegt. Nachdem das Molecül als chemische Einheit festgestellt war, konnte man wieder der Betrachtung der Gruppirung der Atome im Molecül, der chemischen Constitution näher treten. Die Erforschung der Reactionen der doppelten chemischen Umsetzung, wobei einzelne Atomgruppen (Radicale oder Reste) erhalten bleiben und umgetauscht werden können (Gerhardt), besonders die wichtigen Entdeckungen der Aminbasen oder substituirten Ammoniake durch Würtz (1849) und Hofmann (1850), ferner die bahnbrechenden Untersuchungen von Williamson über die Zusammensetzung der Aether und die Entdeckung der Säureanhydride durch Gerhardt, führten zur Aufstellung der Typentheorie von Gerhardt (1853), welche als eine Verschmelzung der älteren Typen- oder Substitutionstheorie von Dumas und Laurent mit der Radicaltheorie von Berzelius und Liebig betrachtet werden kann. Sie beruht auf dem Begriff des Molecüls und nimmt eine weitere Gruppirung der Atome im Molecül an. Der Begriff der Radicale war aber ein anderer geworden; man verstand darunter nicht mehr den Elementen vergleichbare, isolirbare Atomgruppen, sondern weiter nichts als Reste der Molecüle, welche bei gewissen Reactionen unverändert bleiben.

Die Kohlenstoffverbindungen den einfachsten anorganischen Verbindungen vergleichend, bezog Gerhardt dieselben auf folgende Hauptgrundformen oder Typen:

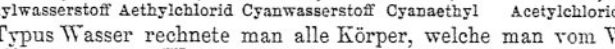
Wasserstoff Chlorwasserstoff Wasser Ammoniak

von welchen sie durch Ersetzung der Wasserstoffatome durch zusammengesetzte Gruppen oder Radicale abgeleitet werden können. Auf den Typus Wasserstoff und Chlorwasserstoff bezog man alle Verbindungen, welche man als aus zwei, direct miteinander verbundenen Gruppen bestehend betrachten konnte, so z. B.



Aethylwasserstoff Aethylchlorid Cyanwasserstoff Cyanaethyl Acetylchlorid.

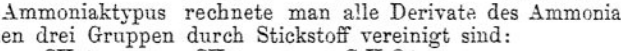
Zum Typus Wasser rechnete man alle Körper, welche man vom Wasser durch Ersetzung von Wasserstoff ableiten konnte, d. h. in welchen zwei Gruppen durch Sauerstoff mit einander verbunden sind:



Alkohol Essigsäure Aethylaether Acetanhydrid.

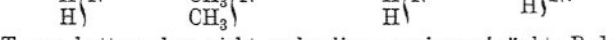
Zum Ammoniaktypus rechnete man alle Derivate des Ammoniaks, in welchen drei Gruppen durch Stickstoff vereinigt sind:

Diese Typen hatten aber nicht mehr die eng eingeschränkte Bedeutung wie früher. Man bezog zuweilen ein und denselben Körper auf verschiedene Typen, je nach den Umsetzungen, welche man durch die Formel ausdrücken wollte. So bezog man den Aldehyd auf den Typus Wasserstoff oder Wasser; die Cyansäure auf den Typus Wasser oder Ammoniak:



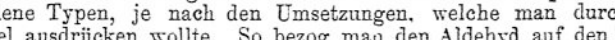
Die Entwickelung des Begriffes der mehrwerthigen (mehratomigen) Radicale, die Erkenntniss, dass in den Kohlenstoffradicalen Wasserstoff durch die Gruppen OH und NH_2 ersetzt werden kann etc., führte zur weiteren Aufstellung der multiplen und gemischten Typen:

Verdoppelte Typen:



Aethylenchlorid Aethylenglycol Carbamid.

Gemischte Typen:



Chlorhydrin Oxaminsäure Amidoessigsäure.

Die in diesen multiplen und gemischten Typen zum Ausdruck kommende Vorstellung war die, dass durch die mehrwerthigen Radicale zwei oder mehrere Gruppen zu einem Ganzen — einem Molecül — vereinigt werden. Vergleicht man diese typischen Formeln mit den gegenwärtig gebräuchlichen Structurformeln, so sieht man, dass erstere den Uebergang darstellen von den empirischen unitären Formeln zu den jetzigen Formeln, welche die volle Gruppirung der Atome im Molecül ausdrücken. Die Idee der Typen wurde von Kekulé (1858) durch die Annahme einer besonderen Function der Atome, — ihre Atomigkeit oder Valenz — gedeutet; die Existenz und der Bindungswerth der Radicale durch die Vierwerthigkeit der Kohlenstoffatome und ihre Eigenschaft sich nach einzelnen Affinitätseinheiten gegenseitig zu binden erklärt (Kekulé u. Cooper). Die Typentheorie ist mithin nicht, wie es zuweilen heisst, als irrthümlich widerlegt worden, sondern sie hat nur in einem weiteren Princip eine Verallgemeinerung und Verdeutlichung gefunden, ebenso wie auch die jetzige Structurtheorie einst in einer allgemeineren Hypothese, welche das Wesen der chemischen Affinität umfasst, eine weitere Deutung finden wird.

Physikalische Eigenschaften der Kohlenstoff-Verbindungen.

Im Allgemeinen ist vorauszusehen, dass die physikalischen Eigenschaften der Kohlenstoffverbindungen, ebenso wie die chemischen, durch die Zusammensetzung und die Constitution derselben bedingt sein müssen. Ein solcher gesetzmässiger Zusammenhang ist jedoch bis jetzt nur für wenige Eigenschaften näher festgestellt worden. Die hier in Betracht kommenden Eigenschaften, welche daher vorzugsweise zur äusseren Charakterisirung der Kohlenstoffverbindungen dienen, sind die specifischen Gewichte im gasförmigen und flüssigen Aggregatzustande, die Schmelz- und Siedetemperaturen und das Verhalten gegen das Licht.

Specifische Gewichte.

Unter specifischen Gewichten versteht man das Verhältniss der absoluten Gewichte gleicher Volume der Körper, wobei conventionell als Vergleichungseinheiten für die festen und flüssigen Körper das Wasser, für die gasförmigen Körper aber Luft oder Wasserstoff angenommen werden (vergl. S. 14).

Für die gasförmigen Körper gestaltet sich wie wir gesehen haben, das Verhältniss der specifischen Gewichte (der Gasdichten) zu der chemischen Zusammensetzung sehr einfach. Da nach dem Gesetz von Avogadro in gleichen Volumen gleich viel Molecüle enthalten

sind, so stehen die Gasdichten in demselben Verhältniss wie die Moleculargewichte. Das specifische Volum, d. h. der Quotient aus dem Moleculargewichte und dem specifischen Gewicht, ist daher für alle Gase (bei gleicher Temperatur und gleichem Druck) eine constante Grösse. Bei den flüssigen und festen Körpern stellen sich die Verhältnisse anders dar. Da im festen und flüssigen Aggregatzustande die Molecüle bedeutend näher gerückt sind als im gasförmigen, so können die specifischen Gewichte nicht, wie bei den Gasen, dem Moleculargewicht proportional sein, sondern werden ebenfalls durch die Grösse der Molecüle und deren Entfernung bedingt werden. Da nun die Grösse der Molecüle und ihre Entfernungen uns unbekannt sind, letztere zudem mit der Temperatur verschieden wachsen, so sind die theoretischen Grundlagen zur Ableitung der specifischen Gewichte noch in weite Ferne gerückt. Dagegen sind empirisch für die specifischen Gewichte der flüssigen Körper einige Regelmässigkeiten festgestellt worden, welche sich namentlich bei der Vergleichung der specifischen oder Molecular-volume ergeben.

Die Bestimmung des specif. Gewichtes flüssiger Verbindungen geschieht mittelst Piknometer — kleinen Flaschen, deren enger Hals eine Marke trägt; für sehr genaue Bestimmungen wendet man complicirtere Apparate an (Ann. **203**, 4). Ueber verschiedene Abänderungen des Piknometers s. Handwörterbuch v. Ladenburg **3**, 238. Um vergleichbare Zahlen zu erhalten, empfiehlt es sich, alle Bestimmungen von specif. Gewichten bei einer Normaltemperatur von 20° C. auszuführen und dieselben auf Wasser von 4° und auf den luftleeren Raum zu beziehen. Bezeichnet m das Gewicht der Substanz und v dasjenige des gleichen Volumen Wasser bei 20°, so berechnet sich das specif. Gewicht bei 20° bezogen auf Wasser von 4° und auf den leeren Raum (mit einer Genauigkeit von 4 Decimalen) nach folgender Gleichung (Ann. **203**, 8):

$$d_4^{20} = \frac{m.099707}{v} + 0{,}0012.$$

Um die specifischen Volumina bei der Siedetemperatur zu finden, muss man das specif. Gewicht bei einer beliebigen Temperatur, ferner ihren Ausdehnungscoëfficienten und den Siedepunkt bestimmen; hieraus berechnet man das specif. Gewicht bei der Siedetemperatur und erhält durch Division desselben in das Moleculargewicht das specifische oder Molecularvolum. Die Bestimmung der Ausdehnung der Flüssigkeiten geschieht mittelst des Kopp'schen Dilatometers (Ann. **94**, 257, vergl. Thorpe, Journ. Chem. Soc. **1880**, 141 u. Weger Ann. **221**, 64). Ueber ein Verfahren zur directen Bestimmung des specif. Gewichts bei der Siedetemperatur von R. Schiff s. Ann. **220**, 78 u. Ber. **14**, 2761; ferner von Schall Ber. **17**, 2201.

Die Bezeichnungen zwischen den specifischen Volumen der Kohlenstoffverbindungen und deren Zusammensetzung sind zuerst

von H. Kopp (seit 1842) erforscht worden. Derselbe fand, dass die Regelmässigkeiten sich bei der Vergleichung namentlich der specifischen Volume bei der Siedetemperatur ergaben, und ermittelte folgende allgemeine Beziehungen: 1) Isomere Verbindungen haben annähernd gleiche specif. Volumen, 2) Gleichen Unterschieden in der Zusammensetzung entsprechen gleiche Unterschiede im specif. Volum.

Hieraus leitete H. Kopp den Satz ab: „das specif. Volum einer flüssigen Verbindung (Molecularvolum) bei ihrem Siedepunkt ist gleich der Summe der spec. Volume ihrer Bestandtheile (der Atomvolume), wobei jedem Element in seinen Verbindungen ein bestimmtes Atomvolum zukommt."

Bei den homologen Verbindungen entsprach der Differenz von CH_2 eine Differenz der spec. Volume von 22 z. B.

		Molecular-gewicht	Specifisches Volum	Differenz
Ameisensäure	CH_2O_2	46	42	} 22
Essigsäure	$C_2H_4O_2$	60	64	} 22
Propionsäure	$C_3H_6O_2$	74	86	} 22
Buttersäure	$C_4H_8O_2$	88	108	} 22

Die Vertretung von einem Kohlenstoffatom durch zwei Wasserstoffatome bewirkte keine Veränderung im specif. Volum, z. B.

	Molecular-gewicht	Specifisches Volum
Cymol $C_{10}H_{14}$	134	187
Octan C_8H_{18}	114	187

Da nun das Volum der Atomgruppe CH_2 22 beträgt, das Volum von 1 Kohlenstoffatom aber gleich dem von 2 Wasserstoffatomen, so ergab sich hieraus das Volum von einem Kohlenstoffatom zu 11, dasjenige von 1 Wasserstoffatom zu 5,5. In analoger Weise leitete Kopp für den Sauerstoff zwei verschiedene Atomvolume ab: für den zweiwerthig an 1 Kohlenstoffatom gebundenen (intraradicalen) Sauerstoff das Volum 7,8, für den einwerthig an zwei verschiedene Atome gebundenen (extraradicalen) Sauerstoff (wie in $(C_2H_5)_2O$ und in $C_2H_5.OH$) das Volum 12,2. Das Molecularvolum einer Kohlenstoffverbindung von der Formel $C_aH_bO_cO'_d$ (wo O den intraradicalen, O' den extraradicalen Sauerstoff bezeichnet) berechnet sich hiernach nach dem Ansatz:

$$\text{Molecularvolum} = 11 . a + 5{,}5 . b + 12{,}2 . c + 7{,}8 . d.$$

In ähnlicher Weise ergaben sich auch die Atomvolume der andern Elemente: für Chlor = 22,8, für Brom = 27,8, für Jod = 37,5; der intraradicale Schwefel (in CS) hatte das Volum 28,6, der extraradicale das Volum 22,6. Das Volum des Stickstoffs betrug im Ammoniak und in den Amiden 2,3, in der Cyan-

gruppe (CN) 17, in der Nitrogruppe 8,6. Aus diesen Daten sollten sich mit angenäherter Genauigkeit die Molecularvolume und mithin die specif. Gewichte der Kohlenstoffverbindungen berechnen lassen.

Diese vermeintlichen Gesetzmässigkeiten sind durch die neuesten Untersuchungen[1]), welche ein weit grösseres Material umfassen und zugleich den Structurverhältnissen der Kohlenstoffverbindungen Rechnung tragen, als unbegründet erwiesen worden. Dieselben haben ergeben, dass die isomeren Verbindungen keineswegs gleiche Molecularvolume besitzen und dass die Atomvolume nicht constant sind (Lossen Ann. 233, 316). Das Volum der Differenz CH_2 (s. o.) ist in den verschiedenen homologen Reihen nicht constant, sondern variirt z. B. in den Fettsäureestern von 19 bis 28, indem es bei den höhern Gliedern beständig zunimmt. Ebenso ist das Volum des Wasserstoffs nicht constant 5,5, sondern ergeben sich, je nach der Art der Ableitung, sehr verschiedene Werthe (s. Ann. 233, 318, Ber. 20, 767). Das Atomvolum des Sauerstoffs ist sehr variabel (Ann. 233, 322); zuweilen bewirkt der Eintritt von Sauerstoff eine Verminderung des Volums (Ber. 19. 1594):

		Volum			Volum
Toluol	C_7H_8	103,8	Propylalkohol	C_3H_6O	73,4
Benzylalkohol	C_7H_8O	102,1	Propylglycol	$C_3H_6O_2$	72,1

Ferner ist die Vergleichbarkeit der specif. Volume flüssiger Körper nicht an die Siedetemperatur gebunden, da die Siedepunkte vom äussern Druck abhängig sind und sich sehr verschieden mit dem Druck ändern. Es ergeben sich daher bei andern Temperaturen ähnliche aber verschiedene Regelmässigkeiten wie bei den Siedetemperaturen (Horstmann Ber. 19, 1579). Aus alle dem ergiebt sich, dass die Molecularvolume keineswegs Summen der Atomvolume darstellen, dass die sog. Atomvolume überhaupt kaum bestimmbar sind und dass die specif. Gewichte und Molecularvolume weniger von dem Volum der Atome als von der Bindungsweise der Atome und Structur der Molecüle abhängig sind. Zur Ermittelung der Gesetzmässigkeiten der specif. Volume ist daher vor Allem die chemische Structur der Verbindungen zu berücksichtigen.

Sehr bemerkenswerth ist in dieser Beziehung der Einfluss der sog. doppelten Bindung der Kohlenstoffatome in den ungesättigten Ver-

1) Lossen u. A. Ann. 214, 81 u. 138; 221, 61; 224, 56; 225, 109: 233, 249 u. 316. R. Schiff Ann. 220, 113 u. 278. Horstmann Ber. 19, 1579 u. 20, 766.

bindungen, wie auch der ringförmigen Verkettung in den Benzolderivaten. Es war schon lange bekannt (durch Buff), dass die Molecularvolume der ungesättigten Verbindungen der Fettklasse um 1,5—3,0 grösser sind, als sie sich nach den Ableitungen von Kopp berechnen. Spätere Untersuchungen ergaben die Differenz von etwa 4,4 (Ann. **220**, 298 u. **221**, 104) und auch die neuesten Untersuchungen von Horstmann bestätigen, dass das Molecularvolum durch die sog. doppelte Bindung vergrössert wird (Ber. **19**, 1591 u. **20**, 779). Die zweiwerthige Bindung der Kohlenstoffatome ist daher eine weniger innige (s. S. 23) und besitzen dementsprechend die ungesättigten Verbindungen auch eine grössere Verbrennungswärme (Ann. **220**, 320).

Bei der Umwandlung der Benzolkohlenwasserstoffe in ihre Hexahydrüre findet eine Volumzunahme statt, welche genau 3 mal so gross ist, als die bei der Umwandlung der Olefine in die ihnen entsprechenden Grenzkohlenwasserstoffe. Es wird hierdurch bestätigt, dass in dem Benzolkern 3 sog. doppelte Kohlenstoffbindungen vorkommen (Ann. **225**, 119 u. Ber. **20**, 771). Die Benzolhexahydrüre besitzen ein beträchtlich grösseres specif. Gewicht, mithin ein kleineres Molecularvolum als die entsprechenden isomeren Olefine; demnach findet bei der Ringschliessung der Kohlenstoffatome zum Benzolkern eine erhebliche Volumcontraction statt (Ann. **225**, 114 u. Ber. **20**, 773).

Schmelz- und Siedetemperaturen.

Jede Kohlenstoffverbindung zeigt im reinen Zustande, wenn sie überhaupt schmelzbar und flüchtig ist, bestimmte Schmelz- und Siedepunkte, welche daher stets zur Charakterisirung der Substanz festgestellt zu werden pflegen.

Siedepunkte. Die Bestimmung der Siedepunkte geschieht in sog. Siedekölbchen, d. h. Kölbchen mit langem Halse, an welchen seitlich ein Abflussrohr angeschmolzen ist. Das Thermometer wird in die Oeffnung des Halses mittelst eines Korks eingesetzt, darf aber nicht in die Flüssigkeit eintauchen, sondern nur von den Dämpfen umspült werden.

Bei genauen Bestimmungen ist es nöthig, für die angezeigte Siedetemperatur eine Correction anzubringen. Wenn nämlich das Thermometer nicht ganz im Dampfe eingetaucht ist, sondern wie gewöhnlich aus dem Destillationsgefäss hervorragt, so ist die äussere Quecksilbersäule weniger erwärmt als die innere, und daher die angezeigte Siedetemperatur etwas niedriger als die wahre. Die hierdurch nöthig werdende Correction wird mit genügender Genauigkeit in der Weise ausgeführt, dass man zu der beobachteten Siedetemperatur die Grösse $n(T-t).0{,}000154$ zuaddirt, in welcher n die Länge der hervorragenden Quecksilbersäule in Thermometergraden bezeichnet, T die beobachtete Temperatur und t die mittlere Temperatur der die hervorragende Quecksilbersäule umgebenden Luft (letztere Grösse t findet man angenähert, indem man in die Mitte der hervorragenden Säule ein zweites Thermometer hält);

0,000154 ist der scheinbare Ausdehnungscoëfficient von Quecksilber in Glas. Am besten vermeidet man die Correction, indem man den ganzen Quecksilberfaden von den Dämpfen in der Flüssigkeit umspülen lässt. Ein einfaches Verfahren dazu, welches sich auch für sehr geringe Flüssigkeitsmengen eignet, ist von Pawlewski angegeben worden (Ber. 14, 88).

Eine zweite Correction des beobachteten Siedepunktes muss für den Barometerdruck ausgeführt werden, wenn letzterer bei der Destillation nicht gleich war dem normalen Druck von 760 mm. Gewöhnlich führt man diese Correction in der Weise aus, dass man für die Differenz von je 2,7 Millimeter zwischen dem beobachteten und dem normalen Barometerdruck (von 760 mm), je 0,1° C. von der beobachteten Siedetemperatur abzieht resp. zuaddirt. Diese Correction ist jedoch sehr ungenau, da die Differenzen zwischen Druck und Siedetemperatur für jeden Körper sehr verschieden sind (s. Ber. **20**, 709). Es empfiehlt sich daher, zur Vermeidung der Correction, den Druck im Siedeapparat auf den normalen Druck von 760 mm zu bringen, wozu sich die Druckregulatoren von Bunte (Ann. **168**, 139) und L. Meyer (Ann. **165**, 303) eignen. Für Destillationen unter beliebigem Druck dienen die Apparate von Staedel und Schumann (Ann. **195**, 218. Ber. **13**, 839). Ueber ein Verfahren zur Bestimmung des Siedepunktes sehr geringer Flüssigkeitsmengen s. Ber. **19**, 794.

Flüssigkeiten von verschiedenen Siedetemperaturen lassen sich aus ihrem Gemenge durch fractionirte Destillation trennen, — eine Operation, die fast bei jeder Destillation auszuführen ist. Man fängt die zwischen gewissen Temperaturintervallen (von 10 zu 10° etc.) übergehenden Portionen getrennt auf und unterwirft sie wiederholt einer nochmaligen Destillation, indem man die gleich siedenden Antheile vereinigt. Um eine schnellere Sonderung der aufsteigenden Dämpfe zu erzielen, ist es nöthig, dieselben eine aufrechte Röhre passiren zu lassen, in welcher die Dämpfe des höher siedenden Körpers condensirt werden und zurückfliessen — ähnlich wie in den Colonnenapparaten bei der Spiritusrectification. Man setzt daher auf den Siedekolben eine sog. Würtz'sche Siederöhre auf. Zweckmässige Modificationen derselben sind von Linnemann, Le Bel, Hempel etc. angegeben worden. Ueber die Wirkung dieser verschiedenen Siederöhren siehe Ann. **224**, 259 und Ber. **18**, Ref. 101.

Häufig ist es nothwendig, die Destillationen im luftverdünnten Raum auszuführen. Es geschieht dies am einfachsten, indem man die Destillationsapparate mittelst der Wasserstrahlpumpe evacuirt. Einen hierzu dienenden Apparat s. Ber. **9**, 1870. Eine sehr einfache Vorrichtung, um hierbei auch den Druck zu reguliren, ist von F. Krafft angegeben worden (Ber. **15**, 1693). Ueber die Apparate von Thorne und Godefroy s. Ber. **16**, 1327 u. **17**, Ref. 159.

Ueber Trennungen durch fractionirte Destillation mit Wasserdampf s. Ber. **18**, 577.

Der Zusammenhang zwischen den Siedetemperaturen und der chemischen Constitution der Verbindungen wird im Späteren bei den einzelnen homologen Gruppen von Verbindungen näher erörtert werden. Im Allgemeinen steigen die Siedepunkte mit der

Complication der Molecüle. Die ungesättigten Verbindungen sieden etwas höher als die Grenzverbindungen. Bei isomeren Körpern mit gleich grossem Kohlenstoffkern sieden die von normaler Structur stets am höchsten — mit der Anhäufung von Methylgruppen fallen die Siedepunkte.

Bemerkenswerth ist ferner, dass die niedriger siedenden Isomeren ein grösseres specif. Volum besitzen (Ber. 15, 2570).

Schmelzpunkte. Zur Bestimmung des Schmelzpunktes bringt man die Substanz in eine dünn ausgezogene, unten zugeschmolzene Glasröhre, welche man in ein kleines Becherglas taucht, das mit Wasser oder einer höher siedenden Substanz, wie Paraffin, gefüllt ist; neben dem Substanzröhrchen taucht in das Bad ein Thermometer. Man erhitzt nun das Becherglas auf einem kleinen Sandbade bis die Substanz im Röhrchen schmilzt und notirt die Temperatur. Einen bequemen Apparat zu Schmelzpunktbestimmungen siehe Ber. 10, 1800.

Da die Quecksilbersäule des Thermometers grösstentheils über dem erhitzten Bade hervorragt, also weniger erhitzt ist, so muss man hierfür, bei genauen Bestimmungen, an dem beobachteten Schmelzpunkt eine Correction anbringen (corrigirter Schmelzpunkt. Es geschieht das in derselben Weise wie bei der Correction der Siedetemperatur (S. 38); eine Correction für den Barometerdruck ist nicht nöthig, da die Schmelzpunkte durch den Druck nur äusserst wenig beeinflusst werden. Ueber einen Apparat zur directen Bestimmung des corrigirten Schmelzpunktes s. Ber. 19, 1970.

Es muss bemerkt werden, dass häufig durch sehr geringe Beimengungen, die es kaum durch fractionirte Krystallisation zu trennen gelingt, die Schmelzpunkte der Substanzen beträchtlich erniedrigt werden.

Die Beziehungen zwischen den Schmelzpunkten und der chemischen Constitution der Kohlenstoffverbindungen werden bei den einzelnen homologen Körpergruppen näher erörtert werden.

Optische Eigenschaften.

Lichtbrechung. Wie alle durchsichtigen Substanzen haben auch die Kohlenstoffverbindungen ein verschiedenes Lichtbrechungsvermögen, wobei bekanntlich der Quotient aus dem Sinus des Brechungswinkels (r) in den Sinus des Einfallswinkels (i) für jede Substanz eine constante Grösse ist, welche *Brechungscoëfficient* oder *Brechungsindex* (n) genannt wird:

$$\frac{\sin i}{\sin r} = n$$

Der Brechungscoëfficient wechselt mit der Temperatur, d. h. mit dem specifischen Gewichte der Substanz; der Ausdruck $\frac{n-1}{d}$, in welchem d das specif. Gewicht bedeutet, ist aber erfahrungsgemäss für alle Temperaturen eine nahezu constante Grösse und wird *specifisches Brechungsvermögen* genannt*). Für ein Gemenge verschiedener Flüssigkeiten ist das Brechungsvermögen des Gemenges $\left(\frac{N-1}{D}\right)$ gleich der Summe der Brechungsvermögen der einzelnen Bestandtheile $\left(\frac{n-1}{d}, \frac{n'-1}{d'} \cdots\right)$:

$$\frac{N-1}{D} \cdot 100 = \frac{n-1}{d} \cdot p + \frac{n'-1}{d'} \cdot p' + \frac{n''-1}{d''} \cdot p'' + \cdots$$

wo p, p', p'' die Mengen der Bestandtheile in Procenten ausdrücken. Man kann daher aus dieser Gleichung, wenn die Brechungscoëfficienten und die specif. Gewichte der Bestandtheile bekannt sind, mit grosser Genauigkeit die Procentzusammensetzung des Gemenges berechnen.

Eine ähnliche Gleichung gilt nicht nur für das Gemenge zweier Flüssigkeiten, sondern sehr angenähert auch für flüssige chemische Verbindungen. Hierbei bezeichnet man das Product aus dem specif. Brechungsvermögen mit dem Moleculargewicht $P\left(\frac{n-1}{d}\right)$ als Molecular-Brechungsvermögen oder Molecularrefraction, das Product aus dem Brechungsvermögen der Elemente mit dem Atomgewicht als Atomrefraction, und der in obiger Gleichung zum Ausdruck kommende Satz lautet: „Die Molecularrefraction einer flüssigen Kohlenstoffverbindung ist gleich der Summe der Atomrefractionen". Man ermittelt diese Atomrefractionen der Elemente aus den empirisch gefundenen Melecularrefractionen der Verbindungen in ähnlicher Weise wie die Atom-

---

*) Theoretisch richtig wird die Beziehung zwischen Lichtbrechung und Dichte durch die Formel $\frac{n^2-1}{(n^2+2)\,d} = \text{const.}$ ausgedrückt. Dieselbe führt meist zu den gleichen Beziehungen zwischen Lichtbrechung und chemischer Zusammensetzung wie der empirische Ausdruck $\frac{n-1}{d}$ (s. Ber. **15**, 1031); bei den ungesättigten, stark zerstreuenden Kohlenstoffverbindungen dagegen giebt die theoretische Brechungsconstante genauere Resultate (Brühl, Ber. **19**, 2760).

volume aus den Molecularvolumen (s. S. 36). Dieselben betragen, wenn der Brechungsindex auf einen Strahl von unendlicher Wellenlänge bezogen wird*), für Kohlenstoff (in gesättigten Verbindungen) 4,86, für Wasserstoff 1,29, für Chlor 9,9. Der Sauerstoff besitzt zwei verschiedene Atomrefractionen: wenn er zweiwerthig an ein C-Atom gebunden ist, so beträgt r_A 3,29, während bei seiner Bindung an zwei beliebige Atome $r_A = 2{,}71$ ist. Aehnlich zeigt auch der ein- und zweiwerthig gebundene Schwefel verschiedene Atomrefractionen (Ber. 15, 2878).

Sehr bemerkenswerth ist es, dass in den ungesättigten Verbindungen die doppelt gebundenen Kohlenstoffatome (C = C) ein grösseres Brechungsvermögen besitzen, und zwar beträgt die Molecularrefraction derselben um 2 Einheiten mehr, als sich aus der Summe der oben angeführten Atomrefractionen berechnet. Dem entsprechend zeigen die Benzolkörper eine um 6 ($= 3 \times 2$) Einheiten grössere Molecularrefraction und wird hierdurch das aus chemischen Gründen angenommene Bestehen von drei Doppelbindungen im Benzolkern bestätigt. Eine nähere Ausführung dieser Beziehung siehe Brühl Ann. 200, 139, 203, 1 u. 211, 121.

Dieselben Gesetzmässigkeiten gelten auch für feste Körper, als solche oder in Lösungen; das Lichtbrechungsvermögen einer Lösung ist gleich der Summe der Brechungsvermögen der gelösten Substanz und des Lösungsmittels (Kanonnikoff, Ber. 19, Ref. 4).

Nach den neuesten Untersuchungen haben die obigen Gesetzmässigkeiten nur für Körper mit geringem Zerstreuungsvermögen (wie die Fettkörper) genaue Geltung. Für diese genügt der empirische Ausdruck für das Brechungsvermögen $\frac{n-1}{d}$, während

*) Der Brechungsindex n kann für Licht irgend einer bestimmten Wellenlänge, z. B. für den rothen Strahl des Wasserstofflichtes H_α, welcher mit der Frauenhoferschen Linie zusammenfällt, bestimmt werden und wird dann mit n_α bezeichnet. Da aber die verschiedenen Substanzen ein verschiedenes Dispersionsvermögen besitzen, so sind solche Indices nicht direct vergleichbar, sondern müssen zuerst auf einen Strahl von unendlicher grosser Wellenlänge reducirt werden. Diese vom Einfluss der Dispersion befreiten Indices bezeichnet man mit dem Buchstaben A. Die Molecularrefraction $P\left(\frac{A-1}{d}\right)$ für den Index A bezeichnet man mit R_A, die Atomrefraction mit r_A. In Betreff näherer Details siehe Landolt, Poggendorfs Ann. 123, 595. Nach Brühl ist die Anwendbarkeit der verschiedenen Dispersionsformeln zur Ableitung des Grenzwerthes A nur auf schwach zerstreuende Substanzen beschränkt (Ber. 19, 2821 u. 2754).

für Körper mit stärkerer Zerstreuung (wie die ungesättigten Verbindungen) anstatt des empirischen Ausdrucks die theoretisch richtige Brechungsconstante $\frac{n^2-1}{(n^2+2)d}$ angewandt werden muss. In beiden Fällen ist es nicht nöthig, den vom Einfluss der Dispersion befreiten Grenzwerth A einzuführen, sondern es genügt die Anwendung des direct beobachteten Brechungsindex n für den rothen Strahl (n_α) (s. S. 42). Bei Substanzen, die eine stärkere Dispersion besitzen als der Zimmtalkohol, ist die Molecularrefraction nicht mehr zur Bestimmung der chemischen Structur geeignet (Brühl, Ber. 19, 2746 u. 3130).

Ablenkung der Polarisationsebene*). Manche Kohlenstoffverbindungen, feste und flüssige, haben die Fähigkeit, die Ebene des polarisirten Lichtes zu drehen. Es sind das namentlich einige natürlich vorkommende Substanzen, wie verschiedene Pflanzensäuren, Amylalkohol, die Zuckerarten, Kohlenhydrate und Glycoside, die Terpene und Kampherarten, Alkaloide und Eiweissstoffe; man nennt solche Substanzen optisch active. Die Drehung (der Winkel α) ist proportional der Länge l der drehenden Schicht, daher der Ausdruck $\frac{\alpha}{l}$ eine constante Grösse. Um aber Substanzen von verschiedener Dichte, von denen auf die gleiche Schicht sehr ungleiche Massen kommen, mit einander vergleichen zu können, muss man dieselben auf die gleiche Dichte beziehen und daher die Drehung durch das specif. Gewicht der Substanz bei einer bestimmten Temperatur dividiren. Der Ausdruck $\frac{\alpha}{l.d} = [\alpha]$, in welchem die Länge der drehenden Schicht in Decimetern ausgedrückt ist, wird das specifische Drehungsvermögen einer Substanz bei einer bestimmten Temperatur genannt und mit $[\alpha]_D$ oder $[\alpha]_j$ bezeichnet, je nachdem die Drehung auf die gelbe Natriumlinie D oder die Uebergangsfarbe j bezogen ist. Für feste active Substanzen, welche in einem indifferenten Lösungsmittel gelöst sind, gilt der Ausdruck $[\alpha] = \frac{100\,\alpha}{p.l.d}$, in welchem p die Menge der Substanz in 100 Gewichtstheilen der Lösung und d das specif. Gewicht der Lösung bezeichnet.

Dieses specifische Drehungsvermögen ist für jede Substanz bei

*) Vergl. Landolt, Das optische Drehungsvermögen, 1879.

einer bestimmten Temperatur eine constante Grösse; sie variirt aber mit der Temperatur und wird ferner, mehr oder weniger, durch die Natur, wie auch durch die Menge des Lösungsmittels beeinflusst. Es muss daher bei der Angabe des specif. Drehungsvermögens von gelösten Substanzen stets auch die Temperatur und der Procentgehalt der Lösung angegeben werden. Indem man durch Untersuchung einer Anzahl von Lösungen verschiedener Concentration den Einfluss des Lösungsmittels feststellt, kann man die wahre specifische Rotation, oder die wahre Drehungsconstante der reinen Substanz, welche man mit A_D bezeichnet, berechnen. Das Product aus dem specif. Drehungsvermögen mit dem Moleculargewicht P dividirt durch 100 bezeichnet man als das moleculare Drehungsvermögen $[M] = \frac{P\,[\alpha]}{100}$.

Bei den krystallinischen Substanzen steht das Drehungsvermögen meistens in Zusammenhang mit der Krystallform und wird gewöhnlich durch die Existenz hemiedrischer Flächen bedingt (vgl. die Weinsäuren). Da die Activität der meisten derselben bei der Auflösung erhalten bleibt oder erst wahrnehmbar wird, so nimmt man in den Lösungen die Existenz derselben Krystallmolecüle an, welche aus einer Vereinigung mehrerer chemischer Molecüle bestehen. Da man ferner vielfach feste und auch flüssige Körper in rechts- und linksdrehender und inactiver Modification kannte, bei denen keine Verschiedenheit in der chemischen Structur nachgewiesen werden konnte, zudem die activen Modificationen meist in inactive überführbar sind — so glaubte man, dass die Activität nicht durch die chemischen Einzelmolecüle, sondern durch physikalische Molecülgruppen verursacht werde. Man nannte solche Körper physikalisch isomere. Seitdem man aber weiss, dass das Terpentinöl und der Kampher in Dampfform dasselbe specif. Drehungsvermögen besitzen wie im flüssigen resp. festen Zustande, ist es nicht länger zweifelhaft, dass die Activität auch als eine Function der chemischen Atomgruppirung erscheinen kann. Von besonderem chemischen Interesse ist in dieser Beziehung eine Hypothese von Le Bel und van't Hoff, durch welche allgemein das Drehungsvermögen mit der chemischen Structur in Beziehung gebracht wird*).

Nach dieser Hypothese ist die Activität der Kohlenstoffverbindungen durch das Vorhandensein von asymmetrischen Kohlenstoffatomen bedingt, d. h. von solchen, die mit vier verschiedenen Atomen oder Atomgruppen verbunden sind — wie in

$CH(OH).CO_2H$		$CH(OH).CO_2H$
|	und	|
$CH(OH).CO_2H$		$CH_2.CO_2H$
Weinsäure		Apfelsäure.

*) Vergl. van't Hoff. Die Lagerung der Atome im Raum 1877.

Erstere enthält zwei, letztere nur ein asymmetrisches Kohlenstoffatom. Solche Substanzen können nach den Voraussetzungen von Le Bel bei chemisch gleicher Structur, in Folge einer verschiedenen räumlichen Lagerung der Atome, in zwei enantiomorphen Formen auftreten, und lässt sich hieraus das optische Drehungsvermögen, wie auch das verschiedene chemische Verhalten der optischen Modificationen herleiten. In der That steht es gegenwärtig fest, dass alle activen Kohlenstoffverbindungen asymmetrische Kohlenstoffatome enthalten. Bei der Umwandlung von activen Substanzen in andere Derivate bleibt die Activität erhalten, so lange in letzteren noch asymmetrische Kohlenstoffatome vorhanden sind; schwindet die Asymmetrie, so werden die Derivate inactiv. So entstehen aus den zwei activen Weinsäuren die entsprechenden zwei activen Aepfelsäuren, während die aus den letzteren durch weitere Reduction zu erhaltende symmetrische Bernsteinsäure inactiv ist. In gleicher Weise giebt das active Amyljodid ein actives Aethylamyl und Diamyl, dagegen einen inactiven Amylwasserstoff (s. activen Amylalkohol).

Die aus inactiven Substanzen künstlich dargestellten Verbindungen sind fast immer inactiv; einige derselben (mit asymmetrischen Kohlenstoffatomen) können aber in active Modificationen übergeführt werden. So wird die synthetische inactive Weinsäure durch Erhitzen auf 170° in Traubensäure verwandelt, welche in Links- und Rechtsweinsäure spaltbar ist (s. inactive Weinsäure). Eine solche Spaltung inactiver Substanzen in eine rechts- und linksdrehende Modification kann durch Krystallisation von Salzen derselben (bei Säuren namentlich der Cinchoninsalze) bewirkt werden, wie das an der inactiven Traubensaure, Aepfelsäure und Mandelsäure ausgeführt worden ist. In gleicher Weise ist auch die Spaltung des inactiven α-Propylpiperidin unter Bildung des gew. activen Coniin's gelungen. Diese Spaltung inactiver Substanzen in active durch Krystallisation der Salze findet bei einer bestimmten Temperatur (Umwandlungstemperatur) statt, welche durch die Löslichkeitsverhältnisse der Salze bedingt ist (Ber. **19**, 2148 u. 2975).

Sehr bemerkenswerth ist die Spaltbarkeit und Activirung durch verschiedene Pilze, wobei wie es scheint die eine active Modification durch den Lebensprocess des Pilzes zerstört wird. So entsteht aus Traubensäure Linksweinsäure, aus inactivem Amylalkohol (dargestellt aus activem Amylalkohol durch Kochen mit Natronlauge) Rechts-Amylalkohol; aus synthetischem inactiven Methylpropylcarbinol und Propylenglycol entstehen die linksdrehenden Modificationen. Aus der synthetischen inactiven Mandelsäure wird durch Einwirkung von Penicillium glaucum Rechtsmandelsäure, durch Schizomycetengährung aber Linksmandelsäure gebildet (Ber. **15**, 1505, **16**, 1568 u. 2721). Alle diese Beobachtungen bestätigen den Satz von Le Bel und van't Hoff, dass die asymmetrisch constituirten inactiven Kohlenstoffverbindungen in zwei entgegengesetzt active Modificationen spaltbar sind.

Specieller Theil.

Auf Grund der chemischen Verkettung der Kohlenstoffatome und des durch dieselben bedingten Gesammtcharakters kann man die Kohlenstoffverbindungen in zwei Hauptklassen eintheilen: in die Klasse der **Fettverbindungen** und in die Klasse der **aromatischen Verbindungen**.

Die Bezeichnung der ersten Klasse leitet sich von den zu derselben gehörenden Fetten und Fettsäuren ab, welche zuerst näher bekannt waren; bezeichnender ist es, diese Körper **Sumpfgas-** oder **Methan-Derivate** zu nennen, da dieselben sich alle von dem Methan CH_4 ableiten lassen. Die Sumpfgasderivate zerfallen weiter in die gesättigten und die ungesättigten Verbindungen. In den erstern, welche man auch als Grenzverbindungen bezeichnet, sind die direct verbundenen vierwerthigen Kohlenstoffatome durch je eine Affinität mit einander verkettet (durch einfache Bindung); die Anzahl der noch sättigungsfähigen Affinitäten von n Kohlenstoffatomen beträgt daher $2n+2$ (vergl. S. 22). Die allgemeine Formel der Grenzverbindungen ist C_nX_{2n+2}, wo X die Affinitäten der direct an Kohlenstoff gebundenen Elemente oder Gruppen bezeichnet. Die ungesättigten Verbindungen entstehen aus den gesättigten durch Austritt einer paaren Anzahl von mit Kohlenstoff gebundenen Affinitäten, und können umgekehrt wieder in letztere übergeführt werden. Je nach der Zahl der noch sättigungsfähigen Affinitäten unterscheidet man die Reihen C_nX_{2n}, C_nX_{2n-2} etc. (vergl. S. 24).

Die aromatischen oder **Benzol-Verbindungen** enthalten alle eine aus 6 Kohlenstoffatomen bestehende Gruppe von besonderer Structur, deren einfachste Verbindung das Benzol C_6H_6 darstellt (siehe S. 24). Es erklärt sich hieraus ihre Aehnlichkeit im Gesammtcharakter. Sie können nur ausnahmsweise durch directe synthetische Methoden aus den Methanderivaten dargestellt werden und sind gewöhnlich nicht in Grenzverbindungen C_nH_{2n+2} überführbar. Im Unterschied zu den Fettkörpern zeichnen sich die Benzolverbindungen durch ihre relativ grosse Beständigkeit aus. Sie sind meist reactionsfähiger, geben namentlich leicht Nitrosubstitutionsproducte und bilden verschiedenartige Derivate, zu welchen die Fettkörper nicht befähigt sind.

Gleichsam als Uebergangsglieder von den offene Kohlenstoffketten enthaltenden Methanderivaten zu den Benzolverbindungen stellen sich die erst in neuester Zeit entdeckten Trimethylen- und Tetramethylenderivate dar (vgl. S. 24), an welche letztere sich die Furfuran-, Thiophen- und Pyrrolverbindungen anreihen.

I. Klasse.

Fettkörper oder Methanderivate.

Kohlenwasserstoffe.

In den Kohlenwasserstoffen stellt sich die verschiedene Art der Verkettung der Kohlenstoffatome am einfachsten und deutlichsten dar. Sie können als die Stammsubstanzen aller anderen Kohlenstoffverbindungen betrachtet werden, welche sich aus ihnen durch Ersetzen der Wasserstoffatome durch verschiedene Elemente und Gruppen darstellen lassen.

Die einfachen Grundzüge der Verkettung der Kohlenstoffatome sind in der Einleitung dargelegt. In Folge der durch alle Thatsachen bestätigten Gleichwerthigkeit der vier Affinitätseinheiten des Kohlenstoffs (s. S. 20) sind von den ersten drei Gliedern der Grenzreihe C_nH_{2n+2}: CH_4, C_2H_6 und C_3H_8 oder

$\underset{\text{Methan}}{CH_4}$ $\underset{\text{Aethan}}{CH_3{-}CH_3}$ $\underset{\text{Propan}}{CH_3{-}CH_2{-}CH_3}$

keine Isomeren möglich. Für das vierte Glied C_4H_{10} existiren zwei Structurfälle:

$\underset{\text{Normales Butan}}{CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3}$ und $\underset{\text{Trimethylmethan.}}{CH(CH_3)_3}$

Für das fünfte Glied, das Pentan C_5H_{12}, sind drei Isomere möglich:

$\underset{\text{Normales Pentan}}{CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3}$ $\underset{\text{Dimethyl-aethylmethan.}}{CH(CH_3)_2.CH_3}$ und

$\underset{\text{Tetramethylmethan.}}{C(CH_3)_4}$

Das sechste Glied, das Hexan C_6H_{14}, existirt in 5 Isomeren (s. S. 53). In Betreff der verschiedenen Formulirung dieser Kohlenwasserstoffe s. S. 50.

Bildung der Kohlenwasserstoffe. Die höhern Grenzkohlenwasserstoffe können aus dem Methan CH_4 durch einfache synthetische Reactionen stufenweise aufgebaut werden, während sie aus den Elementen direct nicht zu erhalten sind. Das Methan selbst kann synthetisch aus Schwefelkohlenstoff CS_2 (welcher durch directe Verbindung von Kohle und Schwefel beim Erhitzen entsteht) gewonnen werden, indem man letzteren in Dampfform mit Schwefelwasserstoff gemengt über glühendes Kupfer leitet:

$$CS_2 + 2H_2S - 8Cu = CH_4 + 4Cu_2S,$$

oder mit Jodphosphonium PH_4J erhitzt; ferner kann der Schwefelkohlenstoff durch Einwirkung von Chlor in Chlorkohlenstoff CCl_4 und dann mittelst nascirendem Wasserstoff (Natriumamalgam und Wasser) in Methan übergeführt werden:

$$CCl_4 + 4H_2 = CH_4 + 4HCl.$$

Die directe Vereinigung von Kohlenstoff und Wasserstoff ist nur bei der Erzeugung eines electrischen Flammenbogens zwischen zwei Kohlenspitzen in einer Wasserstoffatmosphäre beobachtet worden; es bildet sich hierbei Acetylen C_2H_2, welches weiter durch Vereinigung mit Wasserstoff (bei Gegenwart von Platinschwarz) in Aethylen C_2H_4 und Aethan C_2H_6 übergeführt werden kann.

Eine allgemeine Bildungsweise der Kohlenwassertoffe besteht in der trockenen Destillation von complicirteren Kohlenstoffverbindungen, namentlich von Holz, Braunkohle und Steinkohle. Auch die Kohlenwasserstoffe vermögen unter dem Einfluss hoher Temperaturen, so beim Durchleiten ihrer Dämpfe durch glühende Röhren, sich zu complicirteren Körpern zu condensiren, wobei freier Wasserstoff ausgeschieden wird. So entstehen aus dem Methan CH_4 die Körper: C_2H_6, C_2H_4, C_6H_6 (Benzol), $C_{10}H_8$ (Naphtalin) und andere.

Bemerkenswerth ist ferner die Bildung der Kohlenwasserstoffe, namentlich der Grenzreihe, bei der Einwirkung von Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure wie auch von Wasserdampf auf Kohleneisen.

---

1. Grenzkohlenwasserstoffe oder Aethane C_nH_{2n+2}.

CH_4	Methan	C_6H_{14}	Hexane
C_2H_6	Aethan	C_7H_{16}	Heptane
C_3H_8	Propan	C_8H_{18}	Octane
C_4H_{10}	Butane	C_9H_{20}	Nonane
C_5H_{12}	Pentane	$C_{10}H_{22}$	Decane etc. s. S. 55.

Eine Grenze für diese Kohlenwasserstoffe, wie überhaupt für die Zahl der sich aneinanderkettenden Kohlenstoffatome ist nicht bekannt.

Man bezeichnete früher diese Kohlenwasserstoffe als Wasserstoffverbindungen der entsprechenden einwerthigen Radicale oder Alkyle: CH_3 (Methyl), C_2H_5 (Aethyl), C_3H_7 (Propyl) etc. (S. 28), da sie anfangs aus den Verbindungen dieser Radicale mit andern Elementen oder Gruppen erhalten wurden. Daher die Benennungen Methylwasserstoff für Methan, Aethylwasserstoff für Aethan etc. Die zugänglichsten und zuerst bekannten Verbindungen der Alkyle C_nH_{2n+1} waren ihre Hydroxylderivate oder die Alkohole, wie $C_2H_5.OH$ Aethylalkohol, und deren Halogenaether.

Unter den Methoden, welche zur Ueberführung von Verbindungen der Alkyle C_nH_{2n+1} in die entsprechenden Kohlenwasserstoffe dienen, sind folgende die wichtigsten:

1) Man behandelt die Alkylhaloïde $C_nH_{2n+1}Cl$ (welche leicht aus den Alkoholen $C_nH_{2n+1}.OH$ zu erhalten sind) mit nascirendem Wasserstoff, indem man Zink und Salzsäure oder Natriumamalgam auf die in Alkohol gelöste Substanz einwirken lässt:

$$\underset{\text{Aethylchlorid}}{C_2H_5Cl} + H_2 = \underset{\text{Aethylwasserstoff.}}{C_2H_6} + HCl$$

2) Man zersetzt die Zinkverbindungen der Alkyle mit Wasser oder die Quecksilberverbindungen mit Salzsäure — (vergl. Metallverbindungen der Alkoholradicale):

$$\underset{\text{Zinkaethyl}}{Zn\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}} + 2H_2O = \underset{\text{Aethylwasserstoff.}}{2C_2H_6} + Zn(OH)_2$$

Eine bequemere Darstellungsweise besteht in der Combinirung beider Methoden: man erhitzt die Jodide der Radicale mit Zink und Wasser in zugeschmolzenen Röhren auf 150—180°.

3) Man unterwirft der trockenen Destillation ein Gemenge der Salze der Fettsäuren (der Carboxylverbindungen der Alkyle) mit Kali- oder Natronhydrat, oder besser mit Natronkalk:

$$\underset{\text{Natriumacetat}}{CH_3.CO_2Na} + NaOH = \underset{\text{Methylwasserstoff.}}{CH_4} + CO_3Na_2$$

Aehnlich werden auch die zweibasischen Säuren zersetzt:

$$C_6H_{12}\begin{matrix}CO_2Na\\CO_2Na\end{matrix} + 2NaOH = C_6H_{14} + 2CO_3Na_2.$$

Von den nach diesen Methoden entstehenden Wasserstoffverbindungen der Radicale unterschied man die sog. freien Alkoholradikale, welche nach folgenden synthetischen Methoden erhalten werden:

1) Durch Einwirkung von Natrium (oder reducirtem Silber oder Kupfer) auf die Bromide oder Jodide der Alkoholradicale in aetherischer Lösung:

$$2C_2H_5J + Na_2 = \underset{\text{Diaethyl.}}{\overset{C_2H_5}{\underset{C_2H_5}{|}}} + 2NaJ$$

Aehnlich reagiren auch die Jodide mit den Zinkverbindungen der Alkyle:

$$2C_2H_5J + \begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\!\!>\!Zn = 2\,\overset{C_2H_5}{\underset{C_2H_5}{|}} + ZnJ_2.$$

2) Durch electrolytische Zersetzung der Alkalisalze der Fettsäuren in conc. wässeriger Lösung; hierbei scheidet sich, ähnlich wie bei der Zersetzung der Mineralsalze, am negativen Pole das Alkalimetall aus, welches das Wasser unter Wasserstoffausscheidung zersetzt, während am positiven Pol die Kohlenwasserstoffe und Kohlendioxyd auftreten:

$$\underset{\text{Essigsaures Kalium}}{2CH_3.CO_2K} = \underset{\text{Dimethyl.}}{\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{|}}} + 2CO_2 + K_2$$

Beide synthetische Methoden verlaufen in analoger Weise, wenn man ein Gemenge der Jodide zweier verschiedener Alkoholradicale, oder der Salze zweier verschiedener Säuren anwendet:

$$CH_3J + C_3H_7J + Na_2 = \underset{\text{Methylpropyl.}}{\overset{CH_3}{\underset{C_3H_7}{|}}} + 2NaJ$$

$$C_2H_5.CO_2K + C_3H_7.CO_2K = \underset{\text{Aethylpropyl.}}{\overset{C_2H_5}{\underset{C_3H_7}{|}}} + 2CO_2 + K_2$$

Wir wissen jetzt, dass die nach diesen verschiedenen Methoden erhaltenen Kohlenwasserstoffe gleicher Zusammensetzung und gleicher Structur identisch sind. Dimethyl ist identisch mit Aethylwasserstoff (Aethan); Diaethyl identisch mit Methylpropyl oder mit Butylwasserstoff (Butan). Es ergiebt sich dies leicht aus der Betrachtung der Structurformeln. So lässt sich das normale Butan

$$CH_3\text{–}CH_2\text{–}CH_2\text{–}CH_3$$

auffassen als Butylwasserstoff $C_4H_9.H$, oder als Diaethyl $\overset{C_2H_5}{\underset{C_2H_5}{|}}$ oder als Methylpropyl $\overset{CH_3}{\underset{CH_2.CH_2.CH_3}{|}}$

Das Isobutan $CH_3{-}CH\begin{smallmatrix}CH_3\\CH_3\end{smallmatrix}$ lässt sich auffassen als Isobutylwasserstoff $H.CH_2{-}CH\begin{smallmatrix}CH_3\\CH_3\end{smallmatrix}$, oder als Methylisopropyl $\begin{smallmatrix}CH_3\\|\\CH(CH_3)_2\end{smallmatrix}$, oder als Trimethylmethan $CH(CH_3)_3$, u. s. w. Man kann somit die verschiedenen Synthesen eines gegebenen Kohlenwasserstoffs aus seiner Structurformel ableiten.

Unter anderen synthetischen Methoden sei hier noch diejenige zur Darstellung quaternärer Kohlenwasserstoffe (S. 22) erwähnt, welche in der Einwirkung der Zinkalkyle auf sogen. Acetonchlorid und ähnlich constituirte Körper besteht:

$$\begin{smallmatrix}CH_3\\CH_3\end{smallmatrix}\!\!>\!CCl_2 + Zn\!<\!\begin{smallmatrix}CH_3\\CH_3\end{smallmatrix} = \begin{smallmatrix}CH_3\\CH_3\end{smallmatrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{smallmatrix}CH_3\\CH_3\end{smallmatrix} + ZnCl_2$$

Acetonchlorid Zinkmethyl Tetramethylmethan.

Die Grenzkohlenwasserstoffe bilden sich bei der trockenen Destillation von Holz, Torf, bituminösem Schiefer, Braunkohle und Steinkohle, namentlich der wasserstoffreichen Boghead- und Cannelkohle; sie finden sich daher im Leuchtgas und in den leichten Theerölen. Fertig gebildet finden sie sich im Petroleum, welches fast ausschliesslich aus ihnen besteht und alle, vom Methan bis zu den höchsten enthält.

Die niedrigsten Glieder, bis zum Butan, sind bei gewöhnlicher Temperatur Gase, die in Alkohol und Aether löslich sind. Die mittleren stellen farblose Flüssigkeiten dar, von schwachem charakteristischem Geruch, die in Wasser unlöslich sind, mit Alkohol und Aether aber sich mischen. Die höheren Glieder endlich sind feste krystallinische Körper (Paraffine), die in Alkohol, leichter in Aether löslich sind. Die specif. Gewichte der flüssigen und festen Kohlenwasserstoffe nehmen mit den Molecular-gewichten zu, sind aber stets geringer als das des Wassers. Ebenso steigen die Siedepunkte mit den Molecular-gewichten, und zwar beträgt die Differenz für den Unterschied von CH_2, bei gleicher Structur der Homologen, anfangs gegen 30^0, später bei den höhern Gliedern $25—13^0$ (s. S. 55). Unter den Isomeren besitzen die von normaler Structur (S. 22) die höchsten Siedepunkte; am niedrigsten sieden die quaternären Kohlenwasserstoffe. Als allgemeines Gesetz lässt sich angeben, dass mit der Anhäufung von Methylgruppen im Molecül die Siedepunkte isomerer Körper erniedrigt werden.

Die Grenzkohlenwasserstoffe sind in keiner Weise fähig, weitere Affinitäten zu binden; sie werden daher weder von Brom noch Schwefelsäure absorbirt, wodurch sie leicht von den ungesättigten Kohlenwasserstoffen unterschieden und getrennt werden können. Ueberhaupt sind sie nur wenig reactionsfähig und sehr beständig; daher auch ihre Bezeichnung als Paraffine (von *parum affinis*). Durch rauchende Salpetersäure, wie auch durch Chromsäure werden sie in der Kälte fast gar nicht angegriffen; beim Erhitzen aber verbrennen sie meist direkt zu Kohlendioxyd und Wasser. Bei der Einwirkung von Chlor oder Brom bilden sie Substitutionsproducte (s. S. 70):

$$CH_4 + Cl_2 = CH_3Cl + HCl$$
$$CH_4 + 4Cl_2 = CCl_4 + 4HCl.$$

Vermittelst dieser Produkte können sie dann leicht in andere Derivate übergeführt werden.

---

1) **Methan** CH_4 (Methylwasserstoff) bildet sich bei der Verwesung organischer Substanzen und entwickelt sich daher in Sümpfen (Sumpfgas) und in Kohlengruben (Grubengas), in denen es mit Luft gemengt die schlagenden Wetter bildet. In einigen Gegenden, so bei Baku im Kaukasus und in den Petroleumdistricten Amerikas, entströmt es in grossen Mengen der Erde. Auch im Leuchtgas ist es in beträchtlicher Menge enthalten.

Die Synthese des Methans aus CS_2 und CCl_4 wurde S. 48 erwähnt. Am bequemsten erhält man es durch Erhitzen von essigsaurem Natrium mit 2 Th. Natronkalk in einer gläsernen Retorte: $CH_3.CO_2Na + NaOH = CH_4 + CO_3Na_2$.

Das Methan ist ein farbloses, geruchloses Gas, das durch starken Druck und Kälte verdichtet werden kann; die Gasdichte beträgt 8 (oder 0,5598, Luft = 1). In Wasser ist es nur wenig löslich, leichter in Alkohol. Es brennt mit schwach leuchtender, gelblicher Flamme und bildet mit Luft explodirbare Gemenge:

$$CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O$$
1 Volum 2 Volum 1 Volum 2 Volum.

Bei andauerndem Durchleiten electrischer Funken wird es in Kohle und Wasserstoff zersetzt. Mit 2 Vol. Chlor gemengt explodirt es im directen Sonnenlicht unter Ausscheidung von Kohle ($CH_4 + 2Cl_2 = C + 4HCl$); in zerstreutem Licht bilden sich die Substitutionsproducte CH_3Cl, CH_2Cl_2, $CHCl_3$ und CCl_4.

2) **Aethan** C_2H_6 (Aethylwasserstoff, Dimethyl) ist ein farb-

und geruchloses Gas, das sich bei 4° unter dem Druck von 46 Atm. verdichtet. Seine Bildungsweisen aus C_2H_5J, $(C_2H_5)_2Zn$, ferner aus CH_3J und $CH_3.CO_2K$ entsprechen den angegebenen allgemeinen Methoden.

Zur Darstellung von Aethan zersetzt man Zinkaethyl mit Wasser. Bequemer erhält man es durch Erhitzen von Essigsäureanhydrid mit Barymhyperoxyd:

$$2(C_2H_3O)_2O + BaO_2 = C_2H_6 + (C_2H_3O_2)_2Ba + 2CO_2.$$

Die aus ihren Derivaten erschlossene Identität der nach den verschiedenen Verfahren dargestellten Aethane wird auch durch ihre gleiche Verbrennungswärme bestätigt (Ber. 14, 501).

In Wasser ist das Aethan fast unlöslich; Alkohol löst gegen 1,5 Volume. Mit dem gleichen Volum Chlor gemengt bildet es im zerstreuten Licht Chloraethan C_2H_5Cl; bei überschüssigem Chlor entstehen höhere Substitutionsproducte.

3) **Propan** C_3H_8, Methylaethyl, findet sich im rohen Petroleum gelöst und wird am bequemsten durch Einwirkung von Zink und Salzsäure auf die beiden Jodpropane C_3H_7J erhalten. Es ist ein Gas, das unter 17° flüssig wird. Alkohol löst gegen 6 Volume.

4) **Butane** C_4H_{10} (Quartane). Nach den Regeln der chemischen Structur entsprechen dieser Formel zwei Isomere:

1) $CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$ — Normales Butan

2) $CH_3-CH(CH_3)_2$ — Trimethylmethan.

1) Das normale Butan (oder Diaethyl, oder Methylpropyl, S. 50) kommt im rohen Petroleum vor und wird synthetisch durch Einwirkung von Zink oder Na auf Aethyljodid C_2H_5J erhalten. Es condensirt sich unter 0° zu einer Flüssigkeit, die bei + 1° siedet.

2) Das Trimethylmethan oder Methylisopropyl, auch Isobutan genannt, ist aus dem Jodid des tertiären Butylalkohols $(CH_3)_3CJ$ durch Einwirkung von Zink und Salzsäure erhalten worden. Es wird erst bei — 17° flüssig.

5) **Pentane** C_5H_{12}. Es sind deren 3 Isomere möglich:

1) $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$ — Normales Pentan, Siedp. 38°

2) $CH_3-CH_2-CH(CH_3)_2$ — Dimethyl-aethylmethan, Siedp. 30°.

3) $C(CH_3)_4$ — Tetramethylmethan. Siedp. 10°.

1) Das normale Pentan findet sich im Petroleum und im leichten Theeröl der Cannelkohle, ist aber noch nicht synthetisch erhalten worden. Es ist eine bei 37—39° siedende Flüssigkeit, vom sp. Gew. 0,626 bei 17°.

2) Das Isopentan ist ebenfalls im Petroleum enthalten und wird aus dem Jodid des Gährungs-Amylalkohols erhalten. Eine bei 30° siedende Flüssigkeit, vom sp. Gew. 0,638 bei 14°.

3) Das Tetramethylmethan (quaternäres Pentan) wird durch Einwirkung von Zinkmethyl auf das Jodid des tertiären Butylalkohols $(CH_3)_3CJ$ oder auf das sog. Acetonchlorid $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CCl_2$ erhalten (vergl. S. 51). Es ist eine bei 9,5° siedende Flüssigkeit, welche bei — 20° zu einer weissen Masse erstarrt. Die Anhäufung von Methylgruppen erniedrigt stets den Siedepunkt, bewirkt aber auch das leichtere Uebergehen in den festen Zustand — erhöht den Schmelzpunkt.

6) **Hexane** C_6H_{14}. Es sind deren fünf Isomere möglich:

1) $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$
Normales Hexan
Dipropyl, Siedp 71°

2) $CH_3-CH_2-CH_2-CH\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$
Propyl-dimethyl-methan
Propyl-isopropyl, Siedp. 62°

3) $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH-CH\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$
Diisopropyl, Siedp. 58°

4) $CH_3.CH\begin{matrix}CH_2-CH_3\\CH_2-CH_3\end{matrix}$
Methyl-diaethyl-methan

5) $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C\begin{matrix}CH_2-CH_3\\CH_3\end{matrix}$
Trimethyl-aethylmethan, Siedp. 43—48°.

von denen 4 Isomere näher bekannt sind. Unter ihnen sei das normale Hexan erwähnt, welches sich im Petroleum findet und künstlich durch Einwirkung von Natrium auf normales Propyljodid $CH_3.CH_2.CH_2J$, durch Destillation von Korksäure mit Baryumoxyd (S. 49), ferner aus Hexyljodid $C_6H_{13}J$ (aus Mannit) mittelst nasc. Wasserstoff erhalten worden ist. Es siedet bei 71,5° und hat das specif. Gew. 0,663 bei 17°.

7) **Heptane** C_7H_{16}. Von den 9 möglichen Isomeren dieser Formel sind 4 bekannt.

Das normale Heptan $CH_3-(CH_2)_5-CH_3$ ist im Petroleum und im Theeröl der Cannelkohle enthalten und bildet zugleich mit Octan den Hauptbestandtheil des käuflichen Ligroins (S. 56). Es entsteht bei der Destillation der Azelaïnsäure $C_9H_{16}O_4$ mit Baryumoxyd. Siedet bei 99°; sp. Gew. 0,6967 bei 19°.

8) **Octane** C_8H_{18}. Von den 18 möglichen Isomeren sind 2 bekannt. Das normale Octan findet sich im Petroleum und entsteht aus normalem Butyljodid C_4H_9J mit Natrium (daher Dibutyl), ferner aus Sebacylsäure $C_{10}H_{18}O_4$ und aus Octyljodid $C_8H_{17}J$. Es siedet bei 125°; spec. Gewicht 0,718 bei 0°.

Die höheren Homologen finden sich im Petroleum und in Theerölen, können aber nicht ganz rein durch fractionirte Destillation abgeschieden werden. Verschiedene Isomere sind nach den gew. Methoden erhalten worden. Eine Reihe von normalen Paraffinen ist in ganz reinem Zustande durch Reduction der entsprechenden Säuren $C_nH_{2n}O_2$. Ketone $C_nH_{2n}O$ und Alkohole $C_nH_{2n+2}O$ (von normaler Structur) dargestellt worden. Die Reduction der Säuren zu Paraffinen erfolgt beim directen Erhitzen derselben mit conc. HJ-Säure und amorphem Phosphor auf 200—250°; die Ketone müssen zunächst mittelst PCl_5 in die Chloride $C_nH_{2n}Cl_2$, die Alkohole in die Chloride $C_nH_{2n+1}Cl$ und die Alkylene C_nH_{2n} übergeführt werden. Ferner können höhere Aethane leicht durch Einwirkung von Natrium auf Alkyljodide gebildet werden. Es sind so folgende normale Paraffine erhalten worden (F. Krafft, Ber. 15, 1687 u. 1711, 19, 2218):

		Schmelzp.		Siedetemper.	Specif. Gew. *)
Nonan	C_9H_{20}	-51^0		$149{,}5^0$	0,7330
Decan	$C_{10}H_{22}$	-32^0		173^0	0,7456
Undecan	$C_{11}H_{24}$	$-26{,}5^0$		$194{,}5^0$	0,7745
Dodecan	$C_{12}H_{26}$	-12^0		214^0	0,773
Tridecan	$C_{13}H_{28}$	$-6{,}2^0$		234^0	0,775
Tetradecan	$C_{14}H_{30}$	$+4{,}5^0$		$252{,}5^0$	0,775
Pentadecan	$C_{15}H_{32}$	$+10^0$		$270{,}5^0$	0,775
Hexadecan	$C_{16}H_{34}$	$+18^0$		$287{,}5^0$	0,775
Heptadecan	$C_{17}H_{36}$	$+22{,}5^0$		303^0	0,776
Octadecan	$C_{18}H_{38}$	$+28^0$		317^0	0,776
Nonadecan	$C_{19}H_{40}$	$+32^0$		330^0	0,777
Eicosan	$C_{20}H_{42}$	$+36{,}7^0$		205^0	0,777
Heneicosan	$C_{21}H_{44}$	$+40{,}4^0$		215^0	0,778
Docosan	$C_{22}H_{46}$	$+44{,}4^0$		$224{,}5^0$	0,778
Tricosan	$C_{23}H_{48}$	$+47{,}7^0$		234^0	0,778
Tetracosan	$C_{24}H_{50}$	$+51{,}1^0$		243^0	0,778
Heptacosan	$C_{27}H_{56}$	$+59{,}5^0$		270^0	0,779
Hentriacontan	$C_{31}H_{64}$	$+68{,}1^0$		302^0	0,780
Dotriacontan	$C_{32}H_{66}$	$+70{,}0^0$		310^0	0,781
Pentatriacontan	$C_{35}H_{72}$	$+74{,}7^0$		331^0	0,781

bei 760 mm Druck

bei 15 mm Druck

Wie aus der Tabelle ersichtlich, sind die höheren normalen Paraffine, vom Hexadecan $C_{16}H_{34}$ an, bei gew. Temperatur feste Körper: aus Alkohol oder Aether können sie leicht krystallisirt werden. Sehr bemerkenswerth ist, dass die specif. Gewichte der höheren Glieder bei ihrer Schmelztemperatur sehr nahe geich sind, mithin die Molecularvolumen den Moleculargewichten nahezu proportional sind (Ber. 15, 1719, vergl. Ann. **223**, 268).

Die Grenzkohlenwasserstoffe, namentlich die höhern Glieder, sind im Petroleum und in den durch Destillation von Torf, Braunkohle, Steinkohle entstehenden Theerölen enthalten. Um sie in reinem Zustande abzuscheiden, behandelt man das rohe Petroleum oder die leichten Theeröle mit conc. Schwefelsäure, welche die nicht gesättigten Kohlenwasserstoffe, wie C_nH_{2n} und die der Benzolreihe (im Theeröl), auflöst und andere organische Substanzen zerstört. Das abgeschiedene Oel wird weiter mit rauchender Salpetersäure und mit Natronlauge behandelt, dann mit Wasser gewaschen, getrocknet und über metallischem Natrium fractionirt. Man erhält so eine ganze Reihe von Kohlenwasserstoffen. Aus der von 0^0 bis gegen 130^0 siedenden Fraction des amerikanischen Petroleums sind 2 Reihen von Kohlenwasserstoffen abgeschieden worden, von denen die der ersten Reihe normale Structur besitzen:

*) Die spec. Gewichte gelten für die flüssigen Körper bei der Schmelztemperatur (für Nonan u. Decan bei 0^0)

C_4H_{10}	0^0	—	—
C_5H_{12}	38^0	C_5H_{12}	30^0
C_6H_{14}	71^0	C_6H_{14}	61^0
C_7H_{16}	98^0	C_7H_{16}	91^0
C_8H_{18}	125^0	C_8H_{18}	118^0

Die aus den höheren Fractionen abgeschiedenen Glieder C_9H_{20} bis $C_{16}H_{34}$ (bei 270^0 siedend) sind nicht ganz rein erhalten worden.

Das Petroleum oder Steinöl (Naphta) ist wahrscheinlich das Product einer durch die Erdwärme bewirkten trockenen Destillation von Kohlenlagern, vielleicht aber auch durch Einwirkung von Wasserdampf auf Kohleneisen entstanden. Es findet sich in der oberen Erdschicht sehr verbreitet — so in Italien, Ungarn, Galizien, und in sehr bedeutenden Mengen in der Krim und im Kaukasus (an der Küste des Caspischen Meeres). Sein Vorkommen im Elsass und im Hannoverschen scheint nur ein beschränktes zu sein. In besonders grosser Menge wird es vermittelst Bohrlöcher in Nordamerika (in Pensylvanien und Canada) gewonnen. Im rohen Zustande bildet es eine dicke, ölige Flüssigkeit von brauner Farbe mit grünlichem Reflex. An der Luft verliert es die flüchtigeren Bestandtheile, wird dick und bildet zuletzt den Asphalt. Die verschiedenen Petroleumarten weisen grosse Verschiedenheiten auf; ihre nähere Untersuchung ist erst in letzter Zeit in Angriff genommen worden.

Das amerikanische Petroleum besteht fast ausschliesslich aus Grenzkohlenwasserstoffen, enthält aber auch in geringer Menge einige Benzolkohlenwasserstoffe (Cumol und Mesitylen). Im rohen Zustande besitzt es ein specif. Gew. von 0,8—0,92 und destillirt von 30—360° und höher über. Durch fractionirte Destillation werden aus ihm verschiedene technisch verwerthbare Producte gewonnen: Petroleumaether mit dem sp. Gewicht 0,665—0,67, destillirt gegen 50—60° und besteht aus Pentan und Hexan; Petroleumbenzin, nicht mit dem Benzol des Steinkohlentheers zu verwechseln, hat ein sp. Gewicht von 0,68—0,72, destillirt gegen 70—90° und besteht aus Hexan und Heptan; Ligroin von 90—120°, siedend besteht wesentlich aus Heptan und Octan; Brennpetroleum oder raffinirtes Petroleum, auch Kerosin genannt, siedet von 150—300° und zeigt ein specif. Gewicht von 0,78—0,82. Die höher siedenden Fractionen finden als Schmieröle (Vulcanöl, lubricating oil) Anwendung; in geringer Menge werden aus ihnen auch Vaseline und Paraffine (s. unten) gewonnen.

Das kaukasische Petroleum (aus Baku) hat ein höheres specif. Gewicht als das amerikanische, enthält weit weniger leicht flüchtige Bestandtheile und beginnt erst gegen 150° zu destilliren. Durch Schütteln mit conc. Schwefelsäure lassen sich aus ihm gegen 10% Kohlenwasserstoffe ausziehen, welche aus Benzolen (C_6H_6 bis $C_{10}H_{14}$) bestehen, und ausserdem noch weniger gesättigte Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-8} etc. enthalten (Ber. 19, Ref. 672): letztere finden sich auch in den deutschen Erdölen und in Braunkohlenölen (condensirte Naphtene. Ber. 20, 605). Der in Schwefelsäure unlösliche Antheil des kaukasischen Petroleums besteht fast ausschliesslich aus Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n}, welche nach Beilstein Wasserstoffadditionsproducte der Benzole (wie Hexahydroxylol C_8H_{16}), nach Markownikoff aber ganz eigenthümliche, als Naphtene bezeichnete Kohlenwasserstoffe darstellen (Ber. 16, 1873 u. 18, Ref. 186). Das Galizische Petroleum steht seiner Zusammensetzung nach zwischen dem amerikanischen und dem kaukasischen (Ann. 220, 188).

Das deutsche Petroleum (aus Tegernsee und Oelheim) enthält ebenfalls Benzole (mit Schwefelsäure ausziehbar) und besteht grösstentheils aus Grenzkohlenwasserstoffen u. Naphtenen (Krämer Ber. 20, 595). Ausserdem kommen in allen Petroleumarten auch die eigenthümlichen sog. Petrolsäuren (siehe Oelsäuren) vor.

Ganz ähnliche Producte wie aus dem amerikanischen Petroleum werden aus dem Theeröle abgeschieden, welches durch trockene Destillation von Cannelkohle (in Schottland) und von Braunkohle (in der Provinz Sachsen) gewonnen wird; die aus letzteren erhaltenen Brennöle führen meist den Namen Photogen und Solaröl. Ausser den flüssigen Kohlenwasserstoffen finden sich in diesen Theerölen grosse Mengen von festen Paraffinen.

Unter dem Namen Paraffin bezeichnet man gewöhnlich die höchstsiedenden (über 300°) festen Kohlenwasserstoffe, welche durch Destillation des aus Torf, Braunkohle und bituminösem Schiefer gewonnenen Theeres erhalten werden. In geringer Menge finden sie sich im amerikanischen Petroleum, in beträchtlicher Menge im Petroleum von Baku. In freiem festem Zustande bilden sie die Erdwachsarten, Ozokerit (in Galizien und Rumänien), Neftigil (in Baku). Zur Reinigung werden die Rohparaffine mit conc. Schwefelsäure, welche die harzigen Bestandtheile zerstört, behandelt und dann nochmals destillirt. Direct, ohne Destillation, gebleichter Ozokerit führt den Namen Ceresin und dient als Ersatz des Bienenwachses. Leichtflüssige Paraffine, zwischen 30—40° schmelzend, werden Vaseline genannt und finden als Salbenkörper Anwendung.

In reinem Zustande bilden die Paraffine eine weisse, durchscheinende, blätterig krystallinische Masse, die in Aether und heissem Alkohol löslich ist. Der Schmelzpunkt der verschiedenen Paraffinarten liegt zwischen 45° und 70°. Sie bestehen haupt-

sächlich aus einem Gemenge von über 300° siedenden Grenzkohlenwasserstoffen, scheinen aber auch Kohlenwasserstoffe der Formel C_nH_{2n} zu enthalten. In chemischer Beziehung ist das Paraffin äusserst beständig und wird von rauchender Salpetersäure nicht angegriffen. Bei der Einwirkung von Chlor auf geschmolzenes Paraffin entstehen Substitutionsproducte.

Aus einem bei 52—54° schmelzenden Handelsparaffin sind durch fractionirte Destillation und Krystallisation die Kohlenwasserstoffe $C_{22}H_{46}$, $C_{24}H_{50}$, $C_{26}H_{54}$ und $C_{28}H_{58}$ abgeschieden und als identisch mit den künstlich dargestellten Normalparaffinen (S. 50) erwiesen worden.

Der kaukasische Ozokerit besteht hauptsächlich aus einem bei 79° schmelzenden Kohlenwasserstoff (Leken genannt) von der Zusammensetzung C_nH_{2n+2} oder C_nH_{2n} (Ber. 16, 1548).

2) Ungesättigte Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} Alkylene oder Olefine.

C_2H_4	Aethylen	C_6H_{12}	Hexylene
C_3H_6	Propylen	C_7H_{14}	Heptylene
C_4H_8	Butylene	$C_{16}H_{32}$	Ceten
C_5H_{10}	Amylene	$C_{30}H_{60}$	Melen.

Die Kohlenwasserstoffe dieser Reihe unterscheiden sich von den Grenzkohlenwasserstoffen durch einen Mindergehalt von 2H. Ihre allgemeine Structur ist eine derartige, dass zwei benachbarte Kohlenstoffatome durch je zwei Affinitätseinheiten mit einander verbunden sind — durch doppelte Bindung (vergl. S. 23):

$CH_2{=}CH_2$ Aethylen $\qquad$ $CH_3{-}CH{=}CH_2$ Propylen.

Für das dritte Glied sind 3 Structurfälle möglich:

1) $CH_3{-}CH_2{-}CH{=}CH_2$ Butylen $\qquad$ 2) $CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_3$ Pseudobutylen.

3) $CH_2{=}C\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$ Isobutylen.

Von der Formel C_5H_{10} sind fünf Isomere möglich u. s. w. *).

Die wichtigsten allgemeinen Methoden zur Bildung dieser Kohlenwasserstoffe sind folgende:

1) Man destillirt die einwerthigen Alkohole $C_nH_{2n+1}.OH$ mit wasserentziehenden Mitteln, wie Schwefelsäure, Chlorzink und Phosphorsäure- oder Borsäure-anhydrid, wobei denselben 1 Mol. Wasser entzogen wird:

*) Hierbei wird von den ringförmigen Atomverkettungen, wie im Trimethylen C_3H_6 und Tetramethylen C_4H_8 (s. S. 24), abstrahirt. Dieselben besitzen andere Eigenschaften als die Alkylene, bilden gleichsam einen Uebergang zu der ringförmigen Atomverkettung des Benzols, und werden daher gesondert nach den Fettkörpern abgehandelt werden.

$$\underset{\text{Alkohol}}{C_2H_6O} - H_2O = \underset{\text{Aethylen.}}{C_2H_4}$$

Besonders leicht zerfallen die secundären und tertiären Alkohole. Die höheren Alkohole, welche nicht unzersetzt flüchtig sind, erleiden eine derartige Zersetzung schon beim Erhitzen; so entsteht beim Destilliren des Cetylalkohols $C_{16}H_{34}O$ Ceten $C_{16}H_{32}$.

Bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf die Alkohole entstehen zuerst als intermediäre Producte saure Ester der Schwefelsäure — die sog. Aetherschwefelsäuren (siehe diese), welche beim Erhitzen in Schwefelsäure und Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} zerfallen:

$$\underset{\text{Aethylschwefelsäure}}{SO_2\begin{matrix}\diagup O.C_2H_5\\ \diagdown OH\end{matrix}} = SO_4H_2 + \underset{\text{Aethylen.}}{C_2H_4}$$

Die höheren Olefine können aus den entsprechenden Alkoholen durch Destillation ihrer mit den höheren Fettsäuren gebildeten Ester gewonnen werden, wobei letztere in Olefin und Säure zerfallen (Ber. 16, 3018):

$$\underset{\text{Palmitinsäure-dodecylaether}}{C_{16}H_{31}O.O.C_{12}H_{25}} = \underset{\text{Palmitins.}}{C_{16}H_{31}O.OH} + \underset{\text{Dodecylen.}}{C_{12}H_{24}}$$

2) Man erwärmt die aus den Alkoholen leicht zu erhaltenden Halogenderivate $C_nH_{2n+1}Cl$ mit alkoholischer Kali- oder Natronlösung:

$$\underset{\text{Aethylbromid}}{\begin{matrix}CH_3\\ |\\ CH_2Br\end{matrix}} + KOH = \underset{\text{Aethylen.}}{\begin{matrix}CH_2\\ \|\\ CH_2\end{matrix}} + KBr + H_2O$$

Auch bei dieser Reaction zerfallen die den secundären und tertiären Alkoholen entsprechenden Haloïdderivate (namentlich die Jodide besonders leicht. Eine gleiche Umwandlung findet auch beim Erhitzen mit Bleioxyd statt (Ber. 11, 414).

3) Man unterwirft der Electrolyse ein Alkalisalz der zweibasischen Säuren (vergl. S. 49):

$$\underset{\text{Bernsteins. Kalium}}{\begin{matrix}CH_2\text{-}CO_2K\\ |\\ CH_2\text{-}CO_2K\end{matrix}} = \begin{matrix}CH_2\\ \|\\ CH_2\end{matrix} + 2CO_2 + K_2;$$

die Reaction ist ganz der Bildung der Dialkyle aus den einbasischen Fettsäuren analog (s. S. 50).

4) Ferner entstehen die Olefine beim Erhitzen einiger Dihalogen-Verbindungen $C_nH_{2n}X_2$ mit Natrium:

$$\underset{\text{Aethylenchlorid}}{\begin{matrix}CH_2Cl\\ |\\ CH_2Cl\end{matrix}} + Na_2 = \underset{\text{Aethylen.}}{\begin{matrix}CH_2\\ \|\\ CH_2\end{matrix}} + 2NaCl.$$

Synthetisch können die Olefine nach ähnlichen Methoden dargestellt werden, wie die Grenzkohlenwasserstoffe (s. S. 50).

Bemerkenswerth ist die Bildung von höheren Alkylenen bei der Zusammenwirkung der niederen Glieder mit tertiären Alkoholen oder Alkyljodiden. So entsteht aus tertiärem Butylalkohol und Isobutylen, unter Mitwirkung von Zinkchlorid oder Schwefelsäure. Isodibutylen (Ann. 189, 65):

$$(CH_3)_3C.OH + CH_2{:}C(CH_3)_2 = (CH_3)_3C.CH{:}C(CH_3)_2 + H_2O$$
Isodibutylen.

In analoger Weise entsteht beim Erhitzen von β-Isoamylen (S. 64) mit Methyljodid und Bleioxyd Tetramethylaethylen (Ber. 16, 398):

$$(CH_3)_2C{:}CH.CH_3 + CH_3J = (CH_3)_2C{:}C(CH_3)_2 + HJ.$$

Schliesslich entstehen die Olefine, neben den Grenzkohlenwasserstoffen, bei der trockenen Destillation vieler complicirter Kohlenstoffverbindungen und sind daher im Leuchtgas und in den Theerölen enthalten.

Ihren physikalischen Eigenschaften nach sind die Olefine den Grenzkohlenwasserstoffen sehr ähnlich; die niederen sind Gase, die mittleren aetherische Flüssigkeiten, während die höheren (von $C_{16}H_{32}$ an) feste Körper bilden. Ihre Siedepunkte liegen meistens um einige Grad höher als die der entsprechenden Grenzkohlenwasserstoffe.

Als ungesättigte Verbindungen vermögen die Olefine direct zwei einwerthige Atome oder Gruppen zu binden, wobei die doppelte Bindung der Kohlenstoffatome in die einfache übergeht. So verbinden sie sich direct mit Chlor, Brom und Jod:

$$\begin{matrix}CH_2\\ \|\\ CH_2\end{matrix} + Br_2 = \begin{matrix}CH_2Br\\ |\\ CH_2Br\end{matrix}$$

zu ölartigen Flüssigkeiten; daher auch die Bezeichnung des Aethylens als ölbildendes Gas und der ganzen Reihe als Olefine. Mit Brom reagiren die flüssigen Olefine äusserst heftig; man muss sie daher stark abkühlen und mit Aether verdünnen.

Durch concentrirte Schwefelsäure werden sie absorbirt, unter Bildung von Aetherschwefelsäuren:

$$C_2H_4 + SO_4H_2 = SO_2\begin{matrix}O.C_2H_5\\ OH\end{matrix}$$

Die Absorption findet häufig nur bei höherer Temperatur statt.

Ebenso vereinigen sie sich direct mit HCl, HBr und besonders leicht mit HJ (vergl. S. 71).

Mit wässeriger unterchloriger Säure bilden sie die sogenannten Chlorhydrine:

$$\begin{matrix}CH_2\\ \|\\ CH_2\end{matrix} + ClOH = \begin{matrix}CH_2Cl\\ |\\ CH_2.OH.\end{matrix}$$

Durch nascirenden Wasserstoff (Zink und Salzsäure, oder Natriumamalgam) können sie in die Grenzkohlenwasserstoffe übergeführt werden:

$$C_2H_4 + H_2 = C_2H_6.$$

Aehnlich wirkt auch concentrirte Jodwasserstoffsäure beim

Erhitzen, namentlich bei Gegenwart von Phosphor; das zuerst gebildete Jodid wird durch ein zweites Mol. HJ reducirt:

$$C_2H_4 + HJ = C_2H_5J \text{ und}$$
$$C_2H_5J + HJ = C_2H_6 + J_2.$$

Polymerisation der Olefine. Durch Einwirkung von etwas verdünnter Schwefelsäure, von Chlorzink, Fluorbor und anderen Substanzen erleiden viele Olefine schon bei mittlerer Temperatur eine Polymerisirung durch Verkettung mehrerer Molecüle. So entstehen aus dem Isoamylen C_5H_{10}: Diisoamylen $C_{10}H_{20}$, Triisoamylen $C_{15}H_{30}$ etc. Aehnlich verhalten sich auch Propylen und Butylen; dagegen wird Aethylen weder durch Schwefelsäure noch Fluorbor condensirt. Die hierbei entstehenden Polymeren verhalten sich wie ungesättigte Verbindungen und vermögen direct 2 Affinitäten zu binden.

Die Art und Weise der Verkettung der Kohlenstoffatome bei der Polymerisation ist wahrscheinlich durch die verschiedene Structur der Alkylene beeinflusst. Die Bildung und Structur des aus dem Isobutylen unter dem Einfluss von Schwefelsäure entstehenden Isodibutylen entspricht den Formeln

$$\underset{\text{2 Mol Isobutylen}}{(CH_3)_2C{:}CH_2} + CH_2{:}C(CH_3)_2 = \underset{\text{Isodibutylen}}{(CH_3)_3C.CH{:}C(CH_3)_2};$$

es entsteht hiebei wahrscheinlich als Zwischenproduct tertiärer Butylalkohol, welcher sich dann mit einem zweiten Molecül Isobutylen zu Isodibutylen condensirt (vergl. S. 60).

Während das Aethylen nicht verändert wird, polymerisiren sich seine Substitutionsproducte meist sehr leicht (s. S. 77).

Durch Kaliumpermanganat- und Chromsäurelösung werden die Olefine oxydirt, und zwar in der Weise, dass zuerst eine Spaltung der Molecüle am Orte der doppelten Bindung stattfindet (Ann. 197, 225) und die beiden Componenten weiter zu Säuren oder Ketonen oxydirt werden. So entsteht aus dem Butylen $CH_3.CH_2.CH{:}CH_2$ Propionsäure und Ameisensäure, aus dem Tetramethylaethylen $(CH_3)_2C{:}C(CH_3)_2$ aber 2 Molecüle Aceton $(CH_3)_2CO$.

Das erste Glied der Reihe C_nH_{2n}, das **Methylen** CH_2, ist nicht existenzfähig; bei allen Reactionen, wo seine Bildung zu erwarten wäre, so bei der Einwirkung von Kupfer auf Methylenjodid CH_2J_2, entsteht nicht freies Methylen, sondern die Polymeren: Aethylen C_2H_4, Propylen C_3H_6 etc.

1) **Aethylen** C_2H_4 (ölbildendes Gas) entsteht bei der trockenen Destillation vieler organischer Substanzen und findet sich daher im Leuchtgas (gegen 6 %.) Man erhält es am besten durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Aethylalkohol (s. S. 59).

Man mengt 1 Volum 80% Alkohols mit 6 Vol. englischer Schwefelsäure, lässt das Gemenge einige Zeit stehen und erhitzt dann in einem geräumigen Kolben auf dem Sandbade; Zusatz von Sand verhindert das lästige Aufschäumen. Das entwickelte Gas wird durch eine Waschflasche mit Kalilauge geleitet, um es von SO_2 und CO_2 zu befreien, und dann über Wasser aufgefangen (Ann. 192, 244).

Das Aethylen ist ein farbloses Gas, von eigenthümlichem süsslichem Geruch; sein specif. Gewicht beträgt 14 (H = 1). In Wasser ist es nur wenig löslich; Alkohol und Aether lösen gegen 2 Vol. Bei 0^0 wird es durch den Druck von 42 Atmosphären verflüssigt. Es siedet unter gew. Druck bei -105^0 und eignet sich zur Erzeugung sehr niedriger Temperaturen. Es brennt mit hellleuchtender Flamme, indem es anfangs in CH_4 und Kohle zerfällt. Auch in Chlorgas brennt es mit stark russender Flamme; ein Gemenge von Aethylen und Chlor brennt angezündet langsam ab. Mit Sauerstoff (3 Vol.) bildet es ein stark explosives Gemenge.

Es verbindet sich sehr leicht mit Chlor, Brom und Jod in alkoholischer Lösung. Durch rauchende Jodwasserstoffsäure wird es unter Bildung von C_2H_5J absorbirt. Mit H_2 verbindet es sich unter der Einwirkung von Platinmohr zu C_2H_6 schon bei gewöhnlicher Temperatur. Mit Schwefelsäure vereinigt es sich bei mittlerer Temperatur nur bei andauerndem Schütteln; schnell und vollständig aber findet die Absorption bei $160-174^0$ statt. Kocht man die entstandene Lösung von Aethylschwefelsäure mit Wasser, so entsteht Alkohol. Mit übermangansaurem Kalium oxydirt, liefert es Oxalsäure und Ameisensäure; mit Chromsäure entsteht Aldehyd.

2) **Propylen** $C_3H_6 = CH_3.CH:CH_2$ entsteht aus vielen Substanzen, so aus Amylalkohol, wenn man ihre Dämpfe durch glühende Röhren leitet. Man gewinnt es durch Erwärmen von Propyljodid und Isopropyljodid mit alkoholischem Kali:

$$C_3H_7J + KOH = C_3H_6 + KJ + H_2O;$$

oder durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff (Zink und Salzsäure) oder von Jodwasserstoff auf Allyljodid:

$$C_3H_5J + HJ = C_3H_6 + J_2.$$

Darstellung. 1) Ein Gemenge von 80 Gr. Isopropyljodid, 50 Gr. 95% Alkohols und 50 Gr. KOH wird auf dem Wasserbade erwärmt; schon bei 40^0-50^0 entweicht ein gleichmässiger Strom von Propylen. 2) Man lässt eine Lösung von Allyljodid in Eisessig oder besser in Alkohol auf granulirtes Zink fliessen.

Das Propylen ist ein Gas, das durch starken Druck verflüssigt wird. Es verbindet sich direct mit den Halogenen und Halogenwasserstoffen. Concentrirte Schwefelsäure löst es unter

Bildung von Isopropylschwefelsäure und polymeren Propylenen $(C_3H_6)_n$. Concentrirte HJ-Säure löst es unter Bildung von Isopropyljodid:

$$CH_3\text{-}CH{=}CH_2 + HJ = CH_3\text{-}CHJ\text{-}CH_3.$$

Isomer mit dem Propylen ist das Trimethylen C_3H_6, welches aus Trimethylenbromid (S. 82) mittelst Natrium erhalten worden ist. Im Unterschiede zum Propylen vereinigt es sich nur schwierig mit Brom (zu Trimethylenbromid) und mit HJ (zu Normalpropyljodid). Es scheint eine ringförmige Kohlenstoffkette zu enthalten (v. S. 24) und wird nebst seinen Derivaten gesondert nach den Fettkörpern abgehandelt werden.

3) **Butylene** C_4H_8. Der Theorie nach sind 3 Isomere möglich:

$CH_3.CH_2.CH{:}CH_2$ (α-Butylen) $\quad CH_3.CH{:}CH.CH_3$ (β-Butylen) $\quad (CH_3)_2C{:}CH_2$ (Isobutylen).

1) α-Butylen, normales Butylen, entsteht aus normalem Butyljodid $CH_3.CH_2.CH_2.CH_2J$ mittelst alkoh. Kali; ferner aus Bromaethylen und Zinkaethyl:

$$2CH_2{:}CHBr + (C_2H_5)_2Zn = 2CH_2{:}CH.C_2H_5 + ZnBr_2.$$

Es verdichtet sich in der Kälte zu einer Flüssigkeit, die bei -5^0 siedet. Mit HJ-Säure verbindet es sich zu secundärem Butyljodid $CH_3.CH_2.CHJ.CH_3$; sein Bromid $C_4H_8Br_2$ siedet bei 66^0.

2) β-Butylen, Pseudobutylen, entsteht aus secundärem Butyljodid (s. oben) mit alkoh. Kali oder Quecksilbercyanid; ferner (neben Isobutylen) aus Isobutylalkohol, wobei eine moleculare Umlagerung stattfindet. Es siedet bei $+1^0$ und erstarrt in der Kälte. Mit HJ-Säure verbindet es sich wieder zu secundärem Butyljodid. Sein Bromid $C_4H_8Br_2$ siedet bei 159^0 und bildet mit alkoh. Kali das Crotonylen $CH_3.C{:}C.CH_3$ (S. 69).

3) Isobutylen entsteht aus Isobutyljodid $(CH_3)_2CH.CH_2J$ und Tertiärbutyljodid $(CH_3)_3CJ.CH_3$ mit alkoh. Kali; ferner aus Isobutylalkohol $(CH_3)_2CH.CH_2.OH$ beim Erhitzen mit Zinkchlorid oder Schwefelsäure, wobei zugleich Pseudobutylen gebildet wird (Ber. **13**, 2395 u. 2404, **16**, 2284). Ueber die Trennung der beiden Butylene s. Ber. **19**, Ref. 544. Das Isobutylen siedet bei -6^0 und löst sich in Schwefelsäure (mit $^1/_2$ Th. Wasser verdünnt) zu Butylschwefelsäure, welche beim Kochen mit Wasser Trimethylcarbinol giebt. Durch conc. HJ-Säure wird es unter Bildung von Tertiärbutyljodid absorbirt. Sein Bromid siedet bei 149^0.

Erwärmt man Isobutylen, mit H_2SO_4 und H_2O (gleiche Volume), so entsteht das Isodibutylen $(CH_3)_3C.CH{:}C(CH_3)_2$, welches bei 130^0 siedet (vgl. S. 61).

4) **Amylene** C_5H_{10}. Der Theorie nach sind 5 Isomere möglich:

1) $CH_3.CH_2.CH_2.CH{:}CH_2$ (α-Amylen, Normalpropylaethylen)

2) $CH_3.CH_2.CH{:}CH.CH_3$ (β-Amylen, Aethylmethylaethylen).

3) $(CH_3)_2CH.CH{:}CH_2$ (α-Isoamylen, Isopropylaethylen)

4) $(CH_3)_2C{:}CH.CH_3$ (β-Isoamylen, Trimethylaethylen).

5) $(CH_3)(C_2H_5)C{:}CH_2$ (γ-Amylen, unsym. Aethylmethylaethylen).

1) α-Amylen $C_3H_7.CH:CH_2$ (normales Amylen, Propylaethylen) ist noch nicht in reinem Zustande bekannt; es scheint den Theil des gew. Amylens (s. unten) zu bilden, welcher in Schwefelsäure nicht löslich ist, gegen 37° siedet und durch MnO_4K-Lösung wesentlich zu Buttersäure und Ameisensäure oxydirt wird (Ann. **197**, 253). Mit HJ verbindet es sich zu dem Jodid $C_3H_7.CHJ.CH_3$, das bei 144° siedet.

2) β-Amylen $C_2H_5.CH:CH.CH_3$ (sym. Aethylmethylaethylen) entsteht aus dem bei 145° siedenden Jodid des Diaethylcarbinols $C_2H_5.CHJ.C_2H_5$. Es siedet bei 36° und verbindet sich mit HJ zu demselben Jodid wie α-Amylen. Sein Bromid $C_5H_{10}Br_2$ siedet bei 178°.

3) α-Isoamylen $(CH_3)_2CH.CH:CH_2$ (Isopropylaethylen) entsteht neben γ-Amylen aus dem Jodid des Gährungsamylalkohols (siehe diesen) durch alkoh. Kalilösung (Ann. **190**, 351). Man erhält ein bei 23—27° siedendes Gemenge dieser beiden Amylene. Schüttelt man dasselbe in der Kälte mit H_2SO_4 (mit $^1/_2$ Vol. Wasser verdünnt), so löst sich das γ-Amylen auf, während α-Isoamylen unverändert bleibt (gegen 60 % des Gemenges). Ebenso wird durch Einwirkung von HJ (oder HBr) auf das Gemenge bei —20° das γ-Amylen in ein Jodid verwandelt, während α-Isoamylen unverändert bleibt.

Das Isoamylen siedet bei 21,1°—21,3°. Es verbindet sich in der Kälte (unter 0°) nicht mit H_2SO_4, HJ oder HBr. Bei mittlerer Temperatur verbindet es sich allmählig mit HJ, HBr und HCl zu Derivaten des Methylisopropylcarbinols $(CH_3)_2.CH.CHX.CH_3$.

4) β-Isoamylen $(CH_3)_2C:CH.CH_3$ (Trimethylaethylen) entsteht aus den Jodiden des Methylisopropylcarbinols $(CH_3)_2CH.CHJ.CH_3$ und des Dimethylaethylcarbinols $(CH_3)_2.CJ.CH_2.CH_3$. Es siedet bei 36—38°. Verbindet sich bei gew. Temperatur mit HJ wieder zu dem Jodid $(CH_3)_2CJ.CH_2.CH_3$. Mit H_2SO_4 verbindet es sich leicht in der Kälte zu der Aetherschwefelsäure, die beim Kochen mit Wasser Dimethylaethylcarbinol $(CH_3)_2.C(OH).CH_2.CH_3$ bildet.

Das β-Isoamylen bildet den Hauptbestandtheil des **gew. Amylens**, welches durch Destillation von Gährungsamylalkohol mit Zinkchlorid erhalten wird (vergl. Ann. **190**, 332). Das gegen 25—40° siedende Product ist ein Gemenge von β-Isoamylen (gegen 50 %) mit Pentan (gegen 29° siedend) und enthält wahrscheinlich noch γ-Amylen, wie auch α-Amylen. Schüttelt man das Rohamylen in der Kälte (bei —20°) mit Schwefelsäure, die mit $^1/_2$—1 Volum Wasser verdünnt ist, so löst sich das β-Isoamylen (und etwa vorhandenes γ-Amylen) zu Amylschwefelsäure, welche Dimethyl-aethylcarbinol $(CH_3)_2C(OH).CH_2.CH_3$ bildet. Das ungelöste Oel enthält hauptsächlich Pentan und α-Amylen, das mit MnO_4K oxydirt Buttersäure und Ameisensäure bildet (s. oben). Schüttelt man das gew. Rohamylen, ohne zu kühlen, mit H_2SO_4 (mit $^1/_2$ Vol. Wasser verdünnt), so entstehen polymere Amylene: Diamylen $C_{10}H_{20}$, bei 156° siedend, Triamylen $C_{15}H_{30}$ bei

240—250°. Tetramylen gegen 360° siedend. Dieselben sind ölige Flüssigkeiten, die sich mit Brom verbinden

5) γ-Amylen $\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\!\!>\!C\!:\!CH_2$, unsym. Methylaethylaethylen, ist in dem Rohamylen enthalten (gegen 40%), welches aus dem Jodide des Gährungsamylalkohols gewonnen wird (siehe oben 3), desgleichen wahrscheinlich auch in dem gew. Amylen. Es entsteht wahrscheinlich aus dem im Gährungsamylalkohol enthaltenen activen Alkohol $\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\!\!>\!CH.CH_2.OH$, ist aber selbst inactiv Da es sich mit H_2SO_4 und HJ schon in der Kälte leicht vereinigt, so konnte es nicht isolirt werden. Die aus ihm entstehende Aetherschwefelsäure und das Jodid bilden beide tertiären Amylalkohol. Das Jodid des activen Amylalkohols giebt ein bei 31° siedendes Amylen (Le Bel), das wahrscheinlich reines γ-Amylen ist. Mit HCl bildet es das Chlorid $\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\!\!>\!CCl.CH_3$, bei 87° siedend, welches mit alkoh. Kalilauge β-Isoamylen giebt.

Verschiedene höhere Olefine sind aus den entsprechenden Alkoholen dargestellt worden. Die höchsten können aus den mit höheren Fettsäuren gebildeten Estern der Alkohole durch Destillation gewonnen werden (s. S. 59). Es sind so folgende Olefine von normaler Structur erhalten worden:

		Schmelzp.	Siedep. bei 15 mm	Sp. Gew.
Dodecylen	$C_{12}H_{24}$	—31,5°	96°	0,7954
Tetradecylen	$C_{14}H_{28}$	—12°	127°	0,7936
Hexadecylen	$C_{16}H_{32}$	+ 4°	154°	0,7917
Octodecylen	$C_{18}H_{36}$	+18°	179°	0,7910

Das Hexadecylen $C_{16}H_{32}$, Ceten genannt, ist zuerst aus dem Cetylalkohol (aus Wallrath) erhalten worden; bei gew. Druck siedet es gegen 274°. Das Ceroten, aus chinesischem Wachs, schmilzt bei 58°; das Melen $C_{30}H_{60}$, aus gew. Wachs, schmilzt bei 62°.

---

3. Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-2} Acetylenreihe.

C_2H_2	Acetylen	C_5H_8	Valerylen
C_3H_4	Allylen	C_6H_{10}	Hexoylen
C_4H_6	Crotonylen	—	

Für diese um 4 Atome Wasserstoff von der Grenzreihe C_nH_{2n+2} abstehenden Kohlenwasserstoffe sind zwei ganz verschiedene Structurarten möglich. In der einen Reihe findet eine dreifache Bindung zweier benachbarter Kohlenstoffatome statt:

$\underset{\text{Acetylen}}{CH{\equiv}CH}$ $\underset{\text{Allylen}}{CH_3{-}C{\equiv}CH,}$

während in der andern Reihe zweimal eine doppelte Bindung vorkommt:

$CH_2{=}C{=}CH_2$ (Isomeres Allylen) $\qquad$ $CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}CH{=}CH_2$ (Diallyl.)

Diese Verschiedenheit der Structur äussert sich sehr prägnant in einem verschiedenen chemischen Verhalten, indem nur die Körper der ersten Reihe (mit der Gruppe ≡CH), welche man als wahre Acetylene bezeichnen kann, die Fähigkeit besitzen mit Kupfer und Silber Verbindungen einzugehen, in denen der Wasserstoff der Gruppe ≡CH durch Metalle vertreten ist (s. S. 67).

Die Bildungsweisen der Kohlenwasserstoffe der Acetylenreihe sind ganz ähnliche wie die der Aethylenreihe. Man erhält sie durch Erhitzen der Halogenverbindungen $C_nH_{2n-1}X$ (die den Alkoholen der Allylreihe entsprechen) und $C_nH_{2n}X_2$ mit alkoholischem Kali; im letzteren Falle verläuft die Reaction in zwei Phasen:

$$\begin{matrix}CH_2Br\\|\\CH_2Br\end{matrix} + KOH = \begin{matrix}CHBr\\\|\\CH_2\end{matrix} + KBr + H_2O$$

und

$$\begin{matrix}CHBr\\\|\\CH_2\end{matrix} + KOH = \begin{matrix}CH\\\equiv\\CH\end{matrix} + KBr + H_2O.$$

In Betreff der Gesetzmässigkeit des Austrittes von Halogenwasserstoff bei den höheren Homologen vergl. Ber. X, 2058.

Ferner entstehen sie bei der Electrolyse ungesättigter zweibasischer Säuren (vgl. S. 59):

$$\begin{matrix}CH.CO_2H\\\|\\CH.CO_2H\end{matrix} = \begin{matrix}CH\\\equiv\\CH\end{matrix} + 2CO_2 + H_2$$

Fumarsäure Acetylen.

Als ungesättigte Verbindungen zweiten Grades sind die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-2} befähigt, noch 4 Affinitätseinheiten zu addiren. Sie vereinigen sich daher mit 1 und mit 2 Molecülen der Halogene und Halogenwasserstoffe; so bildet Acetylen: $C_2H_2Br_2$ und $C_2H_2Br_4$. Durch conc. Schwefelsäure werden sie unter Bildung von Aetherschwefelsäuren und gleichzeitiger Condensation absorbirt. Durch nascirenden Wasserstoff gehen sie in die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} und C_nH_{2n+2} über.

Bei Gegenwart von $HgBr_2$ und andern Quecksilbersalzen vermögen die Acetylene sich auch mit Wasser zu verbinden. Aus Acetylen C_2H_2 entsteht so Aldehyd C_2H_4O, aus Allylen C_3H_4 Aceton C_3H_6O, aus Valerylen C_5H_8 ein Keton $C_5H_{10}O$ (Ber. **14**, 1542 u. **17**, 28). In gleicher Weise wirkt häufig auch mässig verdünnte Schwefelsäure ein (s. Allylen).

Besonders charakteristisch für die wahren Acetylene (s. oben) ist ihre Fähigkeit, bei der Einwirkung auf ammoniakalische Lö-

sungen von Silbersalzen und Kupferoxydulsalzen, feste krystallinische Verbindungen zu geben, aus welchen beim Erwärmen mit Salzsäure wieder die Acetylene regenerirt werden. Es beruht hierauf ein bequemes Verfahren, die Acetylene von andern Gasen abzuscheiden und rein darzustellen.

Aehnlich den Alkylenen (S. 61) zeigen die Acetylene die Fähigkeit sich zu condensiren, wobei häufig Körper gebildet werden, die zur Benzolklasse gehören. So entsteht aus Acetylen C_2H_2 in der Rothgluth Benzol C_6H_6, aus Allylen C_3H_4 bei Einwirkung von Schwefelsäure Mesitylen C_9H_{12} (Trimethylbenzol $C_6H_3(CH_3)_3$), aus Crotonylen C_4H_6 Hexamethylbenzol $C_{12}H_{18}$ (s. S. 69).

Acetylen C_2H_2 entsteht bei der Einwirkung von Glühhitze (so beim Durchleiten der Dämpfe durch glühende Röhren) auf viele Kohlenstoffverbindungen, wie Alkohol, Aether, Methan, Aethylen. Es findet sich daher im Leuchtgas, dessen eigenthümlichen Geruch es verursacht. Seine directe Synthese aus Kohlenstoff und Wasserstoff ist S. 48 erwähnt; ferner wird es bei der Zersetzung von Kohlenstoffcalcium durch Wasser gebildet. Sehr bemerkenswerth ist seine Bildung bei der Electrolyse der Alkalisalze der Fumarsäure und Maleïnsäure:

$$C_2H_2(CO_2H)_2 = C_2H_2 + 2CO_2 + H_2:$$

ferner bei der Einwirkung von Silber, Kupfer oder Zinkstaub auf Jodoform.

Darstellung: 1) Aethylenbromid $C_2H_4Br_2$ wird mit 2 Th. Kalihydrat und starkem Alkohol in einem Kolben erhitzt, der mit einem aufgerichteten Kühler verbunden ist. Das entweichende Gas wird durch ammoniakalische Silberlösung geleitet, der Niederschlag mit Wasser gewaschen und durch Salzsäure zersetzt (Ann. **191**, 368). 2) Man lässt die Flamme eines Gasbrenners zurückschlagen, d. h. innerhalb der Röhre fortbrennen, und aspirirt die Gase durch eine Silberlösung (Apparat von Berthelot).

Das Acetylen ist ein Gas von penetrantem, eigenthümlichem Geruch, das sich bei $+ 1^0$ unter dem Druck von 48 Atm. verflüssigt. In Wasser ist es wenig löslich, leichter in Alkohol und Aether. Es brennt mit stark russender Flamme. Seine Kupferverbindung $C_2HCu,CuOH$ ist roth, die Silberverbindung $C_2HAg,AgOH$ ist weiss; ihre Zusammensetzung steht jedoch noch nicht ganz fest. Beide explodiren sehr heftig beim Erhitzen. Leitet man Acetylen durch die ammoniakalische Lösung von Silberchlorid, so fällt ein weisser, käsiger Niederschlag $C_2HAg,AgCl$ aus. Erhitzt man Natrium in Acetylengas, so wird Wasserstoff entwickelt und es entstehen die Natriumverbindungen C_2HNa und C_2Na_2.

Durch nascirenden Wasserstoff (Zink und Ammoniak) wird das Acetylen in C_2H_4 und C_2H_6 übergeführt; auch beim Leiten von Acetylen und Wasserstoff über Platinmohr entsteht C_2H_6.

Mit Chlorgas reagirt es sehr energisch unter Verpuffung. Mit $SbCl_5$ vereinigt es sich zu einer krystallinischen Verbindung, die beim Erhitzen in Dichloraethylen CHCl:CHCl und $SbCl_3$ zerfallt. Mit Brom vereinigt es sich zu $C_2H_2Br_2$ und $C_2H_2Br_4$.

Monochloracetylen C_2HCl ist aus Dichloracrylsäure erhalten worden und bildet ein explosives Gas.

Bromacetylen C_2HBr, aus Acetylendibromid durch alkoholisches Kali entstehend, ist ein an der Luft entflammendes Gas. Unter 0^0 verdichtet es sich zu einer Flüssigkeit, die sich im Licht zu einem gelben Pulver polymerisirt; letzteres enthält symmetrisches Tribrombenzol $C_6H_3Br_3$.

Jodacetylen C_2HJ entsteht aus Jodpropargylsäure durch Kochen des Baryumsalzes mit Wasser. Ein sehr heftig riechendes Oel, das in der Kälte erstarrt. Beim Aufbewahren polymerisirt es sich zu Trijodbenzol $C_6H_3J_3$ (Ber. 18, 2274).

Dijodacetylen C_2J_2 entsteht durch Einwirkung von Jod auf Acetylensilber, schmilzt bei 78^0 und zersetzt sich leicht bei höherem Erhitzen. Im Licht polymerisirt es sich zu Hexajodbenzol C_6J_6.

Allylen $C_3H_4 = CH_3{-}C{\equiv}CH$ bildet sich bei der Einwirkung von alkoholischem Kali auf Monochlor- oder Monobrompropylen $CH_3.CCl{:}CH_2$, und beim Erhitzen von Dichloracetonchlorid $CH_3.CCl_2.CHCl_2$ mit Natrium; ferner durch Electrolyse der Alkalisalze von Mesaconsäure und Citraconsäure. Es ist dem Acetylen sehr ähnlich. Seine Kupferverbindung ist zeisiggrün, die Silberverbindung C_3H_3Ag ist weiss. Mit Quecksilberoxyd bildet Allylen die Verbindung $(C_3H_3)_2Hg$, welche aus Alkohol in glänzenden Nadeln krystallisirt und durch Säuren in Allylen und Quecksilbersalz zerlegt wird. Mit Brom verbindet es sich zu den flüssigen Bromiden $C_3H_4Br_2$ und $C_3H_4Br_4$; mit 2 Molecülen der Halogenwasserstoffe vereinigt es sich zu Verbindungen $CH_3.CX_2.CH_3$.

In conc. Schwefelsäure löst sich das Allylen auf; verdünnt man die Lösung mit Wasser, so entsteht viel Aceton, beim Destilliren der Lösung aber condensirt sich das Allylen zu einem Benzolderivat, dem Mesitylen: $3C_3H_4 = C_9H_{12}$. Bei Gegenwart von Quecksilbersalzen vereinigt sich Allylen mit Wasser zu Aceton (s. S. 66).

Das **isomere Allylen** $CH_2{:}C{:}CH_2$, welches mit Kupfer und Silber keine Verbindung bildet (S. 66), entsteht durch Electrolyse von itaconsaurem Kalium; ferner durch Einwirkung von Natrium auf Dichlorpropylen $C_3H_4Cl_2$ (aus Dichlorhydrin, siehe Glycerin) und wahrscheinlich auch aus Allyljodid. Mit Brom bildet es ein in Blattchen krystallisirendes Tetrabromid $C_3H_4Br_4$, das bei 195^0 schmilzt.

Die höheren Glieder der Reihe C_nH_{2n-2} werden als **Crotonylene** C_4H_6, **Valerylene** C_5H_8, **Hexoylene** C_6H_{10} oder als **Butine. Pentine. Hexine** etc. bezeichnet. Unter ihnen seien erwähnt:

Das **Crotonylen** $CH_3.C{:}C.CH_3$, Dimethylacetylen, entsteht aus dem Bromid des Pseudobutylens $CH_3.CH{:}CH.CH_3$ durch Einwirkung von alkoh. Kali. und bildet eine stark riechende Flüssigkeit, die bei 18° siedet. Schüttelt man dieses Crotonylen bei gewöhnlicher Temperatur mit Schwefelsäure (mit $^1/_3$ Th. Wasser verdünnt), so wird es in das feste, bei 164° schmelzende Hexamethylbenzol $C_6(CH_3)_6$ verwandelt:

$$3C_4H_6 = C_{12}H_{18} = C_6(CH_3)_6.$$

Diallyl $CH_2{:}CH.CH_2.CH_2.CH{:}CH_2$ entsteht durch Einwirkung von Natrium oder Silber auf Allyljodid (S. 78) und durch Destillation von Allylquecksilberjodid C_3H_5HgJ mit Cyankalium. Es siedet bei 59° und bildet ein krystallinisches Tetrabromid $C_6H_{10}Br_4$, das bei 63° schmilzt. Da es nicht die Gruppe ≡CH enthält, so bildet es keine Metallverbindungen (s. S. 66).

Höhere Glieder sind aus den Dibromiden der höheren Alkylene (S. 65) erhalten worden (Ber. 17, 1374):

		Schmelzpunkt	Siedep. bei 15 mm	Sp. Gew.
Dodecyliden	$C_{12}H_{22}$	−9°	105°	0,8097
Tetradecyliden	$C_{14}H_{26}$	+6,5°	134°	0,8064
Hexadecyliden	$C_{16}H_{30}$	20°	160°	0,8039
Octadecyliden	$C_{18}H_{34}$	30°	184°	0,8016

4. Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-4}.

Verschiedene Körper dieser Reihe sind aus dem bis 300° siedenden Steinkohlentheeröl aus der Cannelkohle erhalten worden. Sie entstehen wahrscheinlich durch Polymerisirung der im Theeröl enthaltenen Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-2} beim Behandeln desselben mit Schwefelsäure. Das niedrigste Glied dieser Reihe wäre das Vinylacetylen $C_4H_4 = CH_2{:}CH.C{:}CH$, welches noch nicht erhalten worden ist. Sein Homolog ist das

Valylen C_5H_6, von der Structur $CH_3.CH{:}CH.C{:}CH$ oder $CH_2{:}C(CH_3).C{:}CH$, welches aus Valerylendibromid $C_5H_8Br_2$ mittelst alkoh. Kali erhalten wird. Eine knoblauchartig riechende Flüssigkeit, die bei 50° siedet. Es bildet mit ammoniak. Kupfer- und Silberlösung Niederschläge und verbindet sich mit 6 Atomen Brom zu dem Hexabromid $C_5H_6Br_6$.

Homolog mit diesen Kohlenwasserstoffen sind die Terpene $C_{10}H_{16}$, welche Wasserstoffadditionsproducte von Benzolkörpern darstellen.

5. Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6}.

Diacetylen $C_4H_2 = HC{:}C.C{:}CH$ entsteht aus der Diacetylendicarbonsäure beim Erwärmen ihrer Kupferverbindung mit Cyankalium als ein Gas, das mit ammoniakalischer Silberlösung einen gelben Niederschlag bildet. Durch Jod entsteht aus der Silberverbindung Dijoddiacetylen C_4J_2, ein farbloser krystallinischer Körper, der bei 101° schmilzt und nach Jodoform riecht; beim Erhitzen explodirt es sehr heftig.

Dipropargyl $C_6H_6 = CH{:}C.CH_2.CH_2.C{:}CH$, welches mit dem Benzol C_6H_6 isomer, aber seinen Eigenschaften nach ganz verschieden ist. Erwärmt man das feste krystallinische Diallyltetrabromid $C_6H_{10}Br_4$ (s. oben) mit Kalihydrat, so entsteht (neben wenig Dipropargyl) Dibromdiallyl $C_6H_8Br_2$, eine bei 205—210° siedende Flüssigkeit. Kocht man letzteres mit alkoholischem Kali, so entsteht Dipropargyl C_6H_6. Es ist das eine sehr bewegliche, penetrant riechende Flüssigkeit, die bei 85° siedet; sp. Gew. 0,81 bei 18°. Mit ammoniakalischem Kupferchlorür bildet es eine zeisiggelbe Verbindung ($C_6H_4Cu_2 + 2H_2O$); mit Silberlösung eine weisse, an der Luft sich schwärzende Verbindung ($C_6H_4Ag_2 + 2H_2O$). Durch Säuren wird aus ihnen Dipropargyl wieder freigemacht.

Beim Stehen, namentlich in der Wärme, polymerisirt sich das Dipropargyl; es wird dickflüssig und verharzt.

Mit Brom verbindet sich Dipropargyl sehr energisch zu $C_6H_6Br_4$ und $C_6H_6Br_8$; letzteres schmilzt bei 140°.

Halogenderivate der Kohlenwasserstoffe.

Durch Vertretung von Wasserstoff in den Kohlenwasserstoffen, wie auch in den übrigen Kohlenstoffverbindungen, durch Halogene, entstehen die sog. Halogensubstitutionsproducte, welche in ihrem allgemeinen Verhalten den Stammsubstanzen ganz ähnlich sind. Die wichtigsten Methoden zu ihrer Bildung sind folgende:

1) Directe Einwirkung der Halogene auf die Grenzkohlenwasserstoffe, wobei 1 bis alle Atome Wasserstoff ersetzt (substituirt) werden können, und gleichzeitig Halogenwasserstoffe gebildet werden:

$$C_nH_m + xCl_2 = C_nH_{m-x}Cl_x + xHCl.$$

Die Einwirkung von Chlor wird beschleunigt, häufig auch bedingt, durch directes Sonnenlicht oder Anwesenheit einer geringen Menge Jod; im letzteren Falle ist es das sich bildende JCl_3, welches die Reaction vermittelt. Aehnlich wirkt als Chlorüberträger $SbCl_5$, indem es beim Erhitzen in $SbCl_3$ und 2Cl zerfällt. Als vortrefflicher Chlor- und Bromüberträger wirkt auch Eisenchlorid (Ann. 225, 196 u. 231, 152). Bei sehr energischer Chlorirung findet Spaltung der Kohlenstoffketten statt (Ber. VIII, 1296. X, 801). Die Einwirkung von Brom wird durch Erwärmen beschleunigt. Jod wirkt gewöhnlich nicht substituirend, da die eventuell gebildeten Jodproducte durch zugleich entstehenden Jodwasserstoff wieder reducirt werden:

$$C_3H_7J + HJ = C_3H_8 + J_2.$$

Lässt man aber Jod bei Gegenwart solcher Substanzen einwirken, welche HJ zu binden oder zu zersetzen vermögen, wie Jodsäure und Quecksilberoxyd, so erfolgt häufig Substitution:

$$5C_3H_8 + 2J_2 + JO_3H = 5C_3H_7J + 3H_2O$$
$$2C_3H_8 + 2J_2 + HgO = 2C_3H_7J + H_2O + HgJ_2.$$

Auch bei Gegenwart von Eisenchlorid findet Jodirung unter Entwickelung von HCl statt (Ann. **231**, 195).

Man erhält bei der directen Substitution meist ein Gemenge von Mono- und Poly-Substitutionsproducten, welche durch fractionirte Destillation oder Krystallisation zu trennen sind.

2) Addition der Halogene zu den ungesättigten Kohlenwasserstoffen:

$$\begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CH_2 \end{matrix} + Cl_2 = \begin{matrix} CH_2Cl \\ | \\ CH_2Cl. \end{matrix}$$

Die Einwirkung von Chlor und Brom geht meist schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr heftig vor sich; sie ist gemässigter bei Lichtabschluss, während im Licht zugleich Substitutionsproducte entstehen. Jod (in alkoholischer Lösung) verbindet sich meist nur beim Erwärmen.

3) Addition der Halogenwasserstoffe zu den ungesättigten Kohlenwasserstoffen; besonders leicht wirkt HJ in concentrirter wässeriger Lösung:

$$CH_3.CH{:}CH_2 + HJ = CH_3.CHJ.CH_3.$$

Hierbei zeigt sich die allgemeine Gesetzmässigkeit, dass das Halogenatom sich fast stets an das am wenigsten hydrogenisirte Kohlenstoffatom bindet (Ann. **179**, 296 u. 325).

4) Ersetzung der Hydroxylgruppe der Alkohole $C_nH_{2n+1}.OH$ durch Halogene. Es ist dies das bequemste Verfahren zur Darstellung der Monohalogenproducte, da die Alkohole meist leicht zugänglich sind. Man erreicht diese Umwandlung durch Erwärmen des mit Halogenwasserstoff gesättigten Alkohols:

$$C_2H_5.OH + HBr = C_2H_5Br + H_2O.$$

Die Umsetzung zwischen Alkohol und Halogenwasserstoff ist jedoch keine vollständige und hängt von der Menge der reagirenden Substanzen und von der Temperatur ab (vergl. Ester der Mineralsäuren und der Fettsäuren). Am leichtesten geht die Umwandlung mit HJ vor sich; es finden aber hierbei bei den höheren Alkoholen zuweilen Umlagerungen statt (vergl. S. 74).

Leichter und vollständiger erfolgt die Umsetzung bei der Einwirkung der Halogenverbindungen des Phosphors:

$$\begin{aligned} C_2H_5.OH + PCl_5 &= C_2H_5Cl + PCl_3O + HCl \\ 3C_2H_5.OH + PCl_3O &= 3C_2H_5Cl + PO(OH)_3 \\ 3C_2H_5.OH + PCl_3 &= 3C_2H_5Cl + PO_3H_3. \end{aligned}$$

Aber auch hierbei ist die Umwandlung keine vollständige, da die gebildete Phosphorsäure, resp. phosphorige Säure, einen Theil des Alkohols in Aethersäuren überführt, die beim Abdestilliren der Halogenverbindung zurückbleiben.

5) Einwirkung von PCl_5 und PBr_5 auf die Aldehyde und

Ketone, wobei ein Atom Sauerstoff durch 2 Halogenatome ersetzt wird:

$$\underset{\text{Aldehyd}}{CH_3.CHO} + PCl_5 = CH_3.CHCl_2 + PCl_3O$$

$$\underset{\text{Aceton.}}{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CO} + PCl_5 = \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CCl_2 + PCl_3O.$$

Die nach diesen Methoden entstehenden Halogenverbindungen sind theils identisch, theils isomer, wie in Weiterem ersichtlich wird. Sie sind meist farblose, ätherisch riechende und in Wasser unlösliche Flüssigkeiten. Die Jodverbindungen röthen sich leicht im Licht unter Ausscheidung von Jod. Die Chloride und Bromide brennen mit grün gesäumter Flamme.

Durch nascirenden Wasserstoff (Zink und Salzsäure oder Eisessig, Natriumamalgam und Wasser) können alle Halogenderivate durch successive Ersetzung der Halogenatome in die entsprechenden Kohlenwasserstoffe übergeführt werden:

$$CHCl_3 + 3H_2 = CH_4 + 3HCl.$$

Die Monohalogenverbindungen können beim Erwärmen mit feuchtem Silberoxyd leicht in die entsprechenden Alkohole umgewandelt werden:

$$C_2H_5J + AgOH = C_2H_5.OH + AgJ.$$

Bei der Einwirkung von Aetznatron oder Aetzkali in alkoholischer Lösung wurden die Halogenderivate unter Abspaltung von Halogenwasserstoff in ungesättigte Verbindungen übergeführt (S. 59 und 66):

$$\underset{\text{Propylbromid}}{CH_3.CH_2.CH_2Br} + KOH = \underset{\text{Propylen.}}{CH_3.CH{:}CH_2} + KBr + H_2O$$

Diese Abspaltung findet bei den Monohalogenverbindungen stets in der Weise statt, dass das Halogen den Wasserstoff des am wenigsten hydrogenisirten benachbarten Kohlenstoffatomes nach sich zieht (vergl. S. 71,3). Eine solche Abspaltung tritt zuweilen auch beim Erhitzen ein, und scheint es, dass die primären Alkylhaloide leichter zersetzt werden, als die secundären und tertiären (s. S. 74).

---

1. Halogenverbindungen $C_nH_{2n+1}X$.

Alkylhaloide.

Entsprechend ihrer Bildung aus den Alkoholen durch Einwirkung der Halogenwasserstoffsäuren, werden die Alkylhaloide auch als Haloidester bezeichnet, da sie den wahren Estern, welche durch Zusammenwirkung der Alkohole mit Sauerstoffsäuren entstehen, ganz analog sind.

Monochlormethan CH_3Cl, **Methylchlorid**, Chlormethyl, aus Methan oder Methylalkohol, ist ein süsslich riechendes Gas, das in einer Kältemischung von Eis und Chlorcalcium sich zu einer Flüssigkeit verdichtet, die bei -22^0 siedet. Wasser löst davon 4 Volume, Alkohol 35 Vol.

Man gewinnt es durch Erhitzen eines Gemenges von 1 Th. Methylalkohol (Holzgeist), 2 Th. Chlornatrium und 3 Th. Schwefelsäure; oder besser durch Einleiten von HCl in kochenden Methylalkohol bei Gegenwart von Zinkchlorid ($^1/_2$ Th.). Das entweichende Gas wird durch Kalilauge gewaschen und durch Schwefelsäure getrocknet. Das käuflich, in comprimirtem Zustande vorkommende Chlormethyl, welches zur Darstellung von Anilinfarben und zur Erzeugung von Kälte Anwendung findet, wird durch Erhitzen von Chlorwasserstoff-Trimethylamin $N(CH_3)_3$. HCl gewonnen.

Monochloraethan C_2H_5Cl, **Aethylchlorid**, ist eine ätherische Flüssigkeit, die bei $12{,}5^0$ siedet; spec. Gewicht 0,921 bei 0^0. In Wasser nur wenig löslich, mischt es sich mit Alkohol.

Zur Darstellung erwärmt man ein Gemenge von 1 Th. Aethylalkohol, 2 Th. Schwefelsäure und 2 Th. Chlornatrium, wäscht das Gas durch warmes Wasser und condensirt es in einer stark gekühlten Vorlage. Oder man leitet HCl in 95% Alkohol, der mit $^1/_2$ Th. $ZnCl_2$ versetzt ist und erwärmt.

Beim Erhitzen mit Wasser auf 100^0 (im zugeschmolzenen Rohr), schneller mit Kalilauge, giebt es Aethylalkohol. Chlor bildet im zerstreuten Licht Aethylidenchlorid $CH_3.CHCl_2$ und weitere Substitutionsproducte, von denen C_2HCl_5 früher als *Aether anaestheticus* Anwendung fand.

Monochlorpropane C_3H_7Cl. Es sind deren zwei Isomere möglich (s. S. 26):

Das normale Propylchlorid $CH_3.CH_2.CH_2Cl$, aus normalem Propylalkohol, siedet bei $46^0{,}5$; sp. Gew. 0,8898 bei 20^0. Isopropylchlorid $CH_3.CHCl.CH_3$, aus Isopropylalkohol und durch Vereinigung von Propylen mit HCl erhalten, siedet bei 37^0; spec. Gew. 0,874 bei 10^0.

Monochlorbutane C_4H_9Cl, Butylchloride. Es sind 4 Isomere möglich, von denen 2 sich von dem normalen und 2 von dem tertiären Butane (S. 26) ableiten. Wir werden dieselben, wie auch die höheren Homologen, bei den entsprechenden Alkoholen erwähnen.

Die Alkylfluoride $C_nH_{2n+1}Fl$ entstehen durch Erhitzen der alkylschwefelsauren Kalisalze mit saurem Kaliumfluorid. Die 4 ersten Glieder **Methylfluorid** CH_3Fl bis **Butylfluorid** C_4H_9Fl sind ätherisch riechende Gase.

Zur Darstellung der Bromide aus den Alkoholen ist es nicht nöthig mit fertigem PBr_5 (oder PCl_3Br_2) (s. S. 71) einzuwirken; man nimmt amorphen Phosphor, übergiesst ihn mit dem Alkohol, fügt dann allmählig unter Abkühlung Brom hinzu und destillirt:

$$3C_2H_5.OH + P + 3Br = 3C_2H_5Br + PO_3H_3.$$

Das Destillat wird mit Wasser und verdünnter Kalilauge gewaschen, mit $CaCl_2$ getrocknet und fractionirt. Die Bromide sieden gegen 22—24° höher als die entsprechenden Chloride.

Aus den Chloriden können die Bromide durch Erhitzen mit Aluminiumbromid gewonnen werden (Ber. 14, 1709):

$$3C_2H_5Cl + AlBr_3 = 3C_2H_5Br + AlCl_3.$$

Umgekehrt gehen die Bromide mit $HgCl_2$ in Chloride über.

Methylbromid CH_3Br, Monobrommethan, siedet bei + 4,5°; sp. Gew. 1,73 bei 0°.

Aethylbromid C_2H_5Br siedet bei 39°; sp. Gew. 1,47 bei 13°. Durch Einwirkung von Brom entstehen aus ihm zunächst Aethylidenbromid $CH_3.CHBr_2$ und Aethylenbromid $CH_2Br.CH_2Br$.

Propylbromid C_3H_7Br, aus normalem Propylalkohol, siedet bei 71°; sp. Gew. 1,3520 bei 20°. **Isopropylbromid** C_3H_7Br, aus Isopropylalkohol, siedet bei 60—63°; sp. Gew. 1,3097 bei 20°. Man gewinnt es am besten durch Einwirkung von Brom auf Isopropyljodid (Ber. 15, 1904).

Beim Kochen mit Aluminiumbromid oder beim Erhitzen auf 250° geht das Normalpropylbromid in Isopropylbromid über (aber nicht vollständig, Ber. **16**, 391). Eine solche Umwandlung durch Verschiebung der Atome im Molecül findet ziemlich häufig statt und wird *moleculare Umlagerung* genannt. In vielen Fällen lässt sie sich aus der Bildung von Zwischenproducten erklären. So kann man annehmen, dass das Normalpropylbromid $CH_3.CH_2.CH_2Br$ sich zuerst in Propylen $CH_3.CH:CH_2$ und HBr spaltet (S. 72), welches dann nach der allgemeinen Additionsregel S. 71) mit dem Propylen Isopropylbromid $CH_3.CHBr.CH_3$ bildet. In ähnlicher Weise geht das Isobutylbromid $(CH_3)_2CH.CH_2Br$ bei 240° in Tertiärbutylbromid $(CH_3)_2CBr.CH_3$ über. Aehnlich erklären sich auch die Umlagerungen beim Erhitzen der Alkohole mit den Halogenwasserstoffen.

Die Jodide werden ähnlich den Bromiden durch Erwärmen der Alkohole mit Phosphor (gelbem oder amorphem) und Jod erhalten. Ferner können sie durch Erhitzen der Alkohole mit conc. HJ-Säure gewonnen werden:

$$C_2H_5.OH + HJ = C_2H_5J + H_2O.$$

Durch überschüssige HJ-Säure werden jedoch die gebildeten Jodide weiter reducirt (vergl. S. 70).

Auch die mehrwerthigen Alkohole (welche mehrere Hydroxylgruppen enthalten) geben Monojodide:

$$C_2H_4(OH)_2 + 3HJ = C_2H_5J + J_2 + 2H_2O$$
$$C_3H_5(OH)_3 + 5HJ = C_3H_7J + 2J_2 + 3H_2O$$
$$C_4H_6(OH)_4 + 7HJ = C_4H_9J + 3J_2 + 4H_2O$$
$$C_6H_8(OH)_6 + 11HJ = C_6H_{13}J + 5J_2 + 6H_2O.$$

Der Verlauf dieser Reaction wird beim Allyljodid und Isopropyljodid näher betrachtet werden

Aus den Chloriden können manche Jodide durch Erwärmen mit AlJ_3 (oder CaJ_2, Ber. 16, 392 und 19, Ref. 166) erhalten werden:

$$3C_3H_7Cl + AlJ_3 = 3C_3H_7J + AlCl_3.$$

Auch HJ wirkt in einigen Fällen ähnlich. Umgekehrt können die Jodide durch Erhitzen mit Quecksilber-, Kupfer- oder Zinnchlorid in Chloride übergeführt werden:

$$2C_3H_7J + HgCl_2 = 2C_3H_7Cl + HgJ_2.$$

Auch freies Chlor und Brom ersetzen direct das Jod:

$$C_2H_5J + Cl_2 = C_2H_5Cl + JCl.$$

Ueber die Einwirkung verschiedener Metallhalogenverbindungen auf organische Chlor-, Brom- und Jodverbindungen s. Ann. 225, 146 u. 171, u. 231, 257. Im Allgemeinen werden diese Umsetzungen durch das thermochemische Verhalten der Verbindungen bedingt.

Die Jodide färben sich leicht an der Luft durch Ausscheidung von Jod. Die den secundären und tertiären Alkoholen entsprechenden Jodide zerfallen beim Erhitzen leicht in Alkylene C_nH_{2n} und HJ. Ihre Siedepunkte liegen gegen 33° höher als die der entsprechenden Bromide.

Methyljodid CH_3J ist eine schwere, süsslich riechende Flüssigkeit, die bei 45° siedet; sp. Gew. 2,19 bei 0°. Mit Wasser bildet es in der Kälte ein krystallinisches Hydrat $2CH_3J + H_2O$.

Aethyljodid C_2H_5J ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die bei 72° siedet; sp. Gew. 1.975 bei 0°.

Zur Darstellung übergiesst man 1 Th. amorphen Phosphor mit 5 Th. Alkohol von 90%, fügt allmählig 10 Th. Jod hinzu und destillirt; das Destillat wird zu dem rückständigen Jodphosphor zurückgegossen und nochmals abdestillirt. Sehr geeignet ist es, wenn man das Jod zuvor in Alkohol oder Aethyljodid löst und zu dem mit Alkohol versetzten Phosphor hinzufügt; man kann alsdann auch gelben Phosphor anwenden.

Propyljodid C_3H_7J, aus Propylalkohol, siedet bei 102°; sp. Gew. 1,7427 bei 20°.

Isopropyljodid C_3H_7J, entsteht aus Isopropylalkohol, Propylenglycol $C_3H_6(OH_2)$ oder aus Propylen, und wird am zweckmässigsten durch Destillation eines Gemenges von Glycerin, amorphem Phosphor und Jod erhalten:

$$C_3H_5(OH)_3 + 5HJ = C_3H_7J + 2J_2 + 3H_2O.$$

Es bildet sich hierbei zuerst Allyljodid (Seite 78), welches weiter in Propylen und Isopropyljodid übergeführt wird:

$$\underset{\text{Allyljodid}}{CH_2{=}CH{-}CH_2J} + HJ = \underset{\text{Propylen}}{CH_2{=}CH{-}CH_3} + J_2$$

und

$$\underset{\text{Propylen}}{CH_2{=}CH{-}CH_3} + HJ = \underset{\text{Isopropyljodid.}}{CH_3{-}CHJ{-}CH_3}$$

Darstellung. Man bringt in eine tubulirte Retorte 300 gr. Jod und 200 gr. Glycerin (mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt) und fügt allmählig 55 gr. gelben Phosphor hinzu. Das zuerst Uebergegangene wird zurückgegossen und nochmals destillirt. Um das Isopropyljodid von beigemengtem Allyljodid zu befreien, leitet man HJ-Gas ein und lässt stehen. (Ann. **138**, 364.)

Das Isopropyljodid siedet bei 89,9°; spec. Gew. 1,7033 bei 20°.

Die höheren Alkyljodide werden bei den entsprechenden Alkoholen erwähnt werden.

Halogenverbindungen $C_nH_{2n-1}X$ und $C_nH_{2n-2}X_2$.

Die Halogensubstitutionsproducte der ungesättigten Kohlenwasserstoffe können meist nicht durch directe Einwirkung der Halogene erhalten werden, da hierbei Additionsproducte entstehen (S. 60). Sie bilden sich bei gemässigter Einwirkung alkoholischer Kalilösung oder von Ag_2O auf disubstituirte Kohlenwasserstoffe $C_nH_{2n}X_2$, namentlich leicht auf die Additionsproducte der Olefine:

$$\underset{\text{Aethylenchlorid}}{C_2H_4Cl_2} + KOH = \underset{\text{Monochloraethylen.}}{C_2H_3Cl} + KCl + H_2O.$$

Bei stärkerer Einwirkung von alkoholischem Kali gehen sie in Kohlenwasserstoffe der Acetylenreihe über (S. 66). Als ungesättigte Verbindungen verbinden sie sich direct mit den Halogenen, wie auch mit den Halogenwasserstoffen:

$$\begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CHBr \end{matrix} + Br_2 = \begin{matrix} CH_2Br \\ | \\ CHBr_2 \end{matrix}$$

Monochloraethylen $C_2H_3Cl = CH_2{:}CHCl$ oder Vinylchlorid (die Gruppe $CH_2{:}CH$ wird Vinyl genannt), aus Aethylenchlorid $CH_2Cl.CH_2Cl$, wie auch (obgleich schwieriger) aus Aethylidenchlorid $CH_3.CHCl_2$ entstehend, ist ein knoblauchartig riechendes Gas, das bei $-18°$ flüssig wird; im Sonnenlicht polymerisirt es sich.

Monobromaethylen C_2H_3Br, Vinylbromid, wird durch Kochen von Aethylenbromid mit wässeriger Kalilauge gewonnen, riecht dem Chlorid

ähnlich und siedet bei 16°; sp. Gew. 1,52. Unter gewissen Umständen (im Sonnenlicht) verwandelt es sich in eine feste polymere Modification. Es löst sich leicht in conc. Schwefelsäure: beim Kochen der Lösung mit etwas Wasser wird Crotonaldehyd (aus zuvor entstandenem Aethylaldehyd) gebildet. Das Vinylbromid reagirt nicht mit CNAg oder CNK und scheint überhaupt zu doppelten Umsetzungen nicht befähigt zu sein (Ber. **14**, 1542).

Monojodaethylen C_2H_3J, Vinyljodid, entsteht aus Aethylen- und Aethylidenjodid mittelst alkoh. Kali und siedet bei 55°; sp. Gew. 1,98.

Dichlor- und Dibromaethylene:

$CH_2{=}CCl_2$ — α-Dichloraethylen; $CHCl{=}CHCl$ — β-Dichloraethylen.

α-Dichloraethylen (unsymmetrisches) entsteht aus Chloraethylenchlorid $CH_2Cl.CHCl_2$ mittelst alkoh. Kali und siedet bei 37°. **β-Dichloraethylen** (symm.) entsteht aus der Verbindung von Acetylen C_2H_2 mit $SbCl_5$ und siedet bei 55°.

α-Dibromaethylen aus Bromaethylenbromid $CH_2Br.CHBr_2$, siedet bei 91°. **β-Dibromaethylen**, aus Acetylen durch Addition von Br_2 und aus Acetylentetrabromid $C_2H_2Br_4$ mittelst Zink entstehend, siedet bei 110°. α-Dibromaethylen giebt mit Benzol und $AlCl_3$ Diphenylaethylen $CH_2{:}C(C_6H_5)_2$; aus β-Dibromaethylen entsteht dagegen Dibenzyl $C_6H_5.CH_2.CH_2.C_6H_5$ (Ber. **16**, 622).

Die unsymmetrischen Producte erleiden leicht Polymerisation, nicht aber die symmetrischen (Ber. **12**, 2076). In gleicher Weise polymerisiren sich die Monohalogenaethylene, während das Aethylen selbst sich nicht verändert. Aehnlich scheint auch nur den unsymmetrischen Substitutionsproducten die Fähigkeit zuzukommen, sich direct mit Sauerstoff unter Bildung von Chloranhydriden substituirter Essigsäuren zu verbinden (Ber. **13**, 1980, **16**, 2918).

Vom Propylen $CH_3{-}CH{=}CH_2$ deriviren 3 verschiedene Monohalogenproducte:

1) $CH_3{-}CH{=}CHX$ — α-Derivate; 2) $CH_3{-}CX{=}CH_2$ — β-Derivate; 3) $CH_2X{-}CH{=}CH_2$ — γ-Derivate.

1) Die α-Derivate $CH_3.CH{:}CHX$ entstehen aus den Propylidenderivaten $CH_3.CH_2.CHX_2$ (aus Propylaldehyd, S. 81) beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilösung, während aus den Additionsproducten des Propylens $CH_3.CHBr.CH_2Br$ zugleich auch β-Derivate erhalten werden. α-Chlorpropylen siedet bei 35°. α-Brompropylen siedet bei 59—60°; sp. Gew. 1,428 bei 19°.

2) Die β-Derivate $CH_3.CX{:}CH_2$ werden in reinem Zustande aus den vom Aceton derivirenden Halogenproducten $CH_3.CX_2.CH_3$ (S. 81) erhalten. β-Chlorpropylen siedet bei 23°; sp. Gew. 0,918 bei 9°. β-Brompropylen siedet bei 48°; sp. Gew. 1,364 bei 19°.

Sowohl die α- als β-Derivate geben bei weiterem Erhitzen mit

alkoh. Kalilösung Allylen. Das β-Brompropylen vereinigt sich schon in der Kälte mit HBr zu Bromacetol $CH_3.CBr_2.CH_3$, während das α-Brompropylen erst bei 100° mit HBr ein Gemenge von Propylen- und Propylidenbromid (S. 81) bildet. Aehnlich wird β-Chlorpropylen durch Erhitzen mit Schwefelsäure und Wasser in Aceton $CH_3.CO.CH_3$ verwandelt. Die α-Producte scheinen überhaupt weit schwieriger zu reagiren (ähnlich wie Monochloraethylen) als die β-Producte (vergl. die Chlorstyrole).

3) Die γ-Derivate des Propylens $CH_2X.CH=CH_2$ werden als **Allylhaloide** bezeichnet, da sie dem Allylalkohol $CH_2:CH.CH_2.OH$ entsprechen. Die Allyl genannte Gruppe ($CH_2:CH.CH_2-$) findet sich in einigen Pflanzenstoffen (so im Senföl und Knoblauchöl). Beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilösung bilden die Allylhaloide Allylaethylaether $C_3H_5.O.C_2H_5$; überhaupt sind sie, im Unterschied zu den α- und β-Producten, leicht zu doppelten Umsetzungen befähigt.

Allylchlorid C_3H_5Cl wird durch Einwirkung von PCl_3 oder HCl auf Allylalkohol, oder durch Umsetzen von Allyljodid mit $HgCl_2$ (Seite 75) gewonnen. Es ist eine lauchartig riechende Flüssigkeit, die bei 46° siedet; sp. Gew. 0,9379 bei 20°. Mit conc. Salzsäure auf 100° erhitzt, bildet es Propylenchlorid $CH_3.CHCl.CH_2Cl$ (Trimethylenchlorid $CH_2Cl.CH_2.CH_2Cl$ entsteht hierbei nicht).

Allylbromid C_3H_5Br siedet bei 70—71°; sp. Gew. 1.461 bei 0°. Mit conc. HBr vereinigt es sich beim Erwärmen auf 100° zu Trimethylenbromid $CH_2Br.CH_2.CH_2Br$ (s. S. 82).

Allyljodid C_3H_5J wird aus Allylalkohol, oder zweckmässiger aus Glycerin durch Einwirkung von HJ oder von Jod und Phosphor gewonnen (vergl. S. 75).

$$\begin{array}{l} CH_2.OH \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH_2.OH \end{array} + 3HJ = \begin{array}{l} CH_2 \\ \| \\ CH \\ | \\ CH_2J \end{array} + 3H_2O + J_2.$$

Man kann annehmen, dass zuerst $CH_2J.CHJ.CH_2J$ entsteht, welches in $CH_2:CH.CH_2J$ und J_2 zerfällt. Bei überschüssigem Jodwasserstoff oder Jodphosphor wird das Allyljodid weiter in Propylen und Isopropyljodid verwandelt (Seite 76).

Darstellung. Man bringt in eine tubulirte Retorte 150 Th. conc. Glycerin und 100 Th. gepulvertes Jod, und fügt allmählig zu dem Gemenge 60 Th. gelben Phosphor hinzu. Nachdem die erste Einwirkung beendigt, destillirt man das Allyljodid ab und wäscht das Destillat mit verdünnter Kalilauge. Bei Anwendung grösserer Mengen finden zuweilen Explosionen statt, die vermieden werden, wenn die Operation in einem CO_2-Strom ausgeführt wird (vergl. Ann. 185, 191).

Allyljodid ist eine farblose, lauchartig riechende Flüssigkeit, die bei 101° siedet; sp. Gew. 1,789 bei 16°. Bei andauerndem Schütteln von Allyljodid (in alkoholischer Lösung) mit Quecksilber

scheidet sich C_3H_5HgJ in farblosen Blättchen aus (vergl. Quecksilberaethyl), aus welchem mittelst Jod reines Allyljodid abgeschieden werden kann ($C_3H_5HgJ + J_2 = C_3H_5J + HgJ_2$.

Halogenverbindungen $C_nH_{2n}X_2$.

Die Dihalogenverbindungen der Grenzkohlenwasserstoffe entstehen: durch directe Substitution; durch Addition der Halogene zu den Alkylenen C_nH_{2n} und der Halogenwasserstoffe zu den substituirten Alkylenen $C_nH_{2n-1}X$; durch Einwirkung der Halogenverbindungen des Phosphors auf die Aldehyde uund Ketone (S. 71). Die so erhaltenen Produkte gleicher Zusammensetzung sind theils identisch, theils isomer. Die direkten Additionsprodukte $C_nH_{2n}X_2$ enthalten die Halogenatome an zwei benachbarte Kohlenstoffatome gebunden (s. S. 60). In den durch Ersetzung von Sauerstoff der Aldehyde und Ketone gebildeten Producten sind beide Halogenatome mit demselben Kohlenstoffatom verbunden:

$$\underset{\text{Aldehyd}}{\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CHO \end{matrix}} \text{ giebt } \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CHCl_2 \end{matrix} \qquad \underset{\text{Aceton.}}{\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CO} \text{ giebt } \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CCl_2$$

Mit alkoholischem Kali erwärmt, gehen die Additionsprodukte in die Körper $C_nH_{2n-1}X$ und C_nH_{2n-2} über (Seite 66). Mit Natrium erhitzt bilden sie Alkylene:

$$\begin{matrix} CH_2Cl \\ | \\ CH_2Cl \end{matrix} + Na_2 = \begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CH_2 \end{matrix} + 2NaCl.$$

Diejenigen Derivate, in welchen die Halogene an verschiedene Kohlenstoffatome gebunden sind, vermögen Glycole zu bilden:

$$\begin{matrix} CH_2Cl \\ | \\ CH_2Cl \end{matrix} \text{ giebt } \begin{matrix} CH_2.OH \\ | \\ CH_2.OH \end{matrix}$$

Methylenchlorid, Dichlormethan CH_2Cl_2, entsteht durch Chlorirung von CH_3Cl, durch Einwirkung von Chlor auf CH_2J_2 oder CH_3J, und durch Reduction von Chloroform mittelst Zink und Ammoniak oder Salzsäure. Es ist eine farblose Flüssigkeit, die bei 41° siedet; sp. Gew. 1,36 bei 0°.

Methylenbromid CH_2Br_2 entsteht durch Erhitzen von CH_3Br mit Brom (neben $CHBr_3$) und durch Einwirkung von Brom auf Methylenjodid. Siedet bei 81° (98,5°); spec. Gew. 2,493 bei 0°.

Methylenjodid CH_2J_2 entsteht durch Einwirkung von Natriumalkoholat auf Jodoform CHJ_3, und wird am besten durch Erhitzen von $CHCl_3$ oder CHJ_3 mit rauchender HJ-Säure auf 130° erhalten (Ber. 5, 1095):

$$CHCl_3 + 4HJ = CH_2J_2 + J_2 + 3HCl.$$

Es bildet eine farblose Flüssigkeit vom sp. Gew. 3,34, die gegen 182° unter theilweiser Zersetzung siedet. In der Kälte erstarrt es zu glänzenden Blättchen, die bei +4° schmelzen.

Der empirischen Formel $C_2H_4X_2$ entsprechen 2 Structurfälle:

$$\begin{matrix} CH_2X \\ | \\ CH_2X \end{matrix} \quad \text{und} \quad \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CHX_2 \end{matrix}$$

Aethylenverbindungen Aethylidenverbindungen.

Die ersteren entstehen aus dem Aethylen, die letzteren aus dem Aldehyd $CH_3.CHO$. Mit alkoholischer Kalilösung geben erstere Acetylen, die letzteren dagegen Acetal $CH_3.CH(O.C_2H_5)(O.C_2H_5)$; erstere vermögen Glycol zu bilden (S. 79), letztere nicht.

Aethylenchlorid $C_2H_4Cl_2$ wird durch directe Vereinigung gleicher Volume Aethylen und Chlorgas erhalten, oder indem man Aethylen durch erwärmtes $SbCl_5$ leitet. Es ist eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit, vom sp. Gew. 1,2521 bei 20°, die bei 84° siedet.

Aethylidenchlorid $CH_3.CHCl_2$ entsteht beim Chloriren von Aethylchlorid (indem man beide Gase über Thierkohle leitet, die auf etwa 300° erhitzt ist); ferner aus Aldehyd (besser Paraldehyd) durch Einwirkung von PCl_5 oder Phosgen (Ber. 18, 518). Im Grossen wird es als Nebenprodukt bei der Chloralbereitung gewonnen. Es bildet eine chloroformähnlich riechende Flüssigkeit, vom specif. Gew. 1,1743 bei 20°, die bei 57,7° siedet, und findet als Anaestheticum Anwendung. Beim Chloriren entsteht aus ihm $CH_3.CCl_3$ neben wenig $CH_2Cl.CHCl_2$; bei Gegenwart von $AlCl_3$ entsteht letzteres ausschliesslich.

Aethylidenbromid $C_2H_4Br_2$ wird durch Sättigen von Brom mit Aethylengas erhalten (Ann. **192**, 244) und ist eine ölige, angenehm riechende Flüssigkeit, die bei 131° siedet; sp. Gew. 2,178 bei 20°. Es erstarrt bei 0° zu einer krystallinischen Masse, die bei +9° schmilzt.

Aethylidenbromid $C_2H_4Br_2 = CH_3.CHBr_2$ entsteht, zugleich mit Aethylenbromid, beim Bromiren von C_2H_5Br (bei Gegenwart von $AlBr_3$ wird nur Aethylenbromid gebildet) und wird durch Einwirkung von PCl_3Br_2 auf Aldehyd gewonnen. Es siedet bei 110,5°; specif. Gew. 2,082 bei 21°.

Interessant ist die Bildung von Aethylen- und Aethylidenbromid aus Monobromaethylen $CH_2{:}CHBr$; erhitzt man letzteres mit ganz conc. HBr-Säure, so entsteht Aethylenbromid, während mit verdünnterer Säure Aethylidenbromid erhalten wird.

Aethylenjodid $C_2H_4J_2$ entsteht durch Vereinigung von Jod mit Aethylen, indem man letzteres in eine Lösung von Jod in Alkohol leitet. Es krystallisirt aus Alkohol in glänzenden Nadeln, die sich im Licht rasch gelb färben: schmilzt bei 81° und zerfällt beim höheren Erhitzen in C_2H_4 und J_2. In einer Atmosphäre von Aethylengas kann es unzersetzt destillirt werden.

Aethylidenjodid $CH_3.CHJ_2$, aus Aethylidenchlorid mittelst Aluminiumjodid (Seite 75) erhalten, siedet unter theilweiser Zersetzung bei 178°; sp. Gew. 2,84 bei 0°. Es entsteht ebenfalls durch Addition von 2HJ zu Acetylen.

Vom Propan C_3H_8 leiten sich 4 verschiedene Dihalogenproducte $C_3H_6X_2$ ab:

1) $CH_3.CH_2.CHX_2$ 2) $CH_3.CX_2.CH_3$ 3) $CH_3.CHX.CH_2X$
und 4) $CH_2X.CH_2.CH_2X$.

1) Die Derivate der erstern Structur, Propyliden-verbindungen genannt, entstehen aus dem Propylaldehyd $CH_3.CH_2.CHO$ durch Einwirkung von PCl_5.

Propylidenchlorid $C_3H_6Cl_2$ ist eine lauchartig riechende Flüssigkeit, die bei 84—87° siedet; sp. Gew. 1,143 bei 10°. Das Bromid $C_3H_6Br_2$, aus α-Brompropylen, siedet gegen 130°.

2) Die Derivate der Formel $CH_3.CX_2.CH_3$ entstehen aus dem Aceton durch Einwirkung von PCl_5 und PBr_5:

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CO \text{ giebt } \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CX_2.$$

Chloracetol $C_3H_6Cl_2 = CH_3.CCl_2.CH_3$, Acetonchlorid, entsteht auch durch Addition von 2HCl zu Allylen (neben Propylenchlorid):

$$\begin{matrix}CH_3\\|\\C\\|||\\CH\end{matrix} + 2HCl \text{ giebt } \begin{matrix}CH_3\\|\\CCl_2\\|\\CH_3\end{matrix} \text{ und } \begin{matrix}CH_3\\|\\CHCl\\|\\CH_2Cl\end{matrix};$$

ferner durch Chlorirung von Isopropylchlorid $CH_3.CHCl.CH_3$.

Es ist eine farblose Flüssigkeit, die bei 69—70° siedet; sp. Gew. 1,827 bei 16°. Mit alkoholischem Kali giebt es β-Monochlorpropylen (S. 77). Mit Wasser auf 150° erhitzt geht es theilweise in Aceton über.

Bromacetol $C_3H_6Br_2$, aus Aceton und aus Allylen durch Addition von 2HBr, siedet bei 113—116°; sp. Gew. 1,875 bei 10°.

3) Die Derivate der Structur $CH_3.CHX.CH_2X$ entstehen durch Vereinigung von Propylen mit den Halogenen:

$$CH_3{-}CH{=}CH_2 \text{ giebt } CH_3.CHX.CH_2X.$$

Mit wässerigem Silberoxyd bilden sie Propylenglycol; mit alkoholischem Kali entstehen $CH_3.CX{:}CH_2$ und Allylen.

Propylenchlorid $C_3H_6Cl_2 = CH_3.CHCl.CH_2Cl$ entsteht auch (neben Acetonchlorid) bei der Einwirkung von Chlor im Sonnenlicht auf Isopropylchlorid (bei Gegenwart von Jod entsteht beim

Chloriren nur Propylenchlorid). Es siedet bei 97°; spec. Gew. 1,165 bei 14°.

Propylenbromid $C_3H_6Br_2 = CH_3.CHBr.CH_2Br$, aus Propylen und durch Bromiren von Propylbromid und Isopropylbromid erhalten, ist eine bei 141° siedende Flüssigkeit; sp. Gew. 1,946 bei 17°. Erhitzt man Propylenbromid oder Propylenchlorid mit Wasser auf 200°, so entstehen Propionaldehyd und Aceton.

Propylenjodid $C_3H_6J_2 = CH_3.CHJ.CH_2J$ entsteht durch Vereinigung von Jod mit Propylen bei 50°. Es ist ein farbloses Oel, das nicht ohne Zersetzung destillirt werden kann.

4) Die Producte der Form $CH_2X.CH_2.CH_2X$ werden als Trimethylenderivate bezeichnet.

Trimethylenchlorid $C_3H_6Cl_2 = CH_2Cl.CH_2.CH_2Cl$ entsteht aus dem entsprechenden Bromid durch Erhitzen desselben mit Quecksilberchlorid auf 160°. Es ist eine angenehm riechende Flüssigkeit, die bei 119° siedet; sp. Gew. 1,201 bei 15°.

Trimethylenbromid $C_3H_6Br_2$ bildet sich beim Erhitzen von Allylbromid $CH_2:CH.CH_2Br$ mit conc. HBr-Säure; zugleich entsteht etwas Propylenbromid $CH_3.CHBr.CH_2Br$, welches durch fractionirte Destillation abgeschieden wird. (Allylchlorid giebt mit HCl-Säure nur Propylenchlorid $CH_3.CHCl.CH_2Cl$.) Reiner erhält man es, indem man Allylbromid in der Kälte mit HBr sättigt und längere Zeit stehen lässt (Ann. **197**, 184). Das Trimethylenbromid ist eine farblose, bei 164° siedende Flüssigkeit, vom sp. Gew. 2,01 bei 0°. Mit alkoholischer Kalilösung bildet es Allylbromid und Allylaethylaether. Mit Natrium entsteht Trimethylen (s. S. 63). Durch längeres Kochen mit Wasser bildet es Trimethylenglycol.

Trimethylenjodid $C_3H_6J_2$, aus Trimethylenbromid durch Erhitzen mit Jodnatrium entstehend, ist ein farbloses Oel, das gegen 224° siedet.

Halogenverbindungen $C_nH_{2n-1}X_3$.

Chloroform $CHCl_3$, Trichlormethan, entsteht: durch Chlorirung von CH_4 oder CH_3Cl; bei der Einwirkung von Chlorkalk auf verschiedene Kohlenstoffverbindungen, wie Methyl- oder Aethylalkohol, Aceton, Essigsäure; beim Erwärmen von Chloral mit wässeriger Kali- oder Natronlauge:

$$\underset{\text{Chloral}}{CCl_3.CHO} + KOH = \underset{}{CCl_3H} + \underset{\text{Ameisens. Kalium}}{CHKO_2}.$$

Zur Darstellung von Chloroform wird ein Gemenge von Alkohol, Chlorkalk und Wasser aus einer geräumigen Retorte destillirt (Ann. **165**, 349); vortheilhafter wendet man Aceton an. Das gebildete Chloroform geht zugleich mit den Wasserdämpfen über und sammelt sich am Boden der Vorlage als ein schweres Oel an. Man reinigt es durch Schütteln mit Schwefelsäure und nochmalige Destillation. Gegenwärtig wird es gew. aus Chloral gewonnen. Reines Chloroform darf durch conc. Schwefelsäure nicht gefärbt werden.

Das Chloroform ist eine farblose Flüssigkeit, von angenehm

aetherischem Geruch und süsslichem Geschmack; es erstarrt in der Kälte und schmilzt bei —70°. Es siedet bei +61°; sp. Gew. 1,526 bei 0°. Beim Einathmen der Dämpfe verursacht das Chloroform Bewusstlosigkeit und wirkt zugleich anästhesirend. Es vermag nicht zu brennen. Durch Chlor wird es in CCl_4 verwandelt. Mit alkoholischer Kalilösung erhitzt, bildet es ameisensaures Kali:

$$CHCl_3 + 4KOH = CHO.OK + 3KCl + 2H_2O.$$

Mit Natriumalkoholat entsteht sog. dreibasischer Ameisensäureester $CH(O.C_2H_5)_3$. Mit wässerigem oder alkoh. Ammoniak auf 180° erhitzt bildet es Cyanammonium und Salmiak; bei Gegenwart von Kalilauge findet schon bei gew. Temperatur eine energische Reaction statt, nach der Gleichung $CHCl_3 + NH_3 + 4KOH = CNK + 3KCl + 4H_2O$.

Bromoform $CHBr_3$ entsteht ähnlich dem Chloroform, namentlich bei Einwirkung von Brom und Kalilauge auf Methyl- oder Aethylalkohol. Es ist eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit, die bei —9° erstarrt. Siedet bei 151°; sp. Gew. 2,83 bei 0°.

Jodoform CHJ_3 entsteht bei der Einwirkung von Jod und Kalilauge auf Aethylalkohol, ferner auf Aceton, Aldehyd und verschiedene andere Substanzen, welche eine Methylgruppe enthalten; reiner Methylalkohol bildet dagegen kein Jodoform (Ber. **13**, 1002).

Zur Darstellung löst man 2 Th. kryst. Soda in 10 Th. Wasser, fügt 1 Th. Alkohol hinzu, erwärmt auf 60—80° und fügt allmählig 1 Th. Jod hinzu; das ausgeschiedene Jodoform wird abfiltrirt. Aus dem Filtrat kann durch neues Erwärmen mit Kalihydrat und Alkohol und Durchleiten von Chlor noch eine weitere Menge Jodoform gewonnen werden.

Jodoform krystallisirt in glänzenden, gelben Blättchen, die in Alkohol und Aether löslich sind. Es besitzt einen safranähnlichen Geruch, verdampft schon bei mittlerer Temperatur, schmilzt bei 119° und destillirt mit Wasserdämpfen über. Mit alkoholischer Kalilösung oder mit HJ-Säure erwärmt, geht es in Methylenjodid CH_2J_2 über.

Vom Aethan C_2H_6 leiten sich 2 isomere Trihalogenderivate ab:

$$CH_3\text{-}CX_3 \text{ und } CH_2X\text{-}CHX_2.$$

α-Trichloraethan $CH_3.CCl_3$ entsteht (neben $CH_2Cl.CHCl_2$) bei der Einwirkung von Chlor im Sonnenlicht auf Aethylchlorid und Aethylidenchlorid. Es ist eine chloroformähnlich riechende Flüssigkeit, die bei 74,1° siedet; sp. Gew. 1,346 bei 0°. Mit Kalilauge erhitzt bildet es essigsaures Kalium:

$$CH_3.CCl_3 + 4KOH = CH_3.CO.OK + 3KCl + 2H_2O.$$

Mit Natriumalkoholat entsteht der Triaethylester $CH_3.C(O.C_2H_5)_3$.

Bei der weiteren Einwirkung von Chlor auf Trichloraethan entstehen: $CH_2Cl.CCl_3$ bei 131° siedend. $CHCl_2.CCl_3$ bei 162°, und Perchloraethan $CCl_3.CCl_3$ (s. S. 85). $CHCl_2.CHCl_2$, aus Dichloraldehyd, siedet bei 113,7° (Ber. 15, 2563).

β-Trichloraethan $CH_2Cl.CHCl_2$, Monochloraethylenchlorid, entsteht auch durch Vereinigung von Vinylchlorid CH_2:CHCl mit Cl_2 und siedet bei 113,7°; sp. Gew. 1,422 bei 0°.

α-Tribromaethan $CH_3.CBr_3$ ist noch nicht erhalten worden. **β-Tribromaethan** $CH_2Br.CHBr_2$, Monobromaethylenbromid, entsteht beim Bromiren von Aethylbromid und Aethylenbromid, ferner durch Addition von Brom zu Bromaethylen CH_2:CHBr. Es siedet bei 187°; sp. Gew. 2,610 bei 21°.

Für das dreifach substituirte Propan $C_3H_5X_3$ sind 5 Structurfälle möglich. Die wichtigsten unter diesen Derivaten sind die von der Structur $CH_2X.CHX.CH_2X$, welche dem Glycerin $CH_2(OH).CH(OH).CH_2(OH)$ entsprechen. Die in ihnen enthaltene dreiwerthige Gruppe CH_2–CH–CH_2 wird Glyceryl genannt. Sie entstehen durch Addition von Chlor und Brom zu Allylchlorid und Allylbromid:

$$CH_2:CH.CH_2Cl + Cl_2 = CH_2Cl.CHCl.CH_2Cl;$$

ferner durch Einwirkung von PCl_5 auf das vom Glycerin derivirende Dichlorhydrin:

$$\begin{array}{l} CH_2Cl \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH_2Cl \end{array} + PCl_5 = \begin{array}{l} CH_2Cl \\ | \\ CHCl \\ | \\ CH_2Cl \end{array} + POCl_3 + HCl.$$

Bei der Einwirkung von Silberoxyd und Wasser bilden sie Glycerin.

Glycerylchlorid $C_3H_5Cl_3$, Allyltrichlorid, Trichlorhydrin, bildet eine chloroformähnlich riechende Flüssigkeit, die bei 158° siedet; sp. Gew. 1,417 bei 15°.

Glycerylbromid $C_3H_5Br_3$, Tribromhydrin, wird am besten durch Einwirkung von Brom auf Allyljodid gewonnen:

$$C_3H_5J + 4Br = C_3H_5Br_3 + JBr.$$

Es krystallisirt in farblosen glänzenden Blättchen, die bei 16° schmelzen, und siedet bei 220°.

Glyceryljodid $C_3H_5J_3$ scheint nicht zu existiren, sondern sogleich in Allyljodid und J_2 zu zerfallen (s. S. 78).

Unter den höhern Substitutionsproducten seien folgende Halogenkohlenstoffe erwähnt:

Tetrachlormethan CCl_4, Vierfach-Chlorkohlenstoff, entsteht: bei der Einwirkung von Chlor auf Chloroform; beim Durchleiten

eines Gemenges von Chlor mit Schwefelkohlenstoffdämpfen durch eine glühende Röhre.

Zur Darstellung leitet man Chlor durch siedendes Chloroform im Sonnenlicht, oder durch ein Gemenge von CS_2 mit $SbCl_5$; im letzteren Falle entsteht zugleich Chlorschwefel, welcher durch Schütteln mit Kalilauge zersetzt werden muss.

Es ist eine angenehm riechende Flüssigkeit, die bei 76—77° siedet; sp. Gew. 1,631 bei 0°. Bei —30° erstarrt es zu einer krystallinischen Masse. Mit alkoholischer Kalilösung erhitzt, zersetzt es sich nach der Gleichung:

$$CCl_4 + 4KOH = CO_2 + 2H_2O + 4KCl.$$

Beim Durchleiten der Dämpfe durch eine glühende Röhre zersetzt es sich unter Bildung von C_2Cl_4 und C_2Cl_6.

Tetrabrommethan CBr_4, durch Einwirkung von Bromjod auf Bromoform oder CS_2 erhalten, krystallisirt in glänzenden Tafeln, die bei 92°,5 schmelzen, und siedet fast unzersetzt bei 189°.

Tetrajodmethan CJ_4, Jodkohlenstoff, wird durch Erhitzen von CCl_4 mit Aluminiumjodid erhalten (s. S. 75). Es krystallisirt aus Aether in dunkelrothen, regulären Octaëdern, vom specif. Gew. 4,32 bei 20°. Zersetzt sich leicht an der Luft, namentlich beim Erwärmen, in CO_2 und Jod.

Perchloraethan C_2Cl_6. Dreifach-Chlorkohlenstoff, das Endprodukt der Einwirkung von Chlor auf C_2H_5Cl oder $C_2H_4Cl_2$, bildet eine krystallinische, kampherartig riechende Masse, vom sp. Gew. 2,01. Es schmilzt (im Capillarrohr) bei 187—188° (corr.). Bei gew. Druck verdampft es ohne zu schmelzen, da sein kritischer Druck (vergl. Anorg. Chemie, 5. Aufl., p. 249) über 760 mm. liegt; unter einem Druck von 776,7 mm. siedet es bei 185,5°. In Alkohol und Aether ist es leicht löslich. Beim Leiten der Dämpfe durch eine rothglühende Röhre zerfällt es in Cl_2 und **Perchloraethylen** C_2Cl_4, das eine bei 121° siedende, bewegliche Flüssigkeit bildet, vom specif. Gew. 1,6226 bei 20°.

Perbromaethan C_2Br_6 ist ein farbloser krystallinischer Körper, der in Alkohol und Aether schwer löslich ist. Bei 200° zerfällt es in Br_2 und **Perbromaethylen** C_2Br_4, das bei 53° schmelzende farblose Krystalle bildet.

Perchlormesol C_4Cl_6, durch Erhitzen von Hexyljodid oder Amylchlorid mit JCl_3 entstehend, schmilzt bei 39° und siedet bei 284° (Ber. **10**, 804).

Nitroderivate der Kohlenwasserstoffe.

Unter Nitrokörpern versteht man Kohlenstoffverbindungen, in denen mit Kohlenstoff verbundener Wasserstoff durch die einwerthige Nitrogruppe NO_2 ersetzt ist; der Kohlenstoff ist mit einer Affinität direct an Stickstoff gebunden. Eine allgemeine

Bildungsweise der Nitrokörper besteht in der Einwirkung concentrirter Salpetersäure auf Kohlenwasserstoffverbindungen:

$$C_6H_6 + NO_3H = C_6H_5(NO_2) + H_2O.$$

Die Reaction wird durch die Gegenwart von SO_4H_2 befördert, welche zur Bindung des entstandenen Wassers dient. Die Fettkörper sind jedoch nur ausnahmsweise zu dieser Reaction befähigt, während alle Benzolverbindungen sehr leicht Nitroderivate geben.

Eine allgemeine Methode zur Bildung von Mononitroderivaten der Kohlenwasserstoffe der Fettreihe, der Nitroaethane, besteht im Erhitzen der Jodide der Alkoholradicale mit salpetrigsaurem Silber (V. Meyer):

$$C_2H_5J + AgNO_2 = C_2H_5.NO_2 + AgJ.$$

Zugleich entstehen bei dieser Reaction die isomeren Ester der salpetrigen Säure, wie $C_2H_5.O.NO$ (vergl. dagegen Ber. 15, 1574); es verhält sich daher bei dieser Reaction das Silbernitrit scheinbar wie wenn es aus $AgNO_2$ und NO.O.Ag bestände. (Salpetrigsaures Kalium wirkt nicht wie $AgNO_2$). Da aber CH_3J nur Nitromethan bildet und die höhern Alkyljodide in um so grösserer Menge Salpetrigsäure-Ester geben je leichter sie in Alkylene zerfallen, so scheint es, dass die Bildung der Ester durch die Entstehung von Alkylenen bedingt wird, die dann mit HNO_2 die Ester geben (vergl. Ann. 180, 157 u. Ber. IX, 529).

Die Nitrokörper zerfallen meistens beim raschen Erhitzen unter Explosion. Durch Kali- und Natronlauge werden sie nicht zersetzt, während die isomeren Salpetrigsäure-Ester leicht in salpetrige Säure und Alkohol gespalten werden. Durch nascirenden Wasserstoff werden die Mononitrokörper meist zu Amidokörpern reducirt, indem die Gruppe NO_2 in die Amidogruppe NH_2 übergeführt wird:

$$C_2H_5.NO_2 + 3H_2 = C_2H_5.NH_2 + 2H_2O.$$

Als Nitroverbindungen sind auch diejenigen Producte aufgefasst worden, welche durch Einwirkung von Stickstofftetroxyd N_2O_4 auf ungesättigte Kohlenwasserstoffe entstehen, wie $C_2H_4(NO_2)_2$, $C_5H_{10}(NO_2)_2$ etc. Es scheint aber, dass alle solche Verbindungen keine Nitrokörper, sondern Salpetrigsäure-Ester darstellen, da wenigstens das sog. Dinitroamylen durch Reductionsmittel nicht zu einem Amidoderivat reducirt wird. Dagegen vermögen einige Alkylene C_nH_{2n} durch directe Nitrirung Nitrokörper zu bilden (s. S. 89).

Den Nitrokörpern reihen sich die **Nitrosokörper** an, welche die Nitrosogruppe NO enthalten. Sie entstehen zuweilen bei der Einwirkung von salpetriger Säure, indem 1H-Atom durch NO ersetzt wird (s. die Pseudonitrole, S. 90, u. Ber. 15, 3073). Eine andere Gruppe von Nitrosokörpern sind die **Nitrosoamine**, wie $(CH_3)_2N.NO$, in denen die Nitrosogruppe an Stickstoff gebunden ist.

Isomer mit diesen Nitrosokörpern sind die **Isonitroso-** oder **Oximidokörper**, wie $(CH_3)_2C{:}N.OH$, welche die 2-werthige Oximidgruppe $= N.OH$ an Kohlenstoff gebunden enthalten. Sie entstehen bei der Einwirkung von salpetriger Säure, namentlich auf Körper, welche die Gruppe CH_2 an zwei CO-Gruppen gebunden enthalten. Ferner durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Ketone R.CO.R und Aldehyde R.COH:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CO + H_2N.OH = \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C{:}N.OH + H_2O.$$

Diese Isonitrosokörper werden in der Folge bei den Stammsubstanzen abgehandelt werden. Zu ihnen gehören auch die sog. Alkylnitrolsäuren (S. 89).

Die Nitrosokörper (der Benzolklasse und die Nitrosoamine) geben bei der Einwirkung auf ein Gemenge von Phenol und Schwefelsäure, namentlich nach Verdünnen mit Wasser und Uebersättigen mit Alkalilauge intensiv blaue Färbungen. Die Isonitrosokörper geben dagegen keine Blaufärbung (Ber. 15, 1529).

Nitroaethane $C_nH_{2n+1}(NO_2)$.

Die Nitroaethane, welche durch Einwirkung von Silbernitrit auf die Alkyljodide gebildet werden (S. 86), sind farblose, in Wasser nahezu unlösliche Flüssigkeiten. Sie sind ziemlich beständig, destilliren unzersetzt und explodiren nur schwierig. Sehr bemerkenswerth ist, dass die Nitroaethane einen säureähnlichen Charakter besitzen (abweichend von den Halogensubstitutionsproducten), indem 1 Atom Wasserstoff in ihnen, bei der Einwirkung von Aetzalkalien, durch Metalle vertreten werden kann:

$$CH_3.CH_2(NO_2) + KOH = CH_3.CHK(NO_2) + H_2O.$$

Einen solchen säurebildenden Einfluss äussert die Nitrogruppe stets auf an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoff; derselbe wird durch den weiteren Eintritt von Halogenen oder Nitrogruppen erhöht, beschränkt sich aber nur auf den Wasserstoff, der mit demselben Kohlenstoffatom verbunden ist. So sind die Körper: $CH_3.CHBr(NO_2)$ Bromnitroaethan, $CH_3.CH(NO_2)_2$ Dinitroaethan, $CH(NO_2)_3$ Nitroform etc. starke Säuren, während die Körper $CH_3.CBr_2(NO_2)$ und $(CH_3)_2.C(NO_2)_2$ β-Dinitropropan etc. neutral reagiren und sich mit Basen nicht verbinden.

Ueber die Auffassung der Nitroaethane als Isonitrosokörper s. Ber. 20, 531.

Nitromethan $CH_3.NO_2$ entsteht auch beim Kochen von chloressigsaurem Kalium $CH_2Cl.CO_2K$ mit Kaliumnitrit, wobei wahr-

scheinlich zuerst Nitroessigsäure gebildet wird, die in Nitromethan und Kohlendioxyd zerfällt:

$$CH_2(NO_2).CO_2H = CH_3(NO_2) + CO_2.$$

Es bildet eine angenehm riechende, bewegliche Flüssigkeit, die in Wasser untersinkt und bei 101° siedet. Mit alkoholischer Natronlösung gemengt, giebt es einen krystallinischen Niederschlag $CH_2Na(NO_2) + C_2H_6O$, der über Schwefelsäure den Alkohol verliert. Aus der wässerigen Lösung werden durch Salze der Schwermetalle Metallverbindungen gefällt, wie $CH_2Ag(NO_2)$, welche meist heftig explodiren. Mineralsäuren scheiden aus den Salzen wieder Nitromethan ab. Beim Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 150° wird Nitromethan in Ameisensäure und Hydroxylamin gespalten:

$$CH_3(NO_2) + H_2O = CH_2O_2 + NH_2.OH.$$

Durch Einwirkung von Chlorwasser auf Natriumnitromethan entsteht Chlornitromethan $CH_2Cl(NO_2)$, ein bei 122° siedendes Oel. In gleicher Weise entsteht mit Brom Bromnitromethan $CH_2Br(NO_2)$, ein sehr stechend riechendes Oel, das bei 144° siedet und aus welchem weiter Dibrom- und Tribrom-nitromethan $CHBr_2(NO_2)$ und $CBr_3(NO_2)$ (Brompikrin, S. 93) gebildet werden. Die drei ersteren Körper reagiren sauer und lösen sich in Alkalien.

Nitroaethan $C_2H_5.NO_2$ ist dem Nitromethan ganz ähnlich; es siedet bei 113—114° und hat das specif. Gew. 1,058 bei 13°. Durch nascirenden Wasserstoff wird es in Aethylamin $C_2H_5.NH_2$ verwandelt. Mit conc. Salzsäure auf 140° erhitzt, zerfällt es in Essigsäure und Hydroxylamin. Die Natriumverbindung $CH_3.CHNa.NO_2$ wird durch Eisenchlorid blutroth, durch Kupfersulfat dunkelgrün gefärbt.

Durch Einwirkung von Brom auf die Lösung von Nitroaethan in wässeriger Kalilauge entstehen Bromnitroaethan $CH_3.CHBr(NO_2)$, ein stechend riechendes Oel, das bei 147° siedet und Dibromnitroaethan $CH_3.CBr_2(NO_2)$ bei 165° siedend. Ersteres reagirt stark sauer und löst sich in Natronlauge zu $CH_3.CNaBr(NO_2)$; letzteres ist neutral und in Alkalien nicht löslich.

α-Nitropropan $C_3H_7.NO_2 = CH_3.CH_2.CH_2.NO_2$ siedet bei 125—127°.

β-Nitropropan $(CH_3)_2CH.NO_2$ siedet bei 115—117°. Beide reagiren sauer und bilden mit Alkalien Salze.

Das Brom-α-nitropropan $CH_3.CH_2.CHBr(NO_2)$, bei 160—165° siedend, reagirt stark sauer und löst sich in Alkalien. Dagegen ist das Dibrom-α-nitropropan $CH_3.CH_2.CBr_2(NO_2)$, bei 185° siedend, ein neutraler, in Alkalien unlöslicher Körper. Ebenso ist das Brom-β-nitropropan $(CH_3)_2CBr(NO_2)$, bei 148—150° siedend, ein neutraler Körper (s. S. 87).

Nitrobutane $C_4H_9.NO_2$ (vergl. Butylalkohole). Das Normalnitrobutan $CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.NO_2$ siedet bei 151° und giebt durch Reduction Normal-

butylamin. Das secundäre Nitrobutan $CH_3.CH_2.CH(NO_2).CH_3 = \begin{matrix} C_2H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CH.NO_2$ siedet gegen 140°. Das Nitroisobutan $(CH_3)_2CH.CH_2.NO_2$ siedet bei 137—140° und riecht Pfeffermünz-ähnlich. Alle drei Nitrobutane sind sauer, lösen sich in Alkalien und geben Bromderivate. Dagegen ist das Tertiärnitrobutan $(CH_3)_3C.NO_2$, gegen 120° siedend, ein neutraler, in Alkalien unlöslicher Körper.

Nitroisoamyl $C_5H_{11}.NO_2$, aus Gährungsamylalkohol, siedet bei 150 bis 160° und giebt Metallverbindungen.

Nitropropylen $C_3H_5.NO_2$, Allylnitryl, aus Allylbromid, ist ein bei 96° siedendes Oel.

Nitroalkylene $C_nH_{2n-1}(NO_2)$ entstehen durch Einwirkung von Salpetersäure auf einige Alkylene und tertiäre Alkohole. So wird aus Isobutylen $(CH_3)_2C{:}CH_2$ und Trimethylcarbinol $(CH_3)_3C.OH$ ein Nitrobutylen $C_4H_7(NO_2)$ gebildet, das gegen 156° siedet. Ebenso entsteht aus Dimethylaethylcarbinol $\begin{matrix} (CH_3)_2 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!\}\!C.OH$ ein Nitroamylen $C_5H_9(NO_2)$. Durch Reduction geben jedoch diese Nitroalkylene nicht Amidokörper, sondern spalten den Stickstoff als NH_3 oder Hydroxylamin ab.

Sehr interessant ist das verschiedene Verhalten dieser Nitroaethane gegen salpetrige Säure (oder besser NO_2K und Schwefelsäure), je nachdem sie von primären, secundären oder tertiären Radicalen (s. S. 29) deriviren.

Mischt man die primären Nitrokörper (in denen NO_2 an die Gruppe CH_2 gebunden ist) mit einer Lösung von NO_2K in conc. Kalilauge und fügt dann verdünnte Schwefelsäure hinzu, so färbt sich die Lösung anfangs intensiv roth und es entstehen sog. **Aethylnitrolsäuren**, deren Structur wahrscheinlich der Formel

$$CH_3.C\begin{matrix} =N.OH \\ -NO_2 \end{matrix}$$ Aethylnitrolsäure

entspricht. Die Nitrolsäuren sind farblose, krystallinische, in Aether lösliche Körper, die sich wie Säuren verhalten. Ihre Alkalisalze sind dunkelroth gefärbt, — daher auch die anfangs auftretende rothe Färbung, die bei überschüssiger Schwefelsäure verschwindet, bei Alkalizusatz aber wieder auftritt.

Die Nitroverbindungen der secundären Radicale (in denen NO_2 an CH gebunden ist) geben bei der gleichen Behandlung eine dunkelblaue Färbung und scheiden dann farblose Verbindungen, **Pseudonitrole** ab, die durch Alkalizusatz nicht geröthet werden:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CHNO_2 \text{ giebt } \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C\begin{matrix} =NO \\ -NO_2 \end{matrix}.$$

Die Pseudonitrole sind im festen Zustande farblos; im flüssigen Zustande aber, oder in Lösungen, sind sie dunkelblau.

Die Nitroverbindungen der tertiären Radicale, wie $(CH_3)_3C.NO_2$, reagiren dagegen nicht mit salpetriger Säure und geben keine Färbungen. Es können daher diese Reactionen als ein sehr empfindliches, charakteristisches Mittel dienen, um die primären, secundären und ter-

tiären Alkoholradicale (in ihren Jodiden) von einander zu unterscheiden (das secundäre Nitropentan zeigt die Reaction nicht mehr). Aehnlich lassen sich in einem Gemenge die primären und secundären Nitroderivate gleichzeitig nachweisen (Ber. IX, 539 u. Ann. 180, 139).

Die sog. Alkylnitrolsäuren, durch Einwirkung von salpetriger Säure (oder NO_2K und Schwefelsäure) auf die primären Nitroaethane entstehend (s. S. 89):

$$CH_3.CH_2(NO_2) + NO.OH = CH_3.C\overset{NO_2}{\underset{N.OH}{<}} + H_2O$$

können synthetisch erhalten werden, indem man die Dibromnitroaethane mit Hydroxylamin behandelt:

$$CH_3.CBr_2(NO_2) + H_2N.OH = CH_3.C\overset{NO_2}{\underset{N.OH}{<}} + 2HBr.$$

Sie sind daher als Isonitroso- oder Oximidverbindungen aufzufassen (s. S. 87).

Die Nitrolsäuren sind feste krystallinische, farblose oder schwach gelblich gefärbte Körper, die in Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform löslich sind. Sie sind starke Säuren und lösen sich in den Alkalien mit dunkelrother Farbe zu wenig beständigen Salzen. Durch Zinn und Salzsäure werden sie in Hydroxylamin und die entsprechenden Fettsäuren gespalten. Durch verdünnte Schwefelsäure zerfallen sie beim Erhitzen in Stickstoffoxyde und Fettsäuren.

Methylnitrolsäure $CH\overset{NO_2}{\underset{N.OH}{<}}$ bildet farblose Prismen, die bei 54° schmelzen; zerfällt in Ameisensäure und Stickstoffoxyde.

Aethylnitrolsäure $CH_3.C\overset{NO_2}{\underset{N.OH}{<}}$ bildet hellgelbe Prismen von süssem Geschmack, schmilzt bei 81—82° und zerfällt, mit conc. Schwefelsäure übergossen, in Essigsäure und Stickstoffoxyde.

Propylnitrolsäure $CH_3.CH_2.C\overset{NO_2}{\underset{NO.H}{<}}$ hellgelbe Prismen, die bei 60° unter Zersetzung schmelzen.

Durch Einwirkung von Natriumamalgam auf die Alkylnitrolsäuren, wie auch auf Dinitroaethane, entstehen die **Leukaurolsäuren** wie $(C_2H_4N_2O)_2$, welche vielleicht den Azokörpern der Benzolklasse entsprechen (Ann. 214, 328).

Die mit den Alkylnitrolsäuren isomeren Pseudonitrole, durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die secundären Nitroaethane entstehend (S. 89):

$$\underset{\text{Isonitropropan}}{(CH_3)_2CH(NO_2)} + NO.OH = (CH_3)_2C\overset{NO_2}{\underset{NO}{<}} + H_2O$$

sind als Nitro-nitrosoverbindungen aufzufassen. Es sind krystallinische Körper, die in festem Zustande farblos, in geschmolzenem

Zustande aber oder gelöst (in Alkohol, Aether, Chloroform) eine tiefblaue Farbe zeigen. Sie reagiren neutral und sind in Wasser, Alkalien und Säuren unlöslich. Durch Chromsäure werden sie, in Eisessig gelöst, zu Dinitrokörpern oxydirt.

Propylpseudonitrol $(CH_3)_2C\begin{smallmatrix}NO_2\\NO\end{smallmatrix}$, Nitro-nitrosopropan, ein weisses Pulver, das aus Alkohol in farblosen glänzenden Prismen krystallisirt. Schmilzt bei 76° zu einer dunkelblauen Flüssigkeit und zersetzt sich in Stickoxyde und Dinitropropan. Mit Chromsäure bildet es β-Dinitropropan und Aceton.

Butylpseudonitrol $\begin{smallmatrix}C_2H_5\\CH_3\end{smallmatrix}C\begin{smallmatrix}NO_2\\NO\end{smallmatrix}$ eine farblose Krystallmasse, die bei 58° schmilzt; geschmolzen oder gelöst ist es tiefblau.

Dinitroderivate der Aethane entstehen durch Oxydation der Pseudonitrole und durch Einwirkung von Kaliumnitrit auf die Monobromderivate der Nitroaethane:

$$CH_3.CHBr(NO_2) + NO_2K = CH_3.CH\begin{smallmatrix}NO_2\\NO_2\end{smallmatrix} + KBr.$$

Ferner werden sie auch aus Ketonen durch Einwirkung von conc. Salpetersäure gebildet. So entsteht aus Diaethylketon $(C_2H_5)_2CO$ Dinitroaethan, aus α-Dipropylketon $(C_3H_7)_2CO$ α-Dinitropropan etc. Aus Methylpropylketon entsteht Dinitropropan (Ber. 18, Ref. 56). In analoger Weise entstehen sie auch aus den alkylirten Acetessigsäureestern (s. diese) beim Erwärmen mit Salpetersäure (Ber. 16, 1495):

$CH_3.CO.C(R)H.CO_2.C_2H_5$ giebt $CH_3.CO_2H + C(R)H(NO_2)_2 + CO_2$.

Auch die secundären Alkohole (ausgenommen Isopropylalkohol) geben mit Salpetersäure Dinitroaethane, indem sie in gleicher Weise gespalten werden, wie die entsprechenden Ketone (Ber. 18, Ref. 217).

Dinitroaethan $CH_3.CH(NO_2)_2$, aus Bromnitroaethan, ist ein farbloses Oel, vom sp. Gew. 1,35 bei 23°; siedet bei 185—186°. Durch Zinn und Salzsäure wird es in Hydroxylamin, Aldehyd und Essigsäure gespalten. Es reagirt stark sauer und löst sich in Kalilauge zu $CH_3.CK(NO_2)_2$, das in gelben Prismen krystallisirt. Mit Brom entsteht $CH_3.CBr(NO_2)_2$, ein nicht destillirbares Oel.

α-Dinitropropan $CH_3.CH_2.CH(NO_2)_2$, aus Bromnitropropan, ist ein farbloses Oel, vom sp. Gew. 1,258 bei 22°; siedet bei 189°. Reagirt sauer und löst sich in Alkalien zu Salzen.

β-Dinitropropan $(CH_3)_2C(NO_2)_2$ entsteht auch durch Einwirkung von Salpetersäure auf Isobuttersäure und Isovaleriansäure (Ber. 15, 2325), bildet weisse kampherähnliche Krystalle, schmilzt bei 53° und siedet bei 185,5°. Es ist neutral und in Alkalien unlöslich. Durch Zinn und Salzsäure wird es in Aceton und Hydroxylamin gespalten.

β-Dinitrobutan $CH_3.CH_2.C(NO_2)_2.CH_3$, aus Butylpseudonitrol, siedet bei 199° und löst sich nicht in Alkalien. Mit Zinn und Salzsäure giebt es Hydroxylamin und Methylaethylketon.

Dinitrohexan $C_6H_{12}(NO_2)_2$, aus Methylhexylcarbinol, siedet bei 212°.

Unter den durch Einwirkung von Salpetersäure entstehenden Nitrokörpern sind zu bemerken:

Nitroform $CH(NO_2)_3$, Trinitromethan, bildet sich in geringer Menge bei der Einwirkung von Salpetersäure auf verschiedene Kohlenstoffverbindungen. Am bequemsten gewinnt man es aus dem Trinitroacetonitril $C_2(NO_2)_3N$ (siehe dieses). Kocht man letzteres mit Wasser, so entsteht unter Entwickelung von Kohlendioxyd das Ammoniumsalz des Nitroform's:

$$\underset{\text{Trinitroacetonitril}}{C(NO_2)_3.CN} + 2H_2O = \underset{\text{Nitroform-ammonium}}{C(NO_2)_3.NH_4} + CO_2,$$

als ein gelber krystallinischer Körper, aus welchem durch conc. Schwefelsäure das freie Nitroform ausgeschieden wird.

Das Nitroform bildet ein farbloses dickes Oel, das unter $+15^0$ zu einer in Würfeln krystallisirenden Masse erstarrt. Es löst sich ziemlich leicht in Wasser mit gelber Farbe. Bei raschem Erhitzen explodirt es.

Das Nitroform verhält sich wie eine starke Säure; die Gegenwart der drei Nitrogruppen ertheilt dem mit Kohlenstoff verbundenen Wasserstoff den sauren Charakter. Es verbindet sich daher mit Ammoniak und den Alkalien zu Salzen, wie $C(NO_2)_3K$, aus welchem durch Säuren wieder Nitroform ausgeschieden wird (vgl. S. 87). Der Wasserstoff des Nitroform's kann ferner auch durch Brom und NO_2 verbunden werden.

Bromnitroform $C(NO_2)_3Br$, Bromtrinitromethan, entsteht, wenn man ein Gemenge von Nitroform mit Brom einige Tage im Sonnenlicht stehen lässt; schneller durch Eintragen von Brom in die wässerige Lösung des Quecksilbersalzes von Nitroform. Es erstarrt in der Kälte zu einer weissen Krystallmasse, die bei $+12^0$ schmilzt. Mit Wasserdämpfen verflüchtigt es sich unzersetzt.

Tetranitromethan $C(NO_2)_4$ Nitrokohlenstoff, wird durch Erwärmen von Nitroform mit einem Gemenge von rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure erhalten. Es ist ein farbloses Oel, das krystallinisch erstarrt und bei 13^0 schmilzt. In Wasser unlöslich, löst es sich leicht in Alkohol und Aether. Es ist sehr beständig und explodirt nicht beim Erhitzen, sondern destillirt unzersetzt bei 126^0.

Chlorpikrin $C(NO_2)Cl_3$, Nitrochloroform, entsteht häufig bei der Einwirkung von Salpetersäure auf gechlorte Kohlenstoffverbindungen (wie Chloral), wie auch bei der Einwirkung von Chlor oder Chlorkalk auf Nitrokörper (wie Knallquecksilber, Pikrinsäure und Nitromethan).

Zur Gewinnung von Chlorpikrin rührt man 10 Th. frischen Chlorkalk mit Wasser zu einem dicken Brei an, bringt das Gemenge in eine Retorte und fügt die auf 30^0 erwärmte, gesättigte Lösung von 1 Th.

Pikrinsäure hinzu. Die Einwirkung findet dann meist ohne weiteres Erwärmen statt, und es destillirt mit den Wasserdämpfen Chlorpikrin über (Ann. 139, 111).

Das Chlorpikrin ist eine farblose, bei 112^0 siedende Flüssigkeit, vom spec. Gewicht 1,692 bei 0^0. Es besitzt einen sehr stechenden, zu Thränen reizenden Geruch. Bei raschem Erhitzen explodirt es. Bei der Einwirkung von Essigsäure und Eisen wird es zu Methylamin reducirt:

$$CCl_3(NO_2) + 6H_2 = CH_3.NH_2 + 3HCl + 2H_2O.$$

Brompikrin $CBr_3(NO_2)$ entsteht ähnlich dem Chlorpikrin durch Erhitzen von Pikrinsäure mit Calciumhypobromit (Calciumhydrat und Brom), ferner durch Einwirkung von Brom auf Nitromethan (S. 88). Es ist dem Chlorpikrin sehr ähnlich und erstarrt unter $+ 10^0$. Im Vacuum kann es unzersetzt destillirt werden.

Alkohole, Säuren und deren Derivate.

Von den Kohlenwasserstoffen, den einfachsten Verbindungen des Kohlenstoffs, leiten sich alle anderen Verbindungen durch Vertretung der Wasserstoffatome durch andere Atome oder Atomgruppen ab. Die verschiedenen chemischen Körperfamilien, in ihren specifischen Eigenschaften, sind durch das Vorhandensein solcher substituirenden Seitengruppen charakterisirt. So enthalten die Alkohole die Gruppe OH, die Aldehyde die Gruppe CHO, die Säuren die Gruppe CO_2H etc. Wir werden in Folgendem die Kohlenstoffverbindungen nach der Zahl der in ihnen enthaltenen Seitengruppen, die eines fernern Austausches fähig sind, betrachten, — als einwerthige, zweiwerthige, dreiwerthige etc. Verbindungen. An jede dieser Gruppen reihen sich dann andere, in nahem genetischen Zusammenhang mit ihnen stehende Körper.

Durch Ersetzung von 1 Atom Wasserstoff der Kohlenwasserstoffe durch die Hydroxylgruppe OH entstehen die einwerthigen Alkohole z. B. $C_2H_5.OH$, in denen der Wasserstoff der Gruppe OH eines weitern Austausches fähig ist. Ihnen entsprechen die einwerthigen Thioalkohole oder Mercaptane — wie Aethylmercaptan $C_2H_5.SH$. Durch Bindung zweier einwerthiger Alkoholradicale an ein Sauerstoffatom entstehen die Aether; ihnen entsprechen die Thioaether oder Schwefelalkyle:

Aethylaether

Schwefelaethyl.

Als weitere Verbindungen der Alkoholradicale erscheinen die

Amine $C_2H_5.NH_2$, Phosphine und die sog. metallorganischen Verbindungen.

Werden 2 Atome Wasserstoff einer Methylgruppe CH_3 der Kohlenwasserstoffe durch 1 Atom Sauerstoff vertreten, so entstehen die Aldehyde, welche leicht durch Oxydation der Alkohole erhalten werden können:

$$\underset{\text{Aethylalkohol}}{CH_3.CH_2.OH} + O = \underset{\text{Aethylaldehyd.}}{CH_3.CHO} + H_2O$$

Die Gruppe CHO (Aldehydgruppe) ist für die Aldehyde charakteristisch. Werden 2 Atome Wasserstoff eines mittelständigen C-Atoms (s. S. 22) durch 1 Atom Sauerstoff ersetzt, so entstehen die Ketone, wie:

$$CH_3.CO.CH_3 = \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CO \quad \text{Dimethylketon,}$$

welche durch die an zwei Alkyle gebundene Gruppe CO charakterisirt sind.

Ersetzt man in den Alkoholen die 2 Atome Wasserstoff des mit OH verbundenen Kohlenstoffs durch O, so entstehen die einbasischen Säuren:

$$\underset{\text{Aethylalkohol}}{\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_2.OH \end{matrix}} \quad \text{giebt} \quad \underset{\text{Essigsäure.}}{\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CO.OH \end{matrix}}$$

Das Charakteristikon der Carbonsäuren ist die Carboxyl genannte Gruppe — CO.OH, in welcher der Wasserstoff leicht durch Metalle unter Bildung von Salzen ersetzt werden kann. Anderseits können die Säuren als Verbindungen von Hydroxyl OH mit den restirenden Atomgruppen (wie $CH_3.CO = C_2H_3O$, Acetyl), welche man als Säureradicale bezeichnet, betrachtet werden. Aehnlich den Alkoholradicalen vermögen die Säureradicale weitere Verbindungen einzugehen, wie

$$\underset{\text{Acetylchlorid}}{C_2H_3O.Cl} \qquad \underset{\text{Acetyloxyd}}{\begin{matrix} C_2H_3O \\ C_2H_3O \end{matrix}\!\!>\!O} \qquad \underset{\text{Acetylamid.}}{C_2H_3O.NH_2}$$

Der empirische Zusammenhang zwischen den Alkoholen, Aldehyden (oder Ketonen) und Säuren ist aus folgenden Formeln ersichtlich:

$$\underset{\text{Alkohol}}{C_nH_{2n}O} \qquad \underset{\text{Aldehyd}}{C_nH_{2n}O} \qquad \underset{\text{Säure.}}{C_nH_{2n}O_2}$$

Ganz in derselben Weise wie von den Grenzkohlenwasserstoffen, leiten sich von den ungesättigten Kohlenwasserstoffen (den Alkylenen und Acetylenen) ungesättigte Alkohole, Aldehyde, Säuren etc. ab.

Durch Ersetzung von zwei Wasserstoffatomen der Kohlenwasserstoffe durch Hydroxyle entstehen die zweiwerthigen Alkohole, welche auch Glycole genannt werden:

$\begin{matrix} CH_2.OH \\ | \\ CH_2.OH \end{matrix}$ Aethylenglycol.

In denselben können zweimal zwei H-atome durch Sauerstoff vertreten werden, wodurch die zweiwerthigen einbasischen und die zweiwerthigen zweibasischen Säuren entstehen:

$\begin{matrix} CH_2.OH \\ | \\ CO.OH \end{matrix}$ Zweiwerthige einbasische Säure $\qquad$ $\begin{matrix} CO.OH \\ | \\ CO.OH \end{matrix}$ Zweibasische Säure.

Die Basicität der Säuren wird durch die Anzahl der in ihnen enthaltenen Carboxyle CO.OH bedingt, während man mit Werthigkeit die Zahl der in ihnen enthaltenen Hydroxyle bezeichnet.

In derselben Weise leiten sich von den dreiwerthigen Alkoholen dreiwerthige (trihydrische) ein-, zwei- und dreibasische Säuren ab, u. s. w.

Die Beziehungen zwischen den Alkoholen und Säuren, ihrer Werthigkeit und Basicität nach, sind aus folgender Tabelle ersichtlich:

	Alkohole	Säuren		
		1-basische	2-basische	3-basische
Einwerthige	$CH_3.OH$ Methylalkohol $C_2H_5.OH$ Aethylalkohol —	$CHO.OH$ Ameisensäure $CH_3.CO.OH$ Essigsäure —		
Zweiwerthige	$\begin{matrix} CH_2.OH \\ \vert \\ CH_2.OH \end{matrix}$ Aethylenglycol $C_3H_6(OH)_2$ Propylenglycol	$\begin{matrix} CH_2.OH \\ \vert \\ CO.OH \end{matrix}$ Glycolsäure $C_2H_4\begin{matrix} OH \\ CO.OH \end{matrix}$ Milchsäure	$\begin{matrix} CO.OH \\ \vert \\ CO.OH \end{matrix}$ Oxalsäure $CH_2\begin{matrix} CO.OH \\ CO.OH \end{matrix}$ Malonsäure	
Dreiwerthige	$\begin{matrix} CH_2.OH \\ \vert \\ CH.OH \\ \vert \\ CH_2.OH \end{matrix}$ Glycerin	$\begin{matrix} CH_2.OH \\ \vert \\ CH.OH \\ \vert \\ CO.OH \end{matrix}$ Glycerinsäure	$\begin{matrix} CO.OH \\ \vert \\ CH.OH \\ \vert \\ CO.OH \end{matrix}$ Oxymalonsäure	$C_3H_5\begin{matrix} CO_2H \\ CO_2H \\ CO_2H \end{matrix}$ Tricarballylsäure
Vierwerth.	$C_4H_6(OH)_4$ Erythrit	$C_4H_4O(OH)_4$ Erythritsäure	$C_4H_2O_2(OH)_4$ Weinsäure	$C_6H_4O_3(OH)_4$ Citronensäure
Sechswerth.	$C_6H_8(OH)_6$ Mannit	$C_6H_6O(OH)_6$ Mannitsäure	$C_6H_4O_2(OH)_6$ Schleimsäure	—

Einwerthige Verbindungen.

Einwerthige Alkohole.

Die einwerthigen Alkohole enthalten eine Hydroxylgruppe OH; der zweiwerthige Sauerstoff verbindet das einwerthige Alkoholradical mit Wasserstoff: $CH_3.O.H$, Methylalkohol. Dieser Alkohol-Wasserstoff zeichnet sich durch die Fähigkeit aus, bei der Einwirkung von Säuren auf Alkohole, durch Säureradicale ersetzt zu werden, wodurch die zusammengesetzten Aether oder Ester entstehen, welche den Mineralsalzen entsprechen:

$$\underset{\text{Aethylalkohol}}{C_2H_5.OH} + \underset{\text{Salpetersäure-aethylester oder Aethylnitrat.}}{NO_2.OH = C_2H_5.O.NO_2} + H_2O$$

Der Alkoholwasserstoff kann ferner auch durch Alkyle und durch Alkalimetalle vertreten werden:

$$\underset{\text{Aethylmethylaether}}{C_2H_5.O.CH_3} \qquad \underset{\text{Natriumaethylat.}}{C_2H_5.ONa}$$

Structur der einwerthigen Alkohole. Die möglichen Isomerien der Alkohole lassen sich leicht von den Kohlenwasserstoffen ableiten und entsprechen ganz den Isomerien der Monohalogenproducte (S. 26). Für die ersten zwei Glieder der Grenzalkohole ist nur ein Structurfall möglich:

$$\underset{\text{Methylalkohol}}{CH_3.OH} \qquad \underset{\text{Aethylalkohol}}{CH_3.CH_2.OH}$$

Vom Propan $C_3H_8 = CH_3.CH_2.CH_3$ leiten sich zwei Isomere ab:

$$\underset{\text{Propylalkohol}}{CH_3.CH_2.CH_2.OH} \quad \text{und} \quad \underset{\text{Isopropylalkohol.}}{CH_3.CH(OH).CH_3}$$

Der Formel C_4H_{10} (S. 53) entsprechen zwei Isomere:

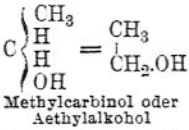
$$\underset{\text{Normalbutan}}{CH_3.CH_2.CH_2.CH_3} \quad \text{und} \quad \underset{\text{Isobutan}}{CH(CH_3)_3};$$

von jedem leiten sich zwei isomere Alkohole ab:

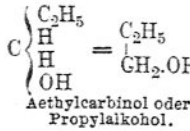
$$\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_2\\CH_2\\CH_2.OH\end{matrix}\right. \quad \text{u.} \quad \left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_2\\CH.OH\\CH_3\end{matrix}\right. \qquad \begin{matrix}CH_3\\CH\\CH_2.OH\\CH_3\end{matrix} \quad \text{u.} \quad \begin{matrix}CH_3\\C(OH)\\CH_3\\CH_3\end{matrix}$$

Prim. Butylalkoh. Secund. Butylalkoh. Prim. Isobutylalkoh. Tert. Isobutylalkoh.

Eine sehr anschauliche Art der Formulirung der Alkohole ist folgende. Man betrachtet sie als Derivate des Methylalkohols oder Carbinols $CH_3.OH$. Durch Ersetzung eines Wasserstoffatomes im Carbinol durch Alkyle (S. 29) entstehen die primären Alkohole:

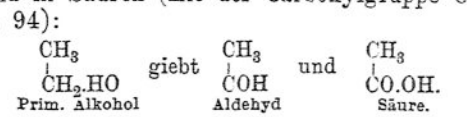


Methylcarbinol oder Aethylalkohol



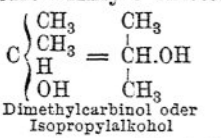
Aethylcarbinol oder Propylalkohol.

Wenn die ersetzende Gruppe normale Structur (S. 22) besitzt, so heissen die primären Alkohole normale. In den primären Alkoholen ist das mit der Hydroxylgruppe verbundene Kohlenstoffatom noch mit 2 Wasserstoffatomen verbunden. Sie können daher durch Oxydation in Aldehyde (welche die Gruppe COH enthalten) und in Säuren (mit der Carboxylgruppe CO_2H) übergehen (v. S. 94):

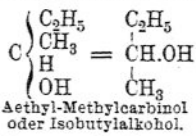


Prim. Alkohol — Aldehyd — Säure.

Durch Ersetzung von zwei Wasserstoffatomen im Carbinol $CH_3.OH$ durch Alkyle entstehen die secundären Alkohole:

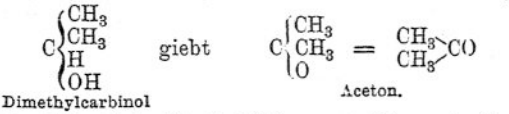


Dimethylcarbinol oder Isopropylalkohol



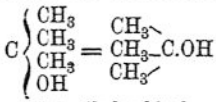
Aethyl-Methylcarbinol oder Isobutylalkohol.

In den secundären Alkoholen ist das an Hydroxyl gebundene Kohlenstoffatom nur noch mit einem Wasserstoffatom verbunden. Sie können daher keine entsprechenden Aldehyde und Säuren bilden. Bei der Oxydation gehen sie in Ketone über (Seite 94):



Dimethylcarbinol — Aceton.

Sind schliesslich alle drei Wasserstoffatome im Carbinol durch Alkyle ersetzt, so entstehen die tertiären Alkohole:

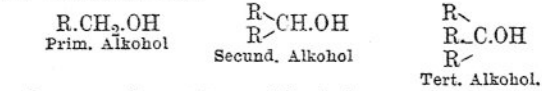


Trimethylcarbinol.

Die tertiären Alkohole vermögen keine entsprechenden Aldehyde, Säuren oder Ketone zu bilden. Bei der Einwirkung starker Oxydationsmittel erleiden sie eine Zersetzung, wobei Säuren mit einer geringeren Anzahl von Kohlenstoffatomen entstehen.

Demnach enthalten die primären Alkohole die Gruppe $CH_2.OH$

gebunden an *ein* Alkoholradical (oder im Methylalkohol an Wasserstoff); den secundären Alkoholen ist die an 2 Alkyle gebundene Gruppe CH.OH eigen; während in den tertiären Alkoholen das mit der Hydroxylgruppe verbundene Kohlenstoffatom noch mit 3 Alkylen verkettet ist:



Die secundären und tertiären Alkohole werden auch, im Unterschiede von den primären oder wahren Alkoholen, als Pseudoalkohole bezeichnet; gemeinsam mit letzteren kommt ihnen die Fähigkeit zu, Ester zu bilden (S. 96).

Bildungsweisen der Alkohole. Die wichtigsten allgemeinen Methoden zur Darstellung der einwerthigen Alkohole sind folgende:

1) Ersetzung des Halogens der monosubstituirten Kohlenwasserstoffe durch Hydroxyl. Es geschieht dies am leichtesten durch Einwirkung von frischgefälltem feuchtem Silberoxyd, welches hierbei wie ein Hydroxyd wirkt:

$$C_2H_5J + AgOH = C_2H_5.OH + AgJ.$$

In vielen Fällen geschieht die Umwandlung zweckmässiger durch Erhitzen der Halogenverbindungen mit Bleioxyd und Wasser, wobei die Bildung von Alkylenen vermieden wird.

Die Jodide sind hierbei reactionsfähiger als die Chloride oder Bromide. Auch durch Erhitzen mit Wasser allein findet bei höherer Temperatur eine theilweise Umsetzung der Halogenverbindungen in Hydroxyde statt. Besonders leicht reagiren die Halogenverbindungen der secundären und tertiären Radicale, die mit 10—15 Volum Wasser auf 100° längere Zeit erhitzt, vollständig in die Alkohole umgewandelt werden können (Ann. **186**, 390).

Die tertiären Alkyljodide werden durch Wasser schon bei gew. Temperatur in Alkohole umgewandelt; mit Methylalkohol auf 100° erhitzt, setzen sie sich in Alkohole und Methyljodid um (Ann. **220**, 158).

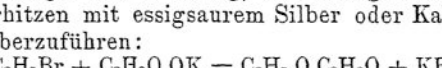
Zweckmässiger ist es häufig, die Halogenverbindungen zuerst durch Erhitzen mit essigsaurem Silber oder Kalium in Essigsäure-Ester überzuführen:

$$\underset{\text{Essigsäure-Kalium}}{C_2H_5Br + C_2H_3O.OK} = \underset{\text{Essigsäure-Aethylester,}}{C_2H_5.O.C_2H_3O} + KBr,$$

aus welchem dann durch Kochen mit Kali- oder Natronlösung (durch Verseifen) die Alkohole gewonnen werden:

$$C_2H_5.O.C_2H_3O + KOH = C_2H_5.OH + C_2H_3O.OK.$$

2) Zersetzung der Aetherschwefelsäuren durch Kochen mit Wasser:



Die Aetherschwefelsäuren aber können leicht durch directe Vereinigung der ungesättigten Kohlenwasserstoffe mit Schwefelsäure gewonnen werden (vergl. S. 60):

$$C_2H_4 + SO_4H_2 = SO_2\begin{matrix}O.C_2H_5\\OH\end{matrix}.$$

Eine ähnliche Umwandlung der ungesättigten Kohlenwasserstoffe in Alkohole wird vermittelst der unterchlorigen Säure erreicht; die zunächst entstehenden Chlorderivate werden weiter durch nascirenden Wasserstoff umgewandelt:

$$\begin{matrix}CH_2\\\|\\CH_2\end{matrix} + ClOH = \begin{matrix}CH_2Cl\\|\\CH_2.OH\end{matrix} \quad \text{und}$$

$$C_2H_4Cl.OH + H_2 = C_2H_5.OH + HCl.$$

Manche Alkylene (wie Iso- und Pseudobutylen) lösen sich in verdünnter Salpetersäure, unter Aufnahme von Wasser, zu Alkoholen (Ann. 180, 245).

3) Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf die Aldehyde und Ketone, wobei die ersteren primäre, letztere aber secundäre Alkohole bilden (vergl. S. 94):

$$\underset{\text{Propylaldehyd}}{CH_3.CH_2.CHO} + H_2 = \underset{\text{Propylalkohol.}}{CH_3.CH_2.CH_2.OH}$$

$$\underset{\text{Aceton}}{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CO} + H_2 = \underset{\text{Isopropylalkohol.}}{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH.OH}$$

Diese Reduction kann durch Natriumamalgam bei Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure oder Essigsäure bewirkt werden. Zweckmässiger wendet man Eisenfeile und 50% Essigsäure an (Lieben), oder Zinkstaub und Eisessig, wobei zunächst die Essigsäureester gebildet werden (Ber. 16, 1715).

4) Eine sehr bemerkenswerthe synthetische Methode, welche zur Entdeckung der tertiären Alkohole geführt hat, besteht in der Einwirkung der Zinkverbindungen der Alkyle auf die Chloride der Säureradicale und in der weiteren Umwandlung des Reactionsproductes mit Wasser (Butlerow). So wird aus Acetylchlorid und Zinkmethyl das Trimethylcarbinol $(CH_3)_3C.OH$ gebildet:

$$\underset{\text{Acetylchlorid}}{CH_3.COCl} \quad \text{giebt} \quad \underset{\text{Trimethylcarbinol.}}{CH_3C(CH_3)_2.OH}$$

Man fügt das Säurechlorid (1 Mol.) tropfenweise zu dem in Eis gekühlten Zinkalkyl (2 Mol.) und lässt in der Kälte einige Stunden stehen bis die Masse krystallinisch erstarrt ist. Alsdann lässt man noch 2–3 Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen und zersetzt dann das Product mit Eiswasser. Bei zu früher Einwirkung von Wasser entstehen Ketone (Ann. 188, 121 u. 113).

Die Reaction verläuft in 3 Phasen. Zunächst wirkt nur 1 Mol. des Zinkalkyles ein:

$$1)\ \underset{\text{Acetylchlorid}}{CH_3.C\begin{matrix}O\\Cl\end{matrix}} + Zn(CH_3)_2 = CH_3C\begin{cases}CH_3\\O.Zn.CH_3\\Cl\end{cases}.$$

Der entstandene Körper bildet mit dem zweiten Mol. Zinkalkyl ein krystallinisches Product, welches sogleich mit Wasser zersetzt Aceton giebt. Bei längerem Stehen jedoch findet eine weitere Reaction statt:

$$2)\ CH_3.C\begin{cases}CH_3\\O.Zn.CH_3\\Cl\end{cases} + Zn(CH_3)_2 = CH_3.C\begin{cases}CH_3\\O.Zn.CH_3\\CH_3\end{cases} + Zn\begin{cases}Cl\\CH_3.\end{cases}$$

Lässt man nun Wasser einwirken, so entsteht aus dem ersteren Körper ein tertiärer Alkohol, nach der Gleichung:

$$CH_3.C\begin{cases}CH_3\\O.Zn.CH_3\\CH_3\end{cases} + H_2O = CH_3.C\begin{cases}CH_3\\OH\\CH_3\end{cases} + ZnO + CH_4.$$

Nimmt man zur zweiten Phasis die Zinkverbindung eines anderen Radicals, so gelingt es dieses einzuführen und so tertiäre Alkohole mit 2 oder 3 verschiedenen Alkylen zu erhalten. (Ann. **175**, 261 u. **188**, 110, 122.)

Bemerkenswerth ist, dass nur Zinkmethyl und Zinkaethyl tertiäre Alkohole bilden, während mit Zinkpropyl nur secundäre Alkohole entstehen (Ber. **16**, 2284).

5) In ganz analoger Weise wie aus den Säurechloriden tertiäre Alkohole, entstehen aus Ameisensäureestern bei der Einwirkung von Zinkalkylen (oder einfacher von Alkyljodiden und Zink), durch Einführung von zwei Alkylen, secundäre Alkohole. Es werden zunächst krystallinische Zwischenproducte gebildet, welche mit Wasser die Alkohole geben:

$$\underset{\text{Ameisensäureester}}{HC\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow O.C_2H_5\end{matrix}} \text{ giebt } HC\begin{matrix}\nearrow CH_3\\ -O.ZnCH_3\\ \searrow CH_3\end{matrix} \text{ und } \underset{\text{Dimethyl-carbinol.}}{HC\begin{matrix}\nearrow CH_3\\ -OH\\ \searrow CH_3\end{matrix}}$$

Wendet man bei der zweiten Phasis der Reaction ein anderes Zinkalkyl an, oder wirkt man mit einem Gemenge von 2 Alkyljodiden und Zink ein, so lassen sich auch hier zwei verschiedene Alkyle einführen (Ann. **175**, 362, 374).

In ähnlicher Weise wirken Zink und Allyljodid (nicht aber Aethyljodid) auf Essigsäureester, wobei zwei Allylgruppen eingeführt und ungesättigte tertiäre Alkohole gebildet werden (Ann. **185**, 175):

$$\underset{\text{Essigsäureester}}{CH_3.C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow O.C_2H_5\end{matrix}} \text{ giebt } CH_3.C\begin{matrix}\nearrow C_3H_5\\ -O.ZnJ\\ \searrow C_3H_5\end{matrix} \text{ und } \underset{\text{Methyl-diallylcarbinol.}}{CH_3.C\begin{matrix}\nearrow C_3H_5\\ -OH\\ \searrow C_3H_5\end{matrix}}$$

Lässt man Zinkalkyle auf Aldehyde einwirken, so tritt nur eine Alkylgruppe ein, und das Reactionsproduct der ersten Phasis bildet mit Wasser einen secundären Alkohol (vergl. Ann. **213**, 369, Ber. **14**, 2557):

$$\underset{\text{Aldehyd}}{CH_3.CHO} \text{ giebt } CH_3.CH\begin{matrix}\nearrow C_2H_5\\ \searrow O.ZnC_2H_5\end{matrix} \text{ und } \underset{\text{Methyl-aethylcarbinol.}}{CH_3.CH\begin{matrix}\nearrow C_2H_5\\ \searrow OH\end{matrix}}$$

In dieser Weise reagiren alle Aldehyde (auch die mit ungesättigten Alkylen, wie auch Furfurol) — aber nur mit Zinkmethyl und Zink-

aethyl, während durch die höheren Zinkalkyle nur Reduction der Aldehyde zu den entsprechenden Alkoholen stattfindet (Ber. **17**, Ref. 318). Aus Chloral $CCl_3.CHO$ entsteht durch Zinkmethyl Trichlorisopropylalkohol $CCl_3.CH(OH).CH_3$, während durch Zinkaethyl nur Reduction zu Trichloraethylalkohol stattfindet (Ann. **223**, 162).

Die Ketone reagiren nicht mit Zinkalkylen. Auch bei der Einwirkung von Zink und Aethyljodid auf Ketone, welche eine Methylgruppe enthalten, findet nur Wasserabspaltung statt. Dagegen geben Diaethylaceton $(C_2H_5)_2CO$ und Dipropylketon $(C_3H_7)_2CO$ durch Zink mit Methyl- und Aethyljodid Zinkalkylverbindungen, die mit Wasser tertiäre Alkohole bilden (Ber. **19**, 60):

$$\underset{\text{Propion}}{(C_2H_5)_2CO} \text{ und Zinkaethyl geben } \underset{\text{Triaethylcarbinol}}{(C_2H_5)_3C.OH}$$

$$\underset{\text{Butyron}}{(C_3H_7)_2CO} \text{ und Zinkmethyl geben } \underset{\text{Dipropylmethylcarbinol.}}{(C_3H_7)_2.C(CH_3).OH}$$

Zink und Allyljodid dagegen wirken auf alle Ketone unter Bildung ungesättigter tertiärer Alkohole (Ann. **196**, 113):

$$\underset{\text{Dimethylallylcarbinol.}}{(CH_3)_2CO \text{ giebt } (CH_3)_2(C_3H_5)C.OH}$$

6) Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf die Chloride der Säureradicale oder die Anhydride der Säuren:

$$\underset{\text{Acetylchlorid}}{CH_3.COCl} + 2H_2 = CH_3.CH_2.OH + HCl$$

$$\begin{matrix} C_2H_3O \\ C_2H_3O \end{matrix}\!\!>\!O + 2H_2 = C_2H_5.OH + \underset{\text{Essigsäure-Anhydrid.}}{C_2H_5O.OH}$$

Es entstehen hierbei wahrscheinlich zunächst Aldehyde, die dann zu den Alkoholen reducirt werden (s. S. 99). Man gewinnt nach dieser Reaction nur primäre Alkohole; als Reductionsmittel dient Natriumamalgam oder besser Natrium (Ber. **9**, 1312).

7) Einwirkung von salpetriger Säure auf die primären Amine:

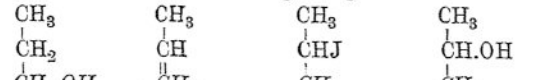
$$C_2H_5.NH_2 + NO.OH = C_2H_5.OH + N_2 + H_2O.$$

Bei den höheren Alkylaminen finden hierbei häufig Umlagerungen statt, indem anstatt primärer Alkohole secundäre Alkohole gebildet werden (vergl. Ber. **16**, 744).

Ausser nach diesen allgemeinen Methoden, bilden sich die Alkohole noch bei verschiedenen anderen Reactionen. Practisch wichtig ist ihre Bildung bei der geistigen Gährung der Zuckerarten unter dem Einfluss der Hefe. Der Methylalkohol entsteht in ansehnlicher Menge bei der trockenen Destillation von Holz. Sodann finden sich viele Alkohole in Form verschiedener Verbindungen, namentlich als zusammengesetzte Aether organischer Säuren, als fertige Naturproducte vor.

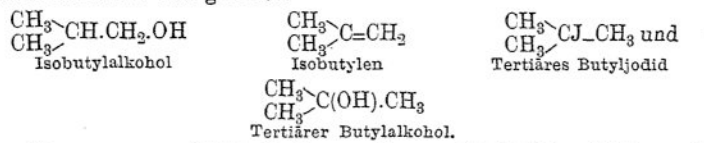
Umwandlung der primären Alkohole in secundäre und tertiäre. Durch Wasserabspaltung gehen die primären Alkohole in

ungesättigte Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} über (S. 59). Behandelt man diese mit concentrirter HJ-Säure, so entstehen Jodide der secundären Alkoholradicale, indem sich Jod nicht an das endständige, sondern an das weniger hydrogenisirte Kohlenstoffatom bindet (vergl. S. 71). Durch Behandlung dieser Jodide mit Silberoxyd entstehen dann secundäre Alkohole. Die successive Umwandlung entspricht den Formeln:



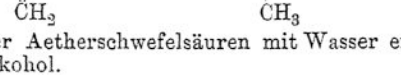
Propylalkohol — Propylen — Isopropyljodid — Isopropylalkohol.

Ganz in derselben Weise werden die primären Alkohole, in denen die Gruppe $CH_2.OH$ mit einem secundären Radical verbunden ist, in tertiäre Alkohole übergeführt:



Isobutylalkohol — Isobutylen — Tertiäres Butyljodid — Tertiärer Butylalkohol.

Bequemer geschieht die Umwandlung mittelst Schwefelsäure. Die aus den Alkylenen C_nH_{2n} entstehenden Aetherschwefelsäuren (S. 60) enthalten den Schwefelsäurerest gebunden an das weniger hydrogenisirte Kohlenstoffatom:



Durch Kochen der Aetherschwefelsäuren mit Wasser entsteht dann der entsprechende Alkohol.

Eigenschaften und Umwandlungen. Die Alkohole sind neutrale, weder basisch noch sauer reagirende Körper. Sie zeigen aber darin eine Aehnlichkeit mit den Basen (den basischen Hydroxylverbindungen), dass sie bei der Zusammenwirkung mit Säuren Ester (zusammengesetzte Aether) bilden, die den Salzen entsprechen. Hierbei wird der Wasserstoff der OH-Gruppe durch das Säureradical ersetzt (S. 96). Ebenso kann der Alkoholwasserstoff durch Na und K vertreten werden, wodurch die sog. Metallalkoholate entstehen.

In ihren physikalischen Eigenschaften zeigen die Alkohole eine ähnliche Gradation mit Zunahme des Moleculargewichtes, wie andere Körper homologer Reihen. Die niederen Alkohole sind bewegliche, in Wasser lösliche Flüssigkeiten, von charakteristischem Alkoholgeruch; die mittleren sind mehr ölig und in Wasser schwer-

löslich, während die höheren feste, krystallinische Körper darstellen, ohne Geruch und Geschmack, die den Fetten ähnlich sind. Die Siedepunkte steigen regelmässig (bei gleicher Structur) mit Erhöhung des Moleculargewichts, und zwar um etwa 19° für die Differenz von CH_2. Die primären Alkohole sieden höher (um etwa 5°) als die isomeren secundären, die secundären höher als die tertiären; auch hier zeigt es sich, dass mit Anhäufung von Methylgruppen die Siedepunkte erniedrigt werden (s. S. 54). Die höheren Glieder sind nicht unzersetzt flüchtig, sondern zerfallen theilweise bei der Destillation in Wasser- und Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} (S. 59).

Bei der Einwirkung von Oxydationsmitteln (wie Kaliumchromat mit Schwefelsäure) gehen die primären Alkohole zuerst in Aldehyde, dann in Säuren über; die secundären bilden Ketone, während die tertiären Alkohole eine Zersetzung erleiden (S. 97). Sehr leicht lassen sich die drei Arten von Alkoholen unterscheiden, wenn man sie in ihre Jodide und dann in die Nitroverbindungen überführt, welche die charakteristischen Farbenreactionen geben (s. S. 89).

Die primären und secundären Alkohole geben mit Essigsäure erhitzt Essigsäureester, die tertiären Alkohole hingegen spalten hierbei Wasser ab und bilden Alkylene (Ann. **220**, 165).

Beim Erhitzen mit Natronkalk werden die primären Alkohole in die entsprechenden Säuren umgewandelt:

$$R.CH_2.OH + NaOH = R.CO.OH + 2H_2,$$

eine Reaction, die zur Erkennung und Bestimmung der primären Alkohole angewandt werden kann (Ann. **223**, 269).

Durch Erhitzen mit Halogenwasserstoffsäuren, oder besser mit den Halogenverbindungen des Phosphors, werden die Alkohole in die entsprechenden Haloidverbindungen überführt (vergl. S. 71):

$$C_2H_5.OH + HCl = C_2H_5Cl + H_2O$$
$$C_2H_5.OH + PCl_5 = C_2H_5Cl + POCl_3 + HCl.$$

Man bezeichnet daher diese Derivate auch als Halogenester der Alkohole.

Indem man auf die so erhaltenen Haloidverbindungen mit nascirendem Wasserstoff einwirkt, erreicht man die Rückwandelung der Alkohole in die entsprechenden Kohlenwasserstoffe.

Andere Umwandlungen der Alkohole werden im Weiteren besprochen werden.

1. Grenzalkohole $C_nH_{2n+1}.OH$.

Methylalkohol	CH_4O	$= CH_3.OH$
Aethylalkohol	C_2H_6O	$= C_2H_5.OH$
Propylalkohole	C_3H_8O	$= C_3H_7.OH$
Butylalkohole	$C_4H_{10}O$	$= C_4H_9.OH$
Amylalkohole	$C_5H_{12}O$	$= C_5H_{11}.OH$
Hexylalkohole	$C_6H_{14}O$	$= C_6H_{13}.OH$
Heptylalkohole	$C_7H_{16}O$	$= C_7H_{15}.OH$ etc.
Cetylalkohol	$C_{16}H_{34}O$	$= C_{16}H_{33}.OH$
Cerylalkohol	$C_{27}H_{56}O$	$= C_{27}H_{55}.OH$
Melissylalkohol	$C_{30}H_{62}O$	$= C_{30}H_{61}.OH$

1. **Methylalkohol** $CH_3.OH$, Holzgeist, findet sich in den Producten der trockenen Destillation des Holzes. Die Methylgruppe kommt in verschiedenen Naturprodukten vor, und kann aus ihnen als Methylalkohol abgeschieden werden. So kann aus dem Gaultheriaöl, dem Methylester der Salicylsäure, durch Kochen mit Kalilauge Methylalkohol gewonnen werden.

Der Methylalkohol ist eine bewegliche Flüssigkeit, von geistigem Geruch, die bei 66° siedet (die scheinbare Siedetemperatur kann nach der Natur des Gefässes sehr variiren): sein sp. Gew. beträgt 0,796 bei 20°. Er mischt sich mit Wasser, Alkohol und Aether. Die Mischungen mit Wasser zeigen ein nahezu gleiches spec. Gewicht, wie die Gemenge von Aethylalkohol mit Wasser von gleichem Gehalt.

Zur Gewinnung von Methylalkohol wird das durch Destillation von Holz gewonnene wässerige Destillat, welches Methylalkohol, Aceton, Essigsäure, Essigsäure-Methylester und einige andere Körper enthält, über gebrannten Kalk destillirt. Der so gewonnene rohe Holzgeist enthält noch hauptsächlich Aceton. Zur weitern Reinigung wird er mit wasserfreiem Chlorcalcium gemengt, mit welchem er eine krystallinische Verbindung bildet. Letztere wird abgeschieden, durch Trocknen vom Aceton befreit und dann durch Destillation mit Wasser zersetzt, wobei reiner wässeriger Methylalkohol übergeht, der durch Kalk entwässert werden kann. In ganz reinem Zustande erhält man den Methylalkohol durch Zersetzen des schön krystallisirenden Oxalsäure-methylesters oder des leicht darstellbaren Ameisensäureesters mit Kalilauge.

Um im Methylalkohol eine Beimengung von Aethylalkohol zu erkennen, erhitzt man ihn mit conc. Schwefelsäure, wobei aus letzterem Aethylen entsteht, während aus dem Methylalkohol in Wasser löslicher Methylaether gebildet wird. Zur quantitativen Bestimmung von Methylalkohol im Holzgeist führt man ihn durch Einwirkung von Jodphosphor in Methyljodid CH_3J über (Ber. **9**, 1928); der Acetongehalt lässt sich mittelst der Jodoformreaction bestimmen (Ber. **13**, 1000).

Der Holzgeist wird zum Brennen und zur Bereitung von

Firnissen benutzt. Er vereinigt sich direct mit Calciumchlorid zu der Verbindung $CaCl_2.4CH_4O$, die in glänzenden sechsseitigen Tafeln krystallisirt; der Methylalkohol verhält sich in ihr ähnlich wie Krystallwasser. Kalium und Natrium lösen sich in wasserfreiem Methylalkohol zu Alkoholaten, wie $CH_3.ONa$ (siehe Kaliumaethylat, S. 106). Baryumoxyd löst sich in Methylalkohol zu einer krystallinischen Verbindung ($BaO.2CH_4O$).

Mit Natronkalk geglüht bildet Methylalkohol ameisensaures Natrium (s. S. 103):

$$CH_3.OH + NaOH = CHO.ONa + 2H_2.$$

Durch Oxydationsmittel, wie auch durch Luft bei Gegenwart von Platinmohr, wird der Methylalkohol zu Formaldehyd und Ameisensäure oxydirt.

2. **Aethylalkohol** $C_2H_5.OH$, Weingeist, kann aus Aethylchlorid C_2H_5Cl, wie auch aus Aethylen C_2H_4, nach den angegebenen allgemeinen Methoden gewonnen werden (vergl. S. 98). Practisch wichtig ist seine Bildung bei der geistigen Gährung verschiedener Zuckerarten, wie Traubenzucker, Invertzucker, Maltose. Diese Gährung wird durch den Lebensprozess der Hefezellen hervorgerufen; sie findet nur in verdünnter wässeriger Lösung statt, bei Temperaturen von 5—30°, und verlangt die Gegenwart von mineralischen Salzen (namentlich phosphorsauren) und stickstoffhaltigen Substanzen (vergl. Gährung). Auch ohne Anwesenheit von Hefe kann die geistige Gährung unter gewissen Umständen in unversehrten reifen Früchten stattfinden. Die Zuckerarten zerfallen bei der Gährung hauptsächlich in Aethylalkohol und Kohlendioxyd:

$$\underset{\text{Glycose}}{C_6H_{12}O_6} = 2C_2H_6O + 2CO_2;$$

zugleich bilden sich auch in geringer Menge andere Verbindungen, wie Propyl-, Butyl- und Amylalkohol (die Fuselöle), Glycerin, Bernsteinsäure.

Der aus der gegohrenen wässerigen Lösung (der gegohrenen Maische) durch Destillation gewonnene Rohspiritus wird zur weiteren Reinigung fabrikmässig in Colonnenapparaten fractionirt destillirt (vergl. S. 39). Der zuerst übergehende, leichter flüchtige Vorlauf enthält Aldehyd, Acetal und andere Substanzen. Es folgt dann ein reinerer Spiritus, 90—96% Alkohol enthaltend, welcher in der Technik Sprit genannt wird. Zuletzt geht der Nachlauf über, welcher die Fuselöle enthält. Um den Spiritus völlig fuselfrei zu erhalten, wird er vor der Destillation, nachdem er mit Wasser verdünnt worden, durch ausgeglühte Holzkohle filtrirt, welche die Fuselöle zurückhält.

Um völlig wasserfreien Alkohol zu gewinnen, destillirt man den rectificirten Spiritus (mit 95—90% Alkohol) mit wasserentziehenden

Substanzen, wie Chlorcalcium, geglühte Pottasche oder am besten mit gebranntem Kalk (Ann. **160**, 249) oder mit Baryumoxyd. Ganz wasserfreier (absoluter) Alkohol löst Baryumoxyd mit gelber Farbe. Er löst sich in wenig Benzol ganz klar auf; bei mehr als 3% Wasser findet Trübung statt. Fügt man absoluten Alkohol zu einem Gemenge von Anthrachinon mit etwas Natriumamalgam, so färbt er sich dunkelgrün, während bei Spuren von Wasser eine rothe Färbung eintritt (Ber. **10**, 927). Geringe Mengen von Alkohol in Lösungen erkennt und bestimmt man, entweder durch Oxydation zu Aldehyd (s. diesen), oder indem man ihn mittelst verdünnter Kalilauge und etwas Jod in Jodoform überführt (Ber. **13**, 1002); ferner durch Ueberführung in den Benzoesäureester beim Schütteln mit Benzoylchlorid und Natronlauge (Ber. **19**, 3218).

Der absolute reine Alkohol besitzt einen angenehm ätherischen Geruch, siedet bei 78,3° und zeigt das specif. Gew. 0,80625 bei 0°, oder 0,78945 bei 20°. Bei —90° wird er dickflüssig; bei —130° erstarrt er zu einer weissen Masse. Er absorbirt sehr energisch Wasser aus der Luft. Beim Mengen mit Wasser findet unter Erwärmung eine Contraction statt, deren Maximum bei einem Gehalt an Wasser eintritt, welcher nahe der Formel $C_2H_6O + 3H_2O$ entspricht. Der Gehalt wässeriger Lösungen an Alkohol wird entweder in Gewichtsprocenten (Graden nach Richter) oder in Volumprocenten (Graden nach Tralles) angegeben.

Der Alkohol löst viele mineralische Salze, die Alkalien, die Kohlenwasserstoffe, Harze, Fettsäuren und die meisten andern Kohlenstoffverbindungen. Auch die meisten Gase lösen sich in ihm leichter als in Wasser; so lösen 100 Volume Alkohol 7 Vol. Wasserstoff, 25 Vol. Sauerstoff, 13 Vol. Stickstoff.

Mit einigen Salzen, wie mit Calciumchlorid, Magnesiumnitrat, bildet der Aethylalkohol krystallinische Verbindungen, in denen er die Rolle des Krystallwassers spielt.

Kalium und Natrium lösen sich in Aethylalkohol (wie auch in allen anderen Alkoholen) unter Ausscheidung von Wasserstoff der Hydroxylgruppe zu sog. Metallalkoholaten, wie $C_2H_5.ONa$. Es gelingt aber nicht, allen Alkohol umzuwandeln; destillirt man den überschüssigen Alkohol ab, so hinterbleiben weisse krystallinische Verbindungen von $C_2H_5.ONa$ oder $C_2H_5.OK$ mit 2 und 3 Mol. Alkohol. Letzterer entweicht erst gegen 200° und es hinterbleiben dann die reinen Alkoholate als weisse, voluminöse Pulver. Durch überschüssiges Wasser werden die Alkoholate in Alkohol und Natriumhydroxyd zersetzt, bei wenig Wasser ist die Umsetzung nur eine theilweise. Es bilden sich daher auch die Alkoholate beim Lösen von KOH und NaOH in starkem Alkohol. Auch andere Metalloxyde, wie Bariumoxyd, geben ähnliche Alkoholate. Bei der Einwirkung von Aluminium und Jod auf

Aethylalkohol, wie auch auf andere Alkohole, entstehen Aluminium-Alkoholate wie $Al(O.C_2H_5)_3$, welche im Vacuum destillirbar sind.

Durch Oxydationsmittel (wie MnO_2 und Schwefelsäure, Chromsäure, Platinschwarz und Luft) wird der Aethylalkohol in Acetaldehyd und Essigsäure übergeführt. Durch Salpetersäure wird er bei 20—30° zu Glyoxal, Glyoxalsäure, Glycolsäure und Oxalsäure oxydirt. Durch Einwirkung von Chlor und Brom entsteht Chloral $CCl_3.CHO$ resp. Bromal $CBr_3.CHO$.

Trichloraethylalkohol $CCl_3.CH_2.OH$, durch Einwirkung von Zinkaethyl auf Chloral entstehend (s. S. 101), bildet weisse rhombische Krystalle, schmilzt bei 17,8° und siedet gegen 151°; sp. Gew. 1,55 bei 23°. In Wasser ist er wenig löslich, sehr leicht in Alkohol und Aether. Durch Oxydation mit Salpetersäure bildet er Trichloressigsäure (Ann. **210**, 83).

3. **Propylalkohole** $C_3H_7.OH$:

CH_3–CH_2–$CH_2.OH$	CH_3–$CH(OH)$–CH_3
Propylalkohol	Isopropylalkohol.

1) Der **normale Propylalkohol** $CH_3.CH_2.CH_2.OH$ bildet sich bei der Gährung der Zuckerarten und der Weintrester, und kann durch fractionirte Destillation aus dem Fuselöl (S. 110) abgeschieden werden. Ganz rein erhält man ihn aus dem Bromide, durch Ueberführen desselben in den Essigsäureester und Zersetzen des letzteren mit Kalilauge. Ferner kann er künstlich erhalten werden aus Propylaldehyd und aus Propionsäureanhydrid durch nascirenden Wasserstoff (Natriumamalgam). Er bildet eine angenehm riechende Flüssigkeit, vom spec. Gew. 0,8044 bei 20°, die bei 97,4° siedet. Der Siedepunkt wird durch eine geringe Beimengung von Wasser stark abgeändert, indem ein Hydrat ($C_3H_8O + H_2O$) entsteht, das bei 87° siedet. Mit Wasser mischt er sich in jedem Verhältniss, wird aber durch Calciumchlorid und andere Salze aus der wässerigen Lösung wieder abgeschieden. Er löst sich daher nicht in einer gesättigten, kalten Chlorcalciumlösung, wodurch er vom Aethylalkohol unterschieden werden kann.

Durch Oxydationsmittel geht er in Propionaldehyd und Propionsäure über. Mit 5 Vol. SO_4H_2 erhitzt bildet er Propylen. Sein Chlorid siedet bei 46,5°, das Bromid bei 71°, das Jodid bei 102° (S. 75).

2) Der **secundäre** oder **Isopropylalkohol** $(CH_3)_2CH.OH$, Dimethylcarbinol, wird aus Isopropyljodid (S. 76), und durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Aceton $(CH_3)_2CO$ gewonnen. Ferner entsteht er: durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf Acroleïn C_3H_4O, Propylenoxyd C_3H_6O und auf Dichlorhydrin $C_3H_5Cl_2.OH$; durch Einwirkung von Zinkmethyl auf Glycoljodhy-

drin $C_2H_4J.OH$; durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Propylamin (v. S. 101); ferner aus Ameisensäureester mittelst Zink und CH_3J (S. 100).

Zur Darstellung von Isopropylalkohol wird das Gemenge von 1 Vol. Aceton mit 5 Vol. Wasser mit flüssigem Natriumamalgam geschüttelt und das Destillat wiederholt derselben Behandlung unterworfen, bis eine lebhafte Wasserstoffentwickelung wahrzunehmen. Man destillirt dann ab, entwässert das Destillat mit geglühter Pottasche und mengt es mit gepulvertem Calciumchlorid. Die hierbei entstehende krystallinische Verbindung verliert über Schwefelsäure alles anhängende Aceton und zerfällt beim Erhitzen in $CaCl_2$ und Isopropylalkohol.

Am zweckmässigsten gewinnt man ihn aus Isopropyljodid durch Kochen mit 10 Th. Wasser und frisch gefälltem Bleihydroxyd am Rückflusskühler, oder durch Erhitzen mit 20 Vol. Wasser auf 100° (Ann. **186**, 391).

Der Isopropylalkohol bildet eine bei 82,8° siedende Flüssigkeit, vom specif. Gew. 0,7887 bei 20°. Er mischt sich mit Wasser, Alkohol und Aether; durch Pottasche wird er aus der wässerigen Lösung wieder abgeschieden. Durch Oxydationsmittel geht er in Aceton über. Sein Chlorid C_3H_7Cl siedet bei 37°, das Bromid bei 60—63°, das Jodid bei 89° (S. 76). Der Benzoësäureester $C_3H_7.O.C_7H_5O$ zerfällt beim Destilliren in Benzoësäure und Propylen.

Trichlorisopropylalkohol $\begin{matrix}CCl_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH.OH$ entsteht durch Einwirkung von Zinkmethyl auf Chloral (v. S. 101). Er ist krystallinisch, schmilzt bei 49° und siedet gegen 155° (Ann. **210**, 78).

4. **Butylalkohole** $C_4H_9.OH$.

Der Theorie nach sind deren 4 Isomere möglich: 2 primäre, 1 secundärer und 1 tertiärer (S. 96).

1) $\begin{matrix}CH_2.CH_2.CH_3\\|\\CH_2.OH\end{matrix}$ Normaler Butylalkohol, Propylcarbinol

2) $\begin{matrix}CH\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\\|\\CH_2.OH\end{matrix}$ Isobutylalkohol, Isopropylcarbinol

3) $\begin{matrix}CH_3\\CH_3.CH_2\end{matrix}\!\!>\!CH.OH$ Methyl-aethylcarbinol

4) $(CH_3)_3C.OH$ Trimethylcarbinol.

1) Der **normale Butylalkohol** $C_3H_7.CH_2.OH$ entsteht durch Einwirkung von Natriumamalgam auf normalen Butylaldehyd $C_3H_7.COH$, auf Butyrylchlorid $C_3H_7.CO.Cl$ und auf Buttersäureanhydrid. Bemerkenswerth ist ferner seine Bildung aus Glycerin durch Schizomycetgährung (Ber. **16**, 1438), auf welche Weise er auch am leichtesten gewonnen wird. Er bildet eine angenehm riechende Füssigkeit, vom specif. Gew. 0,8099 bei 20°, die bei 116,8° siedet. Löst sich in 12 Vol. Wasser bei 22°; Calciumchlorid und andere Salze scheiden ihn aus der Lösung wieder aus. Durch Oxydation geht er in Butylaldehyd und in Buttersäure

über. Sein Chlorid $C_3H_7.CH_2Cl$ siedet bei 77,6°; das Bromid bei 99,8°; das Jodid bei 120°.

Trichlorbutylalkohol $CH_3.CHCl.CCl_2.CH_2OH$ entsteht durch Einwirkung von Zinkaethyl auf Butylchloral (vergl. Trichloraethylalkohol, S. 107). Er krystallisirt in Prismen, schmilzt bei 62° und siedet unter 45 mm. Druck bei 120°. Mit Salpetersäure oxydirt bildet er Trichlorbuttersäure (Ann. 213, 374).

2) Der **Isobutylalkohol** $C_3H_7.CH_2.OH$, Gährungsbutylalkohol, findet sich im Fuselöl, namentlich von Kartoffelweingeist. Er bildet eine fuselig riechende Flüssigkeit, vom sp. Gew. 0,8020 bei 20°, die bei 108,4° siedet. Löst sich in 10 Th. Wasser und wird durch Salze wieder ausgeschieden. Durch Oxydation bildet er Isobuttersäure. Sein Chlorid C_4H_9Cl siedet bei 69°, das Bromid bei 92°, das Jodid bei 121°. Durch Erhitzen auf 240° wird das Bromid in tertiäres Butylbromid umgewandelt; es entsteht wahrscheinlich zuerst $(CH_3)_2C{:}CH_2$, das dann mit HBr $(CH_3)_3CBr$ bildet (S. 74).

Erhitzt man den Isobutylalkohol mit HCl, HBr oder HJ, so entstehen ausser den normalen Halogenestern des Isobutylalkohols $(CH_3)_2CH.CH_2X$, auch solche des Trimethylcarbinols $(CH_3)_3CX$, indem aus ersteren Isobutylen $(CH_3)_2C{:}CH_2$ gebildet wird, welches sich mit den Halogenwasserstoffen zu $(CH_3)_2CX.CH_3$ verbindet (s. S. 102).

3) **Methyl-aethylcarbinol** $\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\!\!>\!CH.OH$ (Butylenhydrat) entsteht aus dem entsprechenden Jodid, das aus Erythrit $C_4H_6(OH)_4$ durch Einwirkung von HJ-Säure erhalten wird (s. S. 75); dasselbe Jodid entsteht auch aus dem normalen Butylen (vergl. S. 63 und 102). Ferner entsteht der Alkohol aus Ameisensäureester mittelst Zn und CH_3J und C_2H_5J, und aus dem Dichloraether $CH_2Cl.CHCl.O.C_2H_5$ (S. 120) durch Einwirkung von Zinkaethyl und HJ-Säure.

Es ist eine stark riechende Flüssigkeit, die bei 98—100° siedet; sp. Gew. 0,827 bei 0°. Auf 240—250° erhitzt, zerfällt es in Wasser und β-Butylen $CH_3.CH{:}CH.CH_3$ (vergl. Ber. 19, Ref. 610). Bei der Oxydation giebt es Methyl-aethylketon $\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\!\!>\!CO$. Sein Jodid siedet bei 119—120°.

4) **Trimethylcarbinol** $(CH_3)_3C.OH$, tertiärer Butylalkohol, ist in geringer Menge im Fuselöl enthalten und entsteht durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Zinkmethyl (S. 99). Ferner kann es aus Gährungsbutylalkohol mittelst des Isobutylens erhalten werden (S. 102).

In völlig wasserfreiem Zustande krystallisirt es in rhombischen Prismen oder Tafeln, die bei 28° schmelzen, und siedet bei 83—84°. Das sp. Gew. beträgt 0,7788 bei 30°. Es mischt sich mit Wasser in allen Verhältnissen und bildet ein Hydrat $(2C_4H_{10}O+H_2O)$, das in einer Kältemischung krystallisirt und bei 80° siedet. Bei der Oxydation mit Chromsäure zerfällt das Trimethylcarbinol in CO_2, Essigsäure, Aceton und wenig Isobuttersäure.

Sein Chlorid C_4H_9Cl siedet bei 50—51, das Jodid siedet bei 99°. Durch Erhitzen des Jodides mit Zink und Wasser entstehen Trimethylmethan C_4H_{10} und Isobutylen $C_4H_8 = (CH_3)_2C{:}CH_2$. Verbindet man letzteres mit ClOH, so entsteht der Körper $(CH_3)_2CCl.CH_2.OH$, aus dem durch nascirenden Wasserstoff Isobutylalkohol $(CH_3)_2CH.CH_2.OH$ gebildet wird.

5) **Amylalkohole** $C_5H_{11}.OH$.

Der Theorie nach sind deren 8 Isomere möglich: 4 primäre Alkohole, 3 secundäre und 1 tertiärer:

primäre: 1) $CH_2.CH_2.CH_3$ / $CH_2.CH_2.OH$ 2) $CH_2.CH(CH_3)_2$ / $CH_2.OH$

3) $CH(C_2H_5)(CH_3)$ / $CH_2.OH$ 4) $C(CH_3)_3$ / $CH_2.OH$

secundäre: 5) $(C_2H_5)_2CH.OH$ 6) $(CH_3)(C_3H_7)CH.OH$ 7) $(CH_3)(C_3H_7)CH.OH$

tertiärer: 8) $(CH_3.CH_2)(CH_3)_2C.OH$.

1) Der **normale Amylalkohol** $C_4H_9.CH_2.OH$ (mit normaler Butylgruppe) entsteht aus normalem Valeraldehyd und aus normalem Pentan. Am leichtesten gewinnt man ihn aus normalem Amylamin (aus Capronsäure) durch Einwirkung von salpetriger Säure (S. 101 u. Ann. 233, 252). Er ist in Wasser nahezu unlöslich, von fuseligem Geruch und siedet bei 137°. Spec. Gew. 0,8168 bei 20°. Bei der Oxydation bildet er normale Valeriansäure.

Sein Chlorid siedet bei 106—107°; es entsteht ebenfalls (neben $C_3H_7.CHCl.CH_3$) durch Chlorirung von normalem Pentan. Das Bromid siedet bei 129°; das Jodid bei 155,5°.

2) **Isobutylcarbinol** $(CH_3)_2CH.CH_2.CH_2.OH$ bildet den Hauptbestandtheil des Gährungsamylalkohols aus dem Fuselöl (S. 105) und findet sich als Angelicasäureester und Crotonsäureester im römischen Kamillenöl. In reinem Zustande ist es synthetisch aus Isobutylalkohol $(CH_3)_2CH.CH_2.OH$ erhalten worden, durch Umwandlung des letzteren in das Cyanid, die Säure, den Aldehyd und dann den Alkohol. Es siedet bei 131,4°; specif. Gewicht 0,8104 bei 20°. Löst sich in 50 Th. Wasser von 13°. Sein Chlorid $C_5H_{11}Cl$ siedet bei 100°, das Bromid bei 120,4°, das Jodid bei 148°. Durch Oxydation bildet es die inactive Valeriansäure.

Der im Fuselöl vorkommende sog. Gährungsamylalkohol, von unangenehmem, zum Husten reizenden Geruch, bei 129 bis 132° siedend, besteht hauptsächlich aus inactivem Isobutylcarbinol. Ausserdem enthält er Methylaethylcarbincarbinol (activen

Amylalkohol) und wahrscheinlich auch normalen Amylalkohol. Er dreht die Polarisationsebene nach links; die Activität ist durch den activen Amylalkohol verursacht. Bei der Destillation geht letzterer zuerst über.

Beim Behandeln des Gährungsamylalkohols mit Schwefelsäure entstehen zwei Amylschwefelsäuren, die sich durch die verschiedene Löslichkeit und Krystallform ihrer Baryumsalze unterscheiden. Aus dem schwerer löslichen Salz, in grösserer Menge entstehend, erhält man durch Kochen der Säure mit Wasser inactives Isobutylcarbinol, während aus dem leichter löslichen Salz activer Amylalkohol gewonnen wird. Ersterer giebt bei der Oxydation inactive, letzterer active Valeriansäure. Leichter gelingt die Trennung der beiden Alkohole durch Einleiten von ClH; das Isobutylcarbinol wird zuerst aetherificirt, während der active Amylalkohol zurückbleibt (Le Bel, Ann. **220**, 149). Mit Zinkchlorid destillirt giebt der rohe Gährungsamylalkohol das gew. Amylen, welches hauptsächlich aus $(CH_3)_2C{:}CH.CH_3$ besteht, entstanden durch Umlagerung des Isobutylcarbinols; ausserdem enthält das Amylen noch γ-Amylen und α-Amylen (vergl. S. 64). Das Jodid des Gährungsamylalkohols besteht hauptsächlich aus $(CH_3)_2.CH.CH_2J$ und $\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\!\!>\!CH.CH_2J$ und giebt die Amylene $(CH_3)_2.CH.CH{:}CH_2$ und $\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\!\!>\!C{:}CH_2$ (S. 64).

3) **Activer Amylalkohol** $\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\!\!>\!CH.CH_2.OH$, Secundärbutyl-carbinol, Methylaethylcarbincarbinol, bildet den activen Bestandtheil (gegen 13%) des Gährungsamylalkohols und kann daraus mittelst der Schwefelsäureverbindung oder besser mittelst HCl abgeschieden werden (siehe oben). Er siedet bei 127°. Seiner asymmetrischen Structur entsprechend (s. S. 44) ist er optisch activ, und zwar linksdrehend, $[\alpha]_D = 4{,}4°$. Sein Chlorid $C_5H_{11}Cl$ siedet bei 97—99°, das Bromid bei 117—120°, das Jodid bei 144—145°. Alle drei sind optisch activ, ebenso das aus dem Jodid entstehende Aethylamyl und Diamyl. Dagegen sind diejenigen Derivate, welche kein asymmetrisches C-Atom enthalten, inactiv; so der Amylwasserstoff $\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\!\!>\!CH.CH_3$ und das γ-Amylen $\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\!\!>\!C{:}CH_2$ (s. S. 45 und Ann. **220**, 157). Ebenso entsteht durch Oxydation des activen Amylalkohols active Valeriansäure $\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\!\!>\!CH.CO_2H$.

Durch Kochen mit Natronlauge wird der active Amylalkohol inactiv, zeigt aber sonst alle Eigenschaften der activen Modification. Durch Spaltpilzgährung wird er wieder activ, aber rechtsdrehend (Ber. 15, 1506).

4) **Tertiärbutyl-carbinol** $(CH_3)_3C.CH_2.OH$ ist noch nicht erhalten worden, aber aus dem tertiären Butylalkohol mittelst des Cyanides (ähnlich wie Isobutylcarbinol) zu gewinnen.

5) **Diaethylcarbinol** $(C_2H_5)_2CH.OH$ entsteht durch Einwirkung von Zink und Aethyljodid auf Ameisensäure-aethylester (s. S. 100). Es siedet bei 116—117°; specif. Gewicht 0,832 bei 0°. Sein Jodid siedet bei 145°;

der Essigsäureester bei 132°. Das aus dem Jodid entstehende Amylen ist β-Amylen (S. 64). Durch Oxydation giebt der Alkohol Diaethylketon $(C_2H_5)_2CO$. Da das β-Amylen $C_2H_5.CH:CH.CH_3$ mit HJ das Jodid $C_2H_5.CH_2.CHJ.CH_3$ bildet, aus welchem Methyl-normalpropylcarbinol entsteht, so kann man auf diese Weise das Diaethylcarbinol in letzteren Alkohol umwandeln.

6) **Methyl-normalpropylcarbinol** $\begin{matrix}CH_3\\C_3H_7\end{matrix}\!\!>\!CH.OH$ entsteht aus Methyl-normalpropylketon durch nascirenden Wasserstoff, ferner aus dem Jodid $C_3H_7.CHJ.CH_3$ (aus α- und β-Amylen, s. oben) und aus dem Chlorid $C_3H_7.CHCl.CH_3$ (aus normalem Pentan). Es siedet bei 118,5°: sp. Gew. 0,824 bei 0°. Sein Jodid siedet bei 144—145°, das Chlorid bei 103 bis 105°. Durch Oxydation des Alkohols entsteht Methylnormalpropylketon. Das Jodid bildet β-Amylen.

7) **Methyl-isopropylcarbinol** $\begin{matrix}CH_3\\C_3H_7\end{matrix}\!\!>\!CH.OH$, aus Methylisopropylketon (aus Isobutyrylchlorid) durch Einwirkung von Natriumamalgam, bildet ein fuselig riechendes Oel, das bei 112,5° siedet; sp. Gew. 0,833 bei 0°. Giebt durch Oxydation Methyl-isopropylketon.

Durch Einwirkung der Halogenwasserstoffe wie auch von PCl_5 entstehen aus ihm nicht die Derivate $\begin{matrix}CH_3\\C_3H_7\end{matrix}\!\!>\!CHX$, sondern eigenthümlicher Weise die Derivate des tertiären Amylalkohols:

$$\begin{matrix}CH_3\\(CH_3)_2CH\end{matrix}\!\!>\!CH.OH \text{ giebt } (CH_3)_2CX.CH_2.CH_3.$$

Es entsteht hierbei wahrscheinlich zuerst das Amylen $(CH_3)_2C:CH.CH_3$, welches dann durch Addition der Halogenwasserstoffe die Derivate des tertiären Amylalkohols bildet (vergl. S. 102).

Die wahren Derivate des Methyl-isopropylcarbinols entstehen aus dem α-Isoamylen $(CH_3)_2CH.CH:CH_2$ (Seite 64) durch Addition der Halogenwasserstoffe bei gew. Temperatur oder beim Erwärmen. Das so gewonnene Jodid $(CH_3)_2CH.CHJ.CH_3$ siedet bei 137—139, das Bromid bei 114—116°, das Chlorid bei 91°. Das Jodid bildet β-Isoamylen $(CH_3)_2C:CH.CH_3$.

8) **Tertiärer Amylalkohol** $\begin{matrix}(CH_3)_2\\C_2H_5\end{matrix}\!\!\}\!C.OH$, Dimethyl-aethylcarbinol, Amylenhydrat, entsteht synthetisch durch Einwirkung von Zinkmethyl auf Propionylchlorid. Ferner aus dem γ-Amylen $\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\!\!>\!C:CH_2$ und aus dem β-Isoamylen $(CH_3)_2C:CH.CH_3$ durch Erhitzen ihrer HJ-Verbindungen mit Bleioxyd und Wasser. Da das gew. Amylen hauptsächlich aus β-Isoamylen besteht (S. 64), so gewinnt man am zweckmässigsten den tertiären Amylalkohol aus ersterem, indem man es mit Schwefelsäure schüttelt und die Lösung mit Wasser kocht (Ann. **190**, 345).

Der tertiäre Amylalkohol riecht kampherähnlich, siedet bei 102,5°, erstarrt bei −12,5° und schmilzt bei −12°; specif. Gew. 0,827 bei 0°. Sein Jodid siedet bei 127—128°, das Bromid bei 108—109° das Chlorid bei 86°. Er zersetzt sich bei 200° in Wasser und β-Isoamylen. Durch Oxydation bildet er Essigsäure und Aceton.

6. **Hexyl-** oder **Caproylalkohole** $C_6H_{13}.OH$.

Der Theorie nach sind 17 Isomere möglich: 8 primäre (da es 8 Amylradicale giebt), 6 secundäre und 3 tertiäre. Von den 8 bis jetzt bekannten seien erwähnt:

1) **Normaler Hexylalkohol** $CH_3.(CH_2)_4CH_2.OH$ zuerst aus normalem Hexan erhalten (neben Methylbutylcarbinol), ist in reinem Zustande durch Reduction von Capronsäure $C_6H_{12}O_2$ und durch Umwandlung von Hexylamin (aus Oenanthylsäure $C_7H_{14}O_2$, Ber. 16, 744) dargestellt worden. Als Buttersäureester findet er sich im flüchtigen Oele einiger *Heracleum*-arten (neben Essigsäure-octylester) und kann daraus durch Verseifen mit Kalilauge gewonnen werden. Er siedet bei 157°; sp. Gew. 0,819 bei 23°. Bei der Oxydation bildet er normale Capronsäure. Sein Jodid $C_6H_{13}J$ siedet bei 180°, sein Chlorid $C_6H_{13}Cl$ bei 130—133°.

2) **Methyl-tertiärbutyl-carbinol** $\begin{matrix}(CH_3)_3C\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH.OH$, Pinakolylalkohol, entsteht durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf Pinakolin (siehe dieses). Es erstarrt in der Kälte zu Krystallen, die bei +4° schmelzen; siedet bei 120° und besitzt das sp. Gew. 0,834. Mit Chromsäuremischung oxydirt bildet es zuerst das Keton $\begin{matrix}(CH_3)_3C\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CO$, Pinakolin, welches weiter in Kohlensäure und Trimethylessigsäure zerfällt.

3) **Gährungshexylalkohol** oder **Caproylalkohol** $C_6H_{13}.OH$, aus dem Fuselöl der Weintrester, siedet gegen 150°. Seine Structur ist nicht näher bekannt; er ist aber primär, da er bei der Oxydation eine Capronsäure bildet.

7. **Heptyl-** oder **Oenanthylalkohole** $C_7H_{15}.OH$.

Von den 38 möglichen Isomeren sind 13 bekannt; erwähnt seien:

1) Der **normale Heptylalkohol** $CH_3(CH_2)_5.CH_2.OH$, aus Oenanthaldehyd (Ann. **200**, 102) und aus normalem Heptan, siedet bei 175° und giebt bei der Oxydation normale Oenanthylsäure.

2) **Dimethyl-tertiärbutyl-carbinol** $C(CH_3)_3.C(CH_3)_2.OH$, oder Pentamethyl-aethylalkohol, aus dem Chloranhydrid der Trimethylessigsäure $C(CH_3)_3.COCl$ mittelst Zinkmethyl erhalten, schmilzt bei +17°, siedet bei 131—132°. Mit Wasser bildet es ein krystallinisches Hydrat $2C_7H_{16}O+H_2O$, das bei 83° schmilzt. Sein Chlorid siedet bei 136°, das Jodid bei 141°.

Von den höheren Alkoholen sind folgende normale Alkohole bekannt. Octyl-, Cetyl-, Ceryl- und Melissylalkohol finden sich natürlich gebildet als Ester, die übrigen sind durch Reduction der entsprechenden Aldehyde dargestellt worden (s. S. 99).

Octylalkohol $C_8H_{18}O$ findet sich als Essigsäureester im flüchtigen Oel von *Heracleum spondylium*, als Buttersäureester im Oel von *Pastinaca sativa*, und neben Buttersäurehexylester im Oel von *Heracleum giganteum*. Er siedet bei 190—192°, spec. Gew. 0,830 bei 16°; giebt durch Oxydation Caprylsäure.

Decylalkohol $C_{10}H_{21}.OH$, aus Caprinaldehyd, schmilzt bei +7° und siedet unter 15 mm Druck bei 143,5°.

Dodecylalkohol $C_{12}H_{25}.OH$, aus Laurinaldehyd, schmilzt bei 24° und siedet unter 15 mm Druck bei 119°.

Tetradecylalkohol $C_{14}H_{29}.OH$, aus Myristinaldehyd, schmilzt bei 32° und siedet bei 167° (bei 15 mm).

Cetylalkohol $C_{16}H_{33}.OH$, **Hexadecylalkohol**, früher **Aethal** genannt, wird aus Palmitinsäure-cetylester, dem Hauptbestandtheile des Wallraths, durch Verseifen mit alkoholischer Kalilösung erhalten:

$$\begin{matrix} C_{16}H_{31}O \\ C_{16}H_{33} \end{matrix}\!\!>\!O + KOH = \underset{\text{Aethal}}{C_{16}H_{33}.OH} + \underset{\text{Palmitins. Kalium.}}{C_{16}H_{31}O.OK}$$

In ganz reinem Zustande wird er durch Reduction von Palmitinaldehyd erhalten, während der Cetylalkohol aus Wallrath auch Octodecylalkohol enthält (Ber. 17, 1627).

Das Aethal bildet eine weisse, krystallinische Masse, die bei 49,5° schmilzt und gegen 340° fast unzersetzt destillirt (unter 15 mm Druck siedet er bei 189°). Beim Schmelzen mit KOH giebt es Palmitinsäure.

Octodecylalkohol $C_{18}H_{37}.OH$, aus Stearinaldehyd, schmilzt bei 59° und siedet bei 210° (bei 15 mm).

Cerylalkohol $C_{27}H_{55}.OH$, **Cerotin**, bildet als Cerotinsäureester das chinesische Wachs und wird durch Schmelzen des letzteren mit wässerigem Kalihydrat gewonnen:

$$\begin{matrix} C_{27}H_{53}O \\ C_{27}H_{55} \end{matrix}\!\!>\!O + KOH = \underset{\text{Cerotin}}{C_{27}H_{55}.OH} + \underset{\text{Cerotins. Kalium.}}{C_{27}H_{53}O.OK}$$

Das Cerotin bildet eine weisse krystallinische Masse, die bei 79° schmilzt. Mit Kalihydrat geschmolzen giebt es Cerotinsäure.

Melissylalkohol $C_{30}H_{61}.OH$, Myricylalkohol, findet sich als Palmitinsäureester im Bienenwachs und wird in derselben Weise wie die vorhergehenden abgeschieden. Er schmilzt bei 85°. Sein Chlorid schmilzt bei 64°, das Jodid bei 69,5°.

---

2. Ungesättigte Alkohole $C_nH_{2n-1}.OH$.

Dieselben deriviren von den ungesättigten Alkylenen C_nH_{2n} in ganz analoger Weise, wie die Grenzalkohole von den Grenzkohlenwasserstoffen, und zeigen daher, ausser dem allgemeinen Verhalten der Alkohole, noch die Fähigkeit direct zwei Affinitäten zu binden.

Das niedrigste Glied dieser Reihe, der sog. **Vinylalkohol** $C_2H_3.OH = CH_2{:}CH.OH$, scheint nicht existenzfähig zu sein, da bei allen Reactionen, wo er entstehen sollte, stets der isomere Acetaldehyd $CH_3.CHO$ gebildet wird. Es scheint ganz allgemein, dass die Atomgruppirung $=C{:}CH.OH$ im Entstehen sich in die Gruppirung $=CH.CHO$ umlagert, indem statt der zu erwartenden secundären Alkohole Aldehyde gebildet werden. In ähnlicher Weise geht die Atomgruppirung

$C.C(OH):CH_2$ (mit tertiärer Alkoholgruppe) in die Gruppirung $C.CO.CH_3$ über, indem hierbei Ketone gebildet werden (vergl. Aceton)*). Es finden hieraus viele normale Reactionen ihre Erklärung (vergl. Ber. 13, 309 u. 14, 320). Dieselbe Regel gilt für die ungesättigten Oxysäuren in freiem Zustande, nicht aber in ihren Salzen und Estern (Ber. 16, 2824).

1) **Allylalkohol** $C_3H_5.OH = CH_2:CH.CH_2.OH$ kann durch Erhitzen von Allyljodid (S. 78) mit 20 Th. Wasser auf 100° erhalten werden. Er entsteht ferner durch die Einwirkung von nasc. Wasserstoff auf Acroleïn $CH_2:CH.COH$, und von Natrium auf das Dichlorhydrin $CH_2Cl.CHCl.CH_2.OH$. Man gewinnt ihn am besten aus Glycerin beim Erhitzen mit Ameisensäure oder Oxalsäure.

Darstellung. Ein Gemenge von 4 Th. Glycerin mit 1 Th. kryst. Oxalsäure (unter Zusatz von $^1/_2$% Salmiak) wird in einer Retorte sehr langsam bis auf etwa 190° erhitzt, wobei unter Entwickelung von CO_2 Wasser nebst Ameisensäure und etwas Allylalkohol übergehen. Nachdem die Gasentwickelung sich verlangsamt, erhitzt man bis auf 260° und fängt das Destillat getrennt auf. Dasselbe enthält neben Allylalkohol etwas Ameisensäureallylester und Acroleïn. Zur weiteren Reinigung wird es destillirt, mit KOH erwärmt und durch Destillation über Baryumoxyd entwässert (Ann. 167, 222).

Bei dieser Reaction zerfällt die Oxalsäure zunächst in CO_2 und Ameisensäure, welche mit dem Glycerin Monoameisensäureester bildet; letzterer wird dann beim Destilliren in Allylalkohol, CO_2 und Wasser gespalten:

$$\begin{array}{l} CH_2.O.CHO \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH_2.OH \end{array} = \begin{array}{l} CH_2 \\ \| \\ CH \\ | \\ CH_2.OH \end{array} + CO_2 + H_2O.$$

Man gewinnt so 20—25 % des Glycerins an Allylalkohol.

Der Allylalkohol bildet eine bewegliche, stechend riechende Flüssigkeit, die bei 96—97° siedet; sp. Gew. 0,8540 bei 20°. Bei —50° erstarrt er krystallinisch. Er mischt sich mit Wasser und brennt mit leuchtender Flamme.

Bei der Oxydation mit Silberoxyd bildet er Acroleïn und Acrylsäure; mit Chromsäure entsteht nur Ameisensäure (keine Essigsäure). Durch nascirenden Wasserstoff scheint er nicht verändert zu werden; beim Erhitzen mit Kaliumhydroxyd auf 150° entsteht neben Ameisensäure und anderen Producten auch Normalpropylalkohol.

Die Halogenester des Allylalkohols siehe S. 78.

Mit Cl_2 und Br_2 verbindet er sich zu β-Dichlorhydrinen des Glycerins (s. dieses).

*) Die beiden isomeren Formen sind vielleicht tautomer, s. S. 30.

Die monosubstituirten Allylalkohole existiren in 2 Isomeren:

$CH_2{:}CCl.CH_2.OH$ und $CHCl{:}CH.CH_2.OH$
α-Chlorallylalkohol β-Chlorallylalkohol.

α-Chlorallylalkohol entsteht aus α-Dichlorpropylen $CH_2{:}CCl.CH_2Cl$ durch Kochen mit Kaliumcarbonatlösung und siedet bei 136°. Beim Lösen in Schwefelsäure und Destilliren mit Wasser bildet er Acetonalkohol $CH_3.CO.CH_2.OH$. **β-Chlorallylalkohol**, aus β-Dichlorpropylen $CHCl{:}CH.CH_2Cl$, siedet bei 153° und wirkt blasenziehend.

β-Bromallylalkohol $CHBr{:}CH.CH_2.OH$, aus β-Dibrompropylen, siedet bei 152° und bildet mit Kalihydrat Propargylalkohol.

2) **Crotonylalkohol** $C_4H_7.OH = CH_3.CH{:}CH.CH_2.OH$, aus Crotonaldehyd $CH_3.CH{:}CH.CHO$ durch nasc. Wasserstoff (Eisenfeile und Essigsäure) entstehend, siedet bei 117—120°.

3) Höhere ungesättigte Alkohole der Allylreihe und tertiärer Structur entstehen durch Einwirkung von Zink und Allyljodid auf Aldehyde u. Ketone (s. S. 101).

---

3. Ungesättigte Alkohole $C_nH_{2n-3}.OH$.

Der einzige bekannte Alkohol der Acetylenreihe, mit dreifacher Bindung zweier Kohlenstoffatome, ist der **Propargylalkohol** $C_3H_4O = CH{:}C.CH_2.OH$, welcher aus β-Bromallylalkohol (s. oben) durch Erwärmen mit KOH und etwas Wasser erhalten wird:

$CHBr{:}CH.CH_2OH$ giebt $CH{:}C.CH_2.OH$.

Eine bewegliche, angenehm riechende Flüssigkeit, vom specif. Gewicht 0,9715 bei 20°, die bei 114—115° siedet und in Wasser leicht löslich ist. Mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung (v. S. 66) giebt er einen gelben Niederschlag $(C_3H_2.OH)_2Cu_2$, aus welchem durch Säuren wieder Propargylalkohol abgeschieden wird; mit Silberlösung entsteht ein weisser Niederschlag $C_3H_2Ag.OH$.

Mit PCl_3 bildet der Propargylalkohol das Chlorid C_3H_3Cl, welches bei 65° siedet. Das Bromid C_3H_3Br, mittelst PBr_3 entstehend, siedet bei 88—90°; das Jodid C_3H_3J siedet gegen 115°. Der Acetylester $C_3H_3.O.C_2H_3O$ entsteht durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Propargylalkohol und siedet bei 125°.

Propargylaethylaether $C_3H_3.O.C_2H_5$ wird aus Glycerylbromid $C_3H_5Br_3$ und aus verschiedenen Dichlor- und Dibrompropylenen $C_3H_4Br_2$ mittelst alkoholischer Kalilösung erhalten und bildet eine stechend riechende Flüssigkeit vom specif. Gew. 0,8326 bei 20°, die bei 80° siedet. Seine Kupferverbindung $(C_3H_2.O.C_2H_5)Cu$ ist gelb, die Silberverbindung $C_3H_2Ag.O.C_2H_5$ weiss.

Höhere Alkohole mit zweimal doppelter Bindung der Kohlenstoffatome entstehen durch Einwirkung von Zink und Allyljodid auf Ameisensäureester, wie auch auf Essigsäureester, wobei secundäre und tertiäre Alkohole gebildet werden (s. S. 100). Diese Alkohole addiren direct 4 Atome Brom, gehen aber, ihrer Structur entsprechend, mit Kupfer und Silber keine Verbindungen ein.

Aether.

Unter Aethern versteht man die Oxyde der Alkoholradicale. Die Aether der einwerthigen Alkohole enthalten zwei Alkyle, die durch ein Sauerstoffatom mit einander verbunden sind. Man kann sie ebenfalls als Anhydride der Alkohole betrachten, entstanden durch Austritt von Wasser aus zwei Alkoholmolecülen:

$$C_2H_5.OH + C_2H_5.OH = \begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>O + H_2O.$$

Die zwei gleiche Alkoholradicale enthaltenden Aether heissen einfache Aether, die mit zwei verschiedenen Radicalen gemischte Aether:

$\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>O$ Aethylaether oder Diaethylaether

$\begin{matrix} C_2H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>O$ Methyl-aethyl-aether.

Von diesen Aethern muss man die sog. zusammengesetzten Aether oder die Ester unterscheiden, welche ein Alkoholradical und ein Säureradical enthalten, wie

$\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_3O \end{matrix}\!\!>O$ Essigsäure-aethylester.

Dieselben besitzen ganz andere Eigenschaften als die Alkoholaether und werden in Späterem stets als Ester bezeichnet werden.

Die wichtigsten allgemeinen Bildungsmethoden der Aether sind folgende:

1) Einwirkung der Alkylhaloide auf Metalloxyde, namentlich auf Silberoxyd:

$$2C_2H_5J + Ag_2O = (C_2H_5)_2O + 2AgJ.$$

2) Einwirkung der Alkylhaloide auf die Natriumalkoholate in alkoh. Lösung, wobei auch gemischte Aether gebildet werden:

$$C_2H_5.ONa + C_2H_5Cl = \begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>O + NaCl$$

$$C_2H_5.ONa + C_3H_7Cl = \begin{matrix} C_2H_5 \\ C_3H_7 \end{matrix}\!\!>O + NaCl.$$

3) Erhitzen der Aetherschwefelsäuren mit Alkoholen:

$\begin{matrix} SO_2 \\ OH \end{matrix}\!\!<O.C_2H_5$ Aethylschwefelsäure $+ C_2H_5.OH = \begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>O$ Diaethylaether, $+ SO_4H_2$

$\begin{matrix} SO_2 \\ OH \end{matrix}\!\!<O.CH_3$ Methylschwefelsäure $+ C_2H_5.OH = \begin{matrix} C_2H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>O$ Methylaethylaether. $+ SO_4H_2.$

Auf derselben Reaction beruht die Bildung der Aether beim directen Erhitzen der Alkohole mit Schwefelsäure:

$$2C_2H_5.OH + SO_4H_2 = (C_2H_5)_2O + SO_4H_2 + H_2O.$$

Beim Mengen und Erwärmen des Alkohols mit Schwefelsäure bildet sich (neben Wasser) eine Aetherschwefelsäure (vergl. S. 98), welche mit überschüssigem Alkohol beim Erhitzen in Aether und Schwefelsäure zerfällt; der Aether destillirt mit dem gebildeten Wasser über, während Schwefelsäure zurückbleibt. Fügt man nun zu der rückständigen Schwefelsäure eine neue Menge Alkohol, so wiederholt sich derselbe Process. Man könnte somit bei diesem Verfahren mittelst ein und derselben Menge Schwefelsäure eine unbegrenzte Menge Alkohol in Aether umwandeln, wenn nicht die Schwefelsäure eine geringe, anderweitige Umsetzung erlitte. Dieser Vorgang wurde früher, als der Mechanismus der Reaction noch nicht aufgeklärt war, zu den katalytischen Wirkungen gerechnet. Die Aufklärung des Aetherbildungsprocesses (durch Williamson 1852) bezeichnet einen wichtigen Wendepunkt in der Geschichte der Chemie.

Lässt man das Gemenge zweier Alkohole auf Schwefelsäure einwirken, so erhält man gleichzeitig drei Aether, zwei einfache und einen gemischten. Ganz in derselben Weise wie Schwefelsäure wirken auch andere mehrbasische Säuren, wie Phosphorsäure, Arsensäure, Borsäure.

Die Aether sind neutrale, flüchtige, in Wasser nahezu unlösliche Körper. Die niedrigeren Glieder sind flüssig, die höchsten, wie Cetylaether, fest. Die Siedepunkte der Aether liegen stets beträchtlich niedriger als die der entsprechenden Alkohole.

In chemischer Beziehung sind die Aether sehr indifferent, da aller Wasserstoff an Kohlenstoff gebunden ist. Bei der Oxydation geben sie dieselben Producte wie die entsprechenden Alkohole. Mit conc. Schwefelsäure erhitzt bilden sie Aetherschwefelsäuren. Bei der Einwirkung von Phosphorchlorid zerfallen sie in Alkylchloride:

$$\begin{matrix} C_2H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!O + PCl_5 = C_2H_5Cl + CH_3Cl + POCl_3.$$

Aehnlich verhalten sie sich beim Erhitzen mit den Haloidsäuren, namentlich mit HJ-Säure:

$$\begin{matrix} C_2H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!O + 2HJ = C_2H_5J + CH_3J + H_2O.$$

Bei der Einwirkung von HJ in der Kälte zerfallen sie in Alkohol und Jodid, und zwar entsteht bei den gemischten Aethern stets das Jodid des niedrigeren Radicales (Ber. 9, 852):

$$\begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\!O + HJ = CH_3J + C_2H_5.OH.$$

Beim Erhitzen mit Wasser oder sehr verdünnter Schwefelsäure auf 150° werden viele Aether, namentlich die mit secundären und tertiären Alkylen, wie auch mit ungesättigten Alkylen (Allyl), in Alkohole gespalten (Ber. 10, 1903).

Methylaether $(CH_3)_2O$ wird durch Erhitzen von Methylalkohol mit Schwefelsäure gewonnen und bildet ein aetherisch riechendes Gas, das sich gegen −23° zu einer Flüssigkeit verdichtet. Wasser löst 37 Vol., Schwefelsäure gegen 600 Vol. des Gases.

Zur Darstellung erhitzt man 4 Th. Methylalkohol mit 6 Th. conc. Schwefelsäure in einem Kolben mit Rückflusskühler bis auf 140° und leitet das entweichende Gas zur Reinigung durch Kalilauge (Ber. 7, 699).

Durch gemässigte Einwirkung von Chlorgas entstehen die Substitutionsproducte: $CH_2Cl.O.CH_3$ bei 60° siedend, $(CH_2Cl)_2O$ bei 105° siedend, und zuletzt Perchlormethylaether $(CCl_3)_2O$, der sich gegen 100° zersetzt.

Aethylaether $(C_2H_5)_2O$ wird durch Erhitzen von Aethylalkohol mit Schwefelsäure dargestellt (s. S. 118).

Ein Gemenge von 5 Th. 80—90% Alkohol und 9 Th. Schwefelsäure wird in einem mit einem Kühler verbundenen Kolben erwärmt; durch den Stopfen des Kolbens ist ein in die Flüssigkeit tauchendes Thermometer eingesetzt. Wenn die Temperatur der Flüssigkeit auf 140° gestiegen, lässt man durch eine in den Kolben reichende Röhre einen langsamen Strom von Alkohol zufliessen, so dass die Temperatur der Flüssigkeit stets gegen 140° beträgt. Die im Kolben zunächst gebildete Aethylschwefelsäure reagirt dann bei 140° mit dem zufliessenden Alkohol unter Bildung von Schwefelsäure und Aether, welcher continuirlich mit dem zuvor entstandenen Wasser abdestillirt. Das Destillat, ein Gemenge von Aether, Wasser und etwas Alkohol, wird mit Sodalösung geschüttelt, um schweflige Säure zu binden, dann die leichte Aetherschicht abgehoben und über Aetzkalk destillirt. Der so gewonnene Aether enthält stets noch Alkohol beigemengt; um ihn vollständig von letzterem zu befreien, destillirt man ihn wiederholt über Natrium, bis keine Wasserstoffentwickelung mehr stattfindet. Ein Wassergehalt des Aethers kann durch Schütteln mit dem gleichen Volum CS_2 erkannt werden, indem alsdann eine Trübung auftritt. Auf Alkohol prüft man ihn durch Schütteln mit etwas Anilinviolett, wobei alkoholfreier Aether sich nicht färbt.

Der Aethylaether ist eine bewegliche Flüssigkeit, von charakteristischem Geruch, mit dem specif. Gew. 0,736 bei 0°. Wasserfreier Aether gefriert nicht bis −80°. Er siedet bei 35° und verdampft sehr rasch schon bei mittlerer Temperatur. Löst sich in 10 Th. Wasser und mischt sich mit Alkohol. Fast alle

in Wasser unlöslichen Kohlenstoffverbindungen, wie die Kohlenwasserstoffe, Fette und Harze, sind in ihm löslich. Er ist sehr leicht entzündlich und brennt mit leuchtender Flamme. Mit Luft bilden seine Dämpfe ein explosives Gemenge. Seine Dämpfe bewirken beim Einathmen Bewusstlosigkeit. Ein Gemenge von 3 Th. Alkohol mit 1 Th. Aether bildet die sog. *Hoffmann'schen Tropfen.*

Mit Brom bildet der Aether eigenthümliche, krystallinische Additionsproducte, die dem sog. Bromhydrat vergleichbar sind; ebenso mit Wasser und verschiedenen Metallsalzen. Beim Erhitzen mit Wasser und Schwefelsäure auf 180° bildet er Aethylalkohol. Durch Einwirkung von Chlor auf gekühlten Aether entstehen verschiedene Substitutionsprodukte: Monochloraether $CH_3.CHCl.O.C_2H_5$ Sdp. 98°, Dichloraether $CH_2Cl.CHCl.O.C_2H_5$ Sdp. 145° und höhere Derivate. Ein isomerer Dichloraether $(CH_3.CHCl)_2O$ entsteht durch Einwirkung von HCl auf Aldehyd und siedet bei 116°. Das letzte Produkt der Einwirkung von Chlor auf Aether, der Perchloraether $(C_2Cl_5)_2O$, ist ein krystallinischer Körper, der bei 68° schmilzt und beim Destilliren in C_2Cl_6 und Trichloressigsäurechlorid $C_2Cl_3O.Cl$ zerfällt.

Leitet man Ozon in wasserfreien Aether, so entsteht eine dicke, beim Erhitzen explodirende Flüssigkeit von der Zusammensetzung $C_8H_{20}O_3$, welche als ein Aethylhyperoxyd $(C_2H_5)_4O_3$ aufzufassen ist. Durch Wasser wird es in Alkohol und Wasserstoffhyperoxyd zerlegt.

Aethylmethylaether $C_2H_5.O.CH_3$ siedet bei 11°. **Methylpropylaether** $CH_3.O.C_3H_7$ siedet bei 50°.

Der normale **Propylaether** $(C_3H_7)_2O$ siedet bei 86°. Der **Isopropylaether**, aus Isopropyljodid, siedet bei 60—62°.

Isoamylaether $(C_5H_{11})_2O$ entsteht neben Amylen und dessen Polymeren beim Erhitzen von Gährungsamylalkohol mit Schwefelsäure und siedet bei 176°; sp. Gew. 0,779.

Cetylaether $(C_{16}H_{33})_2O$, aus Cetyljodid, krystallisirt aus Aether in glänzenden Blättchen, schmilzt bei 55° und siedet bei 300°.

Vinylaether $(C_2H_3)_2O$ entsteht aus Vinylsulfid durch Einwirkung von trockenem Silberoxyd und siedet bei 39°.

Allylaether $(C_3H_5)_2O$, aus Allyljodid, siedet bei 85°.

Vinylaethylaether $C_2H_3.O.C_2H_5$ entsteht durch Erhitzen von Chloracetal $CH_2Cl.CH(O.C_2H_5)_2$ aus Acetal durch Chlorirung und aus Dichloraether $CH_2Cl.CHCl.O.C_2H_5$ mittelst Natriumalkoholat gewonnen) mit Natrium. Eine allylähnlich riechende Flüssigkeit, die bei 35,5° siedet. Verbindet sich mit Cl_2 wieder zu Dichloraether. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zerfällt er in Aethylalkohol und Aldehyd (s. S. 114).

Allylaethylaether $C_3H_5.O.C_2H_5$, aus Allyljodid und Natriumaethylat, siedet bei 66°. Er verbindet sich direct mit Br_2, Cl_2 und ClOH.

Mercaptane und Thioaether.

Wie die Oxyde und Hydroxyde der Metalle analoge Schwefelverbindungen bilden, so entsprechen den Alkoholen die Thioalkohole oder Mercaptane und den Aethern die Thioaether oder Alkylsulfide:

$C_2H_5.SH$	$(C_2H_5)_2S$
Aethylsulfhydrat	Aethylsulfid.

Während sie im Allgemeinen den Alkoholen und Aethern ganz ähnlich sind, verleiht ihnen der in ihnen enthaltene Schwefel noch besondere specifische Eigenschaften. Der in den Alkoholen fast nur durch Alkalimetalle ersetzbare Wasserstoff kann in den Mercaptanen auch durch Schwermetalle (bei der Einwirkung von Metalloxyden) vertreten werden. Besonders leicht reagiren sie mit Quecksilberoxyd, wobei krystallinische Verbindungen gebildet werden:

$$2C_2H_5.SH + HgO = (C_2H_5.S)_2Hg + H_2O.$$

Daher auch ihre Bezeichnung als Mercaptane (von *Mercurium captans*).

Ihre allgemeinen Bildungsweisen sind denen der Alkohole und Aether ganz analog. Sie entstehen:

1) Bei der Einwirkung der Alkylhaloide auf Kaliumsulfhydrat in alkoholischer Lösung:

$$C_2H_5Cl + KSH = C_2H_5.SH + KCl.$$

Aehnlich werden die Thioaether durch Einwirkung der Alkylhaloide auf Schwefelkalium gebildet:

$$2C_2H_5Cl + K_2S = (C_2H_5)_2S + 2KCl.$$

Nimmt man anstatt K_2S Polysulfide, so erhält man Polysulfide der Alkoholradicale, wie $(C_2H_5)_2S_2$ Aethyldisulfid.

Die Alkylsulfide entstehen auch bei der Einwirkung der Alkylhaloide auf die Metallverbindungen der Mercaptane, wobei auch gemischte Thioaether erhalten werden können:

$$C_2H_5.SK + C_3H_7Cl = \begin{matrix} C_2H_5 \\ C_3H_7 \end{matrix}\!\!>\!S + KCl.$$

Ferner werden sie auch durch Erhitzen der Quecksilberverbindungen der Mercaptane gebildet:

$$(C_2H_5.S)_2Hg = (C_2H_5)_2S + HgS.$$

2) Durch Destillation der aetherschwefelsauren Salze mit Kaliumsulfhydrat oder Schwefelkalium in wässeriger Lösung (v. S. 98):

$$SO_2\!<\!\begin{matrix} O.C_2H_5 \\ OK \end{matrix} + KSH = C_2H_5.SH + SO_4K_2$$

$$2SO_2\!<\!\begin{matrix} O.C_2H_5 \\ OK \end{matrix} + K_2S = (C_2H_5)_2S + 2SO_4K_2.$$

Ebenso geben auch die neutralen Ester der Schwefelsäure, wie $SO_2(O.C_2H_5)_2$ (S. 130), durch Erhitzen mit KSH Mercaptane.

3) Eine directe Ersetzung des Sauerstoffs der Alkohole und Aether durch Schwefel, lässt sich durch Phosphorsulfid erzielen:

$$5C_2H_5.OH + P_2S_5 = 5C_2H_5.SH + P_2O_5 \text{ und}$$
$$5(C_2H_5)_2O + P_2S_5 = 5(C_2H_5)_2S + P_2O_5.$$

Zugleich entstehen hierbei, durch weitere Einwirkung von P_2O_5 auf die Alkohole, Phosphorsäureester derselben.

Die Mercaptane und Thioaether sind farblose, in Wasser meist unlösliche Flüssigkeiten, von widrigem knoblauchartigem Geruch. Die Metallverbindungen der Mercaptane werden Mercaptide genannt und können durch directe Einwirkung der Metalloxyde oder durch Umsetzung der Alkalisalze erhalten werden. An der Luft absorbiren die Mercaptide Sauerstoff unter Bildung von Alkyldisulfiden. Mit den Aldehyden und Ketonen verbinden sich die Mercaptane zu den Mercaptalen und Mercaptolen (s. diese).

Durch Salpetersäure werden die Mercaptane, durch Addition von 3 Atomen Sauerstoff, zu den entsprechenden Sulfosäuren oxydirt:

$$C_2H_5.SH + 3O = \underset{\text{Aethylsulfosäure.}}{C_2H_5.SO_3H}$$

Umgekehrt können sie durch Reduction der Sulfosäuren (ihrer Chloride) gebildet werden (s. S. 133).

In ähnlicher Weise wie die Mercaptane vermögen auch die Alkylsulfide bei der Einwirkung von Salpetersäure 1 und 2 Atome Sauerstoff aufzunehmen, unter Bildung der Sulfoxyde und Sulfone:

$$\underset{\text{Diaethylsulfoxyd}}{\begin{matrix} C_2H_5 \diagdown \\ C_2H_5 \diagup \end{matrix} \overset{IV}{S}O} \quad \text{und} \quad \underset{\text{Diaethylsulfon.}}{\begin{matrix} C_2H_5 \diagdown \\ C_2H_5 \diagup \end{matrix} \overset{VI}{S}O_2}$$

Verbindungen, welche mit den Ketonen verglichen werden können. Durch nascirenden Wasserstoff werden die Sulfoxyde wieder zu Sulfiden reducirt. Die Sulfone können auch als Ester der Alkylsulfinsäuren betrachtet werden, da sie auch aus den Salzen der letzteren durch Einwirkung von Alkyljodiden gebildet werden (s. S. 135):

$$\underset{\text{Aethylsulfinsaures Kalium}}{C_2H_5.SO_2K} + C_2H_5J = \underset{\text{Diaethylsulfon.}}{\begin{matrix} C_2H_5 \diagdown \\ C_2H_5 \diagup \end{matrix} SO_2} + KJ$$

Die Alkyldisulfide (S. 121) entstehen auch, in analoger Weise wie die Monosulfide, durch Destillation der aetherschwefelsauren Salze mit Kaliumdisulfid; ferner durch Einwirkung von Jod auf Mercaptide:

$$2C_2H_5.SK + 2J = (C_2H_5)_2S_2 + 2KJ.$$

Leichter gewinnt man sie durch Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Mercaptane (Ber. 18, 3178):

$$2C_2H_5.SH + SO_2Cl_2 = (C_2H_5)_2S_2 + SO_2 + 2HCl.$$

Gemischte Alkyldisulfide werden durch Einwirkung von Brom auf ein Gemenge zweier Mercaptane erhalten (Ber. 19, 3132).

Durch nascirenden Wasserstoff wurden die Alkyldisulfide zu Mercaptanen, durch Zinkstaub zu Mercaptiden reducirt: $(C_2H_5)_2S_2 + Zn = (C_2H_5.S)_2Zn$. Auch beim Erhitzen mit Kaliumsulfid werden sie in Kaliummercaptide verwandelt (Ber. 19, 3129). Siehe ferner Phenyldisulfid.

Methylmercaptan $CH_3.SH$ bildet eine leichte, auf Wasser schwimmende Flüssigkeit, die bei 20° siedet. **Perchlormethylmercaptan** $CSCl_4 = CCl_3.SCl$ entsteht durch Einwirkung von Clor auf Schwefelkohlenstoff CS_2 (Ann. 167, 195). Eine gelbe Flüssigkeit, die bei 147° siedet. Durch Salpetersäure wird es zu $CCl_3.SO_2Cl$ (S. 134) oxydirt. **Methylsulfid** $(CH_3)_2S$ siedet bei 37,5° und verbindet sich mit Brom zu dem krystallinischen Bromid $(CH_3)_2SBr_2$. Durch concentr. Salpetersäure wird Methylsulfid zu dem **Sulfoxyd** $(CH_3)_2SO$ oxydirt, welches mit überschüssiger Säure das Salz $(CH_3)_2SO.NO_3H$ bildet, aus dem durch Baryumcarbonat das freie Sulfoxyd abgeschieden wird. Dasselbe wird ebenfalls aus dem Bromide $(CH_3)_2SBr_2$ durch Einwirkung von Silberoxyd gebildet und stellt ein in Wasser lösliches Oel dar, das in der Kälte erstarrt. Beim Erhitzen von Methylsulfid mit rauchender Salpetersäure entsteht **Dimethylsulfon** $(CH_3)_2SO_2$, ein krystallinischer Körper, der bei 109° schmilzt und bei 238° siedet. **Methyldisulfid** $(CH_3)_2S_2$ siedet bei 112°.

Aethylmercaptan $C_2H_5.SH$ ist eine farblose, bei 36° siedende Flüssigkeit, vom specif. Gewicht 0,839 bei 20°; in Wasser wenig löslich, leicht in Alkohol und Aether.

Zur Darstellung sättigt man eine conc. Lösung von KOH mit Schwefelwasserstoff, fügt aethylschwefelsaures Kalium hinzu und destillirt; das leichte Mercaptan schwimmt auf dem wässerigen Destillate. Um es ganz rein zu erhalten, schüttelt man es mit HgO, krystallisirt das feste Mercaptid aus Alkohol um und zerlegt es durch H_2S.

Das Quecksilbermercaptid $(C_2H_5.S)_2Hg$ krystallisirt aus Alkohol in glänzenden Blättchen, die bei 86° schmelzen und in Wasser nur wenig löslich sind. Mengt man Mercaptan mit einer alkoholischen Lösung von $HgCl_2$, so wird die Verbindung $C_2H_5.S.HgCl$ gefällt. Die Kalium- und Natriumverbindungen erhält man am besten durch Auflösen der Metalle in mit Aether verdünntem Mercaptan oder durch Einwirkung der Alkoholate; sie krystallisiren in weissen Nadeln.

Aethylsulfid $(C_2H_5)_2S$, durch Destillation von Aethylchlorid mit einer alkoholischen Lösung von K_2S erhalten, siedet bei 91°. Es vereinigt sich mit einigen Metallchloriden zu Doppelverbindungen, wie $(C_2H_5)_2S.HgCl_2$ und $[(C_2H_5)_2S]_2.PtCl_4$.

Mit verdünnter Salpetersäure oxydirt, bildet es das **Aethylsulfoxyd** $(C_2H_5)_2SO$, eine ölige Flüssigkeit, die sich beim Destilliren zersetzt. Mit rauchender Salpetersäure entsteht **Diaethylsulfon** $(C_2H_5)_2SO_2$, das in Wasser und in Alkohol löslich ist und in grossen farblosen Tafeln krystallisirt; es schmilzt bei 70° und siedet unzersetzt bei 248°. Durch nascirenden Wasserstoff (Zink und Schwefelsäure) wird das Sulfoxyd in Aethylsulfid zurückgewandelt.

Aethyldisulfid $(C_2H_5)_2S_2$, aus Aethylmercaptan mittelst Jod oder Sulfurylchlorid erhalten (S. 122) ist ein knoblauchartig riechendes Oel, das bei 151° siedet.

Propylmercaptan $C_3H_7.SH$ siedet bei 68°; **Isopropylmercaptan** bei 58 bis 60°. Das **Dipropylsulfid** $(C_3H_7)_2S$ siedet bei 130—135°.

Normalbutylmercaptan $C_4H_9.SH$ siedet bei 98°; Dibutylsulfid bei 182°; Diisobutylsulfid bei 173°. Letzteres giebt mit Salpetersäure nur das Monoxyd, während aus dem Dibutylsulfid auch das Dioxyd erhalten wird (Ann. 175, 349).

Cetylsulfid $(C_{16}H_{33})_2S$ krystallisirt in glänzenden Blättchen, die bei 57° schmelzen.

Vinylsulfid $(C_2H_3)_2S$ (vergl. S. 76 u. 114) bildet den Hauptbestandtheil des Oels von *Allium ursinum* und ist dem Allylsulfid ganz ähnlich. Es siedet bei 101°; sp. Gew. 0,9125. Mit 6 Atomen Brom verbindet es sich zu $(C_2H_3Br_2)_2SBr_2$. Durch Einwirkung von Silberoxyd wird es in Vinyloxyd $(C_2H_3)_2O$ (S. 120) übergeführt. Mit Silbernitrat und Quecksilberchlorid bildet es ganz analoge Verbindungen wie Allylsulfid.

Allylmercaptan $C_3H_5.SH$ ist dem Aethylmercaptan sehr ähnlich und siedet bei 90°.

Allylsulfid $(C_3H_5)_2S$ bildet den Hauptbestandtheil des Knoblauchöls (aus *Allium sativum*) und wird durch Destillation des Knoblauchs mit Wasser erhalten. Es findet sich auch in vielen Cruciferen. Künstlich erhält man es durch Erwärmen von Allyljodid mit Schwefelkalium in alkoholischer Lösung. Es ist ein farbloses, widerlich riechendes Oel, das in Wasser nur wenig löslich ist. Siedet bei 140°. Mit alkoholischen Lösungen von $HgCl_2$ und $PtCl_4$ giebt es krystallinische Niederschläge. Mit Silbernitrat bildet es die krystallinische Verbindung $(C_3H_5)_2S.2AgNO_3$.

Durch Erhitzen der Quecksilberverbindung mit Rhodankalium wird das Allylsulfid in Allylsenföl verwandelt. In analoger Weise entsteht aus Vinylsulfid Vinylsenföl.

Sulfinverbindungen. Die Sulfide der Alkoholradicale (Thioaether) vereinigen sich schon bei mittlerer Temperatur, schneller beim Erhitzen, mit den Jodiden (wie auch den Bromiden und Chloriden) der Alkoholradicale zu krystallinischen Verbindungen:

$$(C_2H_5)_2S + C_2H_5J = \underset{\text{Triaethylsulfinjodid}}{(C_2H_5)_3^{IV}SJ}.$$

welche den Halogenverbindungen der stark basischen Radicale

(der Alkalimetalle) ganz analog sind. Bei der Einwirkung von wässerigem Silberoxyd wird in ihnen das Halogenatom durch Hydroxyl ersetzt und es entstehen Hydroxyde, die dem Kalihydrat ähnlich sind:

$$(C_2H_5)_3SJ + AgOH = (C_2H_5)_3S.OH + AgJ.$$

Die Sulfinbaloide entstehen auch durch Erhitzen der Schwefelaether mit den Halogenwasserstoffen:

$$2(C_2H_5)_2S + HJ = (C_2H_5)_3S.J + C_2H_5.SH.$$

Aehnlich wirken auch Säurechloride. Bei der Einwirkung der Alkyljodide auf die Sulfide höherer Alkyle werden häufig die letzteren verdrängt (Ber. 8, 825):

$$(C_7H_7)_2S + 3CH_3J = (CH_3)_3SJ + 2C_7H_7J.$$

$(C_2H_5)_2S.CH_3J$ u. $\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\!\!>\!S.C_2H_5J$ sollen isomer sein (?), wodurch eine Verschiedenheit der 4 Valenzen des Schwefels erwiesen wäre (Journ. pract. Chem. 14, 193).

Die Hydroxyde der Sulfine bilden krystallinische, in Wasser leicht lösliche und an der Luft zerfliessliche Körper, von stark basischer Reaction. Gleich den Alkalien fällen sie aus Metallsalzen Metallhydroxyde, scheiden aus den Ammoniumsalzen Ammoniak aus, absorbiren CO_2 und sättigen die Säuren unter Bildung neutraler Salze:

$$(C_2H_5)_3S.OH + NO_3H = (C_2H_5)_3S.NO_3 + H_2O.$$

Wir finden somit beim Schwefel (wie auch beim Selen und Tellur) ähnliche Verhältnisse wie bei den Elementen der Stickstoffgruppe. Wie Stickstoff und Phosphor durch Vereinigung mit 4 Atomen Wasserstoff (wie auch mit Alkoholradicalen) die Gruppen Ammonium NH_4 und Phosphonium PH_4 bilden, die den Alkalimetallen ganz ähnliche Verbindungen geben, — ebenso bildet der Schwefel und seine Analogen mit drei einwerthigen Alkylen die Sulfonium- oder Sulfinverbindungen. Ein ganz ähnliches Verhalten zeigen auch andere Metalloide und die wenig positiven Metalle, wie Blei und Zinn; durch Anlagerung von Wasserstoff oder Alkylen erlangen sie einen stark basischen metallischen Charakter (siehe die metallorganischen Verbindungen).

Von den Sulfinverbindungen sind nur die des Methyls und Aethyls näher untersucht; die Methylverbindungen sind den Aethylverbindungen ganz ähnlich.

Triaethylsulfinjodid $(C_2H_5)_3SJ$, durch Erwärmen von Aethylsulfid mit Aethyljodid auf 100° erhalten, krystallisirt aus Wasser und Alkohol in rhombischen Tafeln. Aus der Lösung des Chlorids wird durch Platinchlorid das Doppelsalz $[(C_2H_5)_3SCl]_2.PtCl_4$ in rothen Nadeln gefällt.

Triaethylsulfinhydroxyd $(C_2H_5)_3S.OH$ bildet zerfliessliche Krystalle und

reagirt stark alkalisch. Sein Nitrat $(C_2H_5)_3S.O.NO_2$ krystallisirt in zerfliesslichen Schuppen. Mit Salzsäure entsteht aus dem Hydroxyde das Chlorid $(C_2H_5)_3SCl$.

Selen- und Tellurverbindungen.

Dieselben sind den Schwefelverbindungen ganz ähnlich und entstehen nach analogen Methoden.

Aethylselenmercaptan $C_2H_5.SeH$ ist eine farblose, widerlich riechende, leicht flüchtige Flüssigkeit. Mit Quecksilberoxyd bildet es leicht ein Mercaptid. **Selenaethyl** $(C_2H_5)_2Se$ ist ein gelbes, schweres Oel, das bei 108° siedet. Es vereinigt sich direct mit den Halogenen, z. B. zu $(C_2H_5)_2SeCl_2$. Bei der Einwirkung von Salpetersäure entsteht das Oxyd $(C_2H_5)_2SeO$, das mit Salpetersäure das Salz $(C_2H_5)_2Se(NO_3)_2$ bildet.

Tellurmethyl $(CH_3)_2Te$ ist durch Destillation von methylschwefelsaurem Baryum mit Kaliumtellur erhalten worden, als ein schweres, gelbes Oel, das bei 80—82° siedet. Beim Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure entsteht aus ihm das salpetersaure Salz des Oxydes $(CH_3)_2Te(NO_3)_2$. Durch Salzsäure wird aus der wässerigen Lösung dieses Salzes das Chlorid $(CH_3)_2TeCl_2$ als weisser, krystallinischer Niederschlag gefällt, welches mit Silberoxyd das Oxyd $(CH_3)_2TeO$ bildet. Letzteres ist ein krystallinischer, zerfliesslicher Körper. Seinen Eigenschaften nach kann es mit CaO oder PbO verglichen werden; es reagirt stark alkalisch, verdrängt Ammoniak aus Ammoniumsalzen und neutralisirt die Säuren unter Bildung von Salzen.

Mit Methyljodid vereinigt sich das Tellurmethyl zu **Trimethyltellurjodid** $(CH_3)_3TeJ$, das bei der Einwirkung von wässerigem Silberoxyd das stark basische **Hydroxyd** $(CH_3)_3Te.OH$ bildet, welches dem Kaliumhydroxyd gleicht.

Telluraethyl $(C_2H_5)_2Te$ ist ein röthliches Oel, das sich in Salpetersäure zu $(C_2H_5)_2Te(NO_3)_2$ löst. Salzsäure fällt aus der Lösung des Salzes das Chlorid $(C_2H_5)_2TeCl_2$; Jodwasserstoffsäure fällt das Jodid $(C_2H_5)_2TeJ_2$, als ein orangerothes Pulver, das bei 50° schmilzt.

Ester der Mineralsäuren.

Die Ester oder zusammengesetzten Aether (vgl. S. 117) sind den Salzen ganz analog constituirt, wenn man die Alkohole den Metallbasen vergleicht. Sie können als Derivate der Alkohole aufgefasst werden, in denen der Alkoholwasserstoff durch Säureradicale ersetzt ist, oder als Derivate der Säuren, deren Wasserstoff durch Alkoholradicale vertreten ist, — wie das auch in der verschiedenen Benennungsweise der Ester zum Ausdruck kommt:

$C_2H_5.O.NO_2$ (Aethylnitrat) oder $NO_2.O.C_2H_5$ (Salpetersäure-aethylester).

Die erste Betrachtungsweise eignet sich mehr für die Ester

der mehrwerthigen Alkohole, die letztere für die der mehrbasischen Säuren. In diesen können alle, oder nur 1 Wasserstoffatom durch Alkoholradicale ersetzt werden; es entstehen so die neutralen Ester und die sog. Aethersäuren, die den sauren Salzen entsprechen:

$SO_2{<}^{O.C_2H_5}_{O.C_2H_5}$ Schwefelsäure-aethylester $\qquad$ $SO_2{<}^{O.C_2H_5}_{OH}$ Aethylschwefelsäure.

Die neutralen Ester sind fast alle flüchtig; die Bestimmung ihrer Dampfdichte bietet daher ein bequemes Mittel, um die Moleculargrösse und somit auch die Basicität der Säuren festzustellen. Die Aethersäuren sind nicht flüchtig, in Wasser löslich und bilden mit den Basen Salze.

Durch Erhitzen mit Wasser zerfallen alle Ester, besonders leicht die Aethersäuren, in ihre Componenten — in Alkohole und Säuren. Besonders leicht geschieht dies beim Erwärmen mit Kali- oder Natronhydrat in wässeriger oder alkoholischer Lösung — eine Operation, die Verseifung genannt wird:

$$\underset{\text{Essigsäure-aethylester}}{C_2H_3O{<}^{C_2H_5}_{O}} + KOH = \underset{\text{Alkohol}}{C_2H_5.OH} + \underset{\text{Essigsaures Kalium.}}{C_2H_3O.OK}$$

Den verschiedenen Auffassungsweisen der Ester als Derivate von Alkoholen oder Säuren, entsprechen auch zwei allgemeine synthetische Bildungsweisen derselben, indem man entweder 1) auf die Säuren (ihre Alkali- oder Silbersalze) mit Alkylhaloiden reagirt:

$$NO_2.O.Ag + C_2H_5J = NO_2.O.C_2H_5 + AgJ$$

oder 2) auf die Alkohole oder die Metallalkoholate Säurechloride einwirken lässt:

$$2C_2H_5.OH + SO_2Cl_2 = SO_2{<}^{O.C_2H_5}_{O.C_2H_5} + 2HCl$$

$$3C_2H_5.OH + BCl_3 = B(O.C_2H_5)_3 + 3HCl.$$

Ausser nach diesen, meist sehr glatt und vollständig verlaufenden Reactionen, können die Ester auch durch directe Zusammenwirkung von Alkoholen und Säuren, wobei zugleich Wasser gebildet wird, entstehen:

$$C_2H_5.OH + NO_2.OH = C_2H_5.O.NO_2 + H_2O.$$

Die Umsetzung findet jedoch nur allmählig, mit der Zeit vorschreitend statt; sie wird durch Erwärmen beschleunigt, ist aber nie vollständig. Neben dem Ester finden sich stets Alkohol und freie Säure, die nicht weiter aufeinander reagiren. Wenn man aber dem Reactionsgemenge den Ester entzieht (so durch Destillation), so kann eine fast vollständige Reaction erzielt werden. Es sind diese Verhältnisse ganz ähnlich denen bei der Zusammenwirkung zweier Salze (vergl. Anorg.

Chemie, 5. Aufl. p. 297). Eine nähere Ausführung der bei der Zusammenwirkung von Säuren und Alkoholen stattfindenden Vorgänge ist bei den Estern der Fettsäuren gegeben.

Die mehrbasischen Säuren geben bei der Einwirkung auf Alkohole meist nur die primären Ester- oder Aethersäuren. Die Halogenwasserstoffsäuren verhalten sich den einbasischen Säuren ganz ähnlich; die so gebildeten Alkylhaloide (s. S. 72) können als Haloidester der Alkohole bezeichnet werden.

Ester der Salpetersäure.

Salpetersäure-methylester $CH_3.O.NO_2$, Methylnitrat, wird durch Destillation von Methylalkohol mit Salpetersäure gewonnen und bildet eine farblose, in Wasser wenig lösliche Flüssigkeit, die bei 66° siedet; specif. Gew. 1,182 bei 20°. Beim Erhitzen auf 150° oder durch Schlag explodirt Methylnitrat sehr heftig.

Zur Darstellung destillirt man ein Gemenge von Methylalkohol (5 Th.) mit Schwefelsäure (10 Th.) und Salpeter (2 Th.), oder ein Gemenge von Holzgeist mit Salpetersäure, unter Zusatz von etwas Harnstoff (vergl. Aethylnitrat).

Salpetersäure-aethylester $C_2H_5.O.NO_2$, Aethylnitrat. Erwärmt man Alkohol mit Salpetersäure, so bildet sich durch theilweise Oxydation des Alkohols salpetrige Säure, welche Salpetrigsäure-aethylester giebt. Zerstört man jedoch die salpetrige Säure nach Massgabe ihrer Bildung (am Besten durch Zusatz von Harnstoff), so erhält man reinen Salpetersäureester.

120—150 Gr. eines Gemenges von 1 Vol. Salpetersäure (vom sp. Gew. 1,4) und 2 Vol. Alkohol (80—90%) wird mit 1—2 Gramm Harnstoff versetzt und destillirt. Bei grösseren Mengen findet zuweilen Explosion statt. Das Destillat wird mit Wasser geschüttelt und der schwerere Ester von der wässerigen Flüssigkeit getrennt.

Er bildet eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit, die bei 86° siedet; sp. Gew. 1,112 bei 15°. Er ist in Wasser fast unlöslich und brennt mit weissem Licht. Bei plötzlichem starkem Erhitzen kann Explosion eintreten. Beim Erwärmen mit Ammoniak erhält man das salpetersaure Salz des Aethylamins. Mit Zinn und Salzsäure entsteht Hydroxylamin.

Der **Propylester** $C_3H_7.O.NO_2$ (Ber. **14**, 421), siedet bei 110°, der **Isopropylester** bei 101—102°, der **Isobutylester** bei 123°. Der **Cetylester** $C_{16}H_{33}.O.NO_2$ erstarrt bei 10°.

Ester der salpetrigen Säure.

Die Ester der salpetrigen Säure sind mit den Nitroaethanen (S. 87) isomer. In beiden findet sich die Gruppe NO_2; aber wäh-

rend in den Nitrokörpern der Stickstoff an Kohlenstoff gebunden ist, wird die Bindung in den Estern durch Sauerstoff vermittelt:

$C_2H_5.NO_2$ Nitroaethan — $C_2H_5.O.NO$ Salpetrigsäure-aethylester.

Entsprechend ihrer verschiedenen Structur, zerfallen die Salpetrigsäureester durch Einwirkung der Alkalien in Alkohole und salpetrige Säure, während die Nitrokörper keine Zersetzung erleiden. Durch nascirenden Wasserstoff (Zinn und Salzsäure) werden nur letztere in Amine verwandelt, während die Ester Alkohole bilden.

Die Ester der salpetrigen Säure entstehen durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Alkohole. Man sättigt den Alkohol mit den Dämpfen der salpetrigen Säure und destillirt; oder man destillirt ein Gemenge des Alkohols mit NO_2K und Schwefelsäure. Besser fügt man zu der verdünnten Lösung von Natriumnitrit die berechnete Menge des Alkohols, lässt in der Kälte Salzsäure zufliessen und destillirt.

Salpetrigsäure-methylester $CH_3.O.NO$, **Methylnitrit**, ist ein angenehm riechendes Gas, das bei starker Kälte sich zu einer gelblichen Flüssigkeit verdichtet, die bei -12^0 siedet.

Salpetrigsäure-aethylester $C_2H_5.O.NO$, **Aethylnitrit**, ist eine bewegliche, gelbliche Flüssigkeit, vom sp. Gew. 0,947 bei 15^0, die bei $+16^0$ siedet Er ist in Wasser unlöslich und besitzt einen äpfelähnlichen Geruch. Am besten gewinnt man ihn durch Erhitzen eines Gemenges von Alkohol und Salpetersäure mit Kupferspähnen. Oder man destillirt ein Gemenge von Alkohol und rauchender Salpetersäure nach mehrstündigem Stehenlassen. Das Destillat wird mit Wasser (zur Entziehung von Alkohol) und dann mit Sodalösung geschüttelt, entwässert und destillirt (vergl. Ann. 126, 71).

Beim Stehen mit Wasser zersetzt sich Aethylnitrit allmählich unter Entwickelung von Stickoxyd; unter Umständen kann Explosion eintreten. Durch Schwefelwasserstoff wird er in Alkohol und Ammoniak zersetzt.

Salpetrigsäure-tertiärbutyl $C(CH_3)_3.O.NO$ siedet bei 77^0.

Salpetrigsäure-isoamylester $C_5H_{11}.O.NO$, durch Destillation von Gährungsamylalkohol mit Salpetersäure erhalten, ist eine gelbliche Flüssigkeit, die bei 96^0 siedet; sp. Gew. 0,902. Beim Erhitzen der Dämpfe auf 250^0 findet Verpuffung statt. Durch nascirenden Wasserstoff wird er in Amylalkohol und Ammoniak zerlegt. Beim Erhitzen mit Methylalkohol wird er in Methylnitrit und Amylalkohol umgesetzt.

Ester der Schwefelsäure.

Als zweibasische Säure bildet die Schwefelsäure zwei Reihen von Estern, die neutralen Ester und die Aetherschwefelsäuren (vergl. S. 127).

1) Die neutralen Ester entstehen durch Einwirkung der Alkyljodide auf schwefelsaures Silber SO_4Ag_2; ferner werden sie

in geringerer Menge beim Erhitzen der Aetherschwefelsäuren oder der Alkohole mit Schwefelsäure gebildet, und können dem Produkt mittelst Chloroform entzogen werden. Sie bilden schwere, in Aether lösliche Flüssigkeiten von Pfeffermünz-ähnlichem Geruch, die fast unzersetzt sieden. Im Wasser sinken sie unter und zersetzen sich allmählig in Aetherschwefelsäure und Alkohol:

$$SO_2\begin{matrix}O.C_2H_5\\O.C_2H_5\end{matrix} + H_2O = SO_2\begin{matrix}O.C_2H_5\\OH\end{matrix} + C_2H_5.OH.$$

Der **Dimethylester** $SO_2(O.CH_3)_2$ siedet unzersetzt bei 188°. Der **Diaethylester** $SO_2(O.C_2H_5)_2$ siedet unter theilweiser Zersetzung bei 208°; beim Erhitzen mit Alkohol bildet er Aethylschwefelsäure und Aethylaether (Ber. **13**, 1699, **15**, 947).

2) Die Aetherschwefelsäuren entstehen beim Mengen der Alkohole mit conc. Schwefelsäure:

$$SO_2(OH)_2 + C_2H_5.OH = SO_2\begin{matrix}O.C_2H_5\\OH\end{matrix} + H_2O.$$

Die Reaction findet unter Erwärmung statt, ist jedoch keine vollständige, indem das Gemenge stets freie Schwefelsäure und Alkohol enthält (vergl. S. 127). Zur Abscheidung der Aethersäuren wird das Reactionsproduct mit Wasser verdünnt und mit überschüssigem Baryumcarbonat unter Kochen gesättigt. Hierbei wird die unverändert gebliebene Schwefelsäure als Baryumsulfat abgeschieden, während die Baryumsalze der Aetherschwefelsäuren leicht löslich sind und durch Eindampfen des Filtrates auskrystallisirt werden können. Die freien Säuren erhält man durch genaues Ausfällen der Barymsalze mit Schwefelsäure, oder durch Zersetzen der Bleisalze (durch Sättigen des Productes mit Bleicarbonat bereitet) mittelst Schwefelwasserstoff und Verdunsten der Lösung über Schwefelsäure.

Ferner entstehen die Aetherschwefelsäuren durch Vereinigung der Alkylene mit conc. Schwefelsäure (v. S. 60).

Die Aetherschwefelsäuren bilden dicke, nicht destillirbare Flüssigkeiten, die zuweilen krystallisiren. Sie sind in Wasser und Alkohol leicht löslich, unlöslich in Aether. Beim Kochen oder Erwärmen mit Wasser werden sie in Schwefelsäure und Alkohol zerlegt:

$$SO_2\begin{matrix}O.C_2H_5\\OH\end{matrix} + H_2O = SO_4H_2 + C_2H_5.OH.$$

Beim Destilliren zerfallen sie in Schwefelsäure und Alkylene (S. 59); beim Erhitzen mit Alkoholen bilden sie die einfachen und gemischten Aether (S. 117).

Sie reagiren stark sauer und bilden Salze, die in Wasser leicht löslich sind und meist leicht krystallisiren. Beim Kochen mit Wasser werden die Salze allmählig in Sulfate und Alkohol zerlegt. Die Alkalisalze der Aetherschwefelsäuren werden viel-

fach zu verschiedenen Reactionen angewandt. So bilden sie mit KSH und K_2S die Mercaptane und Thioaether (S. 121), mit den Salzen der Fettsäuren die Ester derselben, mit KCN die Alkylcyanide etc.

Methylschwefelsäure $SO_4(CH_3)H$ ist ein dickes Oel, das bis -30^0 nicht erstarrt. Das Kaliumsalz $SO_4(CH_3)K + {}^1/_2H_2O$ bildet zerfliessliche Blättchen. Das Baryumsalz $(CH_3.SO_4)_2Ba + 2H_2O$ krystallisirt in Tafeln.

Aethylschwefelsäure $SO_4(C_2H_5)H$ wird durch Mengen von Alkohol (1 Th.) mit conc. Schwefelsäure (2 Th.) gewonnen und entsteht auch durch Verbindung von C_2H_4 mit Schwefelsäure (S. 62). Eine dicke, nicht krystallisirbare Flüssigkeit, vom sp. Gewicht 1,316 bei 16^0. Das Kaliumsalz $SO_4(C_2H_5)K$ ist wasserfrei und bildet leicht lösliche Blättchen. Das Ba- und Ca-Salz krystallisiren mit $2H_2O$ in grossen Blättern. Ueber zwei verschiedene Baryumsalze der Methyl- und Aethylschwefelsäure siehe Ann. **218**, 299.

Amylschwefelsäure $SO_4(C_5H_{11})H$. Durch Mengen von gew. Gährungsamylalkohol mit Schwefelsäure und Neutralisiren mit Baryumcarbonat erhält man zwei isomere Amylschwefelsäure-baryumsalze, die beide in grossen Blättern krystallisiren, aber in Wasser verschieden löslich sind, und durch mehrfaches Umkrystallisiren getrennt werden können. Das schwerer lösliche Salz, in grösserer Menge entstehend, giebt Isobutylcarbinol, das leichter lösliche dagegen activen Amylalkohol (s. S. 111).

Allylschwefelsäure $SO_4(C_3H_5)H$ ist aus Allylalkohol und Schwefelsäure erhalten worden.

Die Chloride oder Chloranhydride der Aetherschwefelsäuren $SO_2{<}^{O.C_2H_5}_{Cl}$, auch Chlorsulfonsäureester genannt, entstehen durch Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Alkohole:

$$C_2H_5.OH + SO_2Cl_2 = SO_2{<}^{O.C_2H_5}_{Cl} + HCl;$$

Aethylschwefelsäurechlorid

ferner durch Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Unterchlorigsäureester (Ber. **19**, 860):

$$SO_2 + ClO.C_2H_5 = SO_2{<}^{Cl}_{O.C_2H_5}.$$

Sie bilden stechend riechende, fast unzersetzt siedende Flüssigkeiten. Durch Wasser werden sie in der Kälte nur langsam in ihre Componenten zerlegt, ohne Bildung von Aetherschwefelsäuren. Beim Mengen mit Alkohol entwickeln sie stürmisch Aethylchlorid unter Bildung von Aetherschwefelsäuren.

Aethylschwefelsäurechlorid $C_2H_5.O.SO_2Cl$ siedet gegen 152^0. **Methylschwefelsäurechlorid** $CH_3.O.SO_2Cl$ siedet bei 132^0.

Ester der schwefligen Säure.

Für die empirische Formel der schwefligen Säure SO_3H_2 sind zwei Structurfälle möglich:

$$\overset{IV}{SO}\begin{matrix}\diagup OH\\ \diagdown OH\end{matrix} \qquad \text{und} \qquad \overset{VI}{HSO_2OH}.$$

Symm. schweflige Säure. Unsymm. schweflige Säure.

Die gewöhnlichen Mineralsalze der schwefligen Säure entsprechen wahrscheinlich der Formel 2, und scheint es, dass in ihnen ein Metallatom an Schwefel gebunden ist:

$$\underset{\text{Silbersulfit}}{Ag.SO_2.OAg} \qquad \underset{\text{Primäres Kaliumsulfit.}}{K.SO_2OH}$$

Es ergiebt sich dies aus den im Folgenden zu besprechenden Verhältnissen.

1) Ester der symmetrischen schwefligen Säure.

Dieselben entstehen durch Einwirkung von Chlorthionyl $SOCl_2$ oder Schwefelchlorür S_2Cl_2 auf Alkohole:

$$SOCl_2 + 2C_2H_5.OH = SO\begin{matrix}\diagup O.C_2H_5\\ \diagdown O.C_2H_5\end{matrix} + 2HCl \quad \text{und}$$

$$S_2Cl_2 + 3C_2H_5.OH = SO\begin{matrix}\diagup O.C_2H_5\\ \diagdown O.C_2H_5\end{matrix} + C_2H_5.SH + 2HCl;$$

Das zugleich entstehende Mercaptan erleidet eine weitere Zersetzung. Sie bilden in Wasser unlösliche, flüchtige Flüssigkeiten, von pfeffermünzähnlichem Geruch, und werden durch Wasser, namentlich beim Erhitzen, in Alkohole und schweflige Säure gespalten.

Schwefligsäure-methyl-ester $SO(O.CH_3)_2$, Methylsulfit, siedet bei 121°.

Der **Aethyl-ester** $SO(O.C_2H_5)_2$ siedet bei 161°; spec. Gew. 1,106 bei 0°.

Mit PCl_3 entsteht aus ihm das **Chlorid** $SO\begin{matrix}\diagup Cl\\ \diagdown O.C_2H_5\end{matrix}$, eine bei 122° siedende Flüssigkeit, die durch Wasser in Alkohol, SO_2 und HCl zerlegt wird; es ist isomer mit dem Aethylsulfonsäurechlorid $C_2H_5.SO_2Cl$ (S. 134). Mischt man den Aethylester mit einer verdünnten Lösung der aequivalenten Menge KOH, so scheidet sich ein in glänzenden Schuppen krystallisirendes Kaliumsalz $SO\begin{matrix}\diagup O.C_2H_5\\ \diagdown OK\end{matrix}$, aus, das als ein Salz der nicht beständigen aethylschwefligen Säure zu betrachten ist.

---

2) Ester der unsymmetrischen schwefligen Säure.

Sie entstehen durch Einwirkung von schwefligsaurem Silber auf die Alkyljodide in aetherischer Lösung:

$$Ag.SO_2.OAg + 2C_2H_5J = C_2H_5.SO_2.O.C_2H_5 + 2AgJ.$$

Eine Alkylgruppe ist in ihnen an Schwefel, die andere an Sauerstoff gebunden; beim Erhitzen mit Alkalien oder Wasser wird nur die letztere als Alkohol abgespalten und es entstehen Sulfosäuren:

$$C_2H_5.SO_2.O.C_2H_5 + H_2O = \underset{\text{Aethylsulfosäure.}}{C_2H_5.SO_2.OH} + C_2H_5.OH$$

Umgekehrt können die Ester aus den Sulfosäuren dargestellt werden, indem man auf deren Salze mit Alkyljodiden ein-

wirkt, oder mit den Chloriden der Sulfosäuren auf Natriumalkoholate reagirt:

$$\underset{\text{Aethylsulfosäurechlorid}}{C_2H_5.SO_2Cl} + C_2H_5.O.Na = \underset{\text{Aethylsulfosäure-aethylester}}{C_2H_5.SO_2.O.C_2H_5} + NaCl$$

Man kann daher die aus Silbersulfit gebildeten Ester auch als Ester der Sulfosäuren auffassen. Sie sieden beträchtlich höher als die isomeren Ester der symmetrischen schwefligen Säure; im Unterschiede zu letzteren wird in ihnen durch Alkalien nur eine Alkylgruppe abgespalten (s. oben).

Der **unsymm. Schwefligsäure-aethylester** oder **Aethylsulfosäure-aethylester** $C_2H_5.SO_2.O.C_2H_5$, nach den oben erwähnten Methoden entstehend, siedet bei 213,4°; sp. Gew. 1,171 bei 0°.

Der **Methylester** $C_2H_5.SO_2.O.CH_3$ siedet gegen 198°.

---

3) Sulfosäuren $C_nH_{2n+1}.SO_2.OH$.

Die Sulfosäuren oder Sulfonsäuren, welche die an Kohlenstoff gebundene Sulfogruppe $-SO_2.OH$ enthalten, können als Esterderivate der unsymmetrischen schwefligen Säure $HSO_2.OH$ betrachtet werden, da sie aus den neutralen Estern derselben durch Abspaltung einer Alkylgruppe entstehen (s. S. 132). Ferner können ihre Salze auch direct aus den schwefligsauren Alkalien (am besten Ammoniumsulfit) durch Erhitzen mit Alkylhaloiden (in conc. wässeriger Lösung auf 120 − 150°) gewonnen werden:

$$K.SO_2.OK + C_2H_5J = \underset{\text{Aethylsulfos. Kalium.}}{C_2H_5.SO_2.OK} + KJ$$

$$2K.SO_2.OK + C_2H_4Br_2 = C_2H_4\begin{matrix}SO_2.OK\\SO_2.OK\end{matrix} + 2KBr.$$

Aethylendisulfos. Kalium.

Andererseits werden die Sulfosäuren durch Oxydation der Mercaptane und der Alkyldisulfide (S. 122) (wie auch der Schwefelcyanate) mittelst Salpetersäure gebildet:

$$\underset{\text{Aethylmercaptan}}{C_2H_5.SH} + 3O = \underset{\text{Aethylsulfosäure.}}{C_2H_5.SO_2.OH}$$

Umgekehrt können die Sulfosäuren (durch Einwirkung von Zink und Salzsäure auf ihre Chloride — wie $C_2H_5.SO_2Cl$) wieder zu Mercaptanen reducirt werden:

$$C_2H_5.SO_2Cl + 3H_2 = C_2H_5.SH + HCl + 2H_2O.$$

In gleicher Weise entstehen die Sulfosäuren durch Oxydation der Sulfinsäuren $C_2H_5.SO_2.H$ und können wieder in letztere umgewandelt werden (S. 135). Alle diese Reactionen zeigen deutlich, dass in den Sulfosäuren die Alkylgruppe an Schwefel gebunden ist, und dass daher wahrscheinlich auch in den Salzen der schwefligen Säure das eine Metallatom sich in directer Bindung mit Schwefel befindet. Ferner können die Sulfosäuren auch durch Einwirkung von Schwefelsäure oder Schwefeltrioxyd SO_3

auf Alkohole, Aether und verschiedene andere Körper entstehen, eine Reaction, die bei den Benzolkörpern ganz allgemein und sehr leicht stattfindet.

Die Alkylsulfosäuren bilden dicke, in Wasser leicht lösliche Flüssigkeiten, die meistens krystallisirbar sind. Beim Erhitzen erleiden sie Zersetzung. Durch Kochen mit Alkalilauge werden sie nicht verändert; nur beim Schmelzen mit festen Alkalien zerfallen sie in Sulfite und Alkohole:

$$C_2H_5.SO_2.OK + KOH = C_2H_5.OH. + KSO_2.OK$$

Durch Einwirkung von PCl_5 entstehen aus den Sulfosäuren die Chloride, wie $C_2H_5.SO_2Cl$, welche durch nascirenden Wasserstoff zu Mercaptanen reducirt werden, und bei der Einwirkung von Natriumalkoholaten die neutralen Ester $C_2H_5.SO_3.C_2H_5$ bilden (S. 133).

Methylsulfosäure $CH_3.SO_3H$ ist eine dicke, in Wasser lösliche Flüssigkeit, die nicht krystallisirt. Ueber 130° erhitzt erleidet sie Zersetzung. Um sie rein darzustellen, führt man sie in das Bleisalz über, zersetzt die Lösung mit H_2S, filtrirt das Schwefelblei ab und verdunstet die Lösung.

Ihre Salze sind in Wasser leicht löslich und gut krystallisirbar. Das Baryumsalz $(CH_3.SO_3)_2Ba + 1^1/_2H_2O$ krystallisirt in rhombischen Tafeln. Ihr Chlorid $CH_3.SO_2Cl$ siedet gegen 160° und wird durch Wasser allmählig in Methylsulfosäure und HCl zersetzt.

Eine interessante Bildungsweise der Methylsulfosäure ist folgende. Lässt man feuchtes Clor auf Schwefelkohlenstoff CS_2 einwirken, so entsteht der Körper CCl_4SO_2, der als das Chlorid der **Trichlormethylsulfosäure** $CCl_3.SO_3Cl$ zu betrachten ist. Es ist das ein farbloser, krystallinischer Körper, der bei 135° schmilzt und bei 170° siedet. Er löst sich in Alkohol und Aether, nicht aber in Wasser, und besitzt einen kampferartigen, zu Thränen reizenden Geruch. Zur Darstellung desselben lässt man ein Gemenge von 500 Gr. Salzsäure, 300 Gr. grobgekörntem $Cr_2O_7K_2$, 200 Gr. Salpetersäure und 30 Gr. Schwefelkohlenstoff in einem offenen Kolben etwa 8 Tage stehen. Hierauf fügt man Wasser hinzu, um die Salze zu lösen, und filtrirt die Krystalle CCl_4SO_2 ab.

Kocht man das Chlorid mit Kalilauge oder Barytwasser, so erhält man Salze der **Trichlormethylsulfosäure** $CCl_3.SO_3H$, deren Baryumsalz $(CCl_3.SO_3)_2Ba + H_2O$ in Blättchen krystallisirt. Die freie Säure kann aus dem Baryumsalz durch Schwefelsäure abgeschieden werden und krystallisirt in zerfliesslichen Prismen. Lässt man auf die Lösung der Säure nascirenden Wasserstoff (Natriumamalgam) einwirken, so erhält man successive die Körper $CHCl_2.SO_3H$, $CH_2Cl.SO_3H$ und zuletzt $CH_3.SO_3H$ — die Methylsulfosäure. Es bildeten diese Reactionen einen der ersten Fälle der Umwandlung eines mineralischen Körpers (CS_2) in einen sog. organischen.

Aethylsulfosäure $C_2H_5.SO_3H$ bildet eine dicke Flüssigkeit, die krystallisirbar ist. Ihr Bleisalz $(C_2H_5.SO_3)_2Pb$ krystallisirt in leicht löslichen Blättchen. Durch concentrirte Salpetersäure wird sie zu Aethylschwefelsäure $SO_4(C_2H_5)H$ oxydirt. Ihr Chlorid $C_2H_5.SO_2Cl$ bildet eine bei 173° siedende Flüssigkeit. Ihr Aethylester $C_2H_5.SO_3.C_2H_5$ siedet bei 213,4° (S. 133).

Ester der Thioschwefelsäure und Alkylthiosulfonsäuren.

Wie aus den Salzen der schwefligen Säure durch Alkyljodide die Alkylsulfosäuren gebildet werden (S. 133), so entstehen aus den Salzen der Thioschwefelsäure (unterschwefligen Säure) die entsprechenden Alkylthioschwefelsäuren:

$$KS.SO_3K + C_2H_5J = C_2H_5.S.SO_3K + KJ.$$

Es reagiren in dieser Weise jedoch nur die primären gesättigten Alkyljodide (Ber. **15**, 1939). Die Aethylverbindung ist auch durch Einwirkung von Jod auf ein Gemenge von Mercaptan mit Natriumsulfit SO_3Na_2 erhalten worden. Die Salze der Alkylthiosulfosäuren krystallisiren gut. Durch Kochen mit Salzsäure werden sie in Mercaptane und schweflige Säure gespalten. Beim Erhitzen zerfallen sie in Alkyldisulfide $(C_2H_5)_2S_2$ und dithionsaure Salze (resp. $SO_4K_2 + SO_2$).

Verschieden von den Alkylthioschwefelsäuren sind die Alkylthiosulfosäuren $R.SO_2.SH$, welche durch Einwirkung der Sulfosäurechloride auf Schwefelkaliumlösung gebildet werden:

$$C_2H_5.SO_2Cl + K_2S = C_2H_5.SO_2.SK + KCl$$

Die Ester der Alkylthiosulfosäuren $R.SO_2.SR$, früher als Alkyldisulfoxyde $R_2S_2O_2$ bezeichnet, entstehen aus den Alkalisalzen durch Einwirkung von Alkylbromiden (Ber. **15**, 123):

$$C_2H_5.SO_2.SK + C_2H_5Br = C_2H_5.SO_2.S.C_2H_5 + KBr;$$

ferner durch Oxydation der Mercaptane und Alkyldisulfide mit verdünnter Salpetersäure:

$$(C_2H_5)_2S_2 + O_2 = C_2H_5.SO_2.SC_2H_5.$$

Die Alkylthiosulfonsäureester sind in Wasser unlösliche Flüssigkeiten, von widrigem zwiebelartigen Geruch. Beim Destilliren werden sie theilweise zersetzt; mit Wasserdampf sind sie unzersetzt flüchtig. Durch Alkalien werden die Ester verseift unter Bildung von Sulfinsäuren und Disulfiden, welche letztere theilweise in Sulfinsäuren und Mercaptane zerfallen (Ber. **19**, 1241). Mit Kaliumsulfid entstehen aus den Estern alkylthiosulfonsaure Salze und Mercaptide (Ber. **19**, 3131). Durch Zink und Schwefelsäure wurden die Ester zu Disulfiden und Mercaptaner reducirt; durch Zinkstaub entstehen Alkylsulfinsäuren (deren Zinksalze) und Zinkmercaptide. Durch Salpetersäure werden die Ester zu 2 Mol. der Sulfonsäuren oxydirt.

Aethylthiosulfonsäureaethylester $C_2H_5.SO_2.S.C_2H_5$ siedet gegen 130—140°

Ester der hydroschwefligen Säure-Sulfinsäuren.

Der hydroschwefligen Säure SO_2H_2 entsprechen die zwei Structurformeln

$$\overset{IV}{HSO.OH} \quad \text{und} \quad \begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\!\!>\!\overset{VI}{SO_2}$$

Durch Ersetzung von 1 Atom Wasserstoff deriviren die Sulfinsäuren, wie

$$1)\ C_2H_5.\overset{IV}{SO.OH} \quad \text{oder} \quad 2)\ \begin{matrix} C_2H_5 \\ H \end{matrix}\!\!>\!\overset{VI}{SO_2}$$

Aethylsulfinsäure

Beide Formen sind wahrscheinlich gleichdeutig oder tautomer (s. S. 30), während die von ihnen derivirenden Alkylverbindungen isomer sind:

$$\underset{\text{Aethylsulfinsäureester}}{C_2H_5.SO.O.C_2H_5} \quad \text{und} \quad \underset{\text{Diaethylsulfon}}{\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\!SO_2}$$

Es sind diese Verhältnisse ganz analog denen bei den isomeren Estern der schwefligen Säure (s. S. 132).

Die Sulfinsäuren (ihre Zinksalze) entstehen durch Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Zinkalkyle:

$$(C_2H_5)_2Zn + 2SO_2 = (C_2H_5.SO_2)_2Zn$$

in ähnlicher Weise wie durch Kohlendioxyd CO_2 die Carbonsäuren, (wie $C_2H_5.CO_2H$) gebildet werden.

Leichter werden die Sulfinsäuren aus den Chloriden der Sulfosäuren durch Einwirkung von Zinkstaub gewonnen:

$$2C_2H_5.SO_2Cl + 2Zn = (C_2H_5.SO_2)_2Zn + ZnCl_2$$

Durch Umwandlung der Zinksalze mittelst Baryumhydrat in die Baryumsalze und Zersetzen der letzteren mit Schwefelsäure gewinnt man die freien Sulfinsäuren, als dicke, stark saure Flüssigkeiten die sich beim Erhitzen zersetzen. Die Natriumsalze entstehen auch durch Oxydation der trocknen Natriummercaptide an der Luft: $C_2H_5.SNa + O_2 = C_2H_5.SO_2Na$.

Durch Einwirkung von Alkyljodiden auf die Alkalisalze der Sulfonsäuren entstehen die Sulfone (s. S. 122), während die wahren Ester der Sulfinsäuren durch Esterificiren der Säuren mit Alkohol und HCl oder durch Einwirkung von Chlorkohlensäureester auf sulfinsaure Salze gebildet werden (Ber. 18, 2493):

$$R.SO_2Na + Cl.CO_2R = R.SO.OR + CO_2 + NaCl.$$

Durch Verseifen der Sulfinsäureester mittelst Alkalien oder Wasser werden sie in Alkohol und Sulfinsäure gespalten, während die isomeren Sulfine nicht verändert werden.

Die freien Sulfinsäuren sind wenig beständig und gehen leicht durch Oxydation in Sulfonsäuren über. In gleicher Weise werden die Sulfinsäureester durch Kaliumpermanganat und Essigsäure zu den Sulfonsäureestern oxydirt (Ber. 19, 1225), während die isomeren Sulfone unverändert bleiben.

Methylsulfinsäure $CH_3.SO_2H$ und **Aethylsulfinsäure** $C_2H_5.SO_2H$ sind in Wasser leicht lösliche Flüssigkeiten; in wässeriger Lösung zersetzen sie sich leicht unter Abscheidung von Schwefel.

Ester der Chlorsäuren.

Ueberchlorsäure-aethylester $ClO_3.O.C_2H_5$ entsteht durch Einwirkung von Aethyljodid auf überchlorsaures Silber; eine farblose Flüssigkeit die sehr leicht heftig explodirt.

Die Ester der unterchlorigen Säure ClOH entstehen beim Mischen von conc. wässeriger unterchloriger Säure mit Alkohol, wobei sie sich als gelbe Oele abscheiden. Sie sieden bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt, explodiren aber sehr heftig beim Ueberhitzen. (Ber. 18, 1767 und 19, 857).

Methylhypochlorit $ClO.CH_3$ siedet bei 12°. **Aethylhypochlorit** $ClO.C_2H_5$ siedet bei 36°. Beide besitzen einen sehr stechenden, die Athmungsorgane stark angreifenden Geruch.

Mit Schwefeldioxyd vereinigen sich die Unterchlorigsäureester zu den Chlorsulfonsäureestern (S. 131). Mit Cyankalium bilden sie Chlorimidokohlensäureester $C(NCl)(O.C_2H_5)_2$ (s. diese).

Ester der Borsäure.

Die Ester der dreibasischen Borsäure $B(OH)_3$ entstehen bei der Einwirkung von BCl_3 auf Alkohole, neben Estern der einbasischen Säure BO.OH. Die erstern sind flüchtige, dicke Flüssigkeiten, während die letzteren bei der Destillation sich zersetzen. Saure Ester oder Estersäuren der Borsäure sind nicht bekannt. Durch Wasser werden die Ester sehr leicht zersetzt.

Borsäure-methylester $B(O.CH_3)_3$ siedet bei 65°. Der **Aethylester** $B(O.C_2H_5)_3$ wird auch durch Destillation von aethylschwefelsaurem Kalium mit Borax erhalten und siedet bei 119°.

Ester der Phosphorsäuren.

Von der dreibasischen Phosphorsäure $PO(OH_3)$ leiten sich drei Reihen von Estern ab: die primären, secundären und tertiären, welche alle dicke Flüssigkeiten darstellen. Nur die tertiären sind unzersetzt flüchtig.

Phosphorsäure-triaethylester $PO(O.C_2H_5)_3$ wird durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Natriumaethylat erhalten:

$$POCl_3 + 3C_2H_5.ONa = PO(O.C_2H_5)_3 + 3NaCl.$$

Er bildet eine dicke, in Wasser, Alkohol und Aether lösliche Flüssigkeit, die bei 215° siedet. Die wässerige Lösung zersetzt sich leicht in den Diaethylester, dessen Bleisalz durch Kochen mit Bleioxyd erhalten wird.

Diaethyl-phosphorsäure $PO\begin{cases}(O.C_2H_5)_2\\OH\end{cases}$ wird durch Zersetzen des Bleisalzes mit H_2S als dicker Syrup gewonnen. Das Bleisalz krystallisirt in seideglänzenden Nadeln und zersetzt sich beim Erhitzen in den Triaethylester und das in Wasser unlösliche Bleisalz der **Monoaethylphosphorsäure** $PO(OH)_2.O.C_2H_5$.

Die Ester der symmetrischen phosphorigen Säure $P(OH)_3$ entstehen durch Einwirkung von PCl_3 auf Alkohole. Der **Triaethylester** $P(O.C_2H_5)_3$ siedet bei 191°.

Von der unsymmetrischen phosphorigen Säure $HPO(OH)_2$ lässt sich die Existenz von Aethersäuren $C_2H_5.PO(OH)_2$ ableiten, die den Sulfosäuren $C_2H_5.SO_2.OH$ (S. 133) entsprechen. Diese Phosphosäuren genannten Verbindungen entstehen bei der Oxydation der primären Phosphine (S. 150) mittelst Salpetersäure:

$$P(CH_3)H_2 + O_3 = CH_3.PO(OH)_2.$$

Sie bilden wallrathähnliche, krystallinische Körper, sind in Wasser löslich, reagiren stark sauer und geben saure und neutrale Salze, die meist krystallisirbar sind.

Methylphosphosäure $CH_3.PO(OH)_2$ schmilzt bei 105°. PCl_5 bildet daraus $CH_3.POCl_2$, welches bei 32° schmilzt und bei 163° siedet. Durch Wasser wird das Chlorid wieder in die Säure verwandelt.

Aethylphosphosäure $C_2H_5.PO(OH)_2$ schmilzt bei 44°.

Durch Einwirkung von PCl_3 auf Aldehyde entstehen Verbindungen, aus denen durch Wasser **Oxyalkylphosphosäuren**, wie $CH_3.CH(OH).PO(OH)_2$ gebildet werden (Ber. 18, Ref. 111).

Auch von der unterphosphorigen Säure $H_2PO.OH$ leiten sich ähnliche Verbindungen ab, welche Phosphinsäuren genannt werden können. Sie entstehen durch Oxydation der secundären Phosphine mittelst Salpetersäure:

$$P(CH_3)_2H + O_2 = (CH_3)_2PO.OH.$$

Die **Dimethylphosphinsäure** $(CH_3)_2PO.OH$ bildet eine paraffinähnliche Masse, die bei 76° schmilzt und unzersetzt flüchtig ist.

Ester der Arsensäuren.

Arsensäure-aethylester $AsO(O.C_2H_5)_3$ entsteht durch Einwirkung von Aethyljodid auf arsensaures Silber AsO_4Ag_3 und bildet eine dicke Flüssigkeit, die bei 235° siedet.

Ester der arsenigen Säure $As(OH)_3$ entstehen durch Destillation von Arsenbromür $AsBr_3$ mit Natriumalkoholaten. Sie sind unzersetzt flüchtig; durch Wasser werden sie sogleich in arsenige Säure und Alkohole zerlegt. Der Methylester $As(O.CH_3)_3$ siedet bei 128°; der Aethylester bei 166°.

Ferner existiren den Phosphosäuren $C_2H_5.PO(OH)_2$ und den Phosphinsäuren $(C_2H_5)_2PO.OH$ ganz entsprechende Arsenverbindungen, wie die **Methylarsonsäure** $CH_3.AsO(OH)_2$ und die **Dimethylarsinsäure** $(CH_3)_2AsO.OH$ oder **Kakodylsäure**. Dieselben werden bei den Verbindungen des Arsens mit Alkoholradicalen näher betrachtet werden.

Ester der Kieselsäuren.

Dieselben entstehen durch Einwirkung von $SiCl_4$ und $SiFl_4$ auf Alkohole oder Natriumalkoholate, wobei meist zugleich Ester der normalen Kieselsäure $Si(OH)_4$, der Metakieselsäure $SiO(OH)_2$ und der Dikieselsäure $Si_2O_7H_6$ gebildet werden, die durch fractionirte Destillation getrennt werden können.

Der normale Methylester $Si(O.CH_3)_4$ siedet bei 120—122°, der Dikieselsäure-methylester $Si_2O_7(CH_3)_6$ bei 202°.

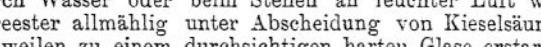
Der normale Aethylester $Si(O.C_2H_5)_4$ siedet bei 165°. Der Dikieselsäure-aethylester $Si_2O_7(C_2H_5)_6$, welcher auch durch Einwirkung des Siliciumoxychlorides Si_2OCl_6 auf Alkohol erhalten wird, siedet gegen 236°; der Metakieselsäure-aethylester $SiO(O.C_2H_5)_2$ siedet gegen 360°.

Durch Wasser oder beim Stehen an feuchter Luft werden die Kieselsäureester allmählig unter Abscheidung von Kieselsäure zerlegt, welche zuweilen zu einem durchsichtigen harten Glase erstarrt.

Amine.

Unter den Kohlenstoffverbindungen finden sich eine Reihe von basisch reagirenden Körpern, die als organische Basen oder Alkaloïde bezeichnet werden. Sie enthalten alle Stickstoff, und müssen als Derivate des Ammoniaks aufgefasst werden, welches ihren basischen Charakter bedingt. Wir betrachten hier nur die sogenannten Monamine, die sich von Ammoniak durch Vertretung des Wasserstoffs durch einwerthige Alkyle ableiten.

Es können im Ammoniakmolecül ein, zwei und drei Wasserstoffatome durch Alkyle ersetzt werden, wodurch die primären, secundären und tertiären Amine entstehen:



Aethylamin — Diaethylamin — Triaethylamin.

welche auch als Amid-, Imid, und Nitrilbasen bezeichnet werden. Sodann existiren Derivate, die den Ammoniumsalzen und dem hypothetischen Ammoniumhydroxyd $NH_4.OH$ enstprechen:

Tetraaethyl-ammoniumchlorid — Tetraaethyl-ammoniumhydroxyd.

Die wichtigsten allgemeinen Bildungsweisen dieser Verbindungen sind folgende:

1) Man erhitzt die Jodide oder Bromide der Alkoholradicale mit alkoholischem Ammoniak in geschlossenen Gefässen auf etwa 100° (A. W. Hofmann, 1849). Es findet hierbei Substitution des Wasserstoffs des Ammoniaks durch die Alkyle statt, und der zugleich gebildete Haloidwasserstoff vereinigt sich mit den Aminen zu Ammoniumsalzen:

$$NH_3 + C_2H_5J = NH_2(C_2H_5).HJ$$
$$NH_3 + 2C_2H_5J = NH(C_2H_5)_2.HJ + HJ$$
$$NH_3 + 3C_2H_5J = N(C_2H_5)_3.HJ + 2HJ.$$

Destillirt man diese Ammoniumsalze mit Kali- oder Natronlauge, so gehen die freien Amine über:

$$NH(C_2H_5)_2.HJ + KOH = NH(C_2H_5)_2 + KJ + H_2O.$$

Es ist bemerkenswerth, dass die primären Alkyljodide zugleich secundäre und tertiäre Amine bilden, während die secundären Alkyljodide (wie Isopropyljodid) nur primäre Amine (neben Alkylenen) geben (Ber. 15, 1288).

Die tertiären Amine verbinden sich ferner, bei derselben Operation, mit den Alkyljodiden zu Tetraalkylammoniumsalzen:

$$N(C_2H_5)_3 + C_2H_5J = \overset{\nabla}{N}(C_2H_5)_4J,$$

welche durch Destillation mit Kalilauge nicht zersetzt werden, beim Behandeln mit feuchtem Silberoxyd aber Ammoniumhydroxyde bilden:

$$N(C_2H_5)_4J + AgOH = N(C_2H_5)_4.OH + AgJ.$$

Bei der Einwirkung der primären Alkylhaloide auf Ammoniak entsteht stets ein Gemenge der Salze der primären, secundären und tertiären Amine und der Ammoniumbasen. Die letzteren können leicht rein abgeschieden werden, indem man das Gemenge mit Kalilauge destillirt, wobei die Amine übergehen, während die Ammoniumbasen zurückbleiben, da ihre Haloidverbindungen durch Alkalien nicht zerlegt werden.

Um die primären, secundären und tertiären Amine von einander zu trennen, was durch fractionirte Destillation nur schwierig erreicht wird, dient folgendes Verfahren (vergl. Ber. 8, 760). Man behandelt das Gemenge der trockenen Basen mit Oxalsäurediaethylester, wodurch das primäre Amin, z. B. Methylamin, in Dimethyloxamid übergeführt wird, das in heissem Wasser löslich ist; Dimethylamin bildet den Ester der Dimethyloxaminsäure (vergl. Oxalsäureverbindungen), während Trimethylamin unverändert bleibt:

$$2NH_2(CH_3) + C_2O_2\begin{matrix}O.C_2H_5\\O.C_2H_5\end{matrix} = C_2O_2\begin{matrix}NH.CH_3\\NH.CH_3\end{matrix} + 2C_2H_5OH$$

Oxalsäureaethylester — Dimethyloxamid

$$NH(CH_3)_2 + C_2O_2\begin{matrix}O.C_2H_5\\O.C_2H_5\end{matrix} = C_2O_2\begin{matrix}O.C_2H_5\\N(CH_3)_2\end{matrix} + C_2H_5.OH$$

Dimethyl-oxaminsäureester

Destillirt man nun das Reactionsproduct, so geht das unveränderte Trimethylamin über. Aus dem Rückstand wird durch Wasser Dimethyloxamid ausgezogen, das bei der Destillation mit Kalilauge in Methylamin und oxalsaures Kalium zerfällt:

$$C_2O_2\begin{matrix}NH.CH_3\\NH.CH_3\end{matrix} + 2KOH = C_2O_4K_2 + 2NH_2(CH_3).$$

Aus dem rückständigen, in Wasser unlöslichen, Dimethyl-oxaminsäureester wird durch Destillation mit Kalilauge Dimethylamin erhalten:

$$C_2O_2\begin{matrix}O.C_2H_5\\N(CH_3)_2\end{matrix} + 2KOH = C_2O_4K_2 + NH(CH_3)_2 + C_2H_5.OH.$$

Ein anderes Verfahren zur theilweisen Trennung der Amine beruht auf ihrem verschiedenen Verhalten gegen Schwefelkohlenstoff. Digerirt man die freien Basen (in Wasser, Alkohol oder Aether gelöst)

mit CS_2, so bilden die primären und secundären Amine Salze der Alkyldithiocarbaminsäuren (s. diese), während die tertiären unverändert bleiben und abdestillirt werden können. Kocht man den Rückstand mit $HgCl_2$ oder $FeCl_3$, so wird ein Theil des primären Amins aus der Verbindung als Senföl abgeschieden (Ber. 14, 2754 u. 15, 1290).

Aehnlich wie die Alkyljodide reagiren mit alkoholischem Ammoniak beim Erhitzen auf 100° die Salpetersäureester:

$$C_2H_5.O.NO_2 + NH_3 = C_2H_5.NH_2 + HNO_3.$$

Diese Reaction ist zur Darstellung von primären Aminen häufig sehr geeignet (Ber. 14, 421).

Ferner können auch direct Alkohole beim Erhitzen mit Chlorzink-ammoniak $ZnCl_2.NH_3$ auf 250°—260° in Mono-, Di- und Trialkylamine umgewandelt werden (Ber. 17, 640).

2) Man destillirt die Ester der Isocyansäure oder Isocyanursäure mit Kalilauge (Würtz, 1848):

$$CO{:}N.CH_3 + 2KOH = NH_2.CH_3 + CO_3K_2.$$

Ganz in derselben Weise bildet die Cyansäure Ammoniak:

$$CO{:}NH + 2KOH = NH_3 + CO_3K_2.$$

Es entstehen bei dieser Reaction nur primäre Amine.

Um Alkoholradicale in die entsprechenden Amine überzuführen, erwärmt man zweckmässig die Jodide mit cyansaurem Silber, mischt das Product mit gepulvertem Aetznatron und destillirt aus dem Oelbade (Ber. 10, 131).

Aehnlich wie die Isocyansäureester durch Alkalien, werden auch die ihnen analog constituirten Isothiocyansäureester (die Senföle, s. diese) durch Schwefelsäure unter Bildung von primären Aminen zerlegt.

3) Man erwärmt die Isocyanide der Alkyle mit verdünnter Salzsäure, wobei Ameisensäure abgespalten wird (A. W. Hofmann):

$$C_2H_5.NC + 2H_2O = C_2H_5.NH_2 + CH_2O_2.$$

Die Isocyanide gewinnt man durch Erhitzen der Alkyljodide mit Cyansilber (siehe diese).

4) Einwirkung von nascirendem Wasserstoff (Zink und Schwefelsäure) auf die Nitrile oder Alkylcyanide (Mendius):

$$\underset{\text{Cyanwasserstoff}}{HCN} + 2H_2 = \underset{\text{Methylamin}}{CH_3.NH_2}$$

$$\underset{\text{Acetonitril}}{CH_3.CN} + 2H_2 = \underset{\text{Aethylamin.}}{CH_3.CH_2.NH_2}$$

Zweckmässiger wirkt man auf die Lösung des Nitrils in absolutem Alkohol mit metallischem Natrium ein; es können so auch die Dicyanide in Diamine umgewandelt werden (Ber. 18, 2957 u. 19, 783).

5) Einwirkung von nascirendem Wasserstoff (Zinn und Salzsäure) auf die Nitroaethane (Seite 86):

$$CH_3.NO_2 + 3H_2 = CH_3.NH_2 + 2H_2O.$$

6) Eine sehr geeignete Methode zur Darstellung von pri-

mären Aminen beruht auf der Umwandlung von Fettsäuren (A. W. Hofmann, Ber. 15, 762). Die Amide der Fettsäuren (s. diese) werden zunächst durch Brom und Kalilauge in Bromamide übergeführt:

$$C_2H_5.CO.NH_2 + Br_2 + KOH = C_2H_5.CO.NHBr + KBr + H_2O.$$

Letztere bilden beim weitern Erwärmen mit Alkalien unter Abspaltung von CO_2 die nächst niederen primären Amine:

$$C_2H_5.CO.NHBr + 3KOH = C_2H_5.NH_2 + CO_3K_2 + KBr + H_2O.$$

Wendet man auf 1 Mol. Brom 2 Mol. des Amides an, so entstehen gemischte Harnstoffe:

$$2CH_3.CO.NH_2 + Br_2 = CO\begin{cases}NH.CO.CH_3\\NH.CH_3\end{cases} + 2HBr$$

Methylacetylharnstoff.

Die Amide der Fettsäuren mit mehr als 5 C-Atomen liefern neben den Aminen zugleich in steigender Menge auch Nitrile der nächst niederen Säuren:

$$C_8H_{17}.CO.NH_2 \text{ giebt } C_7H_{15}.CN.$$

Es entstehen hierbei durch Austritt von CO zunächst die Amine, welche mit Brom Dibromamine bilden, die weiter durch Kalilauge in Nitrile verwandelt werden (Ber. 17, 1406 u. 1920):

$$C_8H_{17}.NBr_2\ (C_7H_{15}.CH_2.NBr_2) \text{ giebt } C_7H_{15}.CN.$$

Diese Reactionen eignen sich auch zur Umwandlung der Säureamide der Benzolreihe in Amine (Ber. 18, 2734 u. 19, 1822).

7) Zur Ueberführung der Aldehyde und Ketone in die ihnen entsprechenden primären Amine lässt man auf ihre Verbindungen mit Phenylhydrazin nascirenden Wasserstoff einwirken — am besten Natriumamalgam und Eisessig auf die alkoholischen Lösungen (Ber. 19, 1925):

$$CH_3.CH{:}N_2H.C_6H_5 + 2H_2 = CH_3.CH_2.NH_2 + C_6H_5.NH_2.$$

In gleicher Weise können primäre Amine auch aus den Verbindungen der Aldehyde und Ketone mit Hydroxylamin (den Aldoximen und Acetoximen, s. diese) gewonnen werden (Ber. 19, 3232).

Ausser diesen allgemeinen Methoden existiren noch verschiedene andere Bildungsweisen der Amine; so entstehen sie durch Zersetzung complicirterer stickstoffhaltiger Verbindungen, wie z. B. der Amidosäuren.

Aus den Ammoniumbasen können umgekehrt durch trockene Destillation ihrer Haloidsalze die tertiären, secundären und primären Amine gewonnen werden:

$$\begin{aligned} N(CH_3)_4Cl &= N(CH_3)_3 + CH_3Cl \\ N(CH_3)_3HCl &= NH(CH_3)_2 + CH_3Cl \\ NH(CH_3)_2HCl &= NH_2(CH_3) + CH_3Cl \text{ etc.} \end{aligned}$$

Es dienen diese Reactionen zur technischen Darstellung von Methylchlorid aus Trimethylamin.

Die Amine verhalten sich dem Ammoniak ganz ähnlich. Die niedrigeren sind in Wasser sehr leicht lösliche Gase von ammoniakalischem Geruch, die sich vom Ammoniak durch ihre Brennbarkeit unterscheiden. Die höhern sind Flüssigkeiten und in Wasser leicht löslich; nur die höchsten sind schwer löslich. Die Entwässerung der Amine geschieht am besten durch Destillation über Baryumoxyd. Die Basicität der Amine ist stärker als die des Ammoniaks und wächst mit der Zahl der eintretenden Alkyle; die tertiären Amine sind stärker basisch als die secundären, letztere stärker als die primären. Sie können daher Ammoniak aus den Ammoniumsalzen verdrängen. Mit den Säuren verbinden sie sich, gleich dem Ammoniak, direct zu Salzen, die sich von den Ammoniaksalzen durch ihre Löslichkeit in Alkohol unterscheiden. Mit einigen Metallchloriden bilden sie den Ammoniumdoppelsalzen ganz ähnliche Verbindungen, wie

$[N(CH_3)H_3Cl]_2PtCl_4$ $N(CH_3)H_3Cl.AuCl_3$ $[N(CH_3)_3HCl]_2HgCl_2$.

Auch in den Alaunen, Cuprammoniumsalzen und anderen Verbindungen kann das Ammoniak durch Amine vertreten werden.

Sehr charakteristisch ist das Verhalten der Amine gegen salpetrige Säure. Die primären Amine werden durch salpetrige Säure (zweckmässiger wirkt man auf ihre Haloidsalze mit Silbernitrit ein) in die entsprechenden Alkohole übergeführt (vgl. S. 101):

$$C_2H_5.NH_2 + NO.OH = C_2H_5.OH + N_2 + H_2O,$$

eine Reaction, die der Zersetzung von Ammoniumnitrit in Wasser und Stickstoff ganz analog ist:

$$NH_3 + NO.OH = H_2O + N_2 + H_2O.$$

Die secundären Amine werden durch salpetrige Säure in Nitrosoamine übergeführt (s. S. 145):

$$(CH_3)_2NH + NO.OH = \underset{\text{Nitrosodimethylamin}}{(CH_3)_2N.NO} + H_2O,$$

während die tertiären Amine unverändert bleiben oder Zersetzungen erleiden. Es können diese Reactionen auch zur Trennung der Amine benutzt werden.

Beim Erhitzen mit Kaliumpermanganatlösung erleiden die Amine Zersetzung, indem der Stickstoff als NH_3 eliminirt wird und die Alkyle zu den entsprechenden Aldehyden und Säuren oxydirt werden (Ber. 8, 1237).

Mit alkalischer Bromlösung geben die primären Amine (ihre HCl-Salze) alkylirte Dibromstickstoffe, wie $C_2H_5.NBr_2$, während die secundären Amine unter Abspaltung von Alkylenbromiden primäre Amine bilden (Ber. 16, 558):

$$(C_2H_5)_2NH + Br_2 = C_2H_5.NH_2 + C_2H_4Br_2.$$

Die Bromide der höheren Alkylamine wurden durch Alkalien in Nitrile verwandelt (s. S. 142).

Durch Einwirkung von Dinitrochlorbenzol auf primäre und secundäre Amine entstehen Verbindungen, welche zur Charakterisirung derselben dienen können (Ber. 18, Ref. 540).

Die möglichen Isomerien der Amine sind sehr zahlreich und werden nicht nur durch die Isomerie der Alkoholradicale, sondern auch durch die Zahl der ersetzenden Gruppen bedingt, wie aus folgenden Beispielen ersichtlich:

Propyl- und Isopropyl-amin.

Methyl-aethyl-amin

Trimethylamin.

Sie können dadurch unterschieden werden, dass die primären Amine bei der Einwirkung von Aethyljodid noch zwei Aethylgruppen, die secundären aber deren nur eine aufnehmen; während die tertiären Amine direct Ammoniumbasen bilden. Besonders charakteristisch für die primären Amine ist ihre Fähigkeit Carbylamine und Senföle zu bilden (s. diese), die leicht durch den Geruch erkannt werden können (Ber. 8, 108 und 461).

Primäre Amine.

Methylamin $CH_3.NH_2$ entsteht durch Erhitzen von Cyansäuremethylester mit Kalilauge (S. 141), durch Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf Chlorpikrin $CCl_3(NO_2)$, von nascirendem Wasserstoff auf Cyanwasserstoff, durch Zersetzung verschiedener natürlicher Alkaloide, wie Theïn, Kreatin, Morphin. Am besten gewinnt man es aus Acetbromamid beim Erwärmen mit Kalilauge (S. 142 und Ber. 14, 764):

$$CH_3.CO.NHBr + 3KOH = CH_3.NH_2 + CO_3K_2 + KBr + H_2O.$$

Es ist ein farbloses, ammoniakähnlich riechendes Gas, das sich unter 0^0 zu einer Flüssigkeit condensirt. Es unterscheidet sich vom Ammoniak durch seine Brennbarkeit an der Luft. Bei 12^0 lösen sich 1150 Volume des Gases in 1 Vol. Wasser. Die wässerige Lösung zeigt alle Eigenschaften des wässerigen Ammoniaks, löst jedoch nicht die Oxyde von Kobalt, Nickel und Cadmium. Jod (wie auch Brom) fällt aus der Lösung einen dunkelrothen Niederschlag von $CH_3.NJ_2$:

$$3CH_3.NH_2 + 2J_2 = CH_3.NJ_2 + 2CH_3.NH_2.HJ.$$

Ueber erhitztes Kalium geleitet, zersetzt es sich in Cyankalium und Wasserstoff: $CH_3.NH_2 + K = CNK + 5H$.

Die Salze des Methylamins sind in Wasser leicht löslich. Das HCl-Salz krystallisirt in grossen, zerfliesslichen Blättern, die gegen 100° schmelzen und unzersetzt destilliren. Mit $PtCl_4$ giebt es einen gelben, krystallinischen Niederschlag des Doppelsalzes $[NH_2(CH_3)HCl]_2.PtCl_4$. Das $AuCl_3$-Doppelsalz krystallisirt in Nadeln.

Aethylamin $C_2H_5.NH_2$ ist eine bewegliche Flüssigkeit, vom sp. Gew. 0,696 bei 8°, die bei 18° siedet. Mit Wasser mischt es sich in allen Verhältnissen. Es verdrängt Ammoniak aus den Ammoniumsalzen, verhält sich sonst dem Ammoniak ganz ähnlich, löst aber im Ueberschuss Aluminiumhydrat wieder auf.

Das HCl-Salz $NH_3(C_2H_5)Cl$ krystallisirt in grossen zerfliesslichen Blättern, die bei 80° schmelzen. Das Platindoppelsalz krystallisirt in orangerothen Rhomboëdern. Auch mit $PtCl_2$ bildet es, ähnlich dem Ammoniak, eine Verbindung $PtCl_2(C_2H_5.NH_2)_2$. Mit CO_2 vereinigt es sich zu einer weissen Masse, die aus der Lösung von $BaCl_2$ allmählich Baryumcarbonat fällt und wahrscheinlich dem carbaminsauren Ammonium entspricht.

Propylamin $C_3H_7.NH_2$ ist eine bei 49° siedende Flüssigkeit. **Isopropylamin** $C_3H_7.NH_2$, siedet bei 31—32°.

Butylamin $C_4H_9.NH_2$ (normales) siedet bei 76°; **Isobutylamin** $C_4H_9.NH_2$, aus Gährungsbutylalkohol und aus gew. Valeriansäureamid, siedet bei 66°.

Normalamylamin $C_5H_{11}.NH_2$, aus normalem Capronamid $C_6H_{11}.CO.NH_2$, siedet bei 103°.

Isoamylamin $C_5H_{11}.NH_2$, durch Destillation von Leucin mit Kalilauge und aus Isocapronamid erhalten, ist eine bei 95° siedende Flüssigkeit. Mischt sich mit Wasser und brennt mit leuchtender Flamme. **Nonylamin** $C_9H_{19}.NH_2$ aus Normalcaprinsäureamid, siedet gegen 195° und ist in Wasser schon schwer löslich.

Allylamin $C_3H_5.NH_2$ wird durch Einwirkung von concentr. Schwefelsäure oder von Zink und Salzsäure auf Senföl ($C_3H_5.N:CS$) gewonnen und bildet eine bei 58° siedende Flüssigkeit.

Secundäre Amine.

Dimethylamin $NH(CH_3)_2$, am leichtesten durch Kochen von Nitrosodimethylanilin oder von Dinitrodimethylanilin (Ann. 222, 119) mit Kalilauge zu erhalten, ist ein in Wasser leicht lösliches Gas, das unter + 8° sich zu einer Flüssigkeit verdichtet. Das Platindoppelsalz krystallisirt in grossen Nadeln.

Diaethylamin $NH(C_2H_5)_2$ ist eine in Wasser lösliche Flüssigkeit, die bei 57° siedet. Sein HCl-Salz schmilzt bei 216° und siedet gegen 325°.

Die secundären Amine werden auch als Imidbasen bezeichnet

Durch Einwirkung von Sulfurylchlorid SO_2Cl_2 auf die freien secundären Amine entstehen Sulfamide, wie $SO_2\begin{smallmatrix}N(CH_3)_2\\N(CH_3)_2\end{smallmatrix}$, während mit

den HCl-Salzen der secund. Amine Chloride $SO_2{<}^{NR_2}_{Cl}$ gebildet werden, die sich mit Wasser zu Sulfaminsäuren $SO_2{<}^{NR_2}_{OH}$ umsetzen (Ann. 222, 118). In ähnlicher Weise wirkt auch SO_3 auf primäre und secundäre Amine unter Bildung von Mono- und Dialkylsulfaminsäuren (Ber. 16, 1265).

Nitrosoamine. Unter Nitrosoaminen versteht man Nitrosokörper (S. 86), welche die Nitrosogruppe an N gebunden enthalten. Alle basischen secundären Amine (Imine) wie $(CH_3)_2NH$ und $C_6H_5{>}^{}_{C_2H_3O}{>}NH$, sind befähigt durch Ersetzung des Wasserstoffes der Imidgruppe solche Nitrosoamine zu bilden. Man gewinnt sie entweder aus den freien Imiden durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die Lösungen in Wasser, Aether oder Eisessig, oder aus den Salzen mittelst Kaliumnitrit beim Erwärmen in wässeriger oder saurer Lösung (s. S. 143 und Ber. 9, 112). Sie bilden meist ölige, gelbe Flüssigkeiten, die in Wasser unlöslich sind, unzersetzt destilliren und auch mit Wasserdampf flüchtig sind. Durch Alkalien und Säuren werden sie meist nicht verändert; mit Phenol und Schwefelsäure geben sie die Nitrosoreaction (s. S. 87). Durch Reduction mittelst Zinkstaub und Essigsäure in alkoholischer Lösung bilden sie die Hydrazine (S. 148). Durch Kochen mit Salzsäure werden sie in salpetrige Säure und Dialkylamine gespalten.

Dimethylnitrosamin $(CH_3)_2N.NO$ bildet ein gelbes, stechend riechendes Oel, das bei 148° siedet. **Diaethylnitrosamin** $(C_2H_5)_2N.NO$, Nitrosodiaethylin, aus HCl-Diaethylamin durch Destillation mit KNO_2 in wässeriger Lösung erhalten, ist ein bei 177° siedendes Oel. Durch conc. Salzsäure wird aus ihm Diaethylamin regenerirt.

Nitroamine, welche die Nitrogruppe an Stickstoff gebunden enthalten, entstehen durch Einwirkung von conc. Salpetersäure auf verschiedene Amidderivate (Ber. 18, Ref. 146).

Nitrodiaethylamin $(CH_3)_2N.NO_2$, Dimethylnitroamin, ist ein krystallinischer Körper, der bei 58° schmilzt und bei 187° siedet.

Tertiäre Amine.

Trimethylamin $N(CH_3)_3$, isomer mit Propylamin $C_3H_7.NH_2$, ist in der Häringslake enthalten und entsteht bei der Destillation von Betaïn (aus Runkelrüben) mit Kalilauge. Man gewinnt es im Grossen aus der Häringslake und durch Destillation von Melassenschlempe. Eine in Wasser leicht lösliche Flüssigkeit, die bei 9,3° siedet. Der Geruch der Häringslake ist dem Trimethylamin eigen. Das HCl-Salz ist leicht zerfliesslich.

Triaethylamin $N(C_2H_5)_3$ siedet bei 89° und ist in Wasser wenig löslich. Es entsteht auch beim Erhitzen von Isocyansäureaethylester mit Natriumalkoholat: $CO{:}N.C_2H_5 + 2C_2H_5.ONa = N(C_2H_5)_3 + CO_3Na_2$.

Ammoniumbasen.

Die tertiären Amine vereinigen sich mit den Alkyljodiden zu Ammoniumjodiden, welche durch Aetzalkalien selbst beim Kochen kaum verändert werden (S. 140). Bei der Einwirkung von feuchtem Silberoxyd aber entstehen aus ihnen die Ammoniumhydroxyde:

$$N(C_2H_5)_4J + AgOH = N(C_2H_5)_4.OH + AgJ.$$

Diese Ammoniumhydroxyde sind dem Kalium- oder Natriumhydroxyd ganz ähnlich. Sie besitzen eine stark alkalische Reaction, verseifen Fette und sind an der Luft zerfliesslich. Durch Verdunsten der wässerigen Lösung im Vacuum können sie krystallisirt erhalten werden. Mit den Säuren bilden sie Ammoniumsalze, die meist gut krystallisiren.

Bei starkem Erhitzen zerfallen sie in tertiäre Amine und Alkohole oder deren Zersetzungsproducte (C_nH_{2n} und H_2O):

$$N(C_2H_5)_4.OH = N(C_2H_5)_3 + C_2H_4 + H_2O.$$

Enthält die Ammoniumbase verschiedene Alkyle, so wird gewöhnlich eine Aethylgruppe abgespalten (Ber. 14, 494).

Fügt man zu der wässerigen Lösung der Jodide Jod, so werden Verbindungen mit 3 und mit 5 Atomen Jod gefällt:

$$(C_2H_5)_4NJ.J_2 \qquad (C_2H_5)_4NJ.2J_2.$$

Die Trijodide sind meist dunkelviolette Körper, während die Pentajodide dem Jod sehr ähnlich sehen.

Tetraaethyl-ammoniumjodid $N(C_2H_5)_4J$ wird durch Mengen von Triaethylamin mit Aethyljodid erhalten; die Mischung erwärmt sich und erstarrt beim Abkühlen krystallinisch. Es krystallisirt aus Wasser oder Alkohol in grossen Prismen, schmilzt beim Erhitzen und zersetzt sich dann in $N(C_2H_5)_3$ und C_2H_5J. Mit feuchtem Silberoxyd bildet es

Tetraaethyl-ammoniumhydroxyd $N(C_2H_5)_4.OH$, das in feinen, leicht zerfliesslichen Nadeln krystallisirt. An der Luft zieht es begierig Kohlensäure an. Sein Platindoppelsalz $[N(C_2H_5)_4Cl]_2,PtCl_4$ krystallisirt in Octaëdern.

Durch Einwirkung von CNH-Säure auf das Hydroxyd oder von Cyanbarium auf das Jodid entsteht **Tetraaethyl-ammoniumcyanid** $(C_2H_5)_4N.CN$, als eine weisse krystallinische Masse. Durch Kochen mit Alkalien wird es in NH_3, Ameisensäure und das Ammoniumhydroxyd zerlegt.

Dimethyl-diaethyl-ammoniumchlorid $\begin{matrix}(CH_3)_2\\(C_2H_5)_2\end{matrix}\Big\}NCl$ ist aus Dimethylamin und Aethyljodid, wie auch aus Diaethylamin und Methyljodid erhalten worden:

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\Big\}N.C_2H_5J \quad \text{und} \quad \begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\CH_3\end{matrix}\Big\}N.CH_3J;$$

beide Körper sind identisch (Ann. 180, 173). Es wird hierdurch erwiesen, dass die Ammoniumverbindungen nicht, wie

früher angenommen wurde, Molecularverbindungen sind (die vorstehenden Formeln sollen nur die verschiedenen Bildungsweisen bezeichnen), sondern wahre atomistische Verbindungen darstellen; ferner ergiebt sich daraus die Gleichwerthigkeit der fünf Stickstoffaffinitäten.

Hydroxylaminderivate.

Aehnlich wie von Ammoniak die Amine, so leiten sich von Hydroxylamin $H_2N.OH$ analoge Alkylverbindungen ab, welche den Aminen sehr ähnlich sind. Die durch Eintritt eines Alkyls derivirenden Formen

$$\underset{\text{Alkylhydroxylamin}}{CH_3.NH.OH} \quad \text{und} \quad \underset{\text{Hydroxylaminaether}}{NH_2.O.CH_3}.$$

scheinen identisch (tautomer) zu sein (s. S. 30). Die Verbindungen der ersteren Form entstehen aus den Aethylbenzhydroxamsäure-estern, wie $C_7H_5O.N(CH_3).OC_2H_5$, durch Einwirkung von Salzsäure.

Methylhydroxylamin $CH_3.NH.OH$ ist ein Gas. **Aethylhydroxylamin** $C_2H_5.NH.OH$ ist eine bei 68° siedende Flüssigkeit.

Die Verbindungen der zweiten Form können durch Spaltung der Benzaldoximaether, wie $C_6H_5.CH:N.O.CH_3$ beim Erwärmen mit Säuren gewonnen werden. Der so erhaltene **Hydroxylamin-methylaether** $H_2N.O.CH_3$ scheint identisch mit Methylhydroxylamin zu sein (Ber. 18, 2224).

Hydrazine.

Wie die Amine Derivate des Ammoniaks sind, so deriviren die Hydrazine von dem Körper $H_2N{-}NH_2$, Diamid oder Hydrazin genannt, welcher in freiem Zustande bis jetzt noch nicht erhalten worden ist, aber Analoga in dem flüss. Phosphorwasserstoff $H_2P{-}PH_2$ und im Dimethylarsin $(CH_3)_2As{-}As(CH_3)_2$ besitzt. Bis jetzt sind nur Derivate des Hydrazins mit 1 und 2 Alkylen bekannt (vergl. Phenylhydrazin), wie

$$\underset{\text{Methylhydrazin}}{(CH_3)HN{-}NH_2} \quad \text{und} \quad \underset{\text{Dimethylhydrazin.}}{(CH_3)_2N{-}NH_2}$$

Die letzteren entstehen aus den Nitrosoaminen durch Einwirkung von Zinkstaub und Essigsäure auf die wässerigen oder alkoholischen Lösungen:

$$(CH_3)_2N.NO + 2H_2 = (CH_3)_2N.NH_2 + H_2O.$$

Nitrosoamine, welche auch Säureradicale enthalten, wie $\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_2H_3O \end{matrix}\!\!>\!N.NO$ geben keine entsprechenden Hydrazine, sondern regeneriren die Amide.

Ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften nach sind die Hydrazine den Aminen sehr ähnlich. Sie unterscheiden

sich von ihnen durch ihre Fähigkeit alkalische Kupferlösung zu reduciren. Sie sind starke Basen, die mit 1 und 2 Aeq. der Säuren Salze bilden.

Dimethylhydrazin $(CH_3)_2N.NH_2$ und **Diaethylhydrazin** $(C_2H_5)_2N.NH_2$ sind leicht flüchtige Flüssigkeiten, von ammoniakalischem Geruch und in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich; letzteres siedet bei 96—99°. Dimethylhydrazin ist auch durch Reduction von Nitrodimethylamin erhalten worden (S. 146).

Das Diaethylhydrazin verbindet sich mit Aethyljodid zu dem Körper $(C_2H_5)_2N.NH_2.C_2H_5J$, welcher als das Ammoniumjodid $(C_2H_5)_3N\overset{NH_2}{\underset{J}{<}}$ aufzufassen ist, da es durch Alkalien nicht zerlegt wird und mit feuchtem Silberoxyd ein stark alkalisches Ammoniumhydroxyd bildet. Durch nascirenden Wasserstoff (Zink und Schwefelsäure) zerfällt dieses Jodid nach der Gleichung:

$$(C_2H_5)_3N\overset{NH_2}{\underset{J}{<}} + 2H = (C_2H_5)_3N + NH_3 + HJ.$$

Auch diese Reaction spricht dafür, dass die Ammoniumkörper atomistische Verbindungen eines fünfwerthigen Stickstoffs darstellen (Ann. **199**, 318). Durch Einwirkung von Quecksilberoxyd auf Diaethylhydrazin entsteht das Tetrazon $(C_2H_5)_2N.N{:}N.N(C_2H_5)_2$, eine lauchartig riechende, stark basische Flüssigkeit.

Das **Aethylhydrazin** $(C_2H_5)HN.NH_2$ ist aus Diaethylharnstoff mittelst der Nitroso- und Hydrazinverbindung erhalten worden:

$$\begin{matrix} C_2H_5.NH \\ C_2H_5.NH \end{matrix}\!\!>CO \text{ giebt } \begin{matrix} C_2H_5.NH \\ C_2H_5.N \end{matrix}\!\!>\!\!\begin{matrix} CO \\ -NO \end{matrix} \text{ und } \begin{matrix} C_2H_5.NH \\ C_2H_5.N \end{matrix}\!\!>\!\!\begin{matrix} CO \\ -NH_2. \end{matrix}$$

Letztere zerfällt, ähnlich allen Harnstoffverbindungen, beim Erhitzen mit Alkalien oder Säuren in $C_2H_5.NH_2$, CO_2 und Aethylhydrazin. Das Aethylhydrazin ist dem Diaethylhydrazin sehr ähnlich und siedet bei 100°. Es reducirt die Fehling'sche Kupferlösung schon in der Kälte.

Durch Einwirkung von pyroschwefelsaurem Kalium auf Aethylhydrazin und Behandeln des Produktes mit Monokaliumcarbonat entsteht das Kaliumsalz der Aethylhydrazinsulfosäure $C_2H_5.NH{-}NH.SO_3K$, aus welchem durch Einwirkung von Quecksilberoxyd das Kaliumsalz der Diazoaethansulfonsäure $C_2H_5.N{=}N.SO_3K$ gebildet wird. Dieser Körper ist in der Fettreihe der einzige näher bekannte wahre Repräsentant einer in der Benzolreihe in zahlreichen Gliedern vorkommenden, sehr wichtigen Klasse von Verbindungen, welche Diazokörper genannt werden und die durch die einerseits an Kohlenstoffradicale gebundene Diazogruppe $-N{=}N-$ charakterisirt sind.

Phosphine oder Phosphorbasen.

Der Phosphorwasserstoff PH_3 hat nur schwach basische Eigenschaften und vereinigt sich nur mit HJ zu einer wenig be-

ständigen Phosphonium-Verbindung PH_4J. Durch Eintritt von Alkylen aber erlangt er den stark basischen Charakter des Ammoniaks und bildet den Aminen ganz entsprechende Verbindungen — die Phosphorbasen oder Phosphine.

Lässt man Alkyljodide auf Phosphorwasserstoff einwirken, so entstehen ausschliesslich tertiäre Phosphine und Phosphoniumjodide (Thenard):

$$PH_3 + 3C_2H_5J = P(C_2H_5)_3.HJ + 2HJ \text{ und}$$
$$P(C_2H_5)_3 + C_2H_5J = P(C_2H_5)_4J.$$

Die primären und secundären Phosphine sind erst in neuerer Zeit von A. W. Hofmann dargestellt worden, durch Einwirkung der Alkyljodide auf Jodphosphonium bei Gegenwart gewisser Metalloxyde, namentlich Zinkoxyd, indem das Gemenge auf etwa 150° erhitzt wird. Es bildet sich hierbei ein Gemenge der primären und secundären Phosphine (ihrer HJ-Salze):

$$2PH_4J + 2C_2H_5J + ZnO = 2P(C_2H_5)H_2.2HJ + ZnJ_2 + H_2O \text{ und}$$
$$PH_4J + 2C_2H_5J + ZnO = P(C_2H_5)_2H.HJ + ZnJ_2 + H_2O.$$

Behandelt man das krystallinische Reactionsproduct mit Wasser, so wird das Monophosphin frei:

$$P(C_2H_5)H_2J + H_2O = P(C_2H_5)H_2 + HJ + H_2O,$$

ähnlich wie PH_4J durch Wasser in PH_3 und HJ zersetzt wird, — während das HJ-Salz des Diaethylphosphins nicht verändert wird. Kocht man letzteres aber mit Natronlauge, so wird Diaethylphosphin ausgeschieden.

Die tertiären Phosphine sind zuerst von Thénard (1846) durch Einwirkung der Alkyljodide auf Phosphorcalcium erhalten worden. Sie entstehen ferner bei der Einwirkung der Zinkalkyle auf Phosphorchlorür:

$$2PCl_3 + 3(CH_3)_2Zn = 2P(CH_3)_3 + 3ZnCl_2,$$

wie auch beim Erhitzen der Alkyljodide mit amorphem Phosphor auf 100°. Am leichtesten erhält man sie durch Erhitzen von Jodphosphonium mit Alkyljodiden auf 150—180°, wobei zugleich Phosphoniumjodide gebildet werden:

$$PH_4J + 3CH_3J = P(CH_3)_3.HJ + 3HJ \text{ und}$$
$$P(CH_3)_3HJ + CH_3J = P(CH_3)_4J + HJ.$$

Erwärmt man das Reactionsproduct mit Kalilauge, so wird das tertiäre Phosphin ausgeschieden, während das Jodid der Phosphoniumbase nicht zersetzt wird (ähnlich wie bei den Aminen).

Die Phosphine sind farblose, stark lichtbrechende, flüchtige Flüssigkeiten, von äusserst starkem betäubendem Geruch. In Wasser sind sie nahezu unlöslich. An der Luft oxydiren sie sich sehr

energisch, meist unter Selbstentzündung; ihre Darstellung muss daher bei Luftausschluss geschehen. Auch mit Schwefel und Schwefelkohlenstoff verbinden sie sich sehr leicht. Mit den Säuren bilden sie Salze. Die primären Phosphine sind nur sehr schwach basisch; es werden daher ihre Salze durch Wasser zersetzt (s. oben).

Primäre Phosphine.

Methylphosphin $P(CH_3)H_2$ ist ein Gas, das sich bei -20^0 zu einer beweglichen Flüssigkeit verdichtet; es löst sich leicht in Alkohol und Aether. Sein HCl-Salz $P(CH_3)H_2.HCl$ wird durch concentrirte Salzsäure nicht zersetzt; mit $PtCl_4$ giebt es ein Doppelsalz. Bei der Oxydation mit rauchender Salpetersäure bildet das Methylphosphin Methylphosphosäure $(CH_3.PO(OH)_2$ (S. 138).

Aethylphosphin $P(C_2H_5)H_2$ ist eine bei $+25^0$ siedende Flüssigkeit, die auf Wasser schwimmt. Es oxydirt sich sehr energisch an der Luft und entzündet sich mit Chlor und Brom. Das Platindoppelsalz bildet rothe Nadeln.

Isopropylphosphin $P(C_3H_7)H_2$ siedet bei 41^0: **Isobutylphosphin** $P(C_4H_9)H_2$ bei 62^0.

Secundäre Phosphine.

Dimethylphosphin $P(CH_3)_2H$ ist eine bei 25^0 siedende Flüssigkeit, die sich an der Luft entzündet. Durch rauchende Salpetersäure wird es zu Dimethyl-phosphinsäure $(CH_3)_2PO.OH$ oxydirt (S. 138).

Diaethylphosphin $P(C_2H_5)_2H$ siedet bei 85^0 und ist selbstentzündlich. Mit concentrirter Salpetersäure bildet es Diaethylphosphinsäure $(C_2H_5)_2PO.OH$.

Diisopropylphosphin $P(C_3H_7)_2H$ siedet bei 118^0. **Diisoamylphosphin** $P(C_5H_{11})_2H$ siedet bei $210—215^0$, raucht an der Luft, ist aber nicht selbstentzündlich.

Die Salze der secundären Phosphine werden durch Wasser nicht zersetzt; am leichtesten sind die HJ-Salze und die Doppelsalze mit Platinchlorid darstellbar.

Tertiäre Phosphine.

Trimethylphosphin $P(CH_3)_3$ wird auch durch Erhitzen von Schwefelkohlenstoff mit Phosphoniumjodid erhalten. Es bildet eine farblose, widerlich riechende Flüssigkeit, die auf Wasser schwimmt; siedet bei 40^0. An der Luft raucht es stark, unter Absorption von Sauerstoff, und entzündet sich. Bei langsamer Oxydation entsteht das Oxyd $P(CH_3)_3O$, welches an der Luft zerfliessliche Krystalle bildet. Schwefel löst sich in Trimethylphosphin unter Bildung des krystallinischen Sulfides $P(CH_3)_3S$. Ebenso verbindet sich Trimethylphosphin mit den Halogenen und

Halogenwasserstoffen, wie auch mit CS_2. Mit den Säuren vereinigt es sich zu Salzen, die in Wasser leicht löslich sind.

Triaethylphosphin $P(C_2H_5)_3$ ist dem Trimethylphosphin ganz ähnlich; es hat das sp. Gew. 0,812 bei 15° und siedet bei 117°. Es reagirt neutral. In den Säuren löst es sich langsam zu Salzen. Das Platindoppelsalz $[P(C_2H_5)_3HCl]_2PtCl_4$ ist in Wasser schwer löslich und krystallisirt in rothen Nadeln. Mit den Halogenen bildet es krystallinische Verbindungen $P(C_2H_5)_3X_2$.

Triaethylphosphinoxyd $P(C_2H_5)_3O$ entsteht aus dem Phosphin bei langsamer Oxydation an der Luft, wie auch durch Einwirkung von Quecksilberoxyd:

$$P(C_2H_5)_3 + HgO = P(C_2H_5)_3O + Hg.$$

Es bildet zerfliessliche Nadeln, schmilzt bei 53° und destillirt bei 243° unzersetzt. Mit den Haloidsäuren bildet es Dihaloide, wie $P(C_2H_5)_3Cl_2$, aus denen beim Erwärmen mit Natrium Triaethylphosphin regenerirt wird.

Schwefel löst sich in $P(C_2H_5)_3$ zu **Triaethylphosphinsulfid** $P(C_2H_5)_3S$, das aus Wasser in glänzenden Nadeln krystallisirt, die bei 94° schmelzen und gegen 100° destilliren. Durch Quecksilber oder Bleioxyd wird es in das Oxyd übergeführt.

Mit CS_2 verbindet sich das Triaethylphosphin zu der in rothen Blättchen krystallisirenden Verbindung $P(C_2H_5)_3.CS_2$; sie ist in Wasser unlöslich, schmilzt bei 95° und sublimirt unzersetzt.

Fast allen diesen Reactionen nach verhält sich das Triaethylphosphin wie ein stark positives zweiwerthiges Metall, etwa wie Calcium. Durch Addition von 3 Alkylgruppen erlangt das fünfwerthige metalloide Phosphoratom den Charakter eines zweiwerthigen Erdalkalimetalles. Durch weitere Anlagerung eines Alkyls gewinnt der Phosphor in der Phosphoniumgruppe $P(CH_3)_4$ die Eigenschaften eines einwerthigen Alkalimetalles. Aehnliche Verhältnisse zeigen sich beim Schwefel (S. 125), beim Tellur, Arsen und bei fast allen weniger positiven Metallen.

Phosphoniumbasen.

Die tertiären Phosphine verbinden sich mit den Alkyljodiden zu Phosphoniumjodiden, die durch Alkalien nicht zersetzt werden:

$$P(CH_3)_3 + CH_3J = P(CH_3)_4J.$$

Behandelt man aber die Jodide mit feuchtem Silberoxyd, so entstehen die Phosphoniumbasen:

$$P(CH_3)_4J + AgOH = P(CH_3)_4.OH + AgJ.$$

Dieselben sind den Ammoniumbasen ganz ähnlich, reagiren stark alkalisch, absorbiren Kohlensäure und sättigen die Säuren unter Bildung von Salzen. Bei starkem Erhitzen zersetzen sie sich in Phosphinoxyd und Kohlenwasserstoffe der Grenzreihe:

$$P(CH_3)_4.OH = P(CH_3)_3O + CH_4.$$

Tetraaethyl-phosphoniumjodid $P(C_2H_5)_4J$ bildet in Wasser leicht lösliche, weisse Krystalle. Beim Erhitzen zerfällt es in $P(C_2H_5)_3$ und C_2H_5J.

Tetraaethyl-phosphoniumhydroxyd $P(C_2H_5)_4.OH$ ist ein an der Luft zer-

fliesslicher, krystallinischer Körper. Bildet mit Säuren gut krystallisirende Salze. Das Platindoppelsalz krystallisirt in orangerothen Octaëdern.

Arsenbasen.

Dem schon metallischen Charakter des Arsens entsprechend, bilden seine Verbindungen mit den Alkylen einen Uebergang von den Stickstoff- und Phosphorbasen zu den sog. metallorganischen Verbindungen, d. h. den Verbindungen der Alkyle mit den Metallen (S. 160). Die Aehnlichkeit mit den Aminen und Phosphinen äussert sich in der Existenz der tertiären Arsine $As(CH_3)_3$, welche indessen keine basischen Eigenschaften besitzen und sich nicht mit Säuren verbinden. Dagegen zeigen sie in erhöhtem Grade die Eigenschaft der tertiären Phosphine, indem sie mit Sauerstoff, Schwefel und den Halogenen sich zu Verbindungen $As(CH_3)_3X_2$ vereinigen. Mit den Alkyljodiden verbinden sich die tertiären Arsine zu Arsoniumjodiden:

$$As(CH_3)_3 + CH_3J = As(CH_3)_4J,$$

welche bei der Einwirkung von feuchtem Silberoxyd Arsoniumhydroxyde bilden:

$$As(CH_3)_4J + AgOH = As(CH_3)_4.OH + AgJ.$$

Diese Arsoniumhydroxyde sind, gleich den Ammonium- und Phosphoniumbasen, stark alkalisch reagirende Körper, welche mit Säuren Salze bilden.

Die den primären und secundären Aminen und Phosphinen entsprechenden Verbindungen des Arsens, wie $As(CH_3)H_2$ und $As(CH_3)_2H$, sind, ähnlich wie bei den Metallen, nicht bekannt und wahrscheinlich nicht existenzfähig. Es erlangt aber das Arsen, ähnlich wie die Metalle, durch Anlagerung von Alkylen einen mehr positiven Charakter: die Verbindungen $As(CH_3)_2Cl$ und $As(CH_3)Cl_2$ verhalten sich ähnlich den Chloriden der positiveren Metalle.

Die Verbindungen der Form AsX_3 vermögen durch Addition zweier Halogenatome in Verbindungen der Form AsX_5 überzugehen:

$$\begin{array}{lll} As(CH_3)_3 & \text{giebt} & As(CH_3)_3Cl_2 \\ As(CH_3)_2Cl & \text{„} & As(CH_3)_2Cl_3 \\ As(CH_3)Cl_2 & \text{„} & As(CH_3)Cl_4, \end{array}$$

welche beim Erhitzen sich in Verbindungen der Form AsX_3 und in Alkylhaloide spalten:

$$\begin{array}{l} As(CH_3)_4Cl = As(CH_3)_3 + CH_3Cl \\ As(CH_3)_3Cl_2 = As(CH_3)_2Cl + CH_3Cl \\ As(CH_3)_2Cl_3 = As(CH_3)Cl_2 + CH_3Cl \text{ und} \\ As(CH_3)Cl_4 = AsCl_3 + CH_3Cl. \end{array}$$

Je grösser die Anzahl der Halogenatome, um so leichter ist die Spaltung; $As(CH_3)Cl_4$ zerfällt schon bei 0^0, während $AsCl_5$ bis jetzt nicht erhalten werden konnte.

Tertiäre Arsine und Arsoniumverbindungen.

Die tertiären Arsine entstehen bei der Einwirkung der Zinkalkyle auf Arsentrichlorid:

$$2AsCl_3 + 3Zn(CH_3)_2 = 2As(CH_3)_3 + 3ZnCl_2;$$

ferner beim Erwärmen der Alkyljodide mit Arsennatrium:

$$AsNa_3 + 3C_2H_5J = As(C_2H_5)_3 + 3NaJ.$$

Das hierbei zugleich gebildete Kakodyl wird durch fractionirte Destillation abgeschieden.

Arsentrimethyl $As(CH_3)_3$ ist eine farblose, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, von sehr unangenehmem Geruch, die unter 100^0 siedet. Es raucht an der Luft und verbindet sich mit Sauerstoff zu dem Oxyd $As(CH_3)_3O$, das grosse, zerfliessliche Krystalle bildet. Mit den Halogenen und mit Schwefel verbindet es sich zu in Wasser löslichen Körpern, wie $As(CH_3)_3Br_2$, $As(CH_3)_3S$. Mit Methyljodid bildet es schon bei gewöhnlicher Temperatur **Tetramethylarsoniumjodid** $As(CH_3)_4J$, das aus Wasser in farblosen glänzenden Tafeln krystallisirt. Beim Erhitzen zersetzt sich letzteres in $As(CH_3)_3$ und CH_3J. Durch Einwirkung von feuchtem Silberoxyd bildet es **Tetramethyl-arsoniumhydroxyd** $As(CH_3)_4.OH$ — einen zerfliesslichen krystallinischen Körper, der stark alkalisch reagirt, Ammoniak aus Ammoniumsalzen verdrängt, und mit Säuren krystallinische Salze bildet.

Triaethylarsin $As(C_2H_5)_3$ ist eine in Wasser schwer lösliche Flüssigkeit, die bei 140^0 unter theilweiser Zersetzung siedet. Es raucht an der Luft, entzündet sich aber nur beim Erhitzen. Jod fällt aus der aetherischen Lösung das Jodid $As(C_2H_5)_3J_2$ als gelben amorphen Körper. Das Oxyd $As(C_2H_5)_3O$ ist ein schweres Oel von unangenehmem Geruch; mit Salpetersäure scheint es ein Salz zu bilden. Das Sulfid $As(C_2H_5)_3S$ ist ein krystallinischer, in Wasser löslicher Körper.

Mit Aethyljodid verbindet sich das Triaethylarsin zu **Tetraaethylarsoniumjodid** $As(C_2H_5)_4J$, einem in Nadeln krystallisirenden Körper, der mit Silberoxyd das **Hydroxyd** $As(C_2H_5)_4.OH$ bildet. Letzteres ist ein krystallinischer, zerfliesslicher Körper, der stark basisch reagirt und mit Säuren Salze bildet. Das Platindoppelsalz bildet schwer lösliche, orangerothe Krystalle.

Dimethylarsenverbindungen.

Die einwerthige Gruppe $As(CH_3)_2$ besitzt einen stark basischen Charakter (s. S. 153) und vermag eine Reihe von Verbindungen zu bilden, welche ihres äusserst widerlichen Geruches wegen Kakodylverbindungen (von *κακός* und *ὀδεῖν*) genannt worden sind:

$As(CH_3)_2Cl$ Kakodylchlorid

$As(CH_3)_2\diagdown O\diagup As(CH_3)_2$ Kakodyloxyd

$As(CH_3)_2\diagdown S\diagup As(CH_3)_2$ Kakodylsulfid

$As(CH_3)_2$ | $As(CH_3)_2$ Freies Kakodyl

$As(CH_3)_2.CN$ Kakodylcyanid

$As(CH_3)_2O.OH$ Kakodylsäure.

Kakodylchlorid $As(CH_3)_2Cl$ entsteht beim Erhitzen von Trimethylarsendichlorid $As(CH_3)_3Cl_2$ (S. 153) und bei der Einwirkung von HCl auf Kakodyloxyd. Leichter erhält man es aus der Verbindung von Kakodyloxyd mit $HgCl_2$ durch Erhitzen mit Salzsäure. Es ist eine farblose, gegen 100° siedende Flüssigkeit, von betäubendem Geruch. Es verhält sich wie ein Chlorid der Alkalimetalle und bildet mit $PtCl_4$ ein schwerlösliches Doppelsalz. Mit Chlor verbindet es sich zu dem Trichloride $As(CH_3)_2Cl_3$, das schon bei 50° in $As(CH_3)Cl_2$ und CH_3Cl zerfällt.

Das Bromid und das Jodid $As(CH_3)_2J$ gleichen dem Chloride und werden auf ähnliche Weise erhalten,

Kakodyl $As_2(CH_3)_4 = \begin{matrix} As(CH_3)_2 \\ | \\ As(CH_3)_2 \end{matrix}$, Di-arsendimethyl, entsteht beim Erhitzen von Kakodylchlorid mit Zinkspähnen in einer Atmosphäre von Kohlendioxyd. Es ist eine farblose, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, die bei 170° siedet und bei —6° krystallinisch erstarrt. Es besitzt einen äusserst starken Geruch, der Erbrechen hervorruft, entzündet sich sehr leicht an der Luft und verbrennt zu As_2O_3, Kohlendioxyd und Wasser. Mit Chlor bildet das Kakodyl Kakodylchlorid; mit Schwefel Kakodylsulfid. Salpetersäure verwandelt es in das Nitrat des Kakodyloxydes $As(CH_3)_2.O.NO_2$.

Kakodyloxyd $As(CH_3)_2\diagdown O\diagup As(CH_3)_2$, auch Alkarsin genannt, wird am leichtesten durch Destillation von Arsentrioxyd mit essigsaurem Kalium gewonnen:

$$4CH_3.CO_2K + As_2O_3 = As(CH_3)_2\diagdown O\diagup As(CH_3)_2 + 2CO_3K_2 + 2CO_2.$$

Das so erhaltene Destillat von Kakodyloxyd entflammt an der Luft, da es etwas freies Kakodyl enthält; das reine Kakodyloxyd ist nicht selbstentzündlich.

Das Kakodyloxyd ist eine betäubend riechende Flüssigkeit, die bei 150° siedet und bei —25° erstarrt; sp. Gew. 1,462 bei 15°. In Wasser ist es unlöslich, sehr leicht löslich aber in Alkohol und Aether.

Mit den Säuren verbindet es sich zu Salzen, die indessen schwer rein zu erhalten sind. Dem Sulfat scheint die Formel $SO_2\diagdown O.As(CH_3)_2\diagup O.As(CH_3)_2$ zuzukommen.

Bei langsamer Oxydation geht das Kakodyloxyd in **kakodylsaures Kakodyloxyd** über, das bei der Destillation mit Wasser in Kakodyloxyd und Kakodylsäure zerfällt:

$$2\,\begin{matrix}As(CH_3)_2\\ As(CH_3)_2\end{matrix}\!\!>O + H_2O = [As(CH_3)_2]_2O + 2As(CH_3)_2O.OH.$$

Kakodylsulfid $\begin{matrix}As(CH_3)_2\\ As(CH_3)_2\end{matrix}\!\!>S$ wird durch Destillation von Kakodylchlorid mit Baryumsulfid erhalten, als eine ölige, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, die sich an der Luft entzündet. Durch Salzsäure wird es in Kakodylchlorid und H_2S zerlegt. Schwefel löst sich in Kakodylsulfid, wie auch in Kakodyl, zu dem Disulfide $[As(CH_3)_2]_2S_2$, das in rhombischen Tafeln krystallisirt, die bei 50° schmelzen.

Kakodylcyanid $As(CH_3)_2.CN$ durch Erhitzen von Kakodylchlorid mit Cyanquecksilber, oder durch Einwirkung von CNH auf Kakodyloxyd erhalten, krystallisirt in glänzenden Prismen, die bei 37° schmelzen und bei 140° sieden.

Kakodylsäure $(CH_3)_2AsO.OH$ (v. S. 138) wird durch Einwirkung von Quecksilberoxyd auf Kakodyloxyd erhalten:

$$\begin{matrix}As(CH_3)_2\\ As(CH_3)_2\end{matrix}\!\!>O + 2HgO + H_2O = 2As(CH_3)_2O.OH + 2Hg.$$

Sie ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt in grossen Prismen, die bei 200° unter theilweiser Zersetzung schmelzen. Sie ist geruchlos und scheint nicht giftig zu sein. Die Lösung reagirt sauer und bildet mit Metalloxyden krystallisirbare Salze, wie $(CH_3)_2AsO.OAg$.

Durch HJ-Säure wird die Kakodylsäure zu Kakodyljodid reducirt:

$$As(CH_3)_2O.OH + 3HJ = As(CH_3)_2J + 2H_2O + J_2.$$

Durch Schwefelwasserstoff entsteht Kakodylsulfid.

Die Salze der der Kakodylsäure entsprechenden Thiokakodylsäure $(CH_3)_2AsS.SH$ entstehen durch Einwirkung von Salzen der Schwermetalle auf Kakodyldisulfid.

Den Methylverbindungen entsprechen ganz ähnlich constituirte Aethylverbindungen, welche indessen wenig untersucht sind.

Aethylkadodyl $\begin{matrix}As(C_2H_5)_2\\ |\\ As(C_2H_5)_2\end{matrix}$, Diaethylarsen, bildet sich, zugleich mit Triaethylarsen, beim Erhitzen von Natriumarsen mit Aethyljodid. Ein bei 185—195° siedendes Oel, das sich an der Luft entzündet. Durch langsame Oxydation der alkoholischen Lösung an der Luft entsteht die Diaethylarsinsäure $(C_2H_5)_2AsO.OH$ (v. S. 138), welche in zerfliesslichen Blättchen krystallisirt.

Monomethyl-arsenverbindungen.

Methylarsendichlorid $As(CH_3)Cl_2$ entsteht durch Zersetzung von Kakodylsäure mit Salzsäure:

$$As(CH_3)_2O.OH + 3HCl = As(CH_3)Cl_2 + CH_3Cl + 2H_2O.$$

Es ist eine in Wasser lösliche, schwere Flüssigkeit, die bei 133° siedet. Mit Chlor verbindet es sich bei —10° zu $As(CH_3)Cl_4$, das bei 0° in $AsCl_3$ und CH_3Cl zerfällt. Schwefelwasserstoff fällt aus der alkoholischen Lösung das Sulfid $As(CH_3)S$, welches in farblosen Blättchen krystallisirt und bei 110° schmilzt.

Durch Einwirkung von Natriumcarbonat auf die wässerige Lösung von Methylarsendichlorid entsteht Methylarsenoxyd $As(CH_3)O$. Es ist in Wasser schwer löslich und krystallisirt aus Alkohol in farblosen Prismen, die bei 95° schmelzen und mit Wasserdampf destillirt werden können. Es verhält sich wie ein basisches Oxyd und wird durch Einwirkung der Haloidsäuren und durch Schwefelwasserstoff in Halogenverbindungen $AsCH_3X_2$ resp. in das Sulfid $AsCH_3S$ übergeführt.

Lässt man Silberoxyd auf die wässerige Lösung von Arsenmethyloxyd einwirken, so entsteht das Silbersalz der Methylarsonsäure $(CH_3)AsO(OH)_2$, welche der Methylphosphosäure (S. 138) entspricht. Die freie Säure krystallisirt in grossen Tafeln, reagirt sauer, treibt Kohlensäure aus den Carbonaten aus und bildet mit den Basen krystallinische Salze, wie $(CH_3)AsO(OAg)_2$. Durch PCl_5 wird sie in $As(CH_3)Cl_2$ übergeführt. Das Natriumsalz der Aethylarsonsäure $C_2H_5.AsO(ONa)_2$ entsteht durch Einwirkung von Aethyljodid auf Natriumarsenit AsO_3Na_3 (s. S. 133).

Antimonverbindungen.

Die Verbindungen des Antimons mit den Alkylen sind denen des Arsens ganz ähnlich; es existiren jedoch keine Derivate mit 1 und 2 Alkylen.

Antimontrimethyl $Sb(CH_3)_3$, Trimethylstibin, entsteht beim Erhitzen von Methyljodid mit einer Legirung von Antimon und Kalium. Es ist eine schwere, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, die an der Luft raucht und sich entzündet; siedet bei 80°. In Alkohol ist es schwer, in Aether aber leicht löslich. Mit den Halogenen und mit Sauerstoff vereinigt es sich zu ähnlichen Verbindungen wie Triaethylstibin. Lässt man auf das Dijodid $Sb(CH_3)_3J_2$ Zinkmethyl einwirken, so entsteht Antimonpentamethyl $Sb(CH_3)_5$, eine gegen 100° siedende Flüssigkeit, die nicht selbstentzündlich ist.

Mit Methyljodid verbindet sich das Trimethylstibin zu Tetramethylstiboniumjodid $Sb(CH_3)_4J$, das aus Wasser in schönen Tafeln krystallisirt. Beim Erwärmen mit feuchtem Silberoxyd bildet es das Hydroxyd $Sb(CH_3)_4.OH$, — eine zerfliessliche krystallinische Masse, die stark alkalisch reagirt. Mit Säuren bildet das Hydroxyd schön krystallisirende Salze.

Antimontriaethyl $Sb(C_2H_5)_3$, Triaethylstibin, ist der Trimethylverbindung ganz ähnlich. In seinen Reactionen zeigt es ganz den Charakter eines zweiwerthigen Metalls, etwa des Calciums oder Zinks (vergl. S. 152 u. 161); es vereinigt sich sehr energisch mit Sauerstoff, Schwefel und den Halogenen, und zersetzt conc. Haloidsäuren unter Verdrängung von Wasserstoff:

$$Sb(C_2H_5)_3 + 2HCl = Sb(C_2H_5)_3Cl_2 + H_2.$$

Das Dichlorid $Sb(C_2H_5)_3Cl_2$ ist eine dicke Flüssigkeit von terpentinähnlichem Geruch. Das Bromid erstarrt bei −10°; das Jodid krystallisirt in Nadeln, die bei 70° schmelzen. Durch langsame Oxydation von Triaethylstibin an der Luft entsteht Triaethylstibin-

oxyd $Sb(C_2H_5)_3O$, ein fester amorpher, in Wasser löslicher Körper, der sich wie ein zweisäuriges Oxyd verhält und basische und neutrale Salze bildet, die gut krystallisiren; z. B.:

$$Sb(C_2H_5)_3\begin{matrix}O-NO_2\\O-NO_2\end{matrix} \quad \text{und} \quad Sb(C_2H_5)_3\begin{matrix}O.NO_2\\OH\end{matrix}$$

Neutrales Nitrat — Basisches Nitrat.

Das Triaethylstibinsulfid $Sb(C_2H_5)_3S$ entsteht durch Vereinigung von Triaethylstibin mit Schwefel, und bildet glänzende Krystalle, die gegen 100° schmelzen. Es verhält sich etwa wie Calciumsulfid, ist in Wasser leicht löslich, fällt aus den Salzen der Schwermetalle Schwefelmetalle (wobei Salze des Oxyds entstehen) und wird durch Säuren zersetzt, unter Bildung von Schwefelwasserstoff und Salzen des Triaethylstibinoxydes.

Mit Aethyljodid verbindet sich Triaethylstibin zu Tetraaethylstiboniumjodid $Sb(C_2H_5)_4J$, das aus Wasser in grossen Prismen krystallisirt. Mit Silberoxyd bildet das Jodid Tetraaethyl-stibiumhydroxyd $Sb(C_2H_5)_4.OH$, eine dicke Flüssigkeit, die stark alkalisch reagirt und mit Säuren gut krystallisirende Salze bildet.

Borverbindungen.

Bortriaethyl $B(C_2H_5)_3$ entsteht durch Einwirkung von Zinkaethyl auf BCl_3 und auf Borsäure-aethylester (S. 137):

$$2B(O.C_2H_5)_3 + 3Zn(C_2H_5)_2 = 2B(C_2H_5)_3 + 3(C_2H_5.O)_2Zn.$$

Eine farblose bewegliche Flüssigkeit, von scharfem Geruch, die bei 95° siedet; sp. Gew. 0,696 bei 23°. Entzündet sich an der Luft und brennt mit grüner Flamme. Beim Erwärmen mit Salzsäure wird es in Bordiaethylchlorid und Aethan zerlegt:

$$B(C_2H_5)_3 + HCl = B(C_2H_5)_2Cl + C_2H_6.$$

Bei langsamer Oxydation an der Luft geht Bortriaethyl in den **Diaethylester** der **Aethylborsäure** $(C_2H_5)B\begin{matrix}O.C_2H_5\\O.C_2H_5\end{matrix}$ über, eine bei 125° siedende Flüssigkeit, die durch Wasser in Alkohol und **Aethylborsäure** zersetzt wird. Die Aethylborsäure $(C_2H_5)B(OH)_2$ ist ein krystallinischer, flüchtiger Körper, der schwach sauer reagirt und in Wasser, Alkohol und Aether löslich ist.

Bortrimethyl $B(CH_3)_3$ ist ein farbloses Gas, das sich in der Kälte verdichtet.

Siliciumverbindungen.

Das Silicium ist das nächste Analogon des Kohlenstoffs; seine Verbindungen mit Alkoholradicalen sind daher den Kohlenwasserstoffen sehr ähnlich.

Siliciumtetramethyl $Si(CH_3)_4$ entsteht beim Erhitzen von SCl_4 mit Zinkmethyl:

$$SiCl_4 + 2Zn(CH_3)_2 = Si(CH_3)_4 + 2ZnCl_2.$$

Eine bewegliche leichte Flüssigkeit, die bei 30° siedet. Durch Wasser wird es nicht verändert und verhält sich ähnlich wie ein Kohlenwasserstoff (Tetramethylkohlenstoff $C(CH_3)_4$ siedet bei $+10^0$).

Siliciumtetraaethyl $Si(C_2H_5)_4$ ist der Methylverbindung ganz ähnlich und siedet bei 153°. Bei der Einwirkung von Chlor entsteht die Chlorverbindung $Si\{^{(C_2H_5)_3}_{C_2H_4Cl}$, welche bei 185° siedet und sich ganz wie das Chlorid eines Kohlenwasserstoffs verhält. Bei der Einwirkung von essigsaurem Kalium bildet das Chlorid den Essigsäureester

$$(C_2H_5)_3\overset{IV}{Si}.C_2H_4.O.C_2H_3O,$$

der durch Alkalien in Essigsäure und den Alkohol

$$(C_2H_5)_3\overset{IV}{Si}.C_2H_4.OH$$

zerlegt wird. Dieser sog. **Siliconylalkohol**, der dem Nonylalkohol $(C_2H_5)_3C.C_2H_4.OH$ entspricht, bildet eine in Wasser unlösliche Flüssigkeit, die bei 190° siedet.

Disiliciumhexaaethyl $Si_2(C_2H_5)_6$ entsteht durch Einwirkung von Zinkaethyl auf Si_2J_6 (aus SiJ_4 mit Silber erhalten) und bildet eine bei 250—253° siedende Flüssigkeit.

Erhitzt man Kieselsäure-aethylester $Si(O.C_2H_5)_4$ (S. 139) mit Zinkaethyl und Natrium, so werden eine bis alle Aethoxylgruppen ($O.C_2H_5$) durch Aethylgruppen ersetzt und entsteht ein Gemenge von Mono-, Di- und Triaethyl-siliciumestern und von Siliciumtetraaethyl, welche durch fractionirte Destillation von einander getrennt werden können.

Triaethylsilicium-aethylester $(C_2H_5)_3\overset{IV}{Si}.O.C_2H_5$ ist eine in Wasser unlösliche Flüssigkeit, die bei 153° siedet; sp. Gew. 0,841 bei 0°. Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid entsteht aus ihm der Essigsäureester, welcher beim Verseifen mit Kali das Triaethylsiliciumhydroxyd $(C_2H_5)_3Si.OH$ bildet. Diese auch Triaethylsilicol genannte Verbindung entspricht dem Triaethylcarbinol $(C_2H_5)_3C.OH$ und verhält sich wie ein Alkohol. Es ist eine ölige, in Wasser unlösliche Flüssigkeit.

Diaethylsilicium-diaethylester $(C_2H_5)_2Si(O.C_2H_5)_2$ ist eine angenehm riechende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, die bei 155,8° siedet; sp. Gew. 0,875 bei 0°. Beim Erhitzen mit Acetylchlorid entstehen aus ihm die Verbindungen $(C_2H_5)_2Si\{^{O.C_2H_5}_{Cl}$ und $(C_2H_5)_2SiCl_2$. Letztere ist eine bei 148° siedende Flüssigkeit, welche an der Luft raucht und mit Wasser Diaethylsiliciumoxyd $(C_2H_5)_2SiO$ bildet, welches dem Diaethylketon $(C_2H_5)_2CO$ analog ist.

Aethylsilicium-triaethylester $(C_2H_5)Si(O.C_2H_5)_3$ ist eine campherartig riechende Flüssigkeit, die bei 159° siedet und durch Wasser langsam zersetzt wird. Mit Acetylchlorid erhitzt, bildet er Aethylsilicium-

trichlorid $(C_2H_5)SiCl_3$, eine an der Luft stark rauchende Flüssigkeit, welche gegen 100° siedet und mit Wasser die Aethylkieselsäure $(C_2H_5)SiO.OH$ (Silicopropionsäure) bildet, welche der Propionsäure $C_2H_5.CO.OH$ analog constituirt ist. Sie bildet ein amorphes weisses Pulver, das beim Erhitzen an der Luft verglimmt. In Kali- und Natronlauge löst sie sich zu Salzen.

Metallorganische Verbindungen.

Als metallorganische Verbindungen bezeichnet man die Verbindungen der Metalle mit einwerthigen Alkylen; Verbindungen mit den zweiwerthigen Alkylenen C_nH_{2n} konnten bis jetzt nicht erhalten werden. Wie es keine scharfe Grenze zwischen Metallen und Metalloiden giebt, so schliessen sich die metallorganischen Verbindungen einerseits durch die Verbindungen des Antimons und Arsens an die Phosphor- und Stickstoffbasen, anderseits durch die Selenverbindungen an die Schwefelalkyle und Aether an, während die Zinnverbindungen sich den Siliciumalkylen und den Kohlenwasserstoffen anreihen.

Es ist bemerkenswerth, dass von den Metallen fast nur diejenigen Alkylverbindungen zu bilden befähigt sind, welche sich, ihrer Stellung im periodischen System gemäss, an die electronegativen Metalloide anschliessen. In den 3 grossen Perioden erstreckt sich daher diese Fähigkeit nur bis zu der Gruppe des Zinks (Zn, Cd, Hg) (vergl. Anorg. Chemie, 5. Aufl. p. 266). Die nicht isolirbaren und nicht flüchtigen Alkylverbindungen des Kalium und Natrium scheinen den Wasserstoffverbindungen Na_2H und K_2H oder dem Acetylennatrium C_2HNa analog constituirt zu sein.

Diejenigen Verbindungen, welche der Maximalvalenz der Metalle entsprechen, wie

$\overset{II}{Hg}(CH_3)_2$ $\overset{III}{Al}(CH_3)_3$ $\overset{IV}{Sn}(CH_3)_4$ $\overset{IV}{Pb}(CH_3)_4$ $\overset{V}{Sb}(CH_3)_5$,

sind flüchtige Flüssigkeiten, welche meist unzersetzt in Dampfform übergehn; die Bestimmung ihrer Dampfdichte bietet daher ein sicheres Mittel, um die Moleculargrössen derselben und die Werthigkeit der Metalle festzustellen. Als Grenzverbindungen vermögen sie keine weiteren Affinitäten zu binden.

In hohem Grade bemerkenswerth ist das Verhalten der von den Molecülen durch Austritt einzelner Alkyle derivirenden metallorganischen Radicale. Die einwerthigen Radicale, wie

$\overset{II}{Hg}(CH_3)-$ $\overset{III}{Tl}(CH_3)_2-$ $\overset{IV}{Sn}(CH_3)_3-$ $\overset{IV}{Pb}(CH_3)_3-$ $\overset{V}{Sb}(CH_3)_4-$

welche gleich allen andern einwerthigen Radicalen an sich nicht isolirbar sind, gleichen in ihren Verbindungen durchaus den Alkalimetallen und bilden Hydroxyde, wie

$$Hg(C_2H_5).OH \qquad Tl(CH_3)_2.OH \qquad Sn(CH_3)_3.OH,$$

welche den Aetzalkalien KOH und NaOH ganz ähnlich sind. Scheidet man die einwerthigen Radicale aus ihren Verbindungen ab, so sind einige (Derivate der Metalle der Siliciumgruppe) befähigt sich zu verdoppeln:

$$\begin{array}{lll} Si(CH_3)_3 & Sn(CH_3)_3 & Pb(CH_3)_3 \\ | & | & | \\ Si(CH_3)_3 & Sn(CH_3)_3 & Pb(CH_3)_3. \end{array}$$

Die von den Grenzverbindungen durch Austritt von zwei Alkylen derivirenden zweiwerthigen Radicale, wie

$$\overset{III}{=}Bi(CH_3) \qquad \overset{IV}{=}Te(CH_3)_2 \qquad \overset{IV}{=}Sn(C_2H_5)_2 \qquad \overset{V}{=}Sb(CH_3)_3,$$

gleichen in ihren Verbindungen (den Oxyden und Salzen) den zweiwerthigen Erdalkalimetallen oder den Metallen der Zinkgruppe. Gleich anderen zweiwerthigen Radicalen können einige derselben im freien Zustande auftreten. Als ungesättigte Molecüle aber sind sie in hohem Grade geneigt, direct zwei Affinitäten zu binden. Besonders deutlich zeigt sich der metallische Charakter in der Fähigkeit des Antimontriaethyls $Sb(C_2H_5)_3$ (s. S. 157) und wie es scheint auch des Tellurdiaethyls $Te(C_2H_5)_2$ mit Säuren, unter Entwickelung von Wasserstoff, Salze zu bilden.

Schliesslich können die dreiwerthigen Radicale, wie $\overset{V}{As}(CH_3)_2$, welche, ähnlich dem Vinyl C_2H_3, auch einwerthig functioniren, dem Aluminium und die sog. Kakodylsäure $As(CH_3)_2O.OH$ (S. 156) dem Aluminiummetahydrat AlO.OH verglichen werden.

Es ergiebt sich hieraus, dass die electronegativen Metalle durch successive Bindung von Alkoholradicalen einen immer stärker ausgeprägten basisch-alkalischen Charakter gewinnen — ähnlich wie das auch bei den metalloiden Elementen (dem Schwefel, Phosphor, Arsen etc. vergl. S. 125 u. 152) zur Geltung kommt. Das ganze Verhalten der Alkylverbindungen weist darauf hin, dass die verschiedenen Eigenschaften der chemischen Elementaratome durch die Annahme von weiteren Ursubstanzen gedeutet werden können.

Die meisten metallorganischen Verbindungen können durch directe Einwirkung der Metalle oder ihrer Natriumlegirungen auf die Bromide und Jodide der Alkyle dargestellt werden:

$$ZnNa_2 + 2C_2H_5J = Zn\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix} + 2NaJ.$$

Die Verbindungen der electronegativeren Metalle werden auch aus den Metallchloriden durch Einwirkung von Zink- und Quecksilberalkylen gebildet:

$$SnCl_4 + 2Zn(CH_3)_2 = Sn(CH_3)_4 + 2ZnCl_2.$$

Verbindungen der Alkalimetalle.

Fügt man zu Zinkmethyl oder zu Zinkaethyl (S. 163) Kalium oder Natrium, so wird schon bei gewöhnlicher Temperatur Zink ausgeschieden und aus der erhaltenen Lösung scheiden sich in der Kälte krystallinische Verbindungen ab. Die Lösung enthält viel unverändertes Zinkalkyl, scheint aber auch die Natrium- und Kaliumverbindungen zu enthalten, — wenigstens reagirt sie in einigen Fällen anders als die Zinkalkyle. So absorbirt sie Kohlendioxyd unter Bildung von Salzen der Fettsäuren:

$$C_2H_5Na + CO_2 = \underset{\text{Propionsaures Natrium.}}{C_2H_5.CO_2Na}$$

Durch Einwirkung von Kohlenoxyd entstehen Ketone. In freiem Zustande können jedoch diese supponirten Alkaliverbindungen (v. S. 160) nicht abgeschieden werden, da sie sich beim Erhitzen unter Ausscheidung von Kalium und Natrium zersetzen. An der Luft oxydiren sich die Lösungen sehr energisch und werden durch Wasser äusserst heftig zersetzt.

Verbindungen der Metalle der Magnesiumgruppe.

1) **Berylliumaethyl** $Be(C_2H_5)_2$ entsteht beim Erhitzen von Beryllium mit Quecksilberaethyl, als eine farblose Flüssigkeit, die bei 185—188° siedet. Sie raucht stark an der Luft und entzündet sich von selbst. Durch Wasser wird sie energisch zersetzt, unter Abscheidung von $Be(OH)_2$. **Berylliumpropyl** $Be(C_3H_7)_2$ siedet gegen 245°.

2) **Magnesiumaethyl** $Mg(C_2H_5)_2$. Erwärmt man Magnesiumfeile mit Aethyljodid bei Abschluss von Luft, so entsteht zuerst Magnesiumaethyljodid:

$$Mg + C_2H_5J = Mg\begin{matrix}C_2H_5\\J\end{matrix},$$

das beim Erhitzen nach folgender Gleichung zerfällt:

$$2Mg(C_2H_5)J = Mg(C_2H_5)_2 + MgJ_2.$$

Das Magnesiumaethyl ist eine an der Luft entzündliche Flüssigkeit, die durch Wasser sehr energisch unter Bildung von Aethan zersetzt wird:

$$Mg(C_2H_5)_2 + H_2O = 2C_2H_6 + MgO.$$

3) Zinkverbindungen.

Lässt man Zinkfeile auf die Jodide der Alkoholradicale im Sonnenlicht einwirken, so bilden sich allmählich, wie beim Magnesium, Jodide, welche beim Erhitzen zerfallen:

$$2Zn\begin{matrix}C_2H_5\\J\end{matrix} = Zn(C_2H_5)_2 + ZnJ_2.$$

Die Dialkylverbindungen erhält man durch Erhitzen einer Lösung der Alkyljodide in absolutem Aether mit granulirtem Zink oder mit Zinkspähnen, in geschlossenen Gefässen bei etwa 100 bis 120° (Frankland).

Bei niedrigerer Temperatur geht die Reaction vor sich, wenn anstatt des Zinks eine Legirung von Zink mit Natrium angewendet wird. Man führt die Operation in folgender Weise aus. In einen Kolben, der mit einem doppelt durchbohrten Kautschukstöpsel geschlossen und mit einem aufrecht gerichteten Kühler verbunden ist, bringt man das Gemenge des Alkyljodides mit Aether und Zinknatrium, verdrängt die Luft aus dem Kolben durch Kohlensäure und erhitzt dann den Kolben auf dem Wasserbade. Nach beendeter Reaction wird der Kühler umgekehrt und die Zinkverbindung im Kohlensäurestrom abdestillirt.

Die Reaction findet auch ohne Zinknatrium mit reinen Zinkspähnen statt, wenn man die Zinkspähne zuvor mit Schwefelsäure anätzt und den Druck im Apparate erhöht; es geschieht das in der Weise, dass man die innere Röhre des Kühlers mit einer Glasröhre verbindet, die in Quecksilber taucht. Am leichtesten gewinnt man Zinkaethyl durch Einwirkung von Zinkkupfer auf Jodaethyl (Ber. 6, 200).

Die Zinkalkyle sind farblose Flüssigkeiten, die an der Luft stark rauchen und sich leicht entzünden; sie dürfen daher nur in einer Kohlensäureatmosphäre behandelt werden. Auf der Haut verursachen sie schmerzhafte Brandwunden. Durch Wasser werden sie sehr energisch zersetzt unter Bildung von Aethanen und Zinkhydroxyd:

$$Zn(CH_3)_2 + 2H_2O = 2CH_4 + Zn(OH_2).$$

Bei langsamer Oxydation an der Luft (in aetherischer Lösung) wird Sauerstoff addirt und es entstehen Zinkalkoholate (vergl. S. 106):

$$Zn\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix} + O_2 = Zn\begin{matrix}O.C_2H_5\\O.C_2H_5\end{matrix},$$

welche durch Wasser in Alkohole und Zinkhydrat zersetzt werden:

$$(C_2H_5.O)_2Zn + 2H_2O = 2C_2H_5.OH + Zn(OH)_2.$$

Mit Alkoholen reagiren die Zinkalkyle unter Bildung von Zinkalkoholat und Aethanen:

$$Zn(C_2H_5)_2 + C_2H_5.OH = Zn\begin{matrix}O.C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix} + C_2H_6.$$

Durch die freien Halogene werden die Zinkalkyle, wie auch die anderen Metallalkyle, sehr energisch zersetzt:

$$Zn(C_2H_5)_2 + 2Br_2 = 2C_2H_5Br + ZnBr_2.$$

Zinkmethyl $Zn(CH_3)_2$ ist eine unangenehm riechende, bewegliche Flüssigkeit, die bei 46° siedet; sp. Gew. 1,386 bei 10°.

Zinkaethyl $Zn(C_2H_5)_2$ siedet bei 118° und hat das sp. Gew. 1,182 bei 18°. Mit Alkohol bildet es Zinkalkoholat und Aethan:

$$Zn(C_2H_5)_2 + 2C_2H_5.OH = Zn(O.C_2H_5)_2 + 2C_2H_6.$$

Schwefel löst sich in ihm zu Zinkmercaptid $Zn(S.C_2H_5)_2$.

Zinkisoamyl $Zn(C_5H_{11})_2$ siedet bei 220°, raucht stark an der Luft, aber entzündet sich nicht von selbst.

Die Zinkalkyle sind sehr reactionsfähig und dienen daher zur Darstellung vieler anderer Verbindungen. So reagiren sie leicht mit den Chloriden der Schwermetalle und der Metalloide, wobei die Alkylverbindungen der letztern gebildet werden (S. 161). Beim Erhitzen (auf 150°) mit Alkyljodiden entstehen Kohlenwasserstoffe (v. S. 50):

$$Zn(C_2H_5)_2 + 2C_3H_5J = \underset{\text{Aethylallyl.}}{2C_2H_5.C_3H_5} + ZnJ_2$$

Mit Kohlenoxychlorid entstehen Ketone:

$$COCl_2 + Zn(CH_3)_2 = CO\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix} + ZnCl_2.$$

Die Ketone bilden sich ebenfalls bei der Einwirkung der Zinkalkyle auf die Chloride der Säureradicale in der Kälte:

$$\underset{\text{Acetylchlorid}}{2CH_3.CO.Cl} + Zn(C_2H_5)_2 = \underset{\text{Methylaethylketon,}}{2CO\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}} + ZnCl_2$$

während bei überschüssigem Zinkalkyl die tertiären Alkohole gebildet werden (v. S. 99).

Mit den Aldehyden und Ketonen bilden die Zinkalkyle Verbindungen, welche durch Wasser unter Bildung von höheren secundären und tertiären Alkoholen zersetzt werden (s. S. 101). Dagegen erleiden die Alkyloxyde und Alkylenoxyde durch Zinkalkyle keine Veränderung (Ber. 17, 1968).

Schwefeldioxyd wird von den Zinkalkylen absorbirt, unter Bildung von Zinksalzen der Sulfinsäuren (S. 135). Stickoxyd löst sich in Zinkdiaethyl zu einer krystallinischen Verbindung, aus welcher durch Einwirkung von Wasser und CO_2 das Zinksalz der sog. Dinitraethylsäure $C_2H_5.N_2O_2H$ erhalten wird.

4) Quecksilberverbindungen.

Die Quecksilberverbindungen entstehen ähnlich den Zinkverbindungen. Die Alkyljodide verbinden sich mit Quecksilber schon bei gewöhnlicher Temperatur, namentlich im Tageslicht, zu Jodiden (ähnlich wie mit Zink):

$$Hg + C_2H_5J = Hg\begin{matrix}C_2H_5\\J\end{matrix}.$$

Die Dialkylverbindungen entstehen bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf die Alkyljodide:

$$HgNa_2 + 2C_2H_5J = Hg\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix} + 2NaJ.$$

Am besten wird diese Reaction auf folgende Weise ausgeführt. Man trägt in die Mischung des Jodides oder Bromides mit $^1/_{10}$ Vol. Essigsäure-aethylester allmählich flüssiges Natriumamalgam ein, unter häufigem Umschütteln, wobei die Reaction unter Erwärmung stattfindet.

Wenn das Gemenge breiartig geworden, destillirt man ab, behandelt das Destillat aufs Neue mit Natriumamalgam und wiederholt diese Operation, bis alles Jodid zersetzt ist (beim Kochen mit Salpetersäure kein Jod mehr ausgeschieden wird). Das ölige Destillat wird dann zur Zersetzung des Essigsäureesters mit Kalilauge geschüttelt, das schwere ölige Quecksilberalkyl abgetrennt und, nach dem Trocknen mit Calciumchlorid, destillirt (Ann. **103**, 105 u. 109).

Sie bilden sich ebenfalls bei der Einwirkung der Zinkalkyle auf Quecksilberchlorid:

$$HgCl_2 + (C_2H_5)_2Zn = Hg(C_2H_5)_2 + ZnCl_2.$$

Die Dialkylverbindungen sind farblose, schwere Flüssigkeiten, von schwachem eigenthümlichem Geruch. Ihre Dämpfe wirken äusserst giftig. Durch Wasser oder Luft erleiden sie keine Veränderung; beim Erhitzen sind sie leicht entzündlich.

Bei der Einwirkung von Haloidsäuren wird eine Alkylgruppe abgetrennt und es entstehen Salze der Monoalkylverbindungen:

$$Hg\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix} + HCl = Hg\begin{matrix}C_2H_5\\Cl\end{matrix} + C_2H_6.$$

Die so entstandenen Halogenverbindungen werden durch feuchtes Silberoxyd in Hydroxylverbindungen verwandelt:

$$Hg(C_2H_5)Cl + AgOH = Hg(C_2H_5).OH + AgCl,$$

welche stark alkalisch reagiren und mit Säuren krystallinische Salze bilden.

Durch Einwirkung der Halogene werden aus den Queksilberalkylen ein und zwei Alkyle abgespalten:

$$Hg(C_2H_5)_2 + J_2 = Hg(C_2H_5)J + C_2H_5J \text{ und}$$
$$Hg(C_2H_5)J + J_2 = HgJ_2 + C_2H_5J.$$

Quecksilbermethyl $Hg(CH_3)_2$, Mercurmethyl, eine in Wasser wenig lösliche Flüssigkeit, siedet bei 95° und hat das sp. Gew. 3,069. Durch Einwirkung von 1 Mol. Jod auf die alkoholische Lösung entsteht das Quecksilbermethyljodid $Hg(CH_3)J$, ein in Wasser unlöslicher Körper, der aus Alkohol in glänzenden Blättchen krystallisirt, die bei 143° schmelzen. Mit Cyankalium erhitzt, wird es umgekehrt in $Hg(CH_3)_2$ verwandelt. Wird das Jodid mit Silbernitrat behandelt, so bildet sich das Salz $Hg(CH_3).O.NO_2$.

Quecksilberaethyl $Hg(C_2H_5)_2$, Mercuraethyl, siedet bei 159° und hat das sp. Gew. 2,44. Bei 200° zerfällt es in Hg und C_4H_{10}. Erwärmt man seine alkoholische Lösung mit $HgCl_2$, so scheidet sich das Chlorid $Hg(C_2H_5)Cl$ in glänzenden Krystallen ab. Das Jodid $Hg(C_2H_5)J$ wird durch directes Sonnenlicht in Hg und C_4H_{10} gespalten. Mit feuchtem Silberoxyd bilden die Haloide Quecksilberhydroxyd $Hg(C_2H_5).OH$, eine dicke in Wasser und Alkohol lösliche Flüssigkeit, die stark alkalisch reagirt. Mit Säuren bildet es krystallinische Salze.

Quecksilberallyljodid $Hg(C_3H_5)J$ entsteht beim Schütteln von Allyl-

jodid mit Quecksilber. Es krystallisirt aus Alkohol in silberglänzenden Blättchen, die bei 135° schmelzen. Durch HJ-Säure entsteht aus ihm Propylen:

$$Hg(C_3H_5)J + HJ = HgJ_2 + C_3H_6.$$

Verbindungen der Metalle der Aluminiumgruppe.

Die Alkylverbindungen des Aluminiums schliessen sich denen des Bors (S. 158) an; es scheinen aber nur solche mit drei Alkylen zu existiren. Sie entstehen durch Einwirkung der Quecksilberalkyle auf Aluminiumfeile:

$$2Al + 3Hg(CH_3)_2 = 2Al(CH_3)_3 + 3Hg.$$

Aluminiumtrimethyl $Al(CH_3)_3$ ist eine bei 0° erstarrende Flüssigkeit, die bei 130° siedet. Es raucht an der Luft, und entzündet sich leicht von selbst; durch Wasser wird es sehr heftig zersetzt, unter Bildung von Aethan und Aluminiumhydrat. Seine Dampfdichte ist bei 240° zu 2,8 (oder 35,6,H = 1) gefunden worden, entsprechend der Molecularformel $Al(CH_3)_3 = 72,3$; es scheint aber, dass bei niedrigeren Temperaturen auch Molecüle $Al_2(CH_3)_6$ existiren.

Aluminiumtriaethyl $Al(C_2H_5)_3$ ist der Methylverbindung ganz ähnlich, erstarrt aber nicht in der Kälte. Es siedet bei 194°. Seine Dampfdichte ist bei 230° zu 4,5 (oder 64, H = 1) gefunden, nahe entsprechend der Molecularformel $Al(C_2H_5)_3 = 114,3$.

Die Verbindungen des dreiwerthigen Galliums und Indiums sind noch nicht erhalten worden.

Vom Thallium sind nur die Diaethylverbindungen $Tl(C_2H_5)_2X$ bekannt. **Thalliumdiaethylchlorid** $Tl(C_2H_5)_2Cl$ bildet sich bei der Einwirkung von Zinkaethyl auf Thalliumchlorid:

$$TlCl_3 + Zn(C_2H_5)_2 = Tl(C_2H_5)_2Cl + ZnCl_2.$$

Durch doppelte Umsetzung mit Silbersalzen lassen sich aus ihm Thalliumdiaethyl-Salze darstellen, wie $Tl(C_2H_5)_2O.NO_2$. Durch Umsetzung des Sulfates mit Bariumhydrat erhält man Thalliumdiaethylhydroxyd $Tl(C_2H_5)_2.OH$, das in Wasser leicht löslich ist, in glänzenden Nadeln krystallisirt und stark alkalisch reagirt.

Verbindungen des Zinns und Bleis.

Die Alkylverbindungen des Zinns und Bleis sind denen des zu derselben Gruppe gehörenden Siliciums (S. 158) ganz analog constituirt; ihre Verschiedenheiten im Verhalten sind durch die mehr positive, metallische Natur des Zinns und Bleis bedingt (v. S. 161).

Ausser zu gesättigten Verbindungen mit 4 Alkylen, vermag das Zinn sich auch mit 3 und 2 Alkylen zu Gruppen zu vereinigen, die wie basische Radicale fungiren und mit negativen Gruppen salzartige Verbindungen bilden:

$Sn(C_2H_5)_4$ Zinntetraethyl
$Sn(C_2H_5)_3Cl$ Zinntriaethylchlorid
$Sn(C_2H_5)_2Cl_2$ Zinndiaethylchlorid

Das Zinndiaethyl $Sn(C_2H_5)_2$ scheint im freien Zustande als ungesättigtes Molecül zu existiren (ähnlich dem Zinndichlorid $SnCl_2$), während die Gruppe $Sn(C_2H_5)_3$ sich im freien Zustande verdoppelt zu

$$Sn_2(C_2H_5)_6 = \begin{matrix} Sn(C_2H_5)_3 \\ | \\ Sn(C_2H_5)_3 \end{matrix}$$ Di-zinntriaethyl.

Zinntetraethyl $Sn(C_2H_5)_4$, Stanntetraethyl, wird am besten durch Destillation von Zinnchlorid mit Zinkaethyl erhalten:

$$SnCl_4 + 2Zn(C_2H_5)_2 = Sn(C_2H_5)_4 + 2ZnCl_2.$$

Es ist eine farblose, aetherisch riechende Flüssigkeit, die bei 181° siedet; sp. Gew. 1,187 bei 23°. Seine Dampfdichte beträgt 8,02 oder 116 (H = 1). Es ist in Wasser unlöslich und verändert sich nicht an der Luft. Bei der Einwirkung der Halogene werden die Alkyle successive abgetrennt:

$$Sn(C_2H_5)_4 + J_2 = Sn(C_2H_5)_3J + C_2H_5J$$
$$Sn(C_2H_5)_3J + J_2 = Sn(C_2H_5)_2J_2 + C_2H_5J$$
$$Sn(C_2H_5)_2J_2 + 2J_2 = SnJ_2 + 2C_2H_5J.$$

Aehnlich wirkt auch Chlorwasserstoffsäure:

$$Sn(C_2H_5)_4 + HCl = Sn(C_2H_5)_3Cl + C_2H_6 \text{ etc.}$$

Zinntetramethyl $Sn(CH_3)_4$ ist der Aethylverbindung ganz ähnlich, siedet bei 78° und hat das sp. Gew. 1,314 bei 0°.

Erhitzt man eine Legirung von Zinn und wenig Natrium (gegen 2%) mit Aethyljodid, so entsteht ein Gemenge von $Sn(C_2H_5)_3J$ und $Sn(C_2H_5)_2J_2$, das durch fractionirte Destillation getrennt werden kann. Mit einer natriumreichen Legirung (gegen 20% Na) bilden sich dagegen $Sn(C_2H_5)_2$ und $Sn_2(C_2H_5)_6$; letzteres ist in Alkohol fast unlöslich, während ersteres leicht gelöst wird und durch Wasser wieder gefällt werden kann.

Zinntriaethyljodid $Sn(C_2H_5)_3J$ ist ein farbloses, in Wasser unlösliches Oel, von unangenehmem Geruch; es siedet bei 231° und hat das sp. Gew. 1,833 bei 22°. Das Chlorid $Sn(C_2H_5)_3Cl$ wird aus den Zinntriaethylsalzen durch Salzsäure als schweres Oel gefällt, das bei 0° krystallinisch erstarrt. Es siedet bei 208—210° und hat das sp. Gew, 1,428. In Alkohol und Aether sind beide leicht löslich. Lässt man auf das Jodid oder Chlorid Silberoxyd oder Kalilauge einwirken, so entsteht

Zinntriaethylhydroxyd $Sn(C_2H_5)_3.OH$, welches in glänzenden Prismen krystallisirt, bei 66° schmilzt und bei 272° unzersetzt siedet. Mit Wasserdämpfen destillirt es leicht über. In Wasser schwer löslich, löst es sich leicht in Alkohol und Aether. Es besitzt eine stark alkalische Reaction, absorbirt Kohlensäure und bildet mit den Säuren krystallinische Salze, wie $Sn(C_2H_5)_3.O.NO_2$. Bei andauerndem Erhitzen nahe

der Siedetemperatur zerfällt das Hydroxyd in Wasser und Zinntriaethyloxyd $\begin{matrix}Sn(C_2H_5)_3\\Sn(C_2H_5)_3\end{matrix}\!\!>\!O$, eine ölige Flüssigkeit, die mit Wasser sogleich wieder das Hydroxyd bildet.

Das freie **Zinntriaethyl** $\begin{matrix}Sn(C_2H_5)_3\\|\\Sn(C_2H_5)_3\end{matrix} = Sn_2(C_2H_5)_6$, Di-stanntriaethyl, entsteht, wie angegeben, beim Erhitzen von Zinnnatrium mit Aethyljodid; ferner wird es durch Erhitzen von Zinntriaethyljodid mit Natrium erhalten:

$$2Sn(C_2H_5)_3J + Na_2 = Sn_2(C_2H_5)_6 + 2NaJ.$$

Es bildet eine in Alkohol unlösliche, in Aether aber leicht lösliche Flüssigkeit, von senfartigem Geruch, welche bei 265—270° unter geringer Zersetzung destillirt. Mit Sauerstoff verbindet es sich zu Zinntriaethyloxyd $\begin{matrix}Sn(C_2H_5)_3\\Sn(C_2H_5)_3\end{matrix}\!\!>\!O$, mit Jod entsteht Zinntriaethyljodid:

$$\begin{matrix}Sn(C_2H_5)_3\\|\\Sn(C_2H_5)_3\end{matrix} + J_2 = 2Sn(C_2H_5)_3J.$$

Zinndiaethyl $Sn(C_2H_5)_2$, dessen Darstellung oben angegeben wurde, bildet ein dickes Oel, das sich bei der Destillation zersetzt; seine Moleculargrösse ist daher nicht bestimmbar. Es verbindet sich leicht mit Sauerstoff und den Halogenen:

$$Sn(C_2H_5)_2 + J_2 = Sn(C_2H_5)_2J_2.$$

Beim Destilliren zerfällt es in Zinn und Zinntetraethyl:

$$2Sn(C_2H_5)_2 = Sn(C_2H_5)_4 + Sn.$$

Zinndiaethylchlorid $Sn(C_2H_5)_2Cl_2$ wird am besten durch Auflösen von Zinndiaethyloxyd in Salzsäure erhalten. Es bildet einen in Wasser, Alkohol und Aether löslichen Körper, der in Nadeln krystallisirt, bei 60° schmilzt und bei 220° siedet. Das Jodid $Sn(C_2H_5)_2J_2$ entsteht auch bei der Einwirkung von Aethyljodid auf Zinnfeile im Sonnenlicht. Es krystallisirt in Nadeln, schmilzt bei 44,5° und siedet bei 245°.

Ammoniak und die Alkalien fällen aus der wässerigen Lösung der beiden Haloidverbindungen

Zinndiaethyloxyd $Zn(C_2H_5)_2O$ als ein weisses, unlösliches Pulver. Es löst sich in überschüssigen Alkalien und bildet mit Säuren krystallinische Salze, wie $Sn(C_2H_5)_2\!\!<\!\!\begin{matrix}O.NO_2\\O.NO_2\end{matrix}$.

Bleiverbindungen.

Die Verbindungen des Bleis sind denen des Zinns sehr ähnlich, es existiren aber keine Derivate mit 2 Alkylen:

$Pb(C_2H_5)_4$ Bleitetraethyl
$Pb(C_2H_5)_3Cl$ Bleitriaethylchlorid
$Pb_2(C_2H_5)_6$ Di-bleitriaethyl.

Bleitetraethyl $Pb(C_2H_5)_4$, Plumbaethyl, wird durch Erhitzen von Bleichlorid mit Zinkaethyl gewonnen:

$$2PbCl_2 + 2Zn(C_2H_5)_2 = Pb(C_2H_5)_4 + 2ZnCl_2 + Pb.$$

Es ist eine ölige Flüssigkeit, die bei Luftabschluss gegen 200° unter theilweiser Zersetzung destillirt. Beim Erhitzen an der Luft entzündet es sich und verbrennt mit grünlich gelber Flamme. Bei der Einwirkung von Chlorwasserstoff entsteht, unter Entwickelung von Aethan Bleitriaethylchlorid $Pb(C_2H_5)_3Cl$, das in seideglänzenden Nadeln krystallisirt. Das Jodid $Pb(C_2H_5)_3J$ wird durch Einwirkung von Jod auf Bleitetraethyl erhalten und ist dem Chlorid sehr ähnlich.

Erhitzt man das Chlorid oder das Jodid mit Silberoxyd oder mit Kalihydrat, so destillirt Bleitriaethylhydroxyd $Pb(C_2H_5)_3.OH$ über, eine dicke, in Wasser schwer lösliche Flüssigkeit, die stark alkalisch reagirt und mit Säuren krystallinische Salze bildet. Das Sulfat $[Pb(C_2H_5)_3]_2SO_4$ ist in Wasser schwer löslich.

Bleitriaethyl $Pb_2(C_2H_5)_6$, Di-plumbtriaethyl, entsteht durch Einwirkung von Aethyljodid auf die Legirung von Blei mit Natrium:

$$2PbNa_3 + 6C_2H_5J = Pb_2(C_2H_5)_6 + 6NaJ.$$

Es ist eine gelbliche, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, vom sp. Gew. 1,471 bei 10°, die bei der Destillation sich theilweise zersetzt. Mit den Halogenen reagirt es sehr energisch:

$$Pb_2(C_2H_5)_6 + J_2 = 2Pb(C_2H_5)_3J.$$

Die Methylverbindungen des Bleis sind den Aethylverbindungen ganz ähnlich.

Verbindungen des Wismuths.

Die Verbindungen des Wismuths schliessen sich denen des Antimons und Arsens an; der völlig metallischen Natur des Wismuths wegen existiren aber keine dem Stibonium (S. 158) oder Arsonium entsprechende Verbindungen.

Wismuth-triaethyl $Bi(C_2H_5)_3$ bildet sich bei der Einwirkung von Aethyljodid auf die Legirung von Wismuth mit Kalium (erhalten durch Glühen von Wismuth mit Weinstein). Es ist eine bewegliche, unangenehm riechende Flüssigkeit, vom sp. Gew. 1,82. In Wasser unlöslich, löst es sich leicht in Aether. An der Luft raucht es und entzündet sich von selbst. Beim Erhitzen zersetzt es sich schon unter 100°. Mit den Halogenen reagirt es sehr energisch nach der Gleichung:

$$Bi(C_2H_5)_3 + 2J_2 = Bi(C_2H_5)J_2 + 2C_2H_5J.$$

Wismuth-aethylchlorid $Bi(C_2H_5)Cl_2$ wird am besten durch Einwirkung von $HgCl_2$ auf Wismuth-triaethyl erhalten:

$$Bi(C_2H_5)_3 + 2HgCl_2 = Bi(C_2H_5)Cl_2 + 2Hg(C_2H_5)Cl.$$

Erwärmt man es mit KJ, so bildet sich das Jodid $Bi(C_2H_5)J_2$, das in gelben Blättchen krystallisirt.

Aus der alkoholischen Lösung des Jodides wird durch Alkalien Wismuthaethyloxyd $Bi(C_2H_5)O$ gefällt, ein amorphes gelbes Pulver, das sich an der Luft leicht entzündet. Fügt man zu dem Jodide Silbernitrat, so entsteht Wismuthaethylnitrat $Bi(C_2H_5)\begin{matrix}O.NO_2\\O.NO_2\end{matrix}$, ein aus Alkohol krystallisirender Körper, der beim Erwärmen verpufft und durch Wasser unter Bildung von Wismuthdinitrat $Bi(OH)(NO_3)_2$ zersetzt wird.

Aldehyde und Ketone.

Die Aldehyde und Ketone enthalten die Carbonyl genannte Gruppe CO, welche in den Ketonen mit zwei Alkylen, in den Aldehyden aber mit nur einem Alkyl und mit einem Wasserstoffatom verbunden ist:

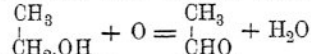
Aldehyd

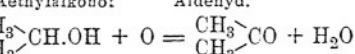
Dimethylketon.

Es findet hierdurch die Aehnlichkeit und die Verschiedenheit der Aldehyde und Ketone in ihrem Gesammtcharakter einen Ausdruck.

Die den Aldehyden und Ketonen gemeinsamen allgemeinen Bildungsmethoden sind folgende:

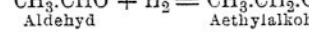
1) Oxydation der Alkohole, wobei die primären Alkohole Aldehyde, die secundären aber Ketone bilden (vergl. S. 97):

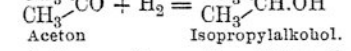

Aethylalkohol Aldehyd.


Isopropylalkohol Dimethylketon.

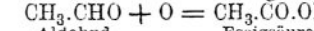
Diese Oxydation kann durch Sauerstoff oder Luft bei Gegenwart von Platinschwamm oder durch Ozon bewirkt werden. Leichter erfolgt sie beim Erwärmen der Alkohole mit Kaliumdichromat (oder MnO_2) und verdünnter Schwefelsäure; zur Vermeidung einer weiter gehenden Oxydation empfiehlt es sich zuweilen wässerige Chromsäurelösung anzuwenden (Ber. 5, 699).

Umgekehrt gehen die Aldehyde durch Addition von Wasserstoff in primäre, die Ketone aber in secundäre Alkohole über:


Aldehyd Aethylalkohol


Aceton Isopropylalkohol.

Durch weitere Oxydation gehen die Aldehyde in Säuren über, während die Ketone nur unter Zersetzung oxydirt werden können:


Aldehyd Essigsäure.

Empirisch unterscheiden sich die Aldehyde von den Alkoholen durch einen Mindergehalt von 2H, daher auch ihr Name (von *Alkohol dehydrogenatus*), z. B. Aethylaldehyd, Propylaldehyd etc. Ihrer nahen Beziehungen wegen zu den Säuren, werden ihre Benennungen auch von den letzteren abgeleitet, wie Acetaldehyd, Propionaldehyd.

2) Trockene Destillation eines Gemenges der Calcium- oder

besser der Baryumsalze zweier einbasischer Fettsäuren. Wenn hierbei die eine Säure Ameisensäure ist, so entstehen Aldehyde:

$$\underset{\text{Essigs. Salz}}{CH_3.CO.OM'} + \underset{\text{Ameisens. Salz}}{HCO.OM'} = \underset{\text{Acetaldehyd.}}{CH_3.COH} + CO_3M_2'$$

In allen anderen Fällen werden Ketone gebildet, und zwar einfache, mit zwei gleichen Alkylen, oder gemischte mit zwei ungleichen Alkylen:

$$\underset{\text{Essigs. Salz}}{CH_3.CO.OM'} + \underset{\text{Essigs. Salz}}{CH_3.CO.OM'} = \underset{\text{Dimethylketon}}{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CO} + CO_3M_2'$$

$$\underset{\text{Essigs. Salz}}{CH_3.CO.OM'} + \underset{\text{Propions. Salz}}{C_2H_5.CO.OM'} = \underset{\text{Methylaethylketon.}}{\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\!\!>\!CO} + CO_3M_2'$$

Bei den höheren, schwerflüchtigen Aldehyden und Ketonen empfiehlt es sich, die Destillation im luftverdünnten Raume auszuführen.

Sowohl die Aldehyde als die Ketone besitzen die Fähigkeit, mit den primären Sulfiten der Alkalien krystallinische Verbindungen zu bilden (siehe weiter).

Aldehyde.

Die Aldehyde, wie Aethylaldehyd $CH_3.CHO$, sind Körper, welche die Atomgruppe COH enthalten, die leicht durch Oxydation der primären Alkoholgruppe $CH_2.OH$ gebildet wird (s. S. 170). Andererseits können die Aldehyde, ihrer Bildung aus den Fettsäuren entsprechend, auch als Wasserstoffverbindungen der *Säureradicale* betrachtet werden; es findet hieraus eine weitere Bildungsweise der Aldehyde Erklärung, welche in der Einwirkung von nascirendem Wasserstoff (Natriumamalgam) auf die Chloride der Säureradicale oder ihre Oxyde (die Säureanhydride) besteht:

$$\underset{\text{Acetylchlorid}}{CH_3.COCl} + H_2 = \underset{\text{Aethylaldehyd}}{CH_3.COH} + HCl$$

$$\underset{\text{Essigsäure-anhydrid}}{\begin{matrix}CH_3.CO\\CH_3.CO\end{matrix}\!\!>\!O} + 2H_2 = 2\underset{\text{Aethylaldehyd.}}{CH_3.COH} + H_2O$$

Sodann können die Aldehyde auch als Oxyde von zweiwerthigen Radicalen (wie $CH_3.CH=$, Aethyliden) oder als Anhydride der von denselben derivirenden, meist sehr unbeständigen Dihydroxylverbindungen aufgefasst werden; fast überall wo die Bildung der letzteren, der Analogie mit den Glycolen nach, zu erwarten wäre, treten unter Abspaltung von Wasser Aldehyde auf:

$$CH_3.CH\!\!<\!\!\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} = CH_3.CHO + H_2O.$$

Es erklärt sich hieraus die Bildung, z. B. von Aethylaldehyd (Aethylidenoxyd) aus Aethylidenchlorid $CH_3.CHCl_2$ beim Erhitzen mit Wasser (leichter bei Gegenwart von Bleioxyd); ferner aus den aether- und esterartigen Verbindungen, wie Aethylidendiacetylester $CH_3.CH(O.C_2H_3O)_2$ beim Verseifen mittelst Alkalien oder Schwefelsäure. In ähnlicher Weise entstehen beim Erhitzen mit Säuren, unter Abspaltung von Ameisensäure (oder von CO und H_2O) aus der Glycolsäure $CH_2\begin{smallmatrix}OH\\CO_2H\end{smallmatrix}$ Methylenoxyd CH_2O (Methylaldehyd), aus der Milchsäure $CH_3.CH\begin{smallmatrix}OH\\CO_2H\end{smallmatrix}$ Aethylaldehyd $CH_3.CHO$ etc.

Ausser nach diesen allgemeinen Methoden, entstehen die Aldehyde, als Uebergangsglieder zu den Säuren, häufig aus complicirteren Substanzen, wie den Eiweissstoffen, bei der Oxydation mittelst Manganhyperoxyd und verdünnter Schwefelsäure oder mittelst Chromsäurelösung.

Die Aldehyde zeigen in ihren Eigenschaften eine ähnliche Gradation wie die Alkohole. Die niedern Glieder sind flüchtige, in Wasser lösliche Flüssigkeiten, von eigenthümlichem Geruch, die höhern sind dagegen fest, in Wasser unlöslich und nicht mehr unzersetzt destillirbar; im Allgemeinen sind sie flüchtiger und in Wasser schwerer löslich als die Alkohole. In chemischer Beziehung sind die Aldehyde neutrale Körper, die sich jedoch leicht an der Luft zu Säuren oxydiren:

$$CH_3.CHO + O = CH_3.CO.OH.$$

Sehr charakteristisch für die Aldehyde ist ihre leichte Oxydirbarkeit durch Oxyde und Salze der Edelmetalle, wobei letztere im freien Zustande abgeschieden werden. Fügt man zu einer schwach ammoniakalischen Silbernitratlösung eine wässerige Aldehydlösung, so scheidet sich das Silber an den Gefässwandungen als glänzender Metallspiegel ab.

Noch empfindlicher ist die Reaction bei Gegenwart von etwas Aetzkali (Ber. 15, 1635 u. 1828); eine solche Lösung reducirt beim Erwärmen auch Rohrzucker und Glycerin. Auch alkalische Kupferlösungen werden durch viele Fettaldehyde reducirt (Ber. 14, 675 u. 1950). Die Fähigkeit, alkalische Silber- und Kupferlösungen zu reduciren, ist aber nicht der Aldehydgruppe allein eigen, sondern kommt auch einigen anderen Atomgruppirungen zu (siehe Acetonalkohol, Glycidalkohol, Hydrazine). Eine sehr empfindliche Reaction der Aldehyde besteht darin, dass sie eine durch schweflige Säure entfärbte Fuchsinlösung intensiv violettroth färben (Ber. 14, 1848); Chloralhydrat und die Glycosen zeigen diese Reaction nicht, wohl aber einige Ketone (Ber. 14, 791). Noch empfindlicher ist folgende Reaction. Fügt man zu der Lösung von Diazobenzolsulfosäure in wenig Natronlauge einen Aldehyd und etwas Natriumamalgam, so tritt eine violettrothe Färbung ein. Ebenso reagiren

Traubenzucker und andere Zuckerarten, aber nicht Chloral; Aceton und Acetessigaether geben eine dunkelrothe Färbung (Ber. **16**, 657 u. **17**, Ref. 385).

Leitet man durch die heisse Lösung eines Aldehydes (wie Paraldehyd) in alkoholischem Kali Sauerstoff oder Luft, so findet ein intensives Leuchten statt; in gleicher Weise verhalten sich viele Aldehydderivate, wie auch Traubenzucker (Ber. **10**, 321).

Durch Alkalien werden die meisten Aldehyde verharzt; einige werden durch alkoh. Alkalilösungen in Säuren und Alkohole verwandelt:

$$\underset{\text{Amylaldehyd}}{2C_4H_9.COH} + KOH = \underset{\text{Valerians. Salz}}{C_4H_9.CO.OK} + \underset{\text{Amylalkohol.}}{C_4H_9.CH_2.OH}$$

Durch Einwirkung von PCl_5 wird der Aldehydsauerstoff durch 2 Atome Chlor ersetzt (s. S. 72):

$$CH_3.CHO + PCl_5 = CH_3.CHCl_2 + PCl_3O.$$

Obgleich eigentlich gesättigte Verbindungen, besitzen die Aldehyde in hohem Grade die Fähigkeit, direct zwei Affinitäten zu binden, wobei der zweiwerthig gebundene Sauerstoff in die Hydroxylgruppe übergeführt wird:

$$CH_3.CHO + HX = CH_3.CH\begin{matrix}X\\OH.\end{matrix}$$

So bilden sie mit 2H die Alkohole. Mit Ammoniak vereinigen sie sich direct zu krystallinischen Verbindungen:

$$CH_3.CHO + NH_3 = CH_3.CH\begin{matrix}NH_2\\OH,\end{matrix}$$

welche Aldehydammoniake genannt werden. Dieselben sind in Wasser leicht löslich, nicht aber in Aether, und werden daher aus der aetherischen Lösung der Aldehyde durch NH_3-Gas krystallinisch gefällt. Sie sind ziemlich unbeständig und werden durch verdünnte Säuren wieder umgekehrt in ihre Componenten gespalten. Aehnlich verbinden sich die Adehyde mit sauren schwefligsauren Alkalien, zu krystallinischen Verbindungen:

$$CH_3.CHO + SO_3HNa = CH_3.CH\begin{matrix}OH\\SO_3Na,\end{matrix}$$

welche als Salze von *Oxysulfosäuren* aufzufassen sind. Durch Destillation mit verdünnter Schwefelsäure oder mit Sodalösung werden aus diesen Salzen wieder die Aldehyde abgeschieden. Es beruht hierauf ein Verfahren zur Trennung und Reinigung der Aldehyde von anderen Körpern.

Mit Cyanwasserstoff verbinden sich die Aldehyde zu *Oxycyaniden* oder Cyanhydrinen:

$$CH_3.CHO + CNH = CH_3.CH\begin{matrix}OH\\CN,\end{matrix}$$

aus welchen Oxysäuren gewonnen werden können.

Man stellt diese, häufig krystallinischen Cyanide durch längeres Erwärmen der Aldehyde mit conc. CNH-Lösung dar, oder indem man zu dem Gemenge der Aldehyde mit gepulvertem Cyankalium Salzsäure zufügt (Ber. **14**, 235 u. 1965). Beim Destilliren zerfallen dieselben gewöhnlich in ihre Componenten, ebenso wird durch Alkalien CNH abgespalten; durch Einwirkung von Salzsäure oder Schwefelsäure aber werden sie in Oxysäuren übergeführt.

Mit Cyanammonium vereinigen sich die Aldehyde zu Amidocyaniden wie $CH_3.CH\langle^{NH_2}_{CN}$, welche Amidosäuren (s. diese) bilden.

Als Oxyde der Radicale R.CH= (s. S. 171) vermögen die Aldehyde durch directe Additionen auch Aether- und Esterderivate derselben zu bilden. So vereinigen sie sich mit Alkoholen bei 100° zu den sogenannten *Acetalen:*

$$CH_3.CHO + 2C_2H_5.OH = CH_3.CH\langle^{O.C_2H_5}_{O.C_2H_5} + H_2O$$

Aethyliden-diaethylaether

mit Säureanhydriden bilden sie Ester:

$$CH_3.CHO + \begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\end{matrix}\rangle O = CH_3.CH\langle^{O.C_2H_3O}_{O.C_2H_3O}$$

Aethylidendiacetat.

Wir werden diese Verbindungen bei den Derivaten der zweiwerthigen Radicale abhandeln.

Auf einer ähnlichen partiellen Lostrennung der Sauerstoffatome und einer Verkettung mehrerer Aldehydradicale $CH_3.CH=$ mittelst der Sauerstoffatome beruht auch die *Polymerisation* der Aldehyde, welche besonders leicht bei den niederen Gliedern eintritt. So entsteht aus Methylaldehyd CH_2O Trioxymethylen $(CH_2O)_3$, aus Aethylaldehyd C_2H_4O, Paraldehyd $(C_2H_4O)_3$ und Metaldehyd $(C_2H_4O)_n$ (s. S. 176).

Dass in diesen Polymeren nicht die Kohlenstoffatome mit einander verkettet sind, ergiebt sich aus ihrem leichten Zerfall in die einfachen Molecüle; ferner wird das auch durch ihr Lichtbrechungsvermögen (vgl. S. 42) erwiesen (Ann. **203**, 44).

Schliesslich vermögen die Aldehyde sich leicht zu *condensiren*, indem zwei Molecüle, mit oder ohne Austritt von Wasser, sich durch zwei Kohlenstoffatome verketten (*Aldehyd-* und *Aldolcondensation*, s. S. 179).

Auf einer solchen Wasserabspaltung beruht auch die Fähigkeit der Aldehyde (wie auch der Ketone) mit freiem Hydroxylamin (oder dessen HCl-Salz) Verbindungen zu bilden, welche **Aldoxime** (Acetoxime) genannt werden (V. Meyer):

$$\underset{\text{Aethylaldehyd}}{CH_3.CHO} + H_2N.OH = \underset{\text{Aethylaldoxim.}}{CH_3.CH{:}N.OH} + H_2O$$

Dieselben enthalten die zweiwerthig an ein C-Atom gebundene *Oxi-*

midgruppe N.OH und sind mit den Nitrosoverbindungen der Kohlenwasserstoffe isomer (s. S. 86), weshalb sie auch als Isonitrosoverbindungen der letzteren bezeichnet werden. Die Aldoxime sind meist flüssige, unzersetzt siedende Körper. Ihr Hydroxylwasserstoff kann (mittelst Natriumalkoholat) durch Alkalimetalle und dann (mittelst Alkyljodiden) durch Alkyle unter Bildung von Aethern ersetzt werden. Beim Kochen mit Säuren werden sie umgekehrt wieder in Aldehyd und Hydroxylamin gespalten. Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid oder von Acetylchlorid entstehen aus den Aldoximen meist Nitrile, während die Acetoxime Acetylaether geben (Ber. 19, 1613 u. 20, 501 u. 507). Durch nascirenden Wasserstoff entstehen aus ihnen Amine (s. S. 142).

Gleich den Aldehyden bilden alle Körper Aldoxime, welche die Aldehydgruppe CHO enthalten, wie die Aldehydsäuren (Ber. 15, 2783, 16, 823 u. 1780). Dementsprechend reagiren Paraldehyd und Metaldehyd (s. oben) nicht mit Hydroxylamin. In gleicher Weise bilden alle Ketone und alle die Ketongruppe CO haltenden Körper entsprechende Acetoxime (s. S. 186). Alle diese Oximid- oder Isonitrosokörper zeigen nicht die Nitrosoreaction (s. S. 87).

Noch leichter als mit Hydroxylamin verbinden sich alle Aldehyde (wie auch die Ketone) mit Phenylhydrazin zu öligen oder festen Condensationsproducten

$$CH_3.CHO + H_3N_2.C_6H_5 = CH_3.CH{:}HN_2.C_6H_5,$$

welche zur Charakterisirung und Erkennung der Aldehyde dienen können. Durch Natriumamalgam werden diese Hydrazide unter Bildung von Aminen gespalten (s. S. 142) (Ber. 17, 574).

Wie mit Phenylhydrazin verbinden sich die Aldehyde auch mit p-Amidodimethylanilin (Ber. 17, 2939). Beim Kochen mit einer alkoh. Lösung von Resorcin und einer Spur Salzsäure scheiden sie unlösliche Verbindungen aus, während die Ketone hierbei nicht reagiren (Ber. 19, 1389). Mit Mercaptanen verbinden sich die Aldehyde (und Ketone) zu den sog. Mercaptalen (s. diese).

---

1. Aldehyde der Grenzreihe $C_nH_{2n}O$.

1) **Methylaldehyd** CH_2O, auch **Formaldehyd** oder Oxymethylen genannt, ist nur in wässeriger Lösung und in Dampfform bekannt. Es entsteht durch Oxydation von Methylalkohol, wenn man dessen Dämpfe mit Luft gemengt über eine glühende Platinspirale leitet; ferner beim Destilliren von ameisensaurem Kalk und beim Erwärmen von Methylal mit Schwefelsäure. Bemerkenswerth ist, dass der Formaldehyd in den Chlorophyll-haltigen Pflanzenzellen enthalten zu sein scheint (Ber. 14, 2147).

Darstellung: 1) Man mengt Methylal oder andere Acetale mit Schwefelsäure, fügt Wasser hinzu und destillirt, wobei wässeriger Methylaldehyd übergeht (Ber. **19**, 1841). 2) Man leitet einen mit Dämpfen von Methylalkohol beladenen Luftstrom über eine Platinspirale, die zum Glühen erhitzt wird (Hofmann); bei Anwendung einer Kupferspirale gewinnt man so eine Lösung, die bis 30—40% Formaldehyd enthält (Journ. pract. Chem. **33**, 321. Ber. **19**, 2133 und **20**, 144). Die verdünnte Lösung kann durch Abdestilliren, wobei nur wenig Formaldehyd übergeht, concentrirt werden; aus der concentrirten Lösung scheidet sich beim Verdunsten bei niedriger Temperatur über Schwefelsäure oder im Vacuum Paramethaldehyd ab (Ber. **16**, 917 und **19**, 2135). Zur Bestimmung des Gehalts einer Lösung an Formaldehyd digerirt man sie mit Ammoniak und titrirt das überschüssige Ammoniak mit Schwefelsäure, oder man verdampft unter 50° zur Trockne und wägt das hinterbliebene Hexamethylenamin (Legler, Ber. **16**, 1333).

Die wässerige Lösung von Formaldehyd besitzt einen stechenden Geruch und reducirt ammoniakalische Silberlösung unter Spiegelbildung. Beim Verdunsten der concentrirten Lösung polymerisirt es sich zu festem Paraformaldehyd (s. S. 174). Aus der wässerigen Lösung wird durch Schwefelwasserstoff alles Formaldehyd als Trithiomethylen abgeschieden. Mit Ammoniak verbindet sich Formaldehyd glatt zu Hexamethylenamin $6CH_2O + 4NH_3 = (CH_2)_6N_4 + 6H_2O$. Ebenso vereinigt er sich mit Phenylhydrazin und primären Aminen (s. u.). Beim Erhitzen mit mässig verdünnter Natronlauge wird Formaldehyd in Methylalkohol und Ameisensäure umgewandelt:

$$2CH_2O + H_2O = CH_2O_2 + CH_4O.$$

Durch Einwirkung von Alkalien in verdünnter Lösung wird Formaldehyd zu den zuckerähnlichen Substanzen Methylenitan und Formose (s. diese) condensirt.

Paramethylaldehyd $(CH_2O)n$ früher auch **Trioxymethylen** genannt, entsteht auch direct durch Einwirkung von Silberoxyd auf Methylenjodid, beim Erhitzen von Methylendiacetylester mit Wasser auf 100°, beim Destilliren von Glycolsäure mit conc. Schwefelsäure. Man gewinnt ihn am leichtesten durch Condensation von Formaldehyd (s. o.). Eine weisse, undeutlich krystallinische Masse, die schon unter 100° sublimirt; sublimirt schmilzt sie bei 171°. Die Dämpfe entsprechen ihrer Dichte nach der Formel CH_2O; beim Abkühlen condensiren sie sich wieder zu festem Paramethylaldehyd. Auch beim Erhitzen mit Wasser auf 130° wird letzterer wieder in Formaldehyd CH_2O verwandelt. Erhitzt man Paramethylaldehyd mit einer Spur Schwefelsäure im zugeschmolzenen Rohr auf 120°, so verwandelt es sich in das isomere **Trioxymethylen** $(CH_2O)_3$, das in langen Nadeln krystallisirt und bei 60° schmilzt; seine Dampfdichte entspricht der Formel $C_3H_6O_3$ (Ber. **17**, Ref. 567).

Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die wässerige Lösung von Formaldehyd scheidet sich **Trithiomethylen** $(CH_2S)_3$ aus, ein lauchartig riechender Körper, der aus Alkohol in feinen Nadeln krystallisirt, bei

216° schmilzt und leicht sublimirt. Seine Dampfdichte entspricht der Formel $C_3H_6S_3$. Ein polymeres **Thiomethylen** $(CH_2S)_n$, aus Hexamethylenamin entstehend, schmilzt bei 176° (Ber. 19, 2344).

Hexamethylenamin $(CH_2)_6N_4$, aus wässerigem Formaldehyd durch Einwirkung von Ammoniak entstehend (s. o. und Ber. 19, 1842), ist in Wasser leicht löslich, krystallisirt aus Alkohol in glänzenden Rhomboëdern und sublimirt im Vacuum unzersetzt. Mit Schwefelsäure destillirt zerfällt es wieder in CH_2O und Ammoniak. Es reagirt alkalisch und ist eine einsäurige Base. Es verbindet sich mit den Alkyljodiden (Ber. 19. 1842). Aehnlich wie mit NH_3 verbindet sich Formaldehyd auch mit Phenylhydrazin, mit Aminen und Anilinen (Ber. 18, 3300).

2) **Aethylaldehyd** $C_2H_4O = CH_3.CHO$, **Acetaldehyd**, nach den oben erwähnten allgemeinen Methoden entstehend, wird gewöhnlich durch Oxydation von Aethylalkohol mittelst Kaliumdichromat und verdünnter Schwefelsäure dargestellt. Der im Handel vorkommende und namentlich zur Darstellung von Anilinfarben angewandte Aldehyd wird aus dem Vorlauf bei der Spiritusrectification (S. 105) gewonnen und entsteht durch Oxydation von Alkohol beim Filtriren über Holzkohle. Theoretisch interessant ist die Bildung von Aldehyd aus Vinylschwefelsäure $SO_4H(C_2H_3)$ beim Kochen mit Wasser (vergl. S. 114).

Zur Darstellung von Aethylaldehyd übergiesst man in einem Kolben 3 Th. Kaliumbichromat (in kleinen Stücken) mit 12 Th. Wasser, fügt allmählich unter Kühlung ein Gemenge von 4 Th. conc. Schwefelsäure und 3 Th. Alkohol (90%) hinzu und erwärmt das Gemenge langsam im Wasserbade; die entweichenden Dämpfe werden in einer Vorlage condensirt. Das erhaltene Destillat, ein Gemenge von Alkohol, Aldehyd und Acetal, wird dann auf 50° erwärmt, die entweichenden Aldehyddämpfe in Aether geleitet und die Lösung mit trockenem NH_3 gesättigt, wodurch Aldehydammoniak $C_2H_4O.NH_3$ krystallinisch ausgeschieden wird. Aus letzterem erhält man reinen Aldehyd durch Destillation mit verdünnter Schwefelsäure; zur Entwässerung leitet man die Aldehyddämpfe über erwärmtes Chlorcalcium.

Aethylaldehyd ist eine bewegliche, eigenthümlich riechende Flüssigkeit, die bei 20,8° siedet; sp. Gew. 0,8009 bei 0°. Er mischt sich in allen Verhältnissen mit Wasser, Aether und Alkohol. An der Luft oxydirt er sich langsam zu Essigsäure. Aus der ammoniakalischen Silberlösung scheidet er sogleich metalliches Silber aus, das sich als Metallspiegel absetzt. Durch nascirenden Wasserstoff wird er in Aethylalkohol übergeführt. PCl_5 und PBr_5 bilden $CH_3.CHCl_2$ resp. $CH_3.CHBr_2$ (S. 80).

Aethylaldoxim $CH_3.CH{:}N.OH$, **Isonitrosoaethan**, durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Aethylaldehyd entstehend (S. 174), bildet eine bei 115° siedende Flüssigkeit, von Aldehyd-artigem Geruch, die mit Wasser, Alkohol und Aether mischbar ist.

Leitet man durch die aetherische Lösung von Aldehyd trockenes Ammoniak, so scheidet sich Aldehydammoniak $C_2H_4O.NH_3$ aus (v. S. 173); es ist in Wasser sehr leicht löslich, schwerer in Alkohol, und krystallisirt in grossen glänzenden Rhomboëdern, die bei 70—80° schmelzen und in der Barometerleere unzersetzt in Dampf übergehen. Beim Schütteln von Aldehyd mit wässerigen Lösungen von sauren schwefligsauren Alkalien scheiden sich krystallinische Verbindungen aus, wie $CH_3CHO.HSO_3K$ (v. S. 173), welche beim Erwärmen mit Säuren in ihre Componenten zerfallen.

Mit Blausäure verbindet sich Aldehyd zu Cyanwasserstoff-aldehyd $CH_3CH(OH)CN$ (v. S. 174), einer in Wasser und Alkohol leicht löslichen Flüssigkeit, die gegen 183° unter geringer Zersetzung siedet. Durch Alkalien wird es in seine Componenten gespalten, während bei der Einwirkung von conc. Salzsäure Milchsäure gebildet wird.

Polymere Aldehyde. Durch geringe Mengen von Säuren (HCl, SO_2) oder Salzen (namentlich $ZnCl_2$) verwandelt sich Aldehyd bei gewöhnlicher Temperatur in **Paraldehyd** $(C_2H_4O)_3$ (v. S. 174); besonders schnell erfolgt die Umwandlung (unter Erwärmung und Contraction), wenn man zu Aldehyd einen Tropfen Schwefelsäure hinzufügt. Der Paraldehyd ist eine farblose bei 124° siedende Flüssigkeit, vom sp. Gew. 0,9943 bei 20°. Er löst sich in etwa 12 Volum Wasser, und zwar in der Kälte leichter als in der Wärme, was auf die Bildung eines Hydrates hinweist. Die Dampfdichte entspricht der Formel $C_6H_{12}O_3$. Destillirt man den Paraldehyd mit etwas Schwefelsäure, so geht gewöhnlicher Aldehyd über.

Metaldehyd $(C_2H_4O)_n$ bildet sich bei Einwirkung derselben Reagentien auf gew. Aldehyd bei Temperaturen unter 0°. Es ist ein weisser krystallinischer Körper, der in Wasser unlöslich ist, in heissem Alkohol und Aether aber sich leicht löst. Beim Erhitzen sublimirt er, ohne vorher zu schmelzen, bei 112—115°, unter theilweiser Zersetzung in gew. Aldehyd; erhitzt man ihn im zugeschmolzenen Rohr, so ist die Umwandlung eine vollständige.

Auch durch viele Reagentien werden Meta- und Paraldehyd in gew. Aethylaldehyd, resp. dessen Derivate umgewandelt; so entsteht mit PCl_5 Aethylidenchlorid $CH_3.CHCl_2$. Beide verbinden sich nicht mit NH_3 oder Alkalibisulfiten, reduciren nicht Silberlösung und geben mit Hydroxylamin nicht Aldoxim (s. S. 174). Durch Natrium wird Paraldehyd auch in der Hitze nicht angegriffen. Alles dies spricht dafür, dass in den polymeren Aldehyden die Aldehydradicale durch Sauerstoff verkettet sind (s. S. 174), ähnlich wie in den Aethern die Alkyle. Auch aus ihrem Lichtbrechungsvermögen (S. 42) und ihrem specif. Volum (S. 36) ergiebt sich, dass in ihnen die O-Atome einwerthig an Kohlenstoff gebunden sind.

Condensationsprodukte. Erhitzt man Aethylaldehyd mit etwas Zinkchlorid, so geht er unter Abspaltung von Wasser in Crotonaldehyd über:

$$\underset{\text{2 Molec. Aldehyd}}{CH_3.CHO + CH_3.CHO} = \underset{\text{Crotonaldehyd.}}{CH_3.CH{:}CH.CHO} + H_2O$$

Lässt man Aldehyd längere Zeit mit verdünnter Salzsäure stehen, so entsteht zunächst das sog. Aldol (s. dieses):

$$CH_3.CHO + CH_3.CHO = \underset{\text{Aldol}}{CH_3.CH(OH).CH_2.CHO},$$

welches beim Erhitzen mit Zinkchlorid Wasser abspaltet und ebenfalls Crotonaldehyd bildet:

$$CH_3.CH(OH).CH_2.CHO = CH_3.CH{:}CH.CHO + H_2O.$$

In analoger Weise entsteht aus Aldehyd beim Einleiten von Chlor in der Kälte Chlorcrotonaldehyd $CH_3.CH{:}CCl.CHO$ und Trichlorbutylaldehyd $C_4H_5Cl_3O$ (S. 182), ferner durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff (Natriumamalgam) Butylenglycol $CH_3.CH(OH).CH_2.CH_2.OH$.

Aehnlich dem Zinkchlorid und der Salzsäure wirken in dieser Art condensirend auch Schwefelsäure und Natriumacetatlösung (Ber. 16, 786), ferner Alkalien, wie Natronlauge und Barytwasser.

Eine derartige Vereinigung von zwei oder mehreren Molecülen durch Bindung von Kohlenstoffatomen, mit oder ohne Austritt von Wasser, zu complicirten Kohlenstoffketten bezeichnet man gewöhnlich als *Condensation* und unterscheidet die *Aldolcondensation* von der unter Wasseraustritt erfolgenden eigentlichen *Aldehydcondensation*.

Bei den höheren Aldehyden (wie auch Ketonen) findet die Condensation in der Weise statt, dass der Aldehydsauerstoff sich mit dem Wasserstoff einer CH_2-Gruppe verbindet. So entsteht aus Propylaldehyd Methylaethylacroleïn:

$$C_2H_5.CHO + CH_2\begin{matrix}\nearrow CH_3\\ \searrow CHO\end{matrix} = C_2H_5.CH{:}C(CH_3).CHO + H_2O.$$

In ganz analoger Weise wirken die Aldehyde auch auf Malonsäureester $CH_2(CO_2.R)_2$, Acetessigester und analoge Verbindungen ein (Ann. 218, 121).

Eine andere, sehr bemerkenswerthe Condensation erleiden die Aldehyde durch Einwirkung von Ammoniak (beim Erhitzen der Aldehydammoniake) wobei stickstoffhaltige Basen (Pyridinbasen) gebildet werden.

Substituirte Aldehyde. Dieselben entstehen bei der Einwirkung von Chlor auf Aethylaldehyd oder Aethylalkohol, indem letzterer zugleich zu Aldehyd oxydirt wird; indessen kann nur das Endprodukt der Chlorirung, der Trichloraldehyd, auf diese Weise in reinem Zustande gewonnen werden.

Monochloraldehyd $CH_2Cl.CHO$, in reinem Zustande durch Destillation

von Monochloracetal $CH_2Cl.CH(O.C_2H_5)_2$ mit wasserfreier Oxalsäure erhalten, bildet eine bei 85° siedende Flüssigkeit, die sich leicht zu einer weissen Masse polymerisirt (Ber. **15**, 2245). Durch Oxydation bildet er Monochloressigsäure; mit CNH und Salzsäure entsteht β-Chlormilchsäure.

Dichloraldehyd $CHCl_2.CHO$ entsteht bei der Destillation von Dichloracetal $CHCl_2.CH(O.C_2H_5)_2$ mit conc. Schwefelsäure und bildet eine bei 88—90° siedende Flüssigkeit, die sich beim Aufbewahren in ein festes Polymeres verwandelt. Das dem Chloralhydrat entsprechende Hydrat $CHCl_2.CHO + H_2O$ schmilzt bei 57° und siedet bei 110°. Durch Oxydation mit Salpetersäure bildet Dichloraldehyd Dichloressigsäure; mit CNH und Salzsäure entsteht Dichlormilchsäure.

Trichloraldehyd $CCl_3.CHO$, **Chloral**, wird am besten durch Einleiten von Chlor in Alkohol und Destilliren des krystallinischen Produktes mit Schwefelsäure erhalten. Eine ölige, scharf riechende Flüssigkeit, die bei 97° siedet; sp. Gew. 1,541 bei 0°. Mit NH_3, CNH, sauren schwefligsauren Alkalien etc. bildet Chloral ganz ähnliche Verbindungen wie gew. Aldehyd und reducirt ebenfalls ammoniakalische Silberlösung. Beim Aufbewahren geht es in ein festes Polymeres über. Bei der Oxydation mit Salpetersäure bildet es Trichloressigsäure. Mit wässerigen Alkalien erwärmt, zerfällt es in Chloroform und ameisensaures Salz:

$$CCl_3.CHO + KOH = CCl_3H + CHO.OK.$$

Mit wenig Wasser verbindet sich das Chloral sogleich zu **Chloralhydrat** $C_2HCl_3O.H_2O = CCl_3.CH\langle^{OH}_{OH}$, das grosse monokline Krystalle bildet, die bei 57° schmelzen und bei 96—98° destilliren; die Dämpfe sind in Chloral und Wasser dissociirt. Es löst sich leicht in Wasser, besitzt einen eigenthümlichen Geruch und scharfen kratzenden Geschmack, und wirkt bei innerem Gebrauch schlaferregend. Beim Mengen mit conc. Schwefelsäure wird das Hydrat wieder in Wasser und Chloral zersetzt.

Mit Alkohol verbindet sich Chloral zu Chloral-alkoholat $CCl_3.CH\langle^{O.C_2H_5}_{OH}$, einem krystallinischen Körper, der bei 56° schmilzt und bei 114—115° siedet. Mit Acetylchlorid entsteht aus dem Alkoholat der Acetylester $CCl_3.CH\langle^{O.C_2H_5}_{O.C_2H_3O}$, der bei 198° siedet. Conc. Schwefelsäure regenerirt aus dem Alkoholat Chloral.

Mit Essigsäureanhydrid bildet Chloral das Diacetat $CCl_3.CH(O.C_2H_3O)_2$, welches bei 221° siedet. Mit NH_3 verbindet es sich zu Chloralammoniak $CCl_3.CH\langle^{OH}_{NH_3}$, das bei 63° schmilzt. Mit conc. wässeriger Blausäure digerirt bildet es Chloral-cyanhydrat $CCl_3.CH\langle^{OH}_{CN}$, ein krystallinischer Körper, der bei 61—62° schmilzt und mit Salzsäure Trichlormilchsäure giebt.

Dibromaldehyd $CHBr_2.CHO$, durch Bromiren von Aldehyd oder Paraldehyd erhalten, ist eine bei 142° siedende Flüssigkeit. Bei langem Stehen verwandelt er sich in eine feste, polymere Modification. Mit Wasser bildet Dibromaldehyd ein krystallinisches Hydrat. Mit CNH verbindet er sich zu $CHBr_2.CH\begin{matrix}CN\\OH\end{matrix}$, aus welchem Dibrommilchsäure erhalten wird.

Tribromaldehyd $CBr_3.CHO$, **Bromal**, ist dem Chloral ganz ähnlich. Es siedet bei 172—173° und bildet mit Wasser ein festes Hydrat, das bei 53° schmilzt. Das Alkoholat schmilzt bei 44° und zerfällt bei 100°. Beim Erwärmen mit Alkalien zersetzt sich das Bromal in Bromoform und ameisensaures Salz. Mit CNH bildet es das Cyanid $CBr_3.CH\begin{matrix}OH\\CN\end{matrix}$, aus welchem durch Salzsäure Tribrommilchsäure entsteht.

Jodaldehyd C_2H_3JO ist durch Einwirkung von Jod und Jodsäure auf Aldehyd erhalten worden, als eine ölige, stechend riechende Flüssigkeit (Ber. 19, Ref. 97 u. 677).

Schwefelverbindungen. Leitet man durch wässerigen Aldehyd Schwefelwasserstoff, so entsteht ein widrig riechendes Öel, aus welchem zwei isomere **Trithioaldehyde** $(C_2H_4S)_3$ erhalten worden sind. α-Trithioaldehyd schmilzt bei 101°, β-Trithioaldehyd bei 125°; beide sieden gegen 245°. Ein dritter **Trithioaldehyd** (γ), aus Thialdin entstehend, schmilzt bei 76°. Zugleich entsteht der monomoleculare **Thioaldehyd** C_2H_4S, eine bei 40° siedende Flüssigkeit (Ber. 19, 1830).

Leitet man H_2S durch die wässerige Lösung von Aldehydammoniak, so scheidet sich **Thialdin** $C_6H_{13}NS_2$ aus, das grosse farblose Krystalle bildet und bei 43° schmilzt. Es stellt eine einsäurige secundäre Base dar und kann als ein Trithioaldehyd aufgefasst werden, in welchem ein Atom Schwefel durch die Imidgruppe ersetzt ist $(C_2H_4)_3S_2(NH)$, da es auch durch Einwirkung von Ammoniak auf Trithioaldehyd gebildet wird. In analoger Weise entsteht durch Methylamin **Methylthialdin** $(C_2H_4)_3S_2(N.CH_3)$, das bei 79° schmizt (Ber. 19, 2378).

---

3) **Propylaldehyd** $C_3H_6O = C_2H_5.CHO$, aus normalem Propylalkohol, oder durch Destillation von propionsaurem und ameisensaurem Kalk entstehend, ist dem Aethylaldehyd ganz ähnlich, siedet bei 49° und hat das sp. Gew. 0,8066 bei 20°. Er löst sich in 5 Vol. Wasser von 20°. Mit PCl_5 bildet er $C_2H_5.CHCl_2$.

Das durch Einwirkung von Hydroxylamin entstehende Propylaldoxim $C_2H_5.CH{:}N.OH$ (s. S. 174) siedet bei 131°.

β-Chlorpropylaldehyd $CH_2Cl.CH_2.CHO$, durch Addition von HCl zu Acroleïn entstehend, schmilzt bei 35° und zerfällt beim Destilliren wieder in Acroleïn und HCl. Mit Salpetersäure oxydirt bildet er β-Chlorpropionsäure.

4) Butylaldehyde $C_4H_8O = C_3H_7.CHO$. Den zwei pri-

mären Butylalkoholen entsprechend, existiren zwei isomere Butylaldehyde.

1) **Normaler Butylaldehyd** $CH_3.CH_2.CH_2.CHO$, aus normalem Butylalkohol und aus normaler Buttersäure entstehend, bildet eine gegen 75° siedende Flüssigkeit, vom specif. Gewicht 0,8170 bei 20°. Löst sich in 27 Th. Wasser und oxydirt sich leicht zu Buttersäure. Mit alkoh. Ammoniak erhitzt bildet er eine dem Coniin $C_8H_{17}N$ ähnliche, Paraconiin genannte Base $C_8H_{15}N$, die gegen 170° siedet. Das aus Isobutylaldehyd entstehende isomere Paraconiin siedet bei 146°.

β-Chlorbutylaldehyd $CH_3.CHCl.CH_2.CHO$ entsteht aus Crotonaldehyd $CH_3.CH:CH.CHO$ durch Addition von HCl und bildet bei 96° schmelzende Nadeln. Durch Salpetersäure wird er zu β-Chlorbuttersäure oxydirt.

Trichlorbutylaldehyd $CH_3.CHCl.CCl_2.CHO$, Butylchloral, früher für Crotonchloral $C_4H_3Cl_3O$ gehalten, entsteht durch Einwirkung von Chlor auf Aethylaldehyd oder Paraldehyd, indem zunächst Chlorcrotonaldehyd $CH_3.CH:CCl.COH$ (S. 184) gebildet wird, welcher sich weiter mit Cl_2 zu sog. Butylchloral verbindet (Ann. 219, 374). Das Butylchloral bildet ähnlich dem gew. Chloral eine schwere ölige Flüssigkeit, die bei 163—165° siedet und sich mit Wasser zu dem Hydrate $C_4H_5Cl_3O + H_2O$ verbindet; letzteres krystallisirt in Blättchen, die bei 78° schmelzen. Durch Alkalien wird das Butylchloral in Ameisensäure, KCl und das Dichlorpropylen $CH_3.CCl:CHCl$ zerlegt. Mit Salpetersäure oxydirt giebt Butylchloral eine Trichlorbuttersäure.

2) **Isobutylaldehyd** $(CH_3)_2CH.CHO$, aus Gährungsbutylalkohol und aus isobuttersaurem Calcium, hat das sp. Gew. 0,7898 bei 20° und siedet bei 63°. Er löst sich in 9 Vol. Wasser von 20°. Durch wenig conc. Schwefelsäure verwandelt er sich in **Parisobutylaldehyd** $(C_4H_8O)_3$, der in glänzenden Nadeln krystallisirt, bei 60° schmilzt und bei 194° siedet.

5) Amylaldehyde $C_5H_{10}O = C_4H_9.CHO$, Valeraldehyde. Von den vier möglichen Isomeren sind zwei bekannt:

Normalamylaldehyd $CH_3(CH_2)_3.CHO$, aus normaler Valeriansäure, siedet bei 102°. **Isoamylaldehyd** $(CH_3)_2CH.CH_2.CHO$, aus Gährungsamylalkohol und Isovaleriansäure, ist eine obstartig riechende Flüssigkeit, die bei 92° siedet und sich leicht polymerisirt. Durch Oxydation bildet er Isovaleriansäure. Beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak auf 150° entstehen zwei basische Körper, Valeridin $C_{10}H_{19}N$ und Valeritrin $C_{15}H_{27}N$, das gegen 250° siedet.

Normalhexylaldehyd $C_6H_{12}O = C_5H_{11}.CHO$, **Capronaldehyd**, aus Capronsäure, siedet bei 128°. **Normalheptylaldehyd** $C_7H_{14}O$, **Oenanthaldehyd** oder **Oenanthol**, entsteht neben Undecylensäure bei der Destillation von Ricinusöl, am besten im luftverdünnten Raum. Eine stark riechende Flüssigkeit, die bei 153—154° siedet. Giebt durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure (1 : 2 Vol. Wasser) Normalheptylsäure $C_7H_{14}O_2$.

Die höheren Aldehyde werden am besten durch Destillation der

Baryumsalze der entsprechenden Fettsäuren mit Bariumformiat (Ber. 16, 1716) im luftverdünnten Raum gewonnen. Entsprechend den Fettsäuren, besitzen sie alle die normale Structur. Sie sieden unzersetzt nur im luftverdünnten Raum.

Decylaldehyd $C_{10}H_{20}O$, **Caprinaldehyd**, aus Caprinsäure, siedet unter 15 mm. Druck bei 106°.

Dodecylaldehyd $C_{12}H_{24}O$, **Laurinaldhyd**, aus Laurinsäure, krystallisirt in glänzenden Blättchen, schmilzt bei 44,5° und siedet bei 142° (bei 22 mm.).

Tetradecylaldehyd $C_{14}H_{28}O$, **Myristinaldehyd**, aus Myristinsäure, schmilzt bei 52,5° und siedet bei 168° (bei 22 mm.).

Hexadecylaldehyd $C_{16}H_{32}O$, **Palmitinaldehyd**, aus Palmitinsäure, schmilzt bei 58,5 und siedet bei 192° (bei 22 mm.).

Octodecylaldehyd $C_{18}H_{36}O$, **Stearinaldehyd**, bildet bläulich schimmernde Blättchen, schmilzt bei 63,5° und siedet bei 192° (bei 22 mm.).

2. Ungesättigte Aldehyde $C_nH_{2n-2}O$.

Sie stehen in ganz derselben Beziehung zu den Alkoholen der Allylreihe $C_nH_{2n}O$, wie die eben betrachteten Aldehyde zu den Grenzalkoholen $C_nH_{2n+2}O$. Als ungesättigte Verbindungen vermögen sie direct zwei Affinitäten zu binden.

Das niedrigste Glied dieser Reihe ist

Allylaldehyd $C_3H_4O = CH_2{:}CH.CHO$ oder **Acroleïn**. Es entsteht bei der Oxydation von Allylalkohol und bei der Destillation von Glycerin oder Fetten:

$$\underset{\text{Glycerin.}}{C_3H_5(OH)_3} = C_3H_4O + 2H_2O$$

Man destillirt 1 Th. Glycerin mit 2 Th. saurem schwefelsaurem Kalium. Das Destillat wird nochmals über Bleioxyd destillirt (Ann. Suppl. 3, 180).

Das Acroleïn ist eine farblose, bewegliche, bei 52° siedende Flüssigkeit, vom specif. Gew. 0,8410 bei 20°, die sehr stark riecht und die Schleimhäute angreift; der Geruch von angebranntem Fett rührt von Acroleïn her. Löst sich in 2—3 Th. Wasser. Es reducirt ammoniakalische Silberlösung unter Spiegelbildung und oxydirt sich an der Luft zu Acrylsäure. Mit primären Alkalisulfiten geht es keine Verbindung ein. Nascirender Wasserstoff verwandelt es in Allylalkohol.

Durch Einwirkung von PCl_5 entsteht aus Acroleïn das Dichlorpropylen $CH_2{:}CH.CHCl_2$, eine bei 84° siedende Flüssigkeit. Mit HCl verbindet es sich zu β-Chlorpropylaldehyd (S. 181). Mit Brom vereinigt es sich zu dem Dibromide $CH_2Br.CHBr.CHO$, welches mit Salpetersäure oxydirt β-Dibrompropionsäure bildet.

Beim Aufbewahren verwandelt sich das Acroleïn in eine amorphe weisse Masse (Disacryl). Erwärmt man die Verbindung von Acroleïn

mit HCl (s. oben), mit Aetzkali oder Kaliumcarbonat, so entsteht Metacroleïn, dessen Dampfdichte im Vacuum der Formel $(C_3H_4O)_3$ entspricht. Es krystallisirt aus Alkohol in Blättchen, schmilzt bei 45—46° und wird bei 160° dissociirt.

Durch Einwirkung von Ammoniak auf Acroleïn entsteht sog. Acroleïnammoniak $C_6H_9NO + {}^1/_2H_2O$:

$$2C_3H_4O + NH_3 = C_6H_9NO + H_2O.$$

Eine gelbliche, beim Trocknen sich bräunende Masse, die mit Säuren amorphe Salze bildet. Beim Destilliren giebt es Picolin C_6H_7N = Methylpyridin $C_5H_4N.CH_3$.

Crotonaldehyd $C_4H_6O = CH_3.CH:CH.CHO$ entsteht durch Condensation von Aethylaldehyd (s. S. 179) beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure, mit Wasser und Zinkchlorid, oder mit Natriumacetatlösung auf 100° (Ber. 14, 514 u. 516):

$$CH_3.CHO + CH_3.CHO = CH_3.CH:CH.CHO + H_2O.$$

In ähnlicher Weise entsteht er aus Bromaethylen $CH_2:CHBr$ beim Kochen der Lösung in Schwefelsäure mit Wasser (vergl. S. 114). Der Crotonaldehyd bildet eine stechend riechende, in Wasser lösliche Flüssigkeit, vom specif. Gewicht 1,033 bei 0°, die bei 104 bis 105° siedet. An der Luft oxydirt er sich zu Crotonsäure und reducirt Silberoxyd. Mit HCl verbindet er sich zu β-Chlorbutylaldehyd (S. 182); beim Stehen mit Salzsäure verbindet er sich mit Wasser zu Aldol. Durch Eisen und Essigsäure entstehen Crotonalkohol, Butylaldehyd und Butylalkohol.

α-Chlorcrotonaldehyd $CH_3.CH:CCl.CHO$, als Nebenprodukt bei der Darstellung des Butylchlorals entstehend und durch Condensation von Aldehyd mit Monochloraldehyd erhalten, ist ein stechend riechendes Oel, das gegen 150° siedet. Er verbindet sich direct mit 2 Atomen Chlor zu Butylchloral (s. S. 182).

Erhitzt man die alkoholische Lösung von Aethylaldehydammoniak auf 120°, so bildet sich **Crotonal-ammoniak** $C_8H_{13}NO$ **(Oxytetraldin)**, welches zum Crotonaldehyd in derselben Beziehung steht, wie Acroleïnammoniak zum Acroleïn. Eine braune amorphe Masse, welche mit Säuren amorphe Salze bildet. Beim Erhitzen zersetzt es sich in Wasser und in Collidin $C_8H_{11}N$ = Trimethylpyridin $C_5H_2N(CH_3)_3$.

Methyl-aethylacroleïn $C_2H_5.CH:C(CH_3).CHO$, durch Condensation von Propylaldehyd entstehend (S. 179), siedet bei 137°.

Ketone.

Die Ketone, welche durch die an zwei Alkyle gebundene Gruppe CO charakterisirt sind, zeigen mit den Aldehyden manche Analogien, denen ähnliche Bildungsweisen entsprechen (v. S. 170); ausserdem werden sie noch nach folgenden specifischen Methoden gebildet:

1) Durch Einwirkung der Zinkalkyle (1 Molecül) auf die Chloride der Säureradicale (2 Mol.):

$$\underset{\text{Propionylchlorid}}{2C_2H_5.COCl} + Zn(CH_3)_2 = \underset{\text{Methylaethylketon}}{2C_2H_5.CO.CH_3} + ZnCl_2$$

$$2C_2H_5.COCl + Zn(C_2H_5)_2 = \underset{\text{Diaethylketon.}}{2C_2H_5.CO.C_2H_5} + ZnCl_2 \text{ *)}$$

Man fügt zu dem mit Eis gekühlten Zinkalkyl (1 Mol.) anfangs tropfenweise, dann rasch 2 Mol. des Säurechlorides und zersetzt das Produkt sogleich mit einer grössern Menge Wasser. Die Reaction verläuft in ähnlicher Weise wie die Bildung der tertiären Alkohole (S. 99). Es entsteht zunächst dasselbe Zwischenprodukt:

$$CH_3.COCl + Zn(C_2H_5)_2 = CH_3.C\begin{cases} C_2H_5 \\ O.Zn.C_2H_5 \\ Cl \end{cases},$$

welches mit einem zweiten Molecül des Säurechlorides das Keton bildet:

$$CH_3.C\begin{cases} C_2H_5 \\ O.Zn.C_2H_5 \\ Cl \end{cases} + CH_3.COCl = 2CH_3.CO.C_2H_5 + ZnCl_2.$$

In manchen Fällen, namentlich bei der Bereitung der Pinacoline, ist es jedoch vortheilhafter, die doppelte Menge des Zinkalkyles (1 Mol. auf 1 Mol. Säurechlorid) anzuwenden, welches nur als Verdünnungsmittel dient (Ann. 188, 144); hierbei bildet das Zwischenprodukt mit Wasser das Keton, unter gleichzeitiger Entwickelung von Aethanen. Die wässerige Lösung wird destillirt und aus dem Destillat das Keton durch Soda abgeschieden.

2) Durch Oxydation der Säuren der Milchsäurereihe mit secundären Alkylen mittelst Kaliumchromat und verdünnter Schwefelsäure (vergl. S. 172):

$$\underset{\text{Oxyisobuttersäure}}{(CH_3)_2C(OH).CO_2H} + O = \underset{\text{Dimethylketon.}}{(CH_3)_2CO} + CO_2 + H_2O$$

3) Durch Zersetzung der Acetessigsäuren und ihrer Ester (s. diese):

$$CH_3.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5 + H_2O = CH_3.CO.CH_3 + CO_2 + C_2H_5.OH.$$

Ferner bilden sich die Ketone bei der trockenen Destillation von Holz, Zucker und vielen anderen Kohlenstoffverbindungen.

Die Ketone sind meist flüchtige, in Wasser unlösliche, aetherisch riechende Flüssigkeiten. Sie vermögen nicht ammoniakalische Silberlösung zu reduciren. Mit den primären Alkalisulfiten bilden sie, ähnlich den Aldehyden, krystallinische Verbindungen; es scheint aber, dass von den höheren Ketonen nur diejenigen hierzu leicht befähigt sind, in denen die Gruppe CO mit einer Methylgruppe verbunden ist. Durch Kochen mit kohlensauren Alkalien wird aus diesen Verbindungen wieder das Keton

*) Ueber eine neue Nomenclatur der Ketone von A. v. Baeyer s. Ber. 19, 160.

abgeschieden (S. 173). Es dienen daher diese Reactionen zur Abscheidung und Reinigung der Ketone.

Bei der Einwirkung von nascirendem Wasserstoff (Natriumamalgam) gehen die Ketone in secundäre Alkohole über:

$$(CH_3)_2CO + H_2 = (CH_3)_2CH.OH.$$

Zugleich findet hierbei, ähnlich wie bei den Aldehyden (S. 179), eine Condensation der Ketonmolecüle statt, unter Bildung von zweiwerthigen Alkoholen:

$$2(CH_3)_2CO + H_2 = \begin{matrix}(CH_3)_2C.OH\\ |\\ (CH_3)_2C.OH\end{matrix}$$

welche Pinakone genannt werden. Dieselben erleiden beim Erwärmen mit Säuren eine eigenthümliche Atomumlagerung und werden in Ketone übergeführt:

$$\begin{matrix}(CH_3)_2C.OH\\ |\\ (CH_3)_2C.OH\end{matrix} = \begin{matrix}(CH_3)_3C\\ \diagdown\\ CH_3\end{matrix}\!\!\diagup CO + H_2O$$

Tertiärbutyl-methylketon.

Solche, eine tertiäre Alkylgruppe enthaltende Ketone werden Pinacoline genannt und konnen synthetisch durch Einwirkung von Zinkalkylen auf die Chloride solcher Fettsäuren, welche tertiäre Alkyle enthalten, gewonnen werden:

$$\underset{\text{Trimethylessigsäure-chlorid}}{(CH_3)_3C.COCl} \quad \text{giebt} \quad \underset{\text{Pinacolin.}}{(CH_3)_3C.CO.CH_3}$$

Mit CNH verbinden sich die Ketone, ähnlich den Aldehyden, zu Oxycyaniden, wie $(CH_3)_2C(OH).CN$ (? s. Ber. 15, 2306), aus welchen die entsprechenden Oxysäuren erhalten werden können (v. S. 173). In analoger Weise verbindet sich Aceton mit Chloroform bei Gegenwart von Aetznatron zu Acetonchloroform $(CH_3)_2C\begin{matrix}OH\\ \diagdown\\ CCl_3\end{matrix}$, das ebenfalls in die entsprechende Oxysäure übergeführt werden kann (Ber. 15, 2305).

Mit Hydroxylamin bilden alle Ketone (ähnlich den Aldehyden, S. 174) Oximid- oder Isonitrosoverbindungen, welche Acetoxime genannt werden (s. S. 189):

$$(CH_3)_2CO + H_2N.OH = (CH_3)_2C{:}N.OH + H_2O.$$

Die Acetoxime werden gleich den Aldoximen durch Kochen mit Säuren wieder in ihre Componenten gespalten. Ebenso werden sie durch Natriumamalgam und Essigsäure in Amine übergeführt (s. S. 142). Sie unterscheiden sich von den Aldoximen dadurch, dass letztere mit Acetylchlorid Nitrile bilden, während die Acetoxime Ester geben, die eigenthümlich riechende Oele darstellen.

Sehr bemerkenswerth ist, dass die Acetoxime mit tertiären Wasserstoffatomen bei der Einwirkung von Acetylchlorid leicht eine moleculare Umlagerung erleiden (Ber. 20, 506):

$$\begin{matrix}(CH_3)_2CH\diagdown\\(CH_3)_2CH\diagup\end{matrix}C(N.OH) \quad \text{giebt} \quad \begin{matrix}(CH_3)_2CH.CO\\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad |\\(CH_3)_2CH.NH\end{matrix}$$

Diisopropylacetoxim — Isobutyryl-isopropylamin.

Aehnlich den Ketonen reagiren mit Hydroxylamin alle Körper, welche die Ketongruppe CO (oder die Aldehydgruppe) enthalten, so die Ketonsäuren und Ketonalkohole; ferner auch einige Säureanhydride, wie Phtalsäureanhydrid (Ber. 16, 1780), nicht aber die Lactone und Alkylenoxyde. Die Diketone reagiren mit 1 und mit 2 Mol. Hydroxylamin, und zwar wirken einige Orthodiketone (mit 2 benachbarten CO-Gruppen, wie Dibutyryl $C_3H_7.CO.CO.C_3H_7$) nur mit 1 Mol., andere Diketone aber mit getrennten Carbonylen (wie Acetonylaceton $CH_3.CO.CH_2.CH_2.CO.CH_3$) auch mit 2 Mol. Hydroxylamin unter Bildung von Dioximen (Ber. 19, 154 u. 1852; 20, 507 u. 512). Die von Diketonen (wie auch von Dialdehyden, wie Glyoxal) mit 2 benachbarten Carbonylen derivirenden Dioxime werden als Acetoximsäuren oder Glyoxime bezeichnet (s. S. 190).

Noch leichter als mit Hydroxylamin reagiren fast alle Ketone (ebenso wie die Aldehyde, S. 175) mit Phenylhydrazin unter Bildung krystallinischer Verbindungen (Ber. 16, 661; 17, 576; 20, 513).

Durch Kochen mit Salpetersäure werden aus den Ketonen Dinitroaethane gebildet; hierbei treten bei den gemischten Ketonen die Nitrogruppen an das höhere Alkyl (s. S. 91).

Mit den Mercaptanen verbinden sich die Ketone (ebenso wie die Aldehyde, S. 175) zu Mercaptolen (s. diese).

Die Ketone sind einer directen Oxydation nicht fähig; kocht man sie mit dem Gemenge von Kaliumbichromat und verdünnter Schwefelsäure, so erleiden sie eine Zersetzung, in der Art, dass die Gruppe CO in Verbindung mit dem niederen Alkyl sich abspaltet und eine Säure bildet. Ist nun das andere, höhere Alkyl ein primäres, so wird es ebenfalls zu einer Säure oxydirt:

$$\begin{matrix}CH_3\diagdown\\CH_3.CH_2.CH_2\diagup\end{matrix}CO + 3O = CH_3.CO.OH + CH_3.CH_2.CO.OH$$

Methylpropylketon — Essigsäure — Propionsäure.

Ist aber das höhere Radical ein secundäres, so bildet es zunächst ein Keton, welches dann weiter gespalten werden kann:

$$\begin{matrix}CH_3\diagdown\\(CH_3)_2CH\diagup\end{matrix}CO + 2O = CH_3.CO.OH + (CH_3)_2CO$$

Methyl-isopropylketon — Essigsäure — Aceton.

Wenn die CO-Gruppe an C-Atome gebunden ist, die die gleiche Anzahl Wasserstoffatome enthalten, so bleibt sie bei der Spaltung mit dem höheren Alkyl verbunden (Ber. 15, 1194). In Betreff weiterer Details der Spaltung s. Ber. 18, 2266 u. Ref. 181.

Die Oxydation der Ketone wird in der Weise ausgeführt, dass man das Gemenge von 1 Mol. des Ketons mit 1 Mol. $Cr_2O_7K_2$ und 4 Mol. SO_4H_2, die mit 5—10 Th. Wasser verdünnt ist, in einem mit einer aufrechten Glasröhre versehenen Kolben erwärmt, bis die Mischung

die rein grüne Farbe des Chromsulfats angenommen hat (vergl. Ann. **190**, 349):

$$Cr_2O_7K_2 + 4SO_4H_2 = (SO_4)_3Cr_2 + SO_4K_2 + 4H_2O + 3O.$$

Die gebildeten Säuren werden alsdann mit Wasser abdestillirt.

Eine ganz gleiche Spaltung erleiden die Ketone auch durch Oxydation mit freier Chromsäure, Kaliumpermanganat, PbO_2 etc. (Ann. **186**, 257).

Dimethylketon $C_3H_6O = (CH_3)_2CO$, **Aceton.** Ausser nach den allgemeinen Bildungsmethoden, entsteht das Aceton auch durch Erhitzen von Chlor- und Bromacetol (S. 81) mit Wasser auf 160 bis 180°:

$$CH_3.CCl_2.CH_3 + H_2O = CH_3.CO.CH_3 + 2HCl.$$

Ferner bei der trockenen Destillation von Weinsäure, Citronensäure, Zucker, Holz; es findet sich daher im rohen Holzgeist (s. S. 104). Man gewinnt es gewöhnlich durch Destillation von essigsaurem Kalk (s. S. 171). Es findet sich in geringer Menge im Blut und im normalen Harn; in grösseren Mengen im Harn der Diabetiker.

Theoretisch interessant ist seine Bildung aus β-Chlor- und Brompropylen $CH_3.CBr{:}CH_2$ beim Erhitzen mit Wasser auf 200° oder durch Lösen in Schwefelsäure und Kochen mit Wasser (desgleichen aus Propylenchlorid), indem hierbei die Entstehung eines Alkohols $CH_3.C(OH){:}CH_2$ zu erwarten wäre; es findet jedoch durch Atomumlagerung Acetonbildung statt (vergl. S. 114). In ähnlicher Weise entsteht Aceton auch aus Allylen $CH_3.C{:}CH$ durch Einwirkung von Schwefelsäure oder $HgBr_2$ bei Gegenwart von Wasser (s. S. 68).

Das Aceton ist eine bewegliche, eigenthümlich riechende Flüssigkeit, vom sp. Gew. 0,7920 bei 20°, die bei 56,5° siedet. Mischt sich mit Wasser, Alkohol und Aether; aus der wässerigen Lösung kann es durch Calciumchlorid oder andere Salze wieder abgeschieden werden. Die Verbindung mit primärem Natriumsulfit krystallisirt mit 1 Mol. Wasser in perlmutterglänzenden Schuppen, die in Wasser leicht löslich sind, aber durch überschüssiges Natriumsulfit oder Alkohol aus der Lösung abgeschieden werden. Durch Natriumamalgam wird Aceton in wässeriger Lösung in Isopropylalkohol verwandelt. Mit der Chromsäuremischung oxydirt (S. 187) zerfällt es in Essigsäure und Ameisensäure, welche grösstentheils weiter zu CO_2 und Wasser oxydirt wird:

$$CH_3.CO.CH_3 + 3O = \underset{\text{Essigsäure}}{CH_3.CO.OH} + \underset{\text{Ameisensäure.}}{CHO.OH}$$

Eine analoge Zersetzung erleiden die Ketone beim Ueberleiten der Dämpfe über erhitzten Natronkalk.

Fügt man zu einer wässerigen Acetonlösung etwas Kalilauge und Jodlösung, so entsteht Jodoform (S. 83), — Reaction von Lieben, zum Nachweis von Aceton auch bei Gegenwart von Alkohol (Ber. 13, 1004). Aehnlich reagiren alle Ketone, welche die Gruppe $CO.CH_3$ enthalten (Ber. 14, 1948). Bei Gegenwart von Alkohol prüft man besser mit Jodlösung und Ammoniak, wobei Alkohol kein Jodoform bildet (Gunning, Ber. 17, Ref. 503). Nach der Reaction von Weyl und Legal wird Aceton durch Nitroprussidnatrium und Natronlauge braunroth gefärbt (Ber. 17, Ref. 503 u. 18, Ref. 195).

Durch PCl_5 entsteht aus Aceton Chloracetol durch PBr_5 Bromacetol (S. 81). Durch Einwirkung von Orthonitrobenzaldehyd und Natronlauge entsteht Indigo.

Substitutionsprodukte des Acetons entstehen durch directe Chlorirung oder Bromirung des Acetons, wie auch nach verschiedenen anderen Bildungsweisen.

Monochloraceton $CH_3.CO.CH_2Cl$ entsteht beim Einleiten von Chlor in kaltes Aceton (Ber. 19, Ref. 48) und bei der Einwirkung von unterchloriger Säure auf Monochlor- oder Monobrompropylen:

$$CH_3.CBr{:}CH_2 + ClOH = CH_3.CO.CH_2Cl + HBr.$$

Eine in Wasser unlösliche Flüssigkeit, die bei 119° siedet; ihre Dämpfe reizen stark zu Thränen.

Dichloracetone $C_3H_4Cl_2O$ sind zwei möglich:

α) $CH_3.CO.CHCl_2$ und β) $CH_2Cl.CO.CH_2Cl$.

Das erstere entsteht durch Chloriren von Aceton beim Erwärmen und wird aus Dichloracetessigsäure durch Kochen mit Salzsäure gewonnen (Ber. 15, 1164). Es bildet eine ölige Flüssigkeit, die bei 120° siedet, vom sp. Gew. 1,236 bei 21°. Das β-Dichloraceton wird durch Oxydation des Dichlorhydrins $CH_2Cl.CH(OH).CH_2Cl$ (vergl. Glycerin) mittelst Kaliumchromat und Schwefelsäure erhalten (Ber. 13, 1701). Es bildet rhombische Tafeln, die bei 45° schmelzen und bei 172—174° sieden.

Ueber weitere Chloracetone s. Ber. 20, Ref. 48.

Aehnliche Substitutionsproducte bildet auch Brom. **Monobromaceton** $CH_3.CO.CH_2Br$ zersetzt sich beim Destilliren.

Jodaceton $CH_3.CO.CH_2J$ ist durch Einwirkung von Jod und Jodsäure auf Aceton erhalten worden; ein schweres, stechend riechendes Oel, das sich leicht zersetzt (Ber. 18, Ref. 330).

β-Dijodaceton $CH_2J.CO.CH_2J$ entsteht durch Einwirkung von Chlorjod auf Aceton, schmilzt bei 62° und zersetzt sich gegen 120°.

Hydroxylamin- oder Oximidderivate (S. 87 u. 186).

Acetoxim $(CH_3)_2C{:}N.OH$, Dimethylacetoxim, durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Aceton entstehend (S. 186), ist ein in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslicher Körper, der bei 60° schmilzt und bei 135° siedet. Beim Kochen mit Säuren wird er in Aceton und Hydroxylamin gespalten.

Sein Hydroxylwasserstoff kann bei der Einwirkung von Säurechloriden oder -anhydriden durch Säureradicale ersetzt werden. Mittelst

Natriumalkoholat entsteht die Na-Verbindung, welche mit Alkylhaloïden Alkylaether $(CH_3)_2C{:}N.OR$ bildet; letztere zerfallen beim Kochen mit Säuren in Aceton und alkylirte Hydroxylamine $NH_2.OR$ (Ber. 16, 170). Die höheren Acetoxime zeigen ein ganz analoges Verhalten.

Isonitrosoaceton $CH_3.CO.CH{:}N.OH$. In ähnlicher Weise wie das Aceton aus dem Acetessigester (S. 185), entsteht aus der Isonitrosoverbindung des letzteren Isonitrosoaceton (Ber. 15, 1326). Die freie Acetessigsäure wird durch salpetrige Säure direct in Isonitrosoaceton und CO_2 zerlegt:

$$CH_3.CO.CH_2.CO_2H + ON.OH = CH_3.CO.CH(N.OH) + CO_2 + H_2O.$$

In gleicher Weise entstehen aus den monoalkylirten Acetessigsäuren und ihren Estern durch Abspaltung von CO_2 (s. Ber. 20, 531) direct die Isonitrosoverbindungen der höheren Acetone:

$$CH_3.CO.CH\begin{matrix}R\\CO_2H\end{matrix} + NO.OH = CH_3.CO.C\begin{matrix}R\\{=}N.OH\end{matrix} + CO_2 + H_2O,$$

während die dialkylirten Acetessigsäuren nicht reagiren (Ber. 15, 3067).

Die Isonitrosoketone können auch direct aus den Ketonen durch Einwirkung von Amylnitrit und Salzsäure gewonnen werden (Ber. 20, 252). Auch durch Einwirkung von Stickstofftrioxyd auf Ketone können Isonitrosoverbindungen entstehen (Ber. 20, 639).

Die Isonitroso-acetone sind farblose krystallinische Körper, in Alkoholaether und Chloroform leicht, in Wasser meist schwerer löslich. Sie lösen sich in Alkalien mit intensiv gelber Farbe und geben mit Phenol und Schwefelsäure eine gelbe Färbung, nicht aber die Nitrosoreaction (s. S. 87). Beim Kochen mit conc. Salzsäure spalten sie Hydroxylamin ab.

Das Isonitrosoaceton $CH_3.CO.CH(N.OH)$ ist auch in Wasser leicht löslich, krystallisirt in silberglänzenden Blättchen oder Prismen, schmilzt bei 65° und zersetzt sich bei höherer Temperatur; mit Wasserdampf ist es flüchtig.

Durch Einwirkung von Natriumalkoholat und Benzylchlorid entsteht der Benzylaether, welcher isomer ist mit dem aus Benzylacetessigsäure erhaltenen Benzylisonitrosoaceton:

$CH_3.CO.CH{:}N.O.C_7H_7$	und	$CH_3.CO.C\begin{matrix}C_7H_7\\{=}N.OH\end{matrix}$
Isonitrosoaceton-benzylaether		Benzyl-isonitrosoaceton.

Es wird hierdurch erwiesen, dass in den Isonitrosoverbindungen die Oximidgruppe N.OH enthalten ist (Ber. 15, 3073). Ueber die Salzbildung der Isonitrosoketone s. Ber. 16, 835.

Durch Reduction mit Zinn und Salzsäure bilden die Isonitrosoketone eigenthümliche Basen, Ketine genannt (s. diese); dagegen werden die α-Isonitrososäuren zu Amidosäuren reducirt (Ber. 15, 3073 u. 17, 819).

Durch weitere Einwirkung von Hydroxylamin (oder des HCl-Salzes, Ber. 16, 182) auf Isonitrosoaceton (oder auf α-Dichloraceton $CH_3.CO.CHCl_2$) entsteht durch Ersetzung des Ketonsauerstoffs

Acetoximsäure $CH_3.C(N.OH).CH(N.OH)$ oder **Methylglyoxim,**

abgeleitet von dem aus Glyoxal CHO.CHO gebildeten Glyoxim $CH(N.OH)$.

$CH(N.OH)$ (s. S. 187). In gleicher Weise entstehen aus den höheren Isonitrosoketonen Dialkylglyoxime, wie $CH_3.C(N.OH).C(N.OH).CH_3$ Dimethylglyoxim. Die Glyoxime sind feste krystallinische, in Wasser schwer lösliche Körper, die unzersetzt sublimiren. Methylglyoxim schmilzt bei 153°: Methylaethylglyoxim bei 170°. Glyoxim und Methylglyoxim reagiren sauer und lösen sich in Alkalien farblos auf, indem der Wasserstoff der CH-Gruppe ersetzt wird. Die Dialkylglyoxime sind dagegen unlöslich in Alkalien und geben keine Salze (Ber. **16**, 180, 506 und 2185).

Diisonitrosoaceton $CH(N.OH).CO.CH(N.OH)$ entsteht durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Acetondicarbonsäure. Ein krystallinischer Körper, der bei 144° schmilzt. Die wässerige Lösung zersetzt sich leicht beim Erwärmen. Mit Alkalien bildet es krystallinische gelbe Salze (Ber. **19**, 2465).

Condensationsproducte. Durch Einwirkung wasserentziehender Mittel (wie Schwefelsäure, Aetzkalk, Zinkchlorid, Salzsäure) wie auch durch Natrium erleidet das Aceton (ähnlich dem Aldehyd. Seite 179), unter Austritt von Wasser, eine Condensation zu complicirteren Molecülen; es entstehen so Mesityloxyd, Phoron und Mesitylen:

$$2C_3H_6O = \underset{\text{Mesityloxyd}}{C_6H_{10}O} + H_2O$$

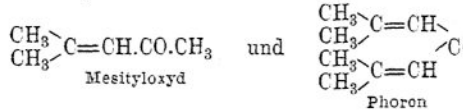
$$3C_3H_6O = \underset{\text{Phoron.}}{C_9H_{14}O} + 2H_2O$$

Zur Darstellung von Mesityloxyd und Phoron sättigt man Aceton mit HCl, lässt längere Zeit stehen und behandelt das Product mit wässeriger Kalilauge. Beim Verdünnen mit Wasser wird dann eine ölige Flüssigkeit ausgeschieden, die aus Mesityloxyd und Phoron besteht, welche man durch fractionirte Destillation trennt (Ann. **180**, 4).

Mesityloxyd $C_6H_{10}O$ ist eine bewegliche, pfeffermünzartig riechende Flüssigkeit, die bei 130° siedet. Es verhält sich ähnlich den Ketonen, indem es Wasserstoff addirt, sich mit Natriumbisulfit verbindet und mit PCl_5 das Chlorid $C_6H_{10}Cl_2$ bildet. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure wird das Mesityloxyd umgekehrt in zwei Molecüle Aceton gespalten. Es verbindet sich direct mit Br_2 und HJ.

Phoron $C_9H_{14}O$ krystallisirt in grossen, gelblichen Prismen, die bei 28° schmelzen und bei 196° sieden. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird es in 3 Mol. Aceton gespalten (als Zwischenproduct tritt Mesityloxyd auf). Mit Brom verbindet sich das Phoron zu einem Tetrabromid, das bei 86° schmilzt.

Die Condensation von Aceton zu Mesityloxyd und Phoron findet in ähnlicher Weise statt, wie die des Aethylaldehyds zu Crotonaldehyd (s. S. 179). Ihre Structur entspricht wahrscheinlich den Formeln (vergl. Ber. **14**, 253):



Sowohl Mesityloxyd als Phoron bilden mit Hydroxylamin die entsprechenden Acetoxime (Ber. **16**, 494).

Destillirt man Aceton mit conc. Schwefelsäure, so entsteht Mesitylen C_9H_{12}:

$$3C_3H_6O = C_9H_{12} + 3H_2O,$$

ein Derivat des Benzols (s. Benzolverbindungen). Auch aus Mesityloxyd und Phoron entsteht durch Einwirkung von Schwefelsäure Mesitylen, wogegen durch Erhitzen von Phoron mit P_2O_5 Pseudocumol erhalten wird. Auch andere Ketone bilden mit Schwefelsäure analoge Derivate des Benzols.

Acetonbasen. Bei der Einwirkung von Ammoniak auf Aceton entstehen durch Condensation von zwei und drei Molecülen Aceton die Basen: **Diacetonamin** und **Triacetonamin:**

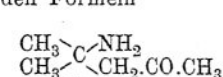
$$2C_3H_6O + NH_3 = \underset{\text{Diacetonamin}}{C_6H_{13}NO} + H_2O$$

$$3C_3H_6O + NH_3 = \underset{\text{Triacetonamin.}}{C_9H_{17}NO} + 2H_2O$$

Das **Diacetonamin** bildet eine farblose, in Wasser wenig lösliche Flüssigkeit, die beim Destilliren in Mesityloxyd und NH_3 gespalten wird; umgekehrt verbinden sich Mesityloxyd und NH_3 wieder zu Diacetonamin. Es reagirt stark alkalisch und stellt eine Amidbase dar die mit 1 Aeq. der Säuren krystallinische Salze bildet. Durch Einwirkung von Kaliumnitrit auf das HCl-Salz entsteht Diacetonalkohol $(CH_3)_2C(OH).CH_2.CO.CH_3$, welcher durch Abspaltung von Wasser Mesityloxyd bildet.

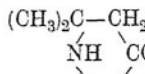
Das **Triacetonamin** krystallisirt wasserfrei in Nadeln, die bei 39,6° schmelzen; mit einem Mol. Wasser bildet es grosse quadratische Tafeln, die bei 58° schmelzen. Es ist eine Imidbase (S. 139), die schwach alkalisch reagirt; bei der Einwirkung von Kaliumnitrit auf ihr HCl-Salz entsteht die Nitrosoaminverbindung $C_9H_{16}(NO)NO$, die bei 73° schmilzt und mit Natronlauge gekocht Phoron bildet. Durch Salzsäure wird aus der Nitrosoverbindung wieder Triacetonamin regenerirt.

Diacetonamin und Triacetonamin stehen in naher Beziehung zum Mesityloxyd und Phoron (s. S. 191); ihre Structur entspricht wahrscheinlich den Formeln



Diacetonamin

und



Triacetonamin.

Durch Oxydation mittelst Chromsäuremischung (S. 187) entstehen aus Diacetonamin Amidoisobuttersäure $(CH_3)_2C(NH_2).CO_2H$ (Propalanin) und Amidoisovaleriansäure $(CH_3)_2C(NH_2).CH_2.CO_2H$; aus dem Triacetonamin entsteht durch Aufnahme von 2H, indem die CO-Gruppe in CH.OH verwandelt wird, ein Alkamin $C_9H_{19}NO$, das als Tetramethyl-oxypiperidin aufzufassen ist. Letzteres bildet durch Entziehung von Wasser die Base $C_9H_{17}N$, Triacetonin, welche dem Tropidin $C_8H_{13}N$ nahe steht (Ber. **16**, 2236 u. **17**, 1788).

Homologe des Acetons.

Methylaethylketon $\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{>}CO = C_4H_8O$ entsteht: durch Oxydation des secundären Butylalkohols (S. 108); durch Einwirkung von Zinkaethyl auf Acetylchlorid oder von Zinkmethyl auf Propionylchlorid; durch Destillation des Gemenges von propionsaurem und essigsaurem Kalk; durch Oxydation von Methylaethyloxyessigsäure und aus Methylacetessigsäureester (siehe diese). Es ist eine angenehm riechende Flüssigkeit, vom sp. Gew. 0,812 bei 13°, die bei 81° siedet. Verbindet sich mit den primären Sulfiten. Mit der Chromsäuremischung oxydirt, bildet es 2 Mol. Essigsäure. Sein Acetoxim $CH_3.C(N.OH).C_2H_5$ (S. 189) ist flüssig und siedet bei 153°. Die Isonitrosoverbindung $CH_3.CO.C(N.OH).CH_3$, Isonitrosomethylaceton, krystallisirt in perlmutterglänzenden Blättchen, schmilzt bei 74° und siedet bei 185°. Das Dimethylglyoxim $CH_3.C(N.OH).C(N.OH).CH_3$ (S. 191) bildet farblose Krystalle, die bei raschem Erhitzen schmelzen.

Ketone $C_5H_{10}O$:

$\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{>}CO$	$\begin{matrix}CH_3\\C_3H_7\end{>}CO$	$\begin{matrix}CH_3\\C_3H_7\end{>}CO$
Diaethylketon	Methylpropylketon	Methylisopropylketon
Siedep. 101°	Siedep. 103°	Siedep. 95°.

Dieselben entstehen nach den allgemeinen Bildungsmethoden der Ketone, werden durch Kochen mit der Chromsäuremischung nach den Oxydationsregeln gespalten (S. 187) und zeigen auch sonst alle allgemeinen Reactionen der Ketone.

Das Diaethylketon, auch **Propion** genannt, da es durch Destillation von propionsaurem Kalk erhalten wird, entsteht auch durch Einwirkung von Kohlenoxyd auf Kaliumaethyl (S. 162). Im Unterschiede von den beiden Methylpropylketonen bildet es mit den primären Alkalisulfiten keine Verbindungen.

Von den höheren Ketonen seien erwähnt:

Methyl-tertiärbutylketon $C_6H_{12}O = \begin{matrix}CH_3\\C_4H_9\end{>}CO$, mit der tertiären Butylgruppe $(CH_3)_3C$, **Pinakolin** genannt, entsteht aus dem Pinakon genannten Hexylenglycol durch Erwärmen mit Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure (s. S. 186); ferner durch Einwirkung von Zinkmethyl auf das Chlorid der Trimethylessigsäure $(CH_3)_3C.CO_2H$. Es siedet bei 106°; sp. Gew. 0,823 bei 0°. Mit der Chromsäuremischung oxydirt zerfällt es in Essigsäure und Trimethylessigsäure. Mit nascirendem Wasserstoff bildet es Pinakolylalkohol (S. 113).

Dipropylketon $C_7H_{14}O = (C_3H_7)_2CO$, **Butyron**, ist das Hauptproduct der Destillation von buttersaurem Kalk. Es siedet bei 144° und hat das spec. Gew. 0,82 bei 20°. Durch die Chromsäuremischung wird es in Buttersäure und Propionsäure gespalten.

Methylhexylketon $\begin{matrix}CH_3\\C_6H_{13}\end{>}CO$, **Methyl-oenanthon**, durch Oxydation des entsprechenden Octylalkohols und durch Destillation von oenanthsaurem und essigsaurem Calcium, siedet bei 171°; sp. Gew. 0,818. Zerfällt bei der Oxydation in Essigsäure und Capronsäure.

Methylnonylketon $C_{11}H_{22}O = \begin{matrix} CH_3 \\ C_9H_{19} \end{matrix}\!\!>\!CO$, bildet den Hauptbestandtheil des Rautenöls (aus *Ruta graveolens*); durch Schütteln mit primärem Natriumsulfit kann es demselben entzogen werden. Es entsteht auch durch Destillation von caprinsaurem mit essigsaurem Calcium. Es bildet ein bläulich fluorescirendes Oel, das in der Kälte blättrig erstarrt, bei + 13° schmilzt und bei 225° siedet. Bei der Oxydation bildet es Essigsäure und Pelargonsäure $C_9H_{18}O_2$.

Durch Destillation der Baryumsalze von Fettsäuren mit Baryumacetat sind noch folgende Ketone erhalten worden (Ber. 15, 1710):

				Schmelzpunkte der Ketone.
$C_{12}H_{24}O = C_{10}H_{21}.CO.CH_3$	aus	Undecylsäure		21°
$C_{13}H_{26}O = C_{11}H_{23}.CO.CH_3$	„	Laurinsäure		28°
$C_{14}H_{28}O = C_{12}H_{25}.CO.CH_3$	„	Tridecylsäure		34°
$C_{15}H_{30}O = C_{13}H_{27}.CO.CH_3$	„	Myristinsäure		39°
$C_{16}H_{32}O = C_{14}H_{29}.CO.CH_3$	„	Pentadecylsäure		43°
$C_{17}H_{34}O = C_{15}H_{31}.CO.CH_3$	„	Palmitinsäure		48°
$C_{18}H_{36}O = C_{16}H_{33}.CO.CH_3$	„	Margarinsäure		52°
$C_{19}H_{38}O = C_{17}H_{35}.CO.CH_3$	„	Stearinsäure		55,5°

Ferner durch Destillation der Salze der höheren Fettsäuren für sich (v. S. 171) die einfachen Ketone (mit 2 gleichen Alkylen):

				Schmelzpunkt der Ketone.
$C_{11}H_{22}O = (C_5H_{11})_2CO$	Capron	aus	Capronsäure	14,6°
$C_{13}H_{26}O = (C_6H_{13})_2CO$	Oenanthon	„	Oenanthylsäure	30°
$C_{15}H_{30}O = (C_7H_{15})_2CO$	Caprylon	„	Caprylsäure	40°
$C_{17}H_{34}O = (C_8H_{17})_2CO$	Caprinon	„	Caprinsäure	58°
$C_{23}H_{46}O = (C_{11}H_{23})_2CO$	Lauron	„	Laurinsäure	69°
$C_{27}H_{54}O = (C_{13}H_{27})_2CO$	Myriston	„	Myristinsäure	76°
$C_{31}H_{62}O = (C_{15}H_{31})_2CO$	Palmiton	„	Palmitinsäure	83°
$C_{35}H_{70}O = (C_{17}H_{35})_2CO$	Stearon	„	Stearinsäure	85°

Durch Reduction dieser Ketone sind die entsprechenden Paraffine gewonnen worden (s. S. 54).

Einbasische Säuren.

Die organischen Carbonsäuren sind durch die Carboxyl genannte Atomgruppe $-CO.OH$ charakterisirt, in welcher der Wasserstoff durch Metalle, unter Bildung von Salzen, ersetzt werden kann (vergl. S. 94). Sie können den analog constituirten Sulfosäuren, welche die Sulfogruppe $SO_2.OH$ enthalten (s. S. 133), verglichen werden.

Nach der Zahl der in ihnen enthaltenen Carboxyle, durch welche die Basicität der Carbonsäuren bedingt wird, unterscheidet man einbasische zweibasische, dreibasische etc. oder Mono-, Di- und Tricarbonsäuren:

$CH_3.CO_2H$
Essigsäure
einbasisch

$CH_2\begin{matrix} CO.OH \\ CO.OH \end{matrix}$
Malonsäure
zweibasisch

$C_3H_5\begin{matrix} CO_2H \\ CO_2H \\ CO_2H \end{matrix}$
Tricarballylsäure
dreibasisch.

Die einbasischen gesättigten Säuren können als Verbindungen der Carboxylgruppe mit den Alkoholradicalen aufgefasst werden und werden gewöhnlich als Fettsäuren bezeichnet. Durch Austritt von 2 und 4 Atomen Wasserstoff deriviren von ihnen die ungesättigten Säuren der Acrylsäure- und Propiolsäure-reihe, welche den ungesättigten Alkoholen entsprechen.

Die wichtigsten allgemeinen Bildungsmethoden der einbasischen Säuren sind folgende:

1) Oxydation der primären Alkohole und der Aldehyde:

$$\underset{\text{Aethylalkohol}}{CH_3.CH_2.OH} + O_2 = \underset{\text{Essigsäure}}{CH_3.CO.OH} + H_2O$$

$$\underset{\text{Aldehyd}}{CH_3.COH} + O = \underset{\text{Essigsäure.}}{CH_3.CO.OH}.$$

2) Umwandlung der Cyanide der Alkoholradicale (der sog. Nitrile) beim Erhitzen mit Alkalien oder verdünnten Mineralsäuren. Hierbei geht die Cyangruppe in die Carboxylgruppe über, während der Stickstoff sich als Ammoniak abspaltet:

$$CH_3.CN + 2H_2O + HCl = CH_3.CO_2H + NH_4Cl \text{ und}$$
$$CH_3.CN + H_2O + KOH = CH_3.CO_2K + NH_3.$$

Die Ueberführung der Nitrile in die Säuren wird in vielen Fällen zweckmässiger durch Erwärmen mit Schwefelsäure (mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt) ausgeführt; die Fettsäure scheidet sich dann auf der Lösung als Oel aus (Ber. 10, 262).

Um die Nitrile direct in Ester der Säuren überzuführen, löst man dieselben in Alkohol und leitet HCl ein oder erwärmt mit Schwefelsäure (Ber. 9, 1590).

3) Einwirkung von Kohlendioxyd auf Natriumalkyle (vergl. S. 162):

$$C_2H_5Na + CO_2 = C_2H_5.CO_2Na.$$

4) Einwirkung von Kohlenoxyd auf die Natriumalkoholate beim Erhitzen auf 160—200°:

$$\underset{\text{Natriumaethylat}}{C_2H_5.ONa} + CO = \underset{\text{Propions. Natrium.}}{C_2H_5.CO_2Na}$$

In gleicher Weise entsteht mit den Aetzalkalien Ameisensäure:

$$HONa + CO = \underset{\text{Ameisens. Natrium.}}{HCO_2Na}$$

Die Reaction verläuft meist nur sehr unvollständig und ist häufig von Nebenreactionen begleitet, durch welche höhere Säuren gebildet werden (Ann. 202, 294).

5) Einwirkung von Phosgengas auf die Zinkalkyle, wobei zunächst Chloride der Säureradicale gebildet werden, welche dann mit Wasser Säuren geben:

$$Zn(CH_3)_2 + 2COCl_2 = \underset{\text{Acetylchlorid}}{2CH_3.COCl} + ZnCl_2 \text{ und}$$

$$CH_3.CO.Cl + H_2O = \underset{\text{Essigsäure.}}{CH_3.CO.OH} + HCl$$

6) Eine sehr interessante und allgemein anwendbare Methode zur Synthese von Fettsäuren ist folgende. Man stellt durch Einwirkung von Natrium auf Essigsäureester den sog. Acetessigsäureester dar, in welchem man durch Einwirkung von Natrium und Alkyljodiden 1 und 2 Atome Wasserstoff durch Alkyle (R) ersetzen kann (siehe Acetessigsäureester):

$$CH_3.CO.CH_2.CO.O.C_2H_5 \text{ giebt } \begin{cases} CH_3CO.CH(R).CO.O.C_2H_5 \text{ u.} \\ CH_3.CO.C(R_2).CO.O.C_2H_5. \end{cases}$$

Diese Alkyl-acetessigsäureester (oder Alkylketonsäuren) werden durch Natriumalkoholat in der Weise zerlegt, dass die Gruppe $CH_3.CO$ sich abspaltet und Fettsäureester entstehen, welche zu gleicher Zeit zu Salzen der Fettsäuren verseift werden:

$$\begin{array}{lll} CH_3.CO.CH(R).CO.O.C_2H_5 & \text{giebt} & CH_2(R).CO.OH \\ CH_3.CO.C(R_2).CO.O.C_2H_5 & \text{„} & CH(R_2).CO.OH \end{array}$$

Man kann die so gebildeten Säuren als directe Derivate der Essigsäure $CH_3.CO.OH$ auffassen, in welcher 1 und 2 H-Atome der CH_3-Gruppe durch Alkyle ersetzt sind, — daher die Bezeichnungen Methyl- und Dimethylessigsäure etc.:

$CH_2.CH_3$	$CH_2.C_2H_5$	$CH(CH_3)_2$
$CO.OH$	$CO.OH$	$CO.OH$
Methylessigsäure oder Propionsäure	Aethylessigsäure oder Buttersäure	Dimethylessigsäure oder Isobuttersäure.

Es sind auf diese Weise zahlreiche Fettsäuren dargestellt worden (zuerst von Frankland und Duppa).

7) Ferner können die Monocarbonsäuren aus Dicarbonsäuren, in welchen beide Carboxyle mit demselben C-Atom verbunden sind, gewonnen werden; beim Erhitzen spalten solche Dicarbonsäuren Kohlendioxyd ab:

$$\underset{\text{Malonsäure}}{CH_2{<}^{CO_2H}_{CO_2H}} = \underset{\text{Essigsäure}}{CH_3.CO_2H} + CO_2$$

In der Malonsäure können, ganz in derselben Weise wie in der Acetylessigsäure (ihren Estern — siehe oben), die Wasserstoffatome der Gruppe CH_2 durch Alkyle ersetzt werden; die so entstehenden alkylirten Malonsäuren spalten beim Erhitzen ebenfalls Kohlendioxyd ab, unter Bildung von alkylirten Essigsäuren (Ber. 13, 595).

Die Isomerien der einbasischen Säuren werden durch die Isomerien der mit der Carboxylgruppe verbundenen Kohlenwasserstoffradicale bedingt. Von den ersten drei Gliedern der Grenzreihe $C_nH_{2n}O_2$ sind keine Isomere möglich:

HCO_2H	$CH_3.CO_2H$	$C_2H_5.CO_2H$
Ameisensäure	Essigsäure	Propionsäure.

Dem vierten Gliede $C_4H_8O_2$ entsprechen zwei Structurfälle:

$CH_3.CH_2.CH_2.CO_2H$	und	$(CH_3)_2CH.CO_2H$
Propylcarbonsäure Buttersäure		Isopropylcarbonsäure Isobuttersäure.

Von dem fünften Gliede $C_5H_{10}O_2 = C_4H_9.CO_2H$ sind 4 Isomere möglich, da es 4 Butylgruppen C_4H_9 giebt u. s. w.

Der Wasserstoff der Carboxylgruppe kann durch Metalle unter Bildung von Salzen ersetzt werden; ähnlich kann derselbe auch durch Alkyle vertreten werden, wodurch die zusammengesetzten Aether oder Ester entstehen (v. S. 126):

$$CH_3.CO.OH + KOH = \underset{\text{Essigsaures Kalium}}{CH_3.CO.OK} + H_2O$$

$$CH_3.CO.OH + C_2H_5.OH = \underset{\text{Essigsäure-aethylester.}}{CH_3.CO.O.C_2H_5} + H_2O$$

Die in den Säuren mit der Hydroxylgruppe verbundenen Reste heissen Säureradicale:

$\underset{\text{Acetyl}}{CH_3.CO-}$ $\underset{\text{Propionyl}}{CH_3.CH_2.CO-}$ $\underset{\text{Butyryl.}}{CH_3.CH_2.CH_2.CO-}$

Diese Säureradicale können vielfache Verbindungen eingehen. Ihre Halogenverbindungen, oder die Haloidanhydride der Säuren wie:

$\underset{\text{Acetylchlorid}}{CH_3.CO.Cl}$ $\underset{\text{Propionylchlorid.}}{CH_3.CH_2.CO.Cl}$

entstehen durch Einwirkung der Halogenverbindungen des Phosphors auf die Säuren oder ihre Salze (vergl. S. 71):

$$CH_3.CO.OH + PCl_5 = CH_3.CO.Cl + PCl_3O + HCl.$$

Die Wasserstoffverbindungen dieser Säureradicale sind die Aldehyde, während ihre Verbindungen mit Alkoholradicalen die Ketone darstellen:

$\underset{\text{Acetaldehyd}}{CH_3.COH}$ $\underset{\text{Aceton.}}{CH_3.CO.CH_3}$

Die Ueberführung der Säuren in Aldehyde und Ketone ist schon bei den letzteren angegeben worden (S. 171 u. 185).

Durch Bindung von zwei Säureradicalen mittelst eines Sauerstoffatoms entstehen ihre Oxyde oder die Anhydride der Säuren:

$$\underset{\text{Acetylchlorid}}{C_2H_3O.Cl} + \underset{\text{Essigsaures Kalium}}{C_2H_3O.OK} = \underset{\text{Essigsäureanhydrid.}}{\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\end{matrix}\!\!>\!O} + KCl$$

Durch Bindung der Säureradicale mit der Amidogruppe entstehen die Säureamide:

$$C_2H_3O.Cl + NH_3 = \underset{\text{Acetamid}}{C_2H_3O.NH_2} + HCl$$

Den Säuren und ihren Anhydriden entsprechen Schwefelverbindungen:

$\underset{\text{Thioessigsäure}}{C_2H_3O.SH}$ $\underset{\text{Acetylsulfid.}}{\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\end{matrix}\!\!>\!S}$

Ferner können in den Säuren die Wasserstoffatome der Alkyle mittelst directer Substitution (vergl. S. 70) durch Halogene, unter Bildung substituirter Säuren ersetzt werden:

$CH_2Cl.CO_2H$ (Monochlor-essigsäure) $\quad$ $CCl_3.CO_2H$ (Trichlor-essigsäure.)

Fluorfettsäuren (ihre Ester) scheinen aus den Diazofettsäureestern durch Fluorwasserstoff zu entstehen (S. 208):

$$CN_2H.CO_2H + HFl = CH_2Fl.CO_2H + N_2$$

(Diazoessigsäure)

Nitroderivate der Fettsäuren können aus einigen jodirten Fettsäuren mittelst Silbernitrit gewonnen werden (s. Nitropropionsäure S. 210). Ferner entstehen sie durch Einwirkung von Salpetersäure auf solche Fettsäuren, welche eine tertiäre CH-Gruppe enthalten (Ber. 15, 2318).

Isonitroso-derivate der Fettsäuren entstehen aus Ketonsäuren mittelst Hydroxylamin (S. 181):

$$CH_3.CO.CO_2H + H_2N.OH = CH_3.C(N.OH).CO_2H + H_2O$$

(Acetylcarbonsäure) (α-Isonitrosopropionsäure.)

In gleicher Weise entstehen aus den Acetessigestern (und deren Alkylderivaten) mittelst $H_2N.OH$ und Verseifen mit Alkalien β-Isonitrososäuren (Ber. 16, 2996):

$CH_3.CO.CH_2.CO_2R$ (Acetessigsäureester) giebt $CH_3.C(N.OH).CH_2.CO_2H$ (β-Isonitrosobuttersäure.)

Ferner werden die α-Isonitrososäuren auch durch Einwirkung von alkoh. Natron und $NaNO_2$ etc. auf die monoalkylirten Acetessigester gebildet (Ber. 15, 1057, 16, 2180):

$$CH_3.CO.CHR.CO_2R \text{ giebt } R.C(N.OH).CO_2H.$$

Durch Reduction mit Zinn und Salzsäure werden die α-Isonitrososäuren in Amidosäuren übergeführt. Mit Phenol und Schwefelsäure geben sie nicht die Nitrosoreaction (v. S. 87).

Von den Zersetzungsreactionen der Säuren seien hier nochmals diejenigen erwähnt, welche zur Bildung von Kohlenwasserstoffen führen:

1) Die Destillation der Alkalisalze mit Alkalien oder mit Kalk (vergl. S. 49):

$$CH_3.CO_2K + KOH = CH_4 + CO_3K_2.$$

2) Die Electrolyse der Alkalisalze in concentrirter wässeriger Lösung; hierbei scheidet sich am negativen Pol Wasserstoff, am positiven aber Kohlendioxyd und Kohlenwasserstoff aus (vergl. S. 50):

$$2CH_3.CO_2K + H_2O = C_2H_6 + CO_3K_2 + CO_2 + H_2.$$

Bemerkt sei ferner der Abbau der höheren Fettsäuren in succesiv niedere Fettsäuren, welcher zur Darstellung der letztern aus den leichter zugänglichen höheren Fettsäuren dienen kann. Dazu wird die Säure zunächst in ihr Amid verwandelt und dieses durch Brom und Natronlauge nach der Reaction von Hofmann in das nächst niedere Amin übergeführt (s. S. 142). Das Amin bildet durch weitere Behandlung mit Brom und Natronlauge ein Nitril, welches leicht in das entsprechende

Säureamid verwandelt werden kann (S. 142); letzteres giebt durch Einwirkung von Brom und Natronlauge weiter das nächst niedere Amin etc. (v. Ber. 19, 1433):

$C_{14}H_{28}O_2$ Myristinsäure — $C_{13}H_{27}.CO.NH_2$ Myristinamid — $C_{13}H_{27}.NH_2$ Tridecylamin — $C_{12}H_{25}.CN$ Tridecylnitril — $C_{12}H_{25}.CO.NH_2$ Tridecylamid etc.

1) Fettsäuren $C_nH_{2n}O_2$.

Ameisensäure	CH_2O_2	$= HCO_2H$
Essigsäure	$C_2H_4O_2$	$= CH_3.CO_2H$
Propionsäure	$C_3H_6O_2$	$= C_2H_5.CO_2H$
Buttersäuren	$C_4H_8O_2$	$= C_3H_7.CO_2H$
Valeriansäuren	$C_5H_{10}O_2$	$= C_4H_9.CO_2H$
Capronsäuren	$C_6H_{12}O_2$	$= C_5H_{11}.CO_2H$
Oenanthylsäuren	$C_7H_{14}O_2$	$= C_6H_{13}.CO_2H$

Caprylsäure	$C_8H_{16}O_2$	$+ 16^0$*)	Pelargonsäure	$C_9H_{18}O_2$	$+ 12^0$
Caprinsäure	$C_{10}H_{20}O_2$	$31{,}4^0$	Undecylsäure	$C_{11}H_{22}O_2$	28^0
Laurinsäure	$C_{12}H_{24}O_2$	$43{,}6^0$	Tridecylsäure	$C_{13}H_{26}O_2$	$40{,}5^0$
Myristinsäure	$C_{14}H_{28}O_2$	54^0	Pentadecylsäure	$C_{15}H_{30}O_2$	51^0
Palmitinsäure	$C_{16}H_{32}O_2$	62^0	Margarinsäure	$C_{17}H_{34}O_2$	60^0
Stearinsäure	$C_{18}H_{36}O_2$	69^0	Nondecylsäure	$C_{19}H_{38}O_2$	$66{,}5^0$
Arachinsäure	$C_{20}H_{40}O_2$	75^0	Medullinsäure	$C_{21}H_{42}O_2$	72^0
Behensäure	$C_{22}H_{44}O_2$	73^0	—	$C_{23}H_{46}O_2$	—
Lignocerins.	$C_{24}H_{48}O_2$	$80{,}5^0$	Hyaenasäure	$C_{25}H_{50}O_2$	77^0
	Cerotinsäure		$C_{27}H_{54}O_2$	79^0	
	Melissinsäure		$C_{30}H_{60}O_2$	91^0	
	Theobromsäure	(?)	$C_{64}H_{128}O_2$	72^0.	

Die Säuren dieser Reihe werden Fettsäuren genannt, weil ihre höheren Glieder in den natürlichen Fetten enthalten sind, und die freien Säuren (mit Ausnahme der ersten Glieder) den Fetten ähnlich sind. Die Fette sind esterartige Verbindungen der Fettsäuren, namentlich Ester des dreiwerthigen Glycerinalkohols. Durch Kochen derselben mit Kali- oder Natronlauge (durch Verseifen) erhält man die Alkalisalze der Fettsäuren, aus welchen durch Mineralsäuren die freien Fettsäuren abgeschieden werden.

Die niederen Fettsäuren sind (mit Ausnahme der ersten Glieder) ölige Flüssigkeiten; die höheren, von der Caprinsäure beginnend, sind bei gewöhnlicher Temperatur fest. Die ersteren können unzersetzt destillirt werden, während die letzteren eine theilweise Zersetzung erleiden und nur im luftverdünnten Raum unzersetzt destilliren; mit Wasserdämpfen sind alle leicht flüchtig.

*) Schmelzpunkte.

Die Siedetemperaturen der Säuren gleicher Structur steigen mit der Differenz von CH_2 um etwa 19°. In Betreff der Schmelzpunkte ist es bemerkenswerth, dass die Säuren von normaler Structur mit einer geraden Zahl von C-Atomen höher schmelzen als die nächst folgenden Säuren mit ungerader Anzahl (s. S. 199). Ein ähnliches Verhalten zeigen auch die zweibasischen Säuren. Die specif. Gew. der Fettsäuren nehmen successive ab, indem der Gehalt an Sauerstoff geringer wird, und die Säuren sich gleichsam den Kohlenwasserstoffen nähern. Die niederen Glieder sind in Wasser leicht löslich; mit steigendem Moleculargewicht nimmt die Löslichkeit in Wasser stetig ab. In Alkohol und namentlich Aether sind alle leicht löslich. Die Lösungen röthen blaues Lackmuspapier. Die Acidität nimmt mit steigendem Moleculargewicht ab; es äussert sich dies deutlich in der Abnahme der Neutralisationswärme und der Anfangsgeschwindigkeit bei der Esterificirung der Säuren.

Die Trennung eines Gemenges der flüchtigen Fettsäuren mittelst fractionirter Destillation gelingt nur schwierig. Vortheilhafter verbindet man letztere mit einer partiellen Sättigung. Man sättigt das Gemenge zweier Säuren, z. B. von Buttersäure und Valeriansäure, zur Hälfte mit Kalilauge und destillirt die wässerige Lösung so lange das Destillat noch sauer reagirt. War die Alkalimenge genügend zur Sättigung der weniger flüchtigen Säure (im gegebenen Falle der Valeriansäure), so ist im Destillat fast nur die flüchtigere (die Buttersäure) enthalten. Im entgegengesetzten Fall unterwirft man das Destillat nochmals derselben Operation. Der Destillationsrückstand besteht aus dem Gemenge der Salze beider Säuren, — falls die Alkalimenge grösser war, als zur Sättigung der weniger flüchtigen Säure (der Valeriansäure) genügte. Man scheidet dann aus dem Gemenge durch Destillation mit Schwefelsäure die freien Säuren aus und unterwirft das Destillat nochmals derselben Operation.

Um sich von der Reinheit der Säuren zu überzeugen, fällt man die wässerige Lösung ihrer Alkalisalze fractionirt mit Silbernitrat. Es scheiden sich dann die weniger löslichen Silbersalze (der höheren Säuren) zuerst aus.

---

1) **Ameisensäure** $CH_2O_2 = HCO.OH$.

Die Ameisensäure (*Acidum formicum*) findet sich im freien Zustande in den Ameisen, den Brennnesseln, Fichtennadeln und in verschiedenen thierischen Secreten, und kann durch Destillation dieser Substanzen mit Wasser gewonnen werden. Künstlich entsteht sie, nach den allgemeinen Methoden (S. 195): durch Oxydation von Methylalkohol; durch Erhitzen von Cyanwasserstoff (Ameisensäurenitril) mit Alkalien oder Säuren:

$$HCN + 2H_2O = HCO.OH + NH_3;$$

ferner aus Chloroform beim Kochen mit alkoh. Kalilauge:

$$CHCl_3 + 4KOH = HCO.OK + 3KCl + 2H_2O.$$

Bemerkenswerth ist die directe Bildung von Salzen der Ameisensäure durch Einwirkung von CO auf conc. Kalilauge bei 100°, oder leichter auf Natronkalk bei 200—220° (Ber. 13, 718):

$$CO + NaHO = HCO.ONa,$$

ferner von feuchtem Kohlendioxyd auf Kalium, wobei zugleich Kaliumcarbonat gebildet wird:

$$3CO_2 + 4K + H_2O = 2HCO.OK + CO_3K_2.$$

Aehnlich entstehen ameisensaure Salze bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf Ammoniumcarbonat in conc. wässeriger Lösung und von Natriumamalgam auf die wässerige Lösung primärer Carbonate: $CO_3KH + H_2 = HCO_2K + H_2O$; ferner beim Kochen von Zinkcarbonat mit Kalilauge und Zinkstaub. In diesen Fällen ist es nascirender Wasserstoff, der bei Gegenwart des Alkalis sich zum Kohlendioxyd addirt:

$$CO_2 + 2H + KOH = HCO.OK + H_2O.$$

Am leichtesten gewinnt man Ameisensäure durch Erhitzen von Oxalsäure:

$$C_2O_4H_2 = HCO.OH + CO_2;$$

Diese Zersetzung findet am besten bei Gegenwart von Glycerin statt, da freie Oxalsäure theilweise unzersetzt sublimirt.

Man trägt in höchst concentrirtes Glycerin krystallisirte Oxalsäure ($C_2O_4H_2 + 2H_2O$) ein und erhitzt auf 100—110°. Es entweicht Kohlendioxyd und destillirt verdünnte Ameisensäure über. Sobald die CO_2-Entwickelung aufgehört, fügt man noch Oxalsäure hinzu und erhitzt aufs Neue, wobei eine concentrirtere Ameisensäure übergeht. Bei fortgesetztem Eintragen von Oxalsäure und Erhitzen destillirt dann stetig 56% wässerige Ameisensäure über. Der Mechanismus der Reaction ist folgender. Beim Erhitzen verliert die krystallisirte Oxalsäure ihr Krystallwasser und bildet mit dem Glycerin den Monoameisensäureester des Glycerins (vgl. S. 115).

$$C_3H_5\begin{cases}OH\\OH\\OH\end{cases} + C_2O_4H_2 = C_3H_5\begin{cases}OH\\OH\\O.CHO\end{cases} + CO_2 + H_2O.$$

Bei weiterem Eintragen von Oxalsäure spaltet sich letztere wieder in wasserfreie Säure und Wasser, welches den Glycerinameisensäureester in Glycerin und Ameisensäure zerlegt:

$$C_3H_5(OH)_2.(O.CHO) + H_2O = C_3H_5(OH)_3 + CHO.OH.$$

Die wasserfreie Oxalsäure bildet mit dem regenerirten Glycerin aufs Neue den Ameisensäureester. Die Mengen der im spätern Verlauf überdestillirenden Ameisensäure und des Wassers entsprechen der Umsetzungsgleichung:

$$C_2O_4H_2 + 2H_2O = CH_2O_2 + CO_2 + 2H_2O.$$

Um aus der wässerigen Ameisensäure wasserfreie zu erhalten, kocht man sie mit PbO und zersetzt das schön krystallisirende Bleisalz bei

100° in einem Strom von Schwefelwasserstoff. Wendet man bei der Reaction wasserfreie Oxalsäure an, so gewinnt man sogleich Ameisensäure von 95—98%, die mittelst Borsäureanhydrid völlig entwässert werden kann (Ber. 14, 1709).

Die wasserfreie Ameisensäure ist eine bewegliche Flüssigkeit, vom sp. Gew. 1,223 bei 0°, welche bei 99° siedet. Sie erstarrt bei 0° zu einer krystallinischen Masse, welche bei + 8,6° schmilzt. Sie besitzt einen sehr scharfen Geruch (der Ameisen) und erzeugt auf der Haut Blasen. Mischt sich in allen Verhältnissen mit Wasser, Alkohol und Aether, und bildet mit Wasser ein Hydrat $2CH_2O_2 + H_2O$, das constant bei 105° siedet, unter Dissociation in Ameisensäure und Wasser. Beim Erwärmen mit conc. Schwefelsäure zerfällt die Ameisensäure in Kohlenoxyd und Wasser: $CH_2O_2 = CO + H_2O$. Auf 160° erhitzt zerfällt sie in CO_2 und Wasserstoff. Die gleiche Zersetzung erleidet sie schon bei gewöhnlicher Temperatur durch die Einwirkung von pulverförmigem Rhodium, Iridium und Ruthenium, weniger leicht durch Platinschwamm.

Ihrer Structur HCO.OH nach ist die Ameisensäure zugleich ein Aldehyd, sie enthält die Aldehydgruppe CHO; es erklären sich hieraus ihre reducirenden Eigenschaften, ihre Fähigkeit in neutraler Lösung beim Erwärmen aus Silbernitrat Silber, aus Quecksilbernitrat Quecksilber zu fällen, wobei sie selbst zu Kohlensäure oxydirt wird.

Die Salze der Ameisensäure sind in Wasser leicht löslich mit Ausnahme des schwerlöslichen Blei- und Silbersalzes.

Die Alkalisalze sind an der Luft zerfliesslich; bei vorsichtigem Erhitzen auf 250° gehen sie in oxalsaure Salze über:

$$2CHO.OK = \begin{matrix} CO.OK \\ | \\ CO.OK \end{matrix} + H_2.$$

Bei stärkerem Erhitzen und bei überschüssigem Alkali wird weiter das oxalsaure Salz unter Bildung von Carbonaten und Wasserstoff zersetzt. Es dienen diese Reactionen zur Darstellung von reinem Wasserstoff.

Das Ammoniumsalz $CHO.O.NH_4$ wird beim Erhitzen auf 180° in Cyanwasserstoff und Wasser zersetzt:

$$CHO_2.NH_4 = CNH + 2H_2O.$$

Das Bleisalz $(CHO_2)_2Pb$ krystallisirt in glänzenden Nadeln, die in 36 Th. kalten Wassers löslich sind. Das Silbersalz CHO_2Ag wird durch Umsetzung der Alkalisalze mit Silbernitrat in weissen Nadeln gefällt, die sich am Licht rasch schwärzen. Beim Erwärmen zersetzt es sich in Silber, Kohlendioxyd und Ameisensäure ($2CHO_2Ag = 2Ag + CO_2 + CHO_2H$). Ebenso zersetzt sich auch das Quecksilbersalz.

Die **Monochlorameisensäure** CClO.OH wird als Chlorkohlensäure betrachtet werden.

2) **Essigsäure** $C_2H_4O_2 = CH_3.CO_2H$.

Die Essigsäure (*Acidum aceticum*) bildet sich bei der Verwesung vieler organischer Substanzen und bei der trockenen Destillation von Holz, Zucker, Weinsäure und anderen Verbindungen. Synthetisch wird sie erhalten: durch Einwirkung von Kohlendioxyd auf Natriummethyl:

$$CH_3.Na + CO_2 = CH_3.CO_2Na;$$

durch Erhitzen von Natriummethylat mit Kohlenoxyd auf 100°:

$$CH_3.ONa + CO = CH_3.CO_2Na;$$

durch Kochen von Cyanmethyl (Acetonitril) mit Alkalien oder Säuren (S. 195):

$$CH_3.CN + 2H_2O = CH_3.CO_2H + NH_3.$$

Man gewinnt die Essigsäure durch Oxydation von Aethylalkohol und durch Destillation von Holz.

1) Die Oxydation des Aethylalkohols zu Essigsäure durch den Sauerstoff der Luft findet statt bei Gegenwart von Platinschwarz, oder bei dem durch niedere Organismen (*Mycoderma aceti*) bewirkten Gährungsprocess — der Essiggährung. Dieser Process wird zur technischen Gewinnung von Essig (S. 204) benutzt. Verdünnter wässeriger Branntwein, Wein oder gegohrene Stärkemaische wird mit etwas Essig und Hefe versetzt und bei einer Temperatur von 20—40° an der Luft stehen gelassen. Um die Oxydation zu beschleunigen, verfährt man folgendermassen — deutsche Schnellessigfabrikation. Grosse hölzerne Bottiche werden mit Hobelspähnen gefüllt, die man vorher mit Essig befeuchtet; alsdann werden die verdünnten (10%) alkoholichen Lösungen aufgegossen. Der untere Theil der Bottiche ist mit einem Siebboden versehen und enthält ringsum Löcher, welche der Luft Eintritt in das Innere gestatten. Die am Boden angesammelte herabgeflossene Flüssigkeit wird nochmals, ein- oder zweimal, aufgegossen, bis aller Alkohol in Essigsäure verwandelt ist. Wie ersichtlich, beruht dieser Process auf einer Beschleunigung der Oxydation, durch Vergrösserung der Berührungsfläche der Flüssigkeit mit der Luft.

Nach Pasteur ist die Anwesenheit poröser Substanzen (Holzspähne) zur Essigfabrikation nicht nöthig, sondern genügt es die alkoholische Flüssigkeit, mit *Mycoderma aceti* versetzt, der Luft auszusetzen — französische oder Orleansmethode.

2) Bedeutende Mengen von Essigsäure werden auch durch trockene Destillation von Holz in gusseisernen Retorten gewonnen. Das wässerige Destillat, welches Essigsäure, Holzgeist, Aceton und Brenzöle enthält (S. 104), wird mit Soda neutralisirt, zur Trockniss verdampft und das rückständige Natriumsalz auf 230—250° erhitzt. Hierbei werden die verschiedenen organischen Beimengungen grösstentheils zerstört, während essigsaures Natriumsalz unverändert bleibt. Aus dem so gereinigten Natriumsalz wird dann durch Destillation mit Schwefelsäure Essigsäure abgeschieden, welche man durch nochmalige Destillation über Kaliumchromat reinigt.

Die wasserfreie Essigsäure bildet bei niedrigen Tempera-

turen eine blättrig krystallinische Masse, welche bei 16,7° zu einer durchdringend sauer riechenden Flüssigkeit schmilzt, vom sp. Gew. 1,0514 bei 20°. Siedet bei 118°. Sie mischt sich in allen Verhältnissen mit Wasser. Hierbei findet anfangs eine Contraction statt; es nimmt daher das sp. Gew. zu, bis die Zusammensetzung der Lösung dem Hydrate $C_2H_4O_2 + H_2O$ (= $CH_3.C(OH)_3$) entspricht; das sp. Gew. beträgt dann 1,0754 bei 15°. Bei weiterer Verdünnung nimmt das sp. Gew. wieder ab, so dass eine 50% Lösung dasselbe sp. Gew. besitzt, wie wasserfreie Essigsäure. Der gewöhnliche Essig ist eine 5—15% Essigsäure enthaltende wässerige Lösung. Reine Essigsäure darf einen Tropfen Kaliumpermanganatlösung nicht entfärben.

Salze der Essigsäure. Die Essigsäure bildet mit einem Aequivalent der Basen leicht lösliche, krystallinische Salze. Mit Blei und Kupfer bildet sie auch basische Salze, die in Wasser schwer löslich sind. Die Salze der Alkalien besitzen die Fähigkeit, sich mit noch einem Molecül Essigsäure zu sauren Salzen zu vereinigen, wie $C_2H_3KO_2 + C_2H_4O_2$. Es verhält sich daher hierin die Essigsäure wie eine zweibasische Säure; ihre Monobasicität wird jedoch dadurch bewiesen, dass sie nur neutrale Ester bildet. Die Existenz der sauren Salze lässt auf eine ähnliche Condensation zweier Molecüle Essigsäure schliessen, wie eine solche bei den Aldehyden stattfindet.

Essigsaures Kalium $C_2H_3KO_2$, Kaliumacetat, zerfliesst an der Luft und löst sich leicht in Alkohol. Aus der alkoholischen Lösung wird durch Kohlendioxyd Essigsäure frei gemacht und Kaliumcarbonat gefällt; in wässeriger Lösung dagegen verdrängt Essigsäure Kohlendioxyd aus den kohlensauren Salzen. Fügt man zu dem neutralen Kaliumsalz Essigsäure, so krystallisirt beim Verdunsten das saure Salz $C_2H_3KO_2.C_2H_4O_2$ in perlmutterglänzenden Blättchen; es schmilzt bei 148° und wird bei 200° in neutrales Salz und Essigsäure zersetzt.

Natriumacetat $C_2H_3NaO_2 + 3H_2O$ krystallisirt in grossen rhombischen Säulen, die in 2,8 Th. Wasser von mittlerer Temperatur löslich sind. An der Luft verwittern die Krystalle und verlieren alles Wasser. Beim Erhitzen bleibt das wasserfreie Salz bis 310° unverändert.

Das Ammoniumsalz $C_2H_3(NH_4)O_2$ wird durch Sättigen von Essigsäure mit Ammoniak als krystallinische Masse erhalten; beim Verdampfen der wässerigen Lösung wird es in Essigsäure und Ammoniak zersetzt. Beim Erhitzen des trockenen Salzes zerfällt es in Wasser und Acetamid $C_2H_3O.NH_2$.

Das Eisenoxydulsalz $(C_2H_3O_2)_2Fe$, Ferroacetat, durch Auflösen von Eisen in Essigsäure zu erhalten, bildet grüne leicht lösliche Prismen. Die wässerige Lösung oxydirt sich leicht an der Luft zu unlöslichem basischem Ferriacetat. Das neutrale Ferriacetat $(C_2H_3O_2)_6Fe_2$ ist nicht krystallisirbar und löst sich in Wasser mit tief braunrother

Farbe. Beim Kochen der Lösung wird alles Eisenoxyd als basisches Eisenoxydsalz gefällt. Ganz ähnlich verhält sich Aluminiumacetat.

Das neutrale Bleiacetat $(C_2H_3O_2)_2Pb + 3H_2O$ wird durch Auflösen von Bleiglätte in Essigsäure gewonnen und krystallisirt in glänzenden vierseitigen Prismen, die an der Luft verwittern. Es besitzt einen süsslichen Geschmack (daher auch Bleizucker genannt) und wirkt giftig. Beim Erhitzen schmilzt es im Krystallwasser, verliert bei 100° alles Wasser und zersetzt sich bei höherer Temperatur in Aceton, CO_2 und Bleioxyd. Kocht man die wässerige Lösung von Bleizucker mit Bleiglätte, so bilden sich basische Bleisalze mit verschiedenem Bleigehalt. Ihre alkalisch reagirende Lösung findet als Bleiessig Anwendung. Kohlensäure fällt aus der Lösung basische Bleicarbonate — Bleiweiss.

Das neutrale Kupferacetat $(C_2H_3O_2)_2Cu + H_2O$, durch Auflösen von Kupferoxyd in Essigsäure erhalten, krystallisirt in dunkelgrünen rhombischen Säulen und ist in Wasser leicht löslich. Basische Kupfersalze kommen im Handel unter dem Namen Grünspan vor und werden durch Behandeln von Kupferplatten mit Essigsäure bei Luftzutritt gewonnen. Das Doppelsalz von essigsaurem und arsenigsaurem Kupfer bildet das sog. Schweinfurter Grün.

Silberacetat $C_2H_3O_2Ag$ scheidet sich beim Mengen concentrirter Lösungen von essigsauren Salzen mit Silbernitrat in glänzenden Nadeln oder Blättchen aus, die in 98 Th. Wasser von 14° löslich sind.

Substitutionsproducte der Essigsäure.

In der Essigsäure können die 3 Wasserstoffatome der Methylgruppe durch Halogene ersetzt werden. Die Chlorproducte entstehen durch Einwirkung von Chlor auf Essigsäure im Sonnenlicht, oder wenn man Essigsäure mit etwas Wasser versetzt, Jod hinzufügt und durch die kochende Lösung Chlor leitet (vgl. S. 70). Zweckmässiger ist es, Acetylchlorid $C_2H_3O.Cl$ zu chloriren und dann das Product durch Wasser in die Säuren überzuführen. Man erhält so stets ein Gemenge von mono-, di- und trisubstituirter Essigsäure, welche man durch fractionirte Destillation trennt. Dieselben sind stärkere Säuren als die Essigsäure.

Die Monohalogenfettsäuren können auch aus den entsprechenden Oxyfettsäuren durch Einwirkung der Halogenwasserstoffe erhalten werden:

$$CH_2(OH).CO_2H + HBr = CH_2Br.CO_2H + H_2O;$$

ferner werden sie auch aus den Diazofettsäuren gebildet (s. S. 208).

Monochloressigsäure $CH_2Cl.CO_2H$ (Darstellung s. Ber. 17, 1286) krystallisirt in rhombischen Prismen oder Tafeln, die bei 62° schmelzen und bei 185—187° sieden. Das Silbersalz $C_2H_2ClO_2Ag$ krystallisirt in perlmutterglänzenden Blättchen und zersetzt sich bei 70° in AgCl

und Glycolid. Der Aethylester $C_2H_2ClO_2.C_2H_5$, durch Einleiten von HCl in das Gemenge der Säure mit absol. Alkohol erhalten, siedet bei 143,5°.

Erwärmt man Monochloressigsäure mit Alkalien oder Silberoxyd, so wird Chlor durch die Hydroxylgruppe ersetzt und es entsteht Glycolsäure $CH_2(OH).CO_2H$. Beim Erwärmen mit Ammoniak entsteht Amidoessigsäure $CH_2(NH_2).CO_2H$ oder Glycocoll.

Dichloressigsäure $CHCl_2.CO_2H$ entsteht auch beim Erwärmen von Chloral mit CNK und etwas Wasser:

$$CCl_3.CHO + H_2O + CNK = CHCl_2.CO_2H + KCl + CNH;$$

ferner aus der Trichlormilchsäure durch Einwirkung von Alkalien (Ber. 18, 757). Eine bei 190—191° siedende Flüssigkeit, die unter 0° erstarrt. Leichter gewinnt man die freie Säure aus ihrem Kaliumsalz (dargestellt aus dem Aethylester) durch Erhitzen im HCl-Strom.

Der Aethylester $C_2HCl_2O.O.C_2H_5$ wird durch Einwirkung von Cyankalium und Alkohol auf Chloral gewonnen. (Ueber den Mechanismus dieser eigenthümlichen Reaction s. Ber. 10, 2120.) Er bildet eine bei 156—157° siedende schwere Flüssigkeit. Durch alkoholische Kalilauge wird er sogleich in dichloressigsaures Kalium und Alkohol zerlegt. Beim Kochen mit wässeriger Kalilauge wird die Säure in Oxalsäure und Essigsäure zerlegt. Die dichloressigsauren Salze reduciren Silberlösungen, indem zunächst Glyoxylsäure gebildet wird (vgl. Ber. 18, 227).

Trichloressigsäure $CCl_3.CO_2H$ bildet sich auch bei Einwirkung von Chlor im Sonnenlicht auf wässerigen Chlorkohlenstoff C_2Cl_4. Man gewinnt sie am besten durch Oxydation von Chloral mit rauchender Salpetersäure, Chromsäure, Kaliumpermanganat oder Kaliumchlorat (Ber. 18, 3336):

$$CCl_3.COH + O = CCl_3.CO_2H.$$

Sie bildet rhombische Krystalle, die an der Luft zerfliessen, schmilzt bei 52° und siedet bei 195°. Mit den Basen giebt sie leicht lösliche, krystallinische Salze, die beim Eindampfen sich leicht zersetzen. Der Aethylester $C_2Cl_3O.O.C_2H_5$ siedet bei 164°.

Beim Erwärmen mit Ammoniak oder Alkalien zerfällt die Trichloressigsäure in Chloroform $CHCl_3$ und Kohlendioxyd:

$$CCl_3.CO_2H = CCl_3H + CO_2.$$

Beim Kochen mit Natriumalkoholat entstehen kohlensaures und ameisensaures Kalium und Chlorkalium.

Durch nascirenden Wasserstoff (Natriumamalgam) werden die substituirten Essigsäuren wieder in Essigsäure umgewandelt.

Die bromirten Essigsäuren entstehen beim Erhitzen von wasserfreier Essigsäure mit Brom im zugeschmolzenen Rohr; Anwesenheit von Bromwasserstoff befördert ihre Bildung (Ber. 13, 531 u. 1688). Leichter gewinnt man sie durch Bromiren von Acetylbromid und Zersetzen des Productes mit Wasser.

Monobromessigsäure $C_2H_3BrO_2$ (Darstellung s. Ber. 16, 2502) krystallisirt in zerfliesslichen Rhomboëdern und siedet bei 208°. Ihr Aethylester $C_2H_3BrO_2.C_2H_5$ ist eine bei 159° unter theilweiser Zersetzung siedende Flüssigkeit.

Dibromessigsäure $C_2H_2Br_2O_2$ ist eine krystallinische Masse, die bei 54—56° schmilzt und bei 232—235° siedet. Ihre Salze sind sehr unbeständig. Der Aethylester $C_2HBr_2O.O.C_2H_5$ kann, ähnlich dem Dichloressigsäureester, aus Bromal mittelst CNK und Alkohol gewonnen werden und siedet bei 192—194°.

Tribromessigsäure $C_2HBr_3O_2$, aus Tribromacetylbromid $CBr_3.COBr$ und durch Oxydation von Bromal mit Salpetersäure erhalten, bildet tafelförmige Krystalle, die an der Luft nicht zerfliessen. Sie schmilzt bei 135° und siedet gegen 245°.

Die jodirten Essigsäuren (ihre Ester) werden aus den chlorirten oder bromirten Essigsäureestern durch Erhitzen mit Jodkalium erhalten (vergl. S. 75), oder durch Kochen von Essigsäureanhydrid mit Jod und Jodsäure (vergl. S. 70).

Monojodessigsäure $C_2H_3JO_2$ krystallisirt in farblosen Tafeln, die bei 82° unter theilweiser Zersetzung schmelzen. Ihre Salze sind sehr unbeständig. Der Aethylester siedet bei 178—180°. Beim Erwärmen mit HJ-Säure wird die Jodessigsäure in Essigsäure umgewandelt (S. 70):

$$CH_2J.CO_2H + HJ = CH_3.CO_2H + J_2.$$

Dijodessigsäure $CHJ_2.CO_2H$. Der Aethylester $CHJ_2.CO_2.C_2H_5$, zuerst aus Dibromessigsäureester mit Jodkalium erhalten, entsteht auch durch Einwirkung von Jod auf Diazoessigsäureester (S. 207). Eine hellgelbe schwere Flüssigkeit, die mit Wasserdampf überdestillirt, beim Erhitzen sich zersetzt und auch an der Luft rasch Jod abscheidet.

Nitroessigsäure-aethylester $CH_2(NO_2).CO_2.C_2H_5$ entsteht durch Einwirkung von Silbernitrit auf Bromessigsäurester und siedet fast unzersetzt bei 151—152°. Durch Reduction mit Zinn und Salzsäure bildet er Amidoessigsäure. Die freie Nitroessigsäure zerfällt sogleich in Nitromethan $CH_3(NO_2)$ und CO_2.

Isonitroso-essigsäureester $CH(N.OH).CO_2.C_2H_5$ oder Oximido-essigsäureester (S. 198) entsteht durch Einwirkung von Salpetersäure auf Acetessigester und bildet ein gelbliches Oel, das sich beim Destilliren zersetzt (Ann. 222, 48).

Diazofettsäuren.

Die Diazoessigsäure $CHN_2.CO_2H$ ist das erste Glied der vor Kurzem entdeckten interessanten Diazofettsäuren (Th. Curtius, Ber. 16, 2230; 17, 953; 18, 1283). Dieselben enthalten an Stelle von 2 H-Atomen die aus 2 N-Atomen bestehende Diazogruppe N_2 und sind den Diazoverbindungen der Benzolklasse ähnlich (s. diese), aber nicht völlig mit ihnen gleichartig. In freiem Zustande aus ihren Salzen abgeschieden erleiden die Diazofettsäuren sogleich Zersetzung; dagegen sind sie in ihren Estern und Amiden recht beständig. Die Ester entstehen durch Einwirkung von Kaliumnitrit auf die HCl-Salze der Amidofettsäureester (s. diese):

$$\underset{\text{HCl-Amidoessigsäureester}}{HCl.(H_2N)CH_2.CO_2.C_2H_5} + KNO = \underset{\text{Diazoessigsäureester.}}{CH(N_2).CO_2.C_2H_5} + KCl + 2H_2O$$

Sie bilden sehr flüchtige Flüssigkeiten, von gelber Farbe und eigenthümlichem Geruch, die mit Wasserdampf und unter vermindertem Druck unzersetzt destillirt werden können. In Wasser wenig löslich, mischen sie sich mit Alkohol und Aether. Sie besitzen einen schwach säureähnlichen Charakter, indem der Wasserstoff der Gruppe CHN_2 durch Alkalimetalle bei der Einwirkung von Alkali-alkoholaten ersetzt werden kann. In wässerigen Alkalien lösen sie sich allmählich unter Bildung von Salzen, wie $CHN_2.CO_2Na$, die durch Säuren sogleich unter Entwickelung von Stickstoff zersetzt werden.

Diazoessigsäure-aethylester $CHN_2.CO_2.C_2H_5$ siedet bei 143—144° (bei 120 mm. Druck); sp. Gew. 1,073 bei 22°. Erstarrt in der Kälte zu einer blätterig krystallinischen Masse, die bei −24° schmilzt. Explodirt heftig durch conc. Schwefelsäure, nicht aber durch Stoss oder Schlag. Durch conc. Ammoniak wird er, analog allen Säureestern, in das Amid, Diazoacetamid, $CHN_2.CO.NH_2$ verwandelt, das leicht aus Wasser und Alkohol in goldgelben Tafeln oder Prismen krystallisirt. Die Krystalle werden bei 112° undurchsichtig und schmelzen bei 114° unter Zersetzung. Ueber Pseudodiazoacetamid s. Ber. 18, 1287.

Die Diazofettsäureverbindungen sind überaus reactionsfähig, indem sie den Stickstoff abspalten, an dessen Stelle zwei einwerthige Atome oder Radicale treten.

Beim Kochen mit Wasser oder verdünnten Säuren entstehen aus den Diazofettsäureestern die Ester der Oxyfettsäuren (Glycolsäuren):

$$CHN_2.CO_2.C_2H_5 + H_2O = \underset{\text{Glycolsäureester}}{CH_2(OH).CO_2.C_2H_5} + N_2,$$

eine Reaction. die zur quantitativen Bestimmung des Stickstoffs der Diazoverbindungen dienen kann.

Beim Kochen mit Alkoholen entstehen Aethylglycolsäureester:

$$CHN_2.CO_2.C_2H_5 + C_2H_5.OH = \underset{\text{Aethylglycolsäureester}}{CH_2(O.C_2H_5).CO_2.C_2H_5} + N_2;$$

zugleich entsteht hierbei in geringer Menge auch Aldehyd.

Durch Erhitzen mit organischen Säuren entstehen Säurederivate der Glycolsäureester:

$$CHN_2.CO_2.C_2H_5 + \underset{\text{Essigsäure}}{C_2H_3O.OH} = \underset{\text{Acetylglycolsäureester.}}{CH_2(O.C_2H_3O).CO_2.C_2H_5} + N_2$$

Die Halogenwasserstoffsäuren wirken concentrirt schon in der Kälte, unter Bildung von Halogenfettsäureestern:

$$CHN_2.CO_2.C_2H_5 + HCl = CH_2Cl.CO_2.C_2H_5 + N_2.$$

Mit den Halogenen entstehen sofort Ester von Dihalogenfettsäuren:

$$CHN_2.CO_2.C_2H_5 + J_2 = \underset{\text{Dijodessigsäureester.}}{CHJ_2.CO_2.C_2H_5} + N_2$$

In gleicher Weise entsteht aus Diazoacetamid $CHN_2.CO.NH_2$ (s. oben) Dijodacetamid $CHJ_2.CO.NH_2$. Die Reaction kann zur quantitativen Bestimmung der Diazofettkörper durch Titriren mit Jod dienen (Ber. 18, 1285).

Mit Aldehyden reagiren die Diazofettsäureester unter Bildung von Ketonsäureestern, wie Benzoylessigsäureester $C_6H_5.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5$ (Ber.

18, 2371). Mit Benzolen vereinigen sie sich zu eigenthümlichen Säuren von noch unbestimmter Constitution (Ber. 18, 2377):

$$C_6H_6 + CHN_2.CO_2.C_2H_5 = C_6H_5.CH_2.CO_2.C_2H_5 + N_2.$$

Mit Anilin entsteht Anilidoessigsäureester $C_6H_5.NH.CH_2.CO_2.C_2H_5$. Durch Reduction (Zinkstaub und Eisessig) werden die Diazofettsäureester wieder in Amidosäuren verwandelt; als Zwischenproducte entstehen hierbei wenig beständige Hydrazinfettsäureester (Ber. 17, 957):

$$CHN_2.CO_2.C_2H_5 + 2H_2 = CH_2(NH.NH_2).CO_2.C_2H_5.$$

Ausser diesen Umsetzungen erleiden die Diazofettsäureester noch eine eigenthümliche polymere Umwandlung, welche zur Bildung von complicirten Azinverbindungen führt (Ber. 18, 1302).

---

3) **Propionsäure** $C_3H_6O = CH_3.CH_2.CO_2H$ entsteht nach den allgemeinen Bildungsmethoden der Fettsäuren und wird durch Oxydation von normalem Propylalkohol mit Chromsäure, oder aus Aethylcyanid $C_2H_5.CN$ (Propionitril) durch Einwirkung von Schwefelsäure gewonnen (s. S. 105). Bemerkenswerth ist noch ihre Bildung aus Acrylsäure $C_3H_4O_2$ bei der Einwirkung von nascirendem Wasserstoff (Natriumamalgam); ferner aus Milchsäure und Glycerinsäure beim Erhitzen mit HJ-Säure:

$$\underset{\text{Milchsäure.}}{CH_3.CH(OH).CO_2H} + 2HJ = CH_3.CH_2.CO_2H + H_2O + J_2.$$

Die Propionsäure bildet eine farblose, scharf riechende Flüssigkeit, vom sp. Gew. 0,992 bei 18°, welche bei 140° siedet. Aus der wässerigen Lösung wird sie durch Calciumchlorid als ölige Flüssigkeit abgeschieden.

Ihr Baryumsalz $(C_3H_5O_2)_2Ba + H_2O$ krystallisirt in rhombischen Prismen. Das Silbersalz $C_3H_5O_2Ag$ bildet feine Nadeln, die in 119 Theilen Wasser von 17° löslich sind. Der Aethylester $C_3H_5O_2.C_2H_5$ siedet bei 98°.

Substitutionsproducte. Durch Ersetzung von 1 Atom Wasserstoff in der Propionsäure erhält man zwei Reihen von Monosubstitutionsproducten, welche als α- und β-Derivate bezeichnet werden:

$$\underset{\alpha\text{-Derivate}}{CH_3.CHX.CO_2H} \qquad \underset{\beta\text{-Derivate.}}{CH_2X.CH_2.CO_2H}$$

In analoger Weise bezeichnet man auch die isomeren Derivate der höhern Fettsäuren als α-, β-, γ- etc. Derivate. Bei der Bromirung der Fettsäuren tritt das Brom vorzugsweise in die α-Stellung. Bei der Bildung von Halogenderivaten aus den ungesättigten Säuren, durch Addition von Halogenwasserstoff, nimmt das Halogen vorzugsweise die β-oder γ-Stellung ein:

$$\underset{\text{Acrylsäure}}{CH_2{:}CH.CO_2H} + HJ = \underset{\beta\text{-Jodpropionsäure.}}{CH_2J.CH_2.CO_2H}$$

Die α-Halogensäuren geben beim Erhitzen mit wässerigen Basen α-Oxysäuren, während aus den β-Derivaten meist leicht, durch Abspaltung von Halogenwasserstoff, ungesättigte Säuren gebildet werden (vergl. Ann. **219**, 322):

$$CH_2Cl.CH_2.CO_2H = CH_2{:}CH.CO_2H + HCl$$
Acrylsäure.

Aus den γ-Halogensäuren entstehen bei der Einwirkung von Basen Salze von γ-Oxysäuren, welche im freien Zustande in Lactone übergehen; durch kohlensaure Alkalien werden direct Lactone gebildet.

α-Chlorpropionsäure $C_3H_5ClO_2$ wird durch Zersetzung von Lactylchlorid (siehe Milchsäure) mittelst Wasser erhalten:

$$CH_3.CHCl.COCl + H_2O = CH_3.CHCl.CO.OH + HCl.$$

Sie bildet eine dicke Flüssigkeit, vom sp. Gew. 1,28, die bei 186° siedet. Mit feuchtem Silberoxyd erwärmt, giebt sie α-Milchsäure. Ihr Aethylester, durch Einwirkung von Alkohol auf Lactylchlorid erhalten, siedet bei 146°.

β-Chlorpropionsäure $C_3H_5ClO_2$ entsteht: bei der Einwirkung von Chlorwasser auf β-Jodpropionsäure, durch Addition von HCl zu Acrylsäure:

$$CH_2{:}CH.CO_2H + HCl = CH_2Cl.CH_2.CO_2H$$

und durch Erhitzen von β-Oxypropionsäure (Hydracrylsäure) mit rauchender Salzsäure auf 120°. Sie ist krystallinisch und schmilzt bei 41,5°. Ihr Aethylester siedet gegen 155° (162°).

α-Brompropionsäure $C_3H_5BrO_2$, durch directes Bromiren von Propionsäure (Ann. **216**, 31) und durch Erwärmen von α-Milchsäure mit HBr-Säure erhalten, ist eine bei —17° erstarrende Flüssigkeit, die gegen 202° siedet. Ihr Aethylester siedet bei 162°.

β-Brompropionsäure $C_3H_5BrO_2$, durch Einwirkung von Bromwasser auf β-Jodpropionsäure, durch Addition von HBr zu Acrylsäure und durch Erhitzen von Hydracrylsäure mit HBr-Säure entstehend, ist krystallinisch und schmilzt bei 61,5°.

α-Jodpropionsäure $C_3H_5JO_2$ entsteht durch Einwirkung von Jodphosphor auf α-Milchsäure und bildet ein dickes Oel.

β-Jodpropionsäure $C_3H_5JO_2$ wird durch Einwirkung von Jodphosphor und etwas Wasser auf Glycerinsäure (Ann. **191**, 284):

$$CH_2(OH).CH(OH).CO_2H + 3HJ = CH_2J.CH_2.CO_2H + J_2 + 2H_2O$$

und durch Addition von HJ zu Acrylsäure erhalten. Zur Darstellung derselben genügt es rohe Glycerinsäure mit Jod und Phosphor zu behandeln (Ber. **19**, 3294). Sie krystallisirt in grossen, farblosen sechsseitigen Tafeln, besitzt einen eigenthümlichen Geruch und schmilzt bei 82°. Sie ist in heissem Wasser leicht löslich. Mit conc. HJ-Säure erhitzt, wird sie zu Propionsäure reducirt. Ihr Aethylester siedet bei 202°. (Ann. **216**, 128).

β-Nitropropionsäure $CH_2(NO_2).CH_2.CO_2H$ entsteht, ähnlich den Nitroaethanen (S. 86), durch Einwirkung von Silbernitrit auf β-Jodpropionsäure. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether; krystallisirt aus Chloroform in glänzenden Schuppen, die bei 66—67° schmelzen. Durch Reduction mit Zinn und Salzsäure bildet sie β-Amidopropionsäure. Ihr Aethylester, aus β-Jodpropionsäureester, siedet gegen 161—165°.

α-Isonitroso-propionsäure $CH_3.C(N.OH).CO_2H$, aus Acetylcarbonsäure

und aus Methylacetessigester (s. S. 198), scheidet sich aus der aetherischen Lösung als weisses Krystallpulver ab. Sie zersetzt sich bei 177° ohne zu schmelzen; durch Reduction bildet sie α-Amidopropionsäure (Alanin). Der Aethylester bildet glänzende Krystalle, schmilzt bei 94° und siedet bei 233°. Derselbe entsteht auch durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Isobernsteinsäureester (Ber. 20, 533).

Die *Disubstitutionsproducte* der Propionsäure können in je drei Isomeren existiren:

$CH_2.CX_2.CO_2H$ (α-Derivate) $CH_2X.CHX.CO_2H$ (αβ-Derivate) $CHX_2.CH_2.CO_2H$ (β-Derivate.)

Aehnlich werden auch die Derivate der homologen Säuren bezeichnet. Die α-Derivate entstehen fast ausschliesslich beim Chloriren und Bromiren der Fettsäuren oder ihrer Derivate. Die αβ-Derivate werden aus den ungesättigten Säuren durch Addition von Chlor und Brom (am besten in CS_2-Lösung) erhalten:

$$CH_2{:}CH.CO_2H + Br_2 = CH_2Br.CHBr.CO_2H.$$

Die α-Derivate bleiben beim Kochen mit Wasser fast unverändert; die αβ-Derivate geben Halogenoxysäuren, wie

$$CH_2Cl.CH(OH)CO_2H \text{ und } CH_2(OH).CHCl.CO_2H,$$

aus denen bei der Einwirkung von Alkalien Anhydrid- oder Aethersäuren (Glycidsäuren) gebildet werden.

α-Dichlorpropionsäure $CH_3.CCl_2.CO_2H$ entsteht aus Dichlorpropionnitril $CH_3.CCl_2.CN$ (durch Chloriren von Propionitril) mittelst Schwefelsäure (vergl. S. 195). Ihr Aethylester entsteht auch aus der Brenztraubensäure $CH_3.CO.CO_2H$ durch Einwirkung von PCl_5 und Zersetzen des zunächst gebildeten Chlorides mit Alkohol. Eine bei 185—190° siedende, unter 0° erstarrende Flüssigkeit, die auch mit Wasser überdestillirt werden kann. Ihr Aethylester $C_3H_3Cl_2O_2C_2H_5$ siedet bei 156—157°, ihr Chlorid $CH_3.CCl_2.COCl$ bei 105—115°; das Amid $CH_3.CCl_2.CO.NH_2$ schmilzt bei 116°.

Die Salze der α-Dichlorpropionsäure zersetzen sich beim Erwärmen in wässeriger Lösung. Das Silbersalz zersetzt sich in Brenztraubensäure und α-Dichlorpropionsäure (v. Ber. 18, 227). Beim Kochen mit alkoh. Kali entsteht α-Chloracrylsäure. Durch Zink und Salzsäure wird sie in Propionsäure verwandelt.

αβ-Dichlorpropionsäure $CH_2Cl.CHCl.CO_2H$ entsteht durch Oxydation des Dichlorhydrins $CH_2Cl.CHCl.CH_2.OH$ (aus Glycerin und aus Allylalkohol, S. 115); ferner durch Erhitzen von α-Chloracrylsäure (bei 64° schmelzend) mit Salzsäure auf 100° (Ber. 10, 1599) und durch Erhitzen von Glycerinsäure mit Salzsäure (neben Chlormilchsäure, Ber. 12, 178). Lässt man PCl_5 auf Glycerinsäure einwirken, so entsteht das Chlorid $CH_2Cl.CHCl.COCl$, welches mit Alkohol den Ester der αβ-Säure bildet. Die αβ-Dichlorpropionsäure krystallisirt in feinen Nadeln, schmilzt bei 50° und siedet unter geringer Zersetzung bei 210°. Ihr Aethylester siedet bei 184°.

β-Dichlorpropionsäure $CHCl_2.CH_2.CO_2H$ entsteht aus β-Chloracrylsäure durch Erhitzen mit Salzsäure, schmilzt bei 56° und bildet mit alkoh. Kali wieder β-Chloracrylsäure (Ann. 239, 266).

α-Dibrompropionsäure $CH_3.CBr_2.CO_2H$ entsteht durch Bromiren von

Propionsäure und α-Brompropionsäure (s. Ber. 18, 235). Krystallisirt in quadratischen Tafeln, schmilzt bei 61° und siedet bei 220°. Ihr Aethylester, eine kampherartig riechende Flüssigkeit, siedet bei 190°. Ihre Salze sind ziemlich beständig. Durch Zink und Schwefelsäure wird die Säure direct in Propionsäure übergeführt. Mit alk. Kalilauge giebt sie α-Bromacrylsäure $CH_2{:}CBr.CO_2H$, welche mit HBr-Säure $\alpha\beta$-Dibrompropionsäure bildet. Erhitzt man die α-Dibromsäure mit rauchender HBr-Säure auf 100°, so wird sie in die isomere $\alpha\beta$-Dibromsäure verwandelt, indem wahrscheinlich zuerst α-Bromacrylsäure entsteht, welche dann HBr addirt.

$\alpha\beta$-Dibrompropionsäure $CH_2Br.CHBr.CO_2H$ wird durch Oxydation des Dibromhydrins $CH_2Br.CHBr.CH_2.OH$ (Allylalkoholdibromid, S. 115) und von Acroleïndibromid (S. 183) mit Salpetersäure, ferner durch Addition von Br_2 zu Acrylsäure und von HBr zu α-Bromacrylsäure erhalten. Sie existirt in zwei allotropen Modificationen, die sich leicht in einander überführen lassen: die eine schmilzt bei 51°, die andere beständigere bei 64°. Sie siedet unter theilweiser Zersetzung gegen 227°. Ihr Aethylester riecht obstartig und siedet bei 211—214°. Die Salze sind sehr unbeständig. Durch Zink und Schwefelsäure wird die Säure zuerst in Acrylsäure übergeführt; ebenso durch Einwirkung von Jodkalium. Mit alk. Kalilauge giebt sie α-Bromacrylsäure. Das Silbersalz bildet beim Erwärmen mit Wasser Brommilchsäure (Ber. 18, 236); mit überschüssigem Silberoxyd entsteht Glycerinsäure.

---

4) **Buttersäuren** $C_4H_8O_2$.

Es sind deren 2 Isomere möglich:

$$\underset{\text{Normale Buttersäure}}{CH_3.CH_2.CH_2.CO_2H} \qquad \underset{\text{Isobuttersäure.}}{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH.CO_2H}$$

1) Die **normale Buttersäure**, Propylcarbonsäure, Gährungs-Buttersäure, kommt im freien Zustande und als Glycerinester im Pflanzen- und Thierreich vor, namentlich in der Kuhbutter. Als Hexylester findet sie sich im Oele von *Heracleum giganteum*, als Octylester im Oel von *Pastinaca sativa*. Sie bildet sich bei der Buttersäure-Gährung von Zucker, Stärke und Milchsäure, und bei der Verwesung oder Oxydation der Eiweisskörper; ferner durch Oxydation von normalem Butylalkohol und durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf Crotonsäure $C_4H_6O_2$. Synthetisch wird sie aus Cyanpropyl (Butyronitril) beim Kochen mit Alkalien oder Säuren erhalten:

$$C_3H_7.CN + 2H_2O = C_3H_7.CO_2H + NH_3;$$

ferner aus Aethylacetessigsäureester und aus Aethylmalonsäure (v. S. 196), daher auch die Bezeichnung Aethylessigsäure.

Man gewinnt die Buttersäure gewöhnlich durch die Buttersäuregährung von Zucker oder Stärke, welche früher durch Zusatz von faulenden Substanzen eingeleitet wurde. Nach Fitz bewirkt man die Buttersäuregährung von Glycerin oder Stärke besser durch directe

Einsaat von Spaltpilzen (Schizomyceten), namentlich von Butyl-Bacillus und Bacillus subtilis (Ber. 11, 49, 53).

Die Buttersäure ist eine dicke, ranzig riechende Flüssigkeit, die in der Kälte erstarrt. Sie siedet bei 163°; ihr sp. Gew. beträgt 0,9587 bei 20°. Sie ist in Wasser und Alkohol leicht löslich und wird aus der wässerigen Lösung durch Salze ausgeschieden. Ihr Aethylester siedet bei 120°.

Ihre Salze sind in Wasser leicht löslich. Das Baryumsalz $(C_4H_7O_2)_2Ba + 5H_2O$ krystallisirt in perlmutterglänzenden Blättchen. Das Calciumsalz $(C_4H_7O_2)_2Ca + H_2O$ (Ann. 213, 67) bildet ebenfalls glänzende Blättchen und ist in der Wärme schwerer in Wasser löslich als in der Kälte (in 3,5 Th. bei 15°); die kalt gesättigte Lösung trübt sich daher beim Erwärmen. Das Silbersalz $C_4H_7O_2Ag$ wird aus den löslichen Salzen der Buttersäure durch Silbernitrat in glänzenden Blättchen gefällt, die in 400 Th. Wasser von 14° löslich sind.

Die buttersauren Salze vermögen mit essigsauren Salzen Doppelsalze zu bilden, die sich wie Salze einer Butter-essigsäure $C_4H_8O_2.C_2H_4O_2$ verhalten. Die freie sog. Butter-essigsäure bildet sich bei der Gährung von weinsaurem Kalk; beim Destilliren zerfällt sie in Buttersäure und Essigsäure.

γ-Chlorbuttersäure $CH_2Cl.CH_2.CH_2.CO_2H$ ist aus γ-Chlor-trimethylencyanid erhalten worden. Sie erstarrt in der Kälte und schmilzt bei 10°. Beim Destilliren zerfällt sie in HCl und in γ-Caprolacton (s. dieses).

α,β-Dichlorbuttersäure $CH_3.CHCl.CHCl.CO_2H$, aus Crotonsäure durch Addition von Chlor erhalten, schmilzt bei 63° und giebt mit Kalilauge Chlorisocrotonsäure (Ber. 20, 1008).

Trichlorbuttersäure $C_4H_5Cl_3O_2$ entsteht durch Oxydation von Trichlorbutyl-aldehyd- oder -alkohol (S. 182) mit conc. Salpetersäure in der Kälte oder mittelst Chlor. Krystallisirt in Nadeln, die bei 60° schmelzen; löst sich in 25 Th. Wasser. Beim Kochen mit Zink und Wasser bildet sie β-Chlorcrotonsäure:

$$C_4H_5Cl_3O_2 + Zn = C_4H_5ClO_2 + ZnCl_2.$$

Beim Bromiren der Buttersäure entsteht **α-Brombuttersäure** $CH_3.CH_2.CHBr.CO_2H$, eine gegen 215° siedende Flüssigkeit. Mit alkoholischem Kali bildet sie Crotonsäure. Ihr Aethylester siedet bei 178°. Mit CNK bildet der Ester α-Cyanbuttersäureester bei 208° siedend.

β-Brombuttersäure $CH_3.CHBr.CH_2.CO_2H$ entsteht (neben wenig α-Säure) beim Erhitzen von Crotonsäure mit HBr-Säure. Mit Brom verbindet sich Crotonsäure zu **α,β-Dibrombuttersäure** $CH_3.CHBr.CHBr.CO_2H$, die gegen 87° schmilzt.

γ-Brom- und **Jodbuttersäure** entstehen aus Butyrolacton (s. dieses) bei der Einwirkung von HBr und HJ; erstere schmilzt bei 33°, letztere bei 41° (Ber. 19, Ref. 165).

Durch Vereinigung von Crotonsäure mit HJ entsteht **α-Jodbuttersäure** $CH_3.CH_2.CHJ.CO_2H$ bei 110° schmelzend, neben wenig **β-Jodbuttersäure** $CH_3.CHJ.CH_2.CO_2H$, die flüssig ist.

α-Isonitroso-buttersäure $C_2H_5.C(N.OH),CO_2H$, aus Aethylacetessigester S. 198), bildet seidenglänzende Nadeln und schmilzt unter Zersetzung

bei 152°. Die *β*-**Isonitrososäure** $CH_3.C(N.OH).CH_2.CO_2H$, aus Acetessigester und Hydroxylamin, schmilzt unter Zersetzung bei 140°.

Erhitzt man längere Zeit die gesättigte Lösung von buttersaurem Calcium, so verwandelt es sich allmählich in isobuttersaures Calcium (Ann. 181, 126).

2) **Isobuttersäure** $(CH_3)_2CH.CO_2H$, Isopropylcarbonsäure, Dimethylessigsäure, findet sich im freien Zustande im Johannisbrode (den Schoten von *Ceratonia siliqua*), als Octylester im Oel von *Pastinaca sativa*, als Aethylester im Crotonöl. Sie wird durch Oxydation von Isobutylalkohol und aus Isopropylcyanür gewonnen:

$$C_3H_7.CN + 2H_2O = C_3H_7.CO_2H + NH_3.$$

Ferner entsteht sie aus Dimethyl-acetessigsäureester und aus Dimethylmalonsäure (v. S. 196), daher der Name Dimethylessigsäure.

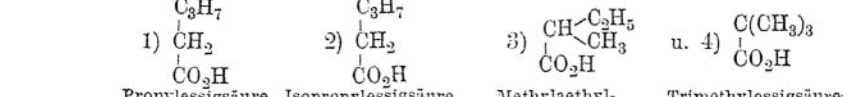
Die Isobuttersäure ist der Gährungsbuttersäure sehr ähnlich, mischt sich aber nicht mit Wasser und siedet bei 155°. Sp. Gewicht 0,9490 bei 20°; löst sich in 5 Th. Wasser.

Ihr Calciumsalz $(C_4H_7O_2)_2Ca + 5H_2O$ krystallisirt in monoklinen Prismen und ist in heissem Wasser viel leichter löslich als in kaltem. Das Silbersalz $C_4H_7O_2Ag$ krystallisirt in glänzenden Blättchen und löst sich in 110 Th. Wasser von 16°. Ihr Aethylester siedet bei 110°; sp. Gew. 0,89 bei 0°. Durch Oxydation mit $KMnO_4$ bildet sie *α*-Oxyisobuttersäure.

α-**Bromisobuttersäure** $(CH_3)_2CBr.CO_2H$ entsteht durch Erhitzen von Isobuttersäure und Brom auf 140°. Sie bildet bei 48° schmelzende Tafeln und siedet bei 198—200°. Ihr Aethylester siedet bei 163° (corr.); sp. Gew. 1,328 bei 0°. Durch Einwirkung von wässerigem Silberoxyd oder Barythydrat bildet sie *α*-Oxyisobuttersäure $(CH_3)_2C(OH).CO_2H$. Durch Kochen mit Silber entsteht eine Korksäure $C_8H_{14}O_4$ — Tetramethylbernsteinsäure.

---

5) **Valeriansäuren** $C_5H_{10}O_2$. Es sind deren 4 Isomere möglich:



1) Propylessigsäure Norm. Valerians. 2) Isopropylessigsäure Isovalerians. 3) Methylaethylessigsäure u. 4) Trimethylessigsäure.

1) **Normale Valeriansäure** $CH_3.(CH_2)_3.CO_2H$, entsteht durch Oxydation von normalem Amylalkohol und wird aus normalem Butylcyanid gewonnen; ferner durch Erhitzen von Propylmalonsäure (s. S. 196). Sie ist der Buttersäure ähnlich, löst sich aber schwerer in Wasser (1 Th. in 27 Th. von 16°) und siedet bei 185°; spec. Gew. 0,9568 bei 0°. Erstarrt in der Kälte und schmilzt bei —20°.

Die *α*-Isonitrososäure $C_3H_7.C(N.OH).CO_2H$, aus Propylacetessigester (S. 198), schmilzt unter Zersetzung bei 144°. Die *γ*-Isonitrososäure $CH_3.C(N.OH).CH_2.CH_2.CO_2H$, aus Lävulinsäure und Hydroxylamin, schmilzt unzersetzt bei 96°.

2) **Isovaleriansäure** $(CH_3)_2CH.CH_2.CO_2H$, Isopropylessigsäure oder Isobutylcarbonsäure, entsteht aus Isobutylcyanid $C_4H_9.CN$ durch Verseifen mit Alkalien; ferner aus Isopropylacetessigester und aus Isopropyl-malonsäureester (s. S. 196). Sie bildet eine ölige, nach Baldrian riechende Flüssigkeit, vom spec. Gew. 0,947 bei 0°, die bei 174° siedet. Sie ist optisch inactiv.

Ihre Salze fühlen sich, wie die aller höhern Fettsäuren, meist fettig an; in kleinen Stücken auf Wasser geworfen nehmen sie, indem sie sich auflösen, eine rotirende Bewegung an. Das Baryumsalz $(C_5H_9O_2)_2Ba$ krystallisirt meist in dünnen Blättchen und löst sich in 2 Th. Wasser bei 18°. Das Calciumsalz $(C_5H_9O_2)_2Ca + 3H_2O$ bildet ziemlich luftbeständige, leicht lösliche Nadeln. Das officinelle Zinksalz $(C_5H_9O_2)_2Zn + 2H_2O$ krystallisirt in grossen glänzenden Blättern; beim Kochen scheidet die Lösung ein basisches Salz aus. Das Silbersalz $C_5H_9O_2Ag$ ist in Wasser sehr schwer löslich (in 520 Th. bei 21°). Der Aethylester $C_5H_9(C_2H_5)O_2$ siedet bei 135°.

Durch Oxydation mit MnO_4K bildet die Isovaleriansäure β-Oxyisovaleriansäure $(CH_3)_2C(OH).CH_2.CO_2H$. Bei der Einwirkung von conc. Salpetersäure wird ebenfalls die CH-Gruppe angegriffen, unter Bildung von Methyloxybernsteinsäure und β-Nitroisovaleriansäure $(CH_3)_2C(NO_2).CH_2.CO_2H$, welche in grossen Blättern krystallisirt und in Wasser schwer löslich ist; zugleich entsteht β-Dinitropropan $(CH_3)_2C(NO_2)_2$ (Ber. 15, 2324).

Die gew. officinelle **Valeriansäure** oder Baldriansäure findet sich in freiem Zustande und in Form von Estern im Thierreich und in vielen Pflanzen, namentlich in der Baldrianwurzel (*Valerina officinalis*) und Angelicawurzel (*Angelica Archangelica*) und wird aus ihnen durch Kochen mit Wasser oder Sodalösung gewonnen. Sie besteht aus einem Gemenge von Isovaleriansäure mit optisch activer Methylaethylessigsäure und ist daher ebenfalls activ. Künstlich wird ein ähnliches Gemenge durch Oxydation von Gährungsamylalkohol (S. 110) mittelst Chromsäuremischung gewonnen. Da die Salze der Methylaethylessigsäure meist sehr schwierig krystallisiren, so erhält man aus der gew. Valeriansäure meist nur Salze der Isovaleriansäure. Mit Wasser bildet die Valeriansäure ein officinelles Hydrat $C_5H_{10}O_2 + H_2O$, das in 26,5 Th. Wasser von 15° löslich ist.

3) **Methylaethylessigsäure** $\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\!\!>\!CH.CO_2H$ **(active Valeriansäure)** entsteht synthetisch aus Methylaethyl-acetessigester, aus Methylaethyl-malonsäureester (s. S. 196) und aus sogenannter Methylaethyl-oxalsäure $\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\!\!>\!C(OH).CO_2H$ (s. diese); ferner aus Methylcrotonsäure (S. 276) $C_5H_8O_2$ durch Addition von 2H (beim Erhitzen mit HJ) und aus Brom- und Jodmethylaethylessigsäure (aus Methylcrotonsäure und Angelicasäure) durch Reduction mittelst Natriumamalgam.

Sie bildet eine baldrianähnlich riechende Flüssigkeit, vom spec. Gew. 0,941 bei 21°, die bei 175° siedet. Ihr Calciumsalz $(C_5H_9O_2)_2Ca + 5H_2O$ krystallisirt in glänzenden Nadeln, die allmählich an der Luft verwittern. Das Baryumsalz $(C_5H_9O_2)_2Ba$ bildet eine *gummi-ähnliche amorphe* Masse und ist nicht krystallisirbar. Das Silbersalz $C_5H_9O_2Ag$ ist weit leichter löslich als das der Isovaleriansäure (in 88 Th. bei 20°) und krystallisirt in federförmig gruppirten glänzenden Nadeln.

Die synthetische Methylaethylessigsäure ist inactiv. Eine aktive Modification derselben findet sich in der natürlich vorkommenden Valeriansäure und entsteht durch Oxydation von Gährungsamylalkohol (s. oben). Sie kann von der sie begleitenden Isovaleriansäure mittelst der Silbersalze getrennt werden (Ann. **204**, 159). Die active Säure ist noch nicht in reinem Zustande isolirt worden; sie zeigt aber sonst alle Eigenschaften der inactiven und giebt ganz gleiche Salze.

4) Die **Trimethylessigsäure** $(CH_3)_3C.CO_2H$ (Pivalinsäure) ist aus dem tertiären Butyljodid $(CH_3)_3CJ$ (S. 110) mittelst des Cyanids erhalten worden; ferner durch Oxydation von Pinacolin (S. 193). Sie bildet eine blätterig krystallinische Masse, welche bei 35° schmilzt und bei 163° siedet. Sie riecht ähnlich der Essigsäure und löst sich in 40 Th. Wasser von 20°.

Das Baryumsalz $(C_5H_9O_2)_2Ba + 5H_2O$ und das Calciumsalz $(C_5H_9O_2)_2)Ca + 5H_2O$ krystallisiren in Nadeln oder Prismen. Das Silbersalz $C_5H_9O_2Ag$ wird in glänzenden Flittern gefällt. Der Aethylester $C_5H_9O_2.C_2H_5$ siedet bei 118,5°.

---

6) **Hexylsäuren** $C_6H_{12}O_2 = C_5H_{11}.CO_2H$.

Es sind deren theoretisch 8 Isomere möglich (da es 8 Amylgruppen C_5H_{11} giebt), von denen 7 dargestellt worden sind. Unter ihnen sei erwähnt;

1) Die **normale Hexylsäure** oder **Capronsäure** $CH_3(CH_2)_4.CO_2H$ entsteht bei der Buttersäuregährung, und wird durch Oxydation von norm. Hexylalkohol und aus normalem Amylcyanid $C_5H_{11}.CN$ erhalten; ferner aus Acetessigester mittelst Butyljodid etc. Sie bildet eine ölige Flüssigkeit, vom spec. Gew. 0,9453 bei 20°, die bei 205° siedet, in der Kälte erstarrt und bei −2° schmilzt. Ihr Baryumsalz $(C_6H_{11}O_2)_2Ba + 3H_2O$ löst sich in 9 Th. Wasser von 10°. Der Aethylester siedet bei 167°.

2) **Isobutylessigsäure** $(CH_3)_2CH.CH_2.CH_2.CO_2H$ entsteht aus Isoamylcyanid und aus Isobutylacetessigester (S. 196) und scheint in einigen Fetten enthalten zu sein. Eine bei 200° siedende Flüssigkeit, vom sp. Gew. 0,931 bei 15°. Der Aethylester siedet bei 161°. Durch Oxydation der Isobutylessigsäure mit Kaliumpermanganat entsteht das Lacton γ-Oxy-isocapronsäure $(CH_3)_2C(OH).CH_2.CH_2.CO_2H$.

3) **Methylpropylessigsäure** $\begin{matrix}C_3H_7\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH.CO_2H$ entsteht aus Methylpropylcarbinol (S. 112) mittelst des Cyanides, und aus α-Methylvalerolacton (aus Saccharin) durch Reduction mit HJ-Säure. Siedet bei 198°; sp. Gew. 0,941 bei 0° (Ber. **16**, 1823). Dieselbe Methylpropylessigsäure entsteht auch aus Isosaccharin (Ber. **18**, 633).

Heptylsäuren $C_7H_{14}O_2 = C_6H_{13}.CO_2H$.

Von den 17 möglichen Isomeren seien erwähnt:

1) Die **normale Heptylsäure** oder **Oenanthylsäure** $CH_3(CH_2)_5.CO_2H$ entsteht durch Oxydation von Oenanthol (S. 182) und von normalem Heptylalkohol mit Salpetersäure, ferner aus normalem Hexylcyanid $C_6H_{13}.CN$. Ein fettartig riechendes Oel, das gegen 233° siedet und in der Kälte zu einer krystallinischen Masse erstarrt, die bei —10,5° schmilzt. Ihr Aethylester siedet bei 188°.

2) **Methyl-n-butylessigsäure** $\begin{matrix}CH_3\\C_4H_9\end{matrix}\!\!>\!CH.CO_2H$, synthetisch aus Acetessigsäureester entstehend, ist auch durch Reduction von Lävulosecarbonsäure erhalten worden. Sie siedet bei 210° (Ber. 19, 224).

3) **Aethyl-n-propylessigsäure** $\begin{matrix}C_2H_5\\C_3H_7\end{matrix}\!\!>\!CH.CO_2H$, aus Essigsäureester, siedet bei 209° (Ber. 19, 227).

Octylsäuren $C_8H_{16}O_2 = C_7H_{15}.CO_2H$.

Die **normale Octylsäure** oder **Caprylsäure** findet sich im Weinfuselöl und als Glycerinester in vielen Oelen und Fetten. Sie entsteht durch Oxydation von Oelsäure und Fetten mittelst Salpetersäure und aus dem normalen Octylalkohol. Sie krystallisirt aus Alkohol in Nadeln oder Blättchen, die bei 16—17° schmelzen und siedet bei 236—237°. Ihr Baryumsalz löst sich in 50 Th. kochenden Wassers und krystallisirt in fettglänzenden Schuppen.

Nonylsäure oder **Pelargonsäure**, findet sich in den Blättern von *Pelargonium roseum* und entsteht durch Oxydation der Oelsäure und des Rautenöls (Methylnonylketon S. 194) mit Salpetersäure. Ferner ist sie aus Normaloctylcyanid $C_8H_{17}.CN$ und durch Schmelzen von Undecylensäure (S. 229) mit Kalihydrat erhalten worden und stellt daher die Normalnonylsäure dar. Sie schmilzt bei +12,5° und siedet bei 253—254°.

Höhere Fettsäuren.

Die höheren Fettsäuren (s. S. 199) sind alle bei gewöhnlicher Temperatuur fest und meist nicht unzersetzt destillirbar; mit überhitztem Wasserdampf sind sie flüchtig. In Wasser sind sie unlöslich, in Alkohol und Aether aber löslich, und können aus letzteren krystallisirt werden. Sie finden sich in den natürlichen fetten Oelen und festen Fetten als esterartige Verbindungen des Glycerins (siehe dieses). Verseift man die Fette mit Kali- oder Natronlauge, so entstehen Salze der Fettsäuren — die Seifen. Die Natronsalze sind fest und hart (Kernseifen), während die Kalisalze weiche Massen darstellen (Schmierseifen); durch Chlornatrium lassen sich die Kaliseifen in Natronseifen überführen. In wenig Wasser lösen sich die Alkalisalze klar auf, durch viel Wasser erleiden sie aber eine Zersetzung, indem etwas Alkali und Fettsäure frei werden; es beruht hierauf die Wirkung der Seifen.

Die andern Metallsalze der Fettsäuren sind in Wasser sehr schwer oder gar nicht löslich, lösen sich aber meist in Alkohol. Die Bleisalze, welche direct durch Kochen der Fette mit Bleioxyd und Wasser erhalten werden können, bilden die sog. Bleipflaster (Emplastra).

Die natürlichen Fette enthalten fast stets mehrere Fettsäuren (häufig auch Oelsäure). Um die Säuren von einander zu trennen, scheidet man sie aus den Alkalisalzen mittelst Salzsäure aus und krystallisirt sie fractionirt aus Alkohol; die weniger löslichen, höhern Fettsäuren scheiden sich dabei zuerst aus. Leichter erreicht man die Trennung mittelst fractionirter Fällung (v. S. 200). Man löst die freien Säuren in Alkohol, sättigt sie mit Ammoniak und fügt eine alkoholische Lösung von essigsaurem Magnesium hinzu. Hierbei scheidet sich zuerst das Magnesiumsalz der höheren Fettsäure aus; man filtrirt dasselbe ab und fällt die Lösung wieder mit Magnesiumacetat. Die aus den einzelnen Fractionen abgeschiedenen Säuren unterwirft man aufs Neue derselben Behandlung, bis bei weiterer Fractionirung der Schmelzpunkt der Säure unverändert bleibt — das Zeichen der Reinheit. Der Schmelzpunkt eines Gemenges zweier Fettsäuren liegt meist niedriger als die Schmelzpunkte beider Säuren (ähnlich wie bei den Metalllegirungen).

Die in den Fetten und Oelen vorkommenden Fettsäuren besitzen alle die normale Structur der Kohlenstoffketten, da durch Oxydationen aus ihnen nur normale niedere Fettsäuren gebildet werden. Ferner ist bemerkenswerth, dass in den natürlichen Fetten fast nur Säuren mit einer geraden Anzahl von Kohlenstoffatomen vorkommen. Säuren mit einer ungeraden Zahl von C-Atomen (wie Undecylsäure und Tridecylsäure) werden künstlich durch Oxydation der entsprechenden Ketone (s. S. 187) erhalten. Letztere gewinnt man aus den um 1 C-Atom höheren Säuren durch Destillation der Kalksalze mit essigsaurem Kalk. So entsteht aus der Laurinsäure $C_{11}H_{23}.CO_2H$ das Keton $C_{11}H_{23}.CO.CH_3$, welches durch Chromsäuremischung zu Undecylsäure $C_{11}H_{22}O_2 = C_{10}H_{21}.CO_2H$ oxydirt wird. Letztere bildet weiter das Keton $C_{10}H_{21}.CO.CH_3$ und dann die Säure $C_{10}H_{20}O_2$ etc. Man kann so, von der höchsten Säure ausgehend, successive alle niederen gewinnen.

Caprinsäure $C_{10}H_{20}O_2$, aus der Butter, dem Cocosnussöl und vielen anderen Fetten, bildet eine krystallinische Masse, die bei 31,4° schmilzt und bei 268—270° unter theilweiser Zersetzung siedet. Das Baryumsalz krystallisirt aus Alkohol in fettglänzenden Nadeln oder Schuppen. Der Aethylester ist eine obstartig riechende Flüssigkeit, die bei 243° siedet.

Undecylsäure $C_{11}H_{22}O_2$ ist aus Undecylmethylketon $C_{11}H_{23}.CO.CH_3$ (s. oben) durch Oxydation und aus Undecylensäure $C_{11}H_{20}O_2$ (S. 229) durch Erhitzen mit HJ-Säure erhalten worden. Eine schuppige Krystallmasse, die bei 28,5° schmilzt und unter 100 Mm Druck bei 212° siedet.

Eine, wie es scheint, mit ihr identische Säure ist aus der Nuss von California Bay-tree gewonnen worden.

Laurinsäure $C_{12}H_{24}O_2$ findet sich als Glycerinester besonders in den Früchten der Lorbeeren *(Laurus nobilis)* und in den Pichurimbohnen. Sie krystallisirt in grossen glänzenden Nadeln, schmilzt bei 43,6°. Der Aethylester riecht obstartig und siedet bei 269°.

Tridecylsäure $C_{13}H_{26}O_2$ entsteht durch Oxydation von Tridecylmethylketon $C_{13}H_{27}.CO.CH_3$ (aus Myristinsäure), krystallisirt in Schuppen, die bei 40,5° schmelzen, und siedet unter 100 Mm. Druck bei 235°.

Myristinsäure $C_{14}H_{28}O_2$, aus der Muscatbutter (von *Myristica moschata*), dem Wallrath, Cocosnussöl und aus Myristin (Ber. 18, 2011; 19, 1433), bildet eine glänzende Krystallmasse, die bei 54° schmilzt. Ihr Aethylester ist fest.

Pentadecylsäure $C_{15}H_{30}O_2$, aus Pentadecylmethylketon $C_{15}H_{31}.CO.CH_3$ (aus Palmitinsäure), schmilzt bei 51° und siedet unter 100 Mm. Druck bei 257°.

Palmitinsäure $C_{16}H_{32}O_2$, Hexadecylsäure. Ihr Glycerinester bildet zugleich mit dem der Stearinsäure den Hauptbestandtheil der festen thierischen Fette. Das zu Kerzen dienende Stearin (s. u.) ist ein Gemenge von freier Palmitinsäure und Stearinsäure. In grösserer Menge ist die Palmitinsäure, theilweise in freiem Zustande, im Palmenöl enthalten. Als Cetylester bildet sie den Wallrath, als Myricylester den Hauptbestandtheil des Bienenwachses. Am vortheilhaftesten gewinnt man sie aus dem Olivenöl, das fast nur aus dem Glyceride von Palmitinsäure und Oelsäure (siehe letztere) besteht. Künstlich erhält man sie aus Cetylalkohol beim Erhitzen mit Natronkalk:

$$C_{15}H_{31}.CH_2.OH + KOH = C_{15}H_{31}.CO_2K + 2H_2;$$

ferner durch Schmelzen von Oelsäure mit Kalihydrat.

Die Palmitinsäure krystallisirt in weissen Nadeln, schmilzt bei 62° und erstarrt zu einer schuppig krystallinischen Masse.

Margarinsäure $C_{17}H_{34}O_2$, Heptadecylsäure, scheint nicht natürlich in den Fetten vorzukommen; man erhält sie künstlich durch Kochen von Cetylcyanid mit Kalilauge:

$$C_{16}H_{33}.CN + 2H_2O = C_{16}H_{33}.CO_2H + NH_3.$$

Sie ist der Palmitinsäure sehr ähnlich und schmilzt bei 59,9°.

Stearinsäure $C_{18}H_{36}O_2$, Octodecylsäure, kommt mit Palmitinsäure und Oleïnsäure als gemischtes Glycerid in den festen thierischen Fetten, den Talgarten, vor. Sie krystallisirt aus Alkohol in glänzenden Blättchen und schmilzt bei 69,2°.

Das sog. Stearin der Stearinkerzen besteht aus einem Gemenge von Stearinsäure und Palmitinsäure. Zur Stearinfabrikation werden feste Fette, namentlich Rinds- und Hammeltalg, mit Kalk-

hydrat oder Schwefelsäure verseift und die abgeschiedenen freien Fettsäuren mit überhitztem Wasserdampf destillirt. Das gelbe, halbfeste Destillat, ein Gemenge von Stearinsäure, Palmitinsäure und Oleïnsäure, wird durch Pressen zwischen erwärmten Platten von der flüssigen Oelsäure befreit. Die hinterbliebene feste Masse wird dann mit etwas Wachs oder Paraffin zusammengeschmolzen, um das Krystallisiren beim Erstarren zu verhindern, und in Kerzenformen gegossen.

Mit der Stearinsäure identisch ist die **Cetylessigsäure** $C_{16}H_{33}.CH_2.CO_2H$, welche aus Cetylacetessigester und aus Cetylmalonsäure (s. S. 196) erhalten wird (Ber. **17**, 1629). Eine isomere Säure, die **Dioctylessigsäure** $(C_8H_{17})_2CH.CO_2H$, entsteht aus Dioctyl-acetessigester und aus Dioctylmalonsäure und schmilzt bei 38,5°.

Von den höhern Säuren (v. S. 195) seien erwähnt:

Arachinsäure $C_{20}H_{40}O_2$ findet sich namentlich im Erdnussöl (von Arachis hypogaea) und bildet glänzende Blättchen, die bei 75° schmelzen. Synthetisch ist sie aus Acetessigester mittelst Octodecyljodid (aus Stearylaldehyd) erhalten worden (Ber. **17**, Ref. 570).

Cerotinsäure $C_{27}H_{54}O_2$ oder $C_{26}H_{52}O_2$ (v. Ann. **224**, 225) findet sich im freien Zustande im Bienenwachs und kann demselben durch kochenden Alkohol entzogen werden. Ferner bildet sie als Cerylester den Hauptbestandtheil des chinesischen Wachses. Beim Kochen desselben mit alkoholischer Kalilösung entstehen cerotinsaures Kalium und Cerylalkohol. Aus dem Cerylalkohol kann sie durch Oxydation oder durch Schmelzen mit Kalihydrat erhalten werden:

$$C_{27}H_{56}O + KOH = C_{27}H_{53}O_2K + 2H_2.$$

Sie krystallisirt aus Alkohol in feinen Körnern und schmilzt bei 78,5°.

Melissinsäure $C_{30}H_{60}O_2$ entsteht aus Myricylalkohol (S. 114) durch Erhitzen mit Natronkalk und bildet einen wachsartigen Körper, der bei 88° schmilzt, aber wie es scheint, ein Gemenge von zwei Säuren darstellt. Die aus Cacaobutter gewonnene sog. **Theobromsäure** $C_{64}H_{128}O_2$, bei 72° schmelzend, scheint mit der Arachinsäure identisch zu sein.

---

2. Ungesättigte Säuren $C_nH_{2n-2}O_2$.

Acrylsäure	$C_3H_4O_2 = C_2H_3.CO_2H$
Crotonsäuren	$C_4H_6O_2 = C_3H_5.CO_2H$
Angelicasäuren	$C_5H_8O_2 = C_4H_7.CO_2H$
Brenzterebinsäure	$C_6H_{10}O_2 = C_5H_9.CO_2H$
—	—
Oelsäure $C_{18}H_{54}O_2$	Erucasäure $C_{22}H_{42}O_2$.

Die Säuren dieser Reihe, auch Oelsäuren genannt, unterscheiden sich von den Fettsäuren durch einen Mindergehalt von 2 Atomen Wasserstoff und stehen zu ihnen in einer ganz ähnlichen Beziehung wie die Alkohole der Allylreihe zu den Grenzalkoholen. Sie können als Derivate der Alkylene C_nH_{2n} aufgefasst werden, entstanden durch

Ersetzung von 1 H-Atom durch die Caboxylgruppe, — woraus sich ihre möglichen Isomerien leicht ableiten lassen.

Als ungesättigte Verbindungen vermögen die Oelsäuren direct zwei Affinitäten zu binden, indem die zweiwerthige Bindung zweier Kohlenstoffatome in die einfache übergeht. Sie vereinigen sich daher direct mit den Halogenen und Halogenwasserstoffen:

$$\underset{\text{Acrylsäure}}{CH_2{:}CH.CO_2H} + Br_2 = \underset{\alpha,\beta\text{-Dibrompropionsäure.}}{CH_2Br.CHBr.CO_2H}$$

Durch Bindung von zwei Wasserstoffatomen gehen sie in die entsprechenden Fettsäuren über:

$$\underset{\text{Acrylsäure}}{CH_2{:}CH.CO_2H} + H_2 = \underset{\text{Propionsäure.}}{CH_3.CH_2.CO_2H}$$

Die niederen Glieder vereinigen sich meist leicht mit H_2 bei der Einwirkung von Zink und verdünnter Schwefelsäure, während die höheren hierbei nicht verändert werden; dagegen können durch Erhitzen mit HJ-Säure und Phosphor alle hydrogenisirt werden. Die Addition der Halogenwasserstoffe verläuft in etwas anderer Weise als bei den Alkylenen, indem das Halogenatom sich nicht, wie bei den letztern, an das am wenigsten hydrogenisirte C-Atom bindet (S. 71), sondern vorzugsweise die β- und γ-Stellung einnimmt (v. S. 209).

Die *Bildungsweisen* der ungesättigten Säuren sind denen der Fettsäuren ähnlich, indem sie aus ungesättigten Verbindungen nach analogen Methoden entstehen können; andererseits werden sie aus den gesättigten Fettsäuren durch Entziehung von H-Atomen gebildet, ähnlich wie die Alkylene aus den Aethanen entstehen:

1) Gleich den Fettsäuren können sie durch Oxydation der ihnen entsprechenden Alkohole und Aldehyde gewonnen werden; so geben Allylalkohol und Allylaldehyd die Acrylsäure.

$$\underset{\text{Allylalkohol}}{CH_2{:}CH.CH_2.OH} \text{ u. } \underset{\text{Acrolein}}{CH_2{:}CH.CHO} \text{ geben } \underset{\text{Acrylsäure.}}{CH_2{:}CH.CO_2H}$$

2) Synthetisch werden einige aus den Halogenverbindungen $C_nH_{2n-1}X$ durch Vermittelung der Cyanide (s. S. 195) gebildet; so giebt Allyljodid Allylcyanid und Crotonsäure:

$$C_3H_5J \text{ bildet } C_3H_5.CN \text{ und } C_3H_5.CO_2H.$$

Die Ersetzbarkeit des Halogens durch CN in den Verbindungen $C_nH_{2n-1}X$ ist jedoch durch die Structur der letzteren bedingt. Während das Allyljodid $CH_2{:}CH.CH_2J$ ein Cyanid bildet, sind Chloraethylen $CH_2{:}CHCl$ und β-Chlorpropylen $CH_3.CCl{:}CH_2$ nicht dazu befähigt.

3) Eine andere synthetische Reaction besteht in der Einführung von Allyl C_3H_5 (mittelst Allyljodid) in Acetessigester und Malonsäureester und in der weiteren Umwandlung der zunächst entstehenden Producte (vergl. S. 196). Es sind so Allylessigsäure $C_3H_5.CH_2.CO_2H$ und Diallylessigsäure $(C_3H_5)_2CH.CO_2H$ erhalten worden.

4) Ferner sind einige Säuren synthetisch nach der Reaction von Perkin erhalten worden, welche in der Benzolklasse sehr leicht statt-

findet. Dieselbe besteht in der Einwirkung von Aldehyden auf ein Gemenge von Essigsäureanhydrid mit Natriumacetat (vergl. Zimmtsäure):

$$\underset{\text{Oenanthol}}{C_6H_{13}.CHO} + CH_3.CO_2Na = \underset{\text{Nonylensäure}}{C_6H_{13}.CH{=}CH.CO_2Na} + H_2O$$

(s. Ann. 227, 79). In analoger Weise wirkt auch Brenztraubensäure auf Natriumacetat unter Abspaltung von CO_2 und Bildung von Crotonsäure (Ber. 18, 987).

Von grösserer Allgemeinheit sind die Bildungsweisen der ungesättigten Säuren aus gesättigten Säuren, und zwar:

1) Aus den Monohalogenderivaten der Fettsäuren durch Einwirkung von alkoh. Kalilösung (v. S. 59):

$$\underset{\alpha\text{-Chlorbutters.}}{CH_3.CH_2.CHCl.CO_2H} \text{ u. } \underset{\beta\text{-Chlorbutters.}}{CH_3.CHCl.CH_2.CO_2H}$$

geben $\underset{\text{Crotonsäure.}}{CH_3.CH{:}CH.CO_2H}$

Besonders leicht reagiren die β-Derivate, welche zuweilen schon beim Erhitzen mit Wasser Halogenwasserstoff abspalten (vgl. S. 210). (Die γ-Halogensäuren bilden Oxysäuren und Lactone.) Aehnlich spalten die $\alpha\beta$-Biderivate der Säuren (s. S. 211) leicht beide Halogenatome ab, entweder bei der Einwirkung von nascirendem Wasserstoff:

$$\underset{\alpha\beta\text{-Dibrompropions.}}{CH_2Br.CHBr.CO_2H} + 2H = \underset{\text{Acrylsäure}}{CH_2{:}CH.CO_2H} + 2HBr,$$

oder leichter beim Erhitzen mit Jodkaliumlösung, wobei die primär gebildeten Dijodverbindungen Jod abscheiden (v. S. 78):

$$CH_2J.CHJ.CO_2H = CH_2{:}CH.CO_2H + J_2.$$

2) Aus den Oxyfettsäuren (den Säuren der Milchsäurereihe) durch Abspaltung von Wasser (ähnlich wie die Alkylene C_nH_{2n} aus Alkoholen gebildet werden):

$$\underset{\alpha\text{-Oxypropions.}}{CH_3.CH(OH).CO_2H} \text{ u. } \underset{\beta\text{-Oxypropions.}}{CH_2(OH).CH_2.CO_2H} \text{ geben } \underset{\text{Acrylsäure.}}{CH_2{:}CH.CO_2H}$$

Auch hierbei reagiren die β-Derivate besonders leicht, indem sie häufig schon beim Erhitzen Wasser abspalten. Bei den α-Derivaten wird dies am Besten durch Einwirkung von PCl_3 auf ihre Ester bewirkt; es entstehen zunächst Ester der ungesättigten Säuren, welche dann mit Alkalien verseift werden.

3) Aus ungesättigten Dicarbonsäuren, welche die zwei Carboxyle an ein C-Atom gebunden enthalten (v. S. 196):

$$\underset{\text{Aethylidenmalonsäure}}{CH_3.CH{:}C(CO_2H)_2} = \underset{\text{Crotonsäure.}}{CH_3.CH{:}CH.CO_2H} + CO_2$$

In ihrem Gesammtcharakter den Fettsäuren ganz ähnlich, unterscheiden sich von ihnen die ungesättigten Säuren durch ihre Additionsfähigkeit (S. 221). Besonders bemerkenswerth ist ihr Verhalten beim Schmelzen mit Kali- und Natronhydrat, da dasselbe ein Mittel zur Bestimmung ihrer Structur darbietet. Sie erleiden hierbei an der Stelle der zweiwerthigen Bindung eine Spaltung, indem zwei einbasische Fettsäuren gebildet werden:

$$\underset{\text{Acrylsäure}}{CH_2{:}CH.CO_2H} + 2H_2O = \underset{\text{Ameisensäure}}{CH_2O_2} + CH_3.CO_2H + H_2$$

$$\underset{\text{Crotonsäure}}{CH_3.CH{:}CH.CO_2H} + 2H_2O = \underset{\text{Essigsäure}}{CH_3.CO_2H} + \underset{\text{Essigsäure.}}{CH_3.CO_2H} + H_2$$

Aehnlich werden sie auch durch Oxydationsmittel (Chromsäure, Salpetersäure, Chamäleonlösung) gespalten; die mit dem Carboxyl verbundene Gruppe wird hierbei meist weiter oxydirt und so eine zweibasische Säure gebildet (v. S. 61).

Beim Erhitzen mit wässeriger Kali- oder Natronlauge auf 100° können die ungesättigten Säuren, durch Aufnahme der Elemente des Wassers, häufig in Oxysäuren übergeführt werden. So entsteht aus der Acrylsäure α-Milchsäure ($CH_2{:}CH.CO_2H + H_2O = CH_3.CH(OH).CO_2H$); ferner aus der Fumarsäure Aepfelsäure etc.

---

1) **Acrylsäure** $C_3H_4O_2 = CH_2{:}CH.CO_2H$, das niedrigst mögliche Glied dieser Reihe, entsteht nach den allgemeinen Methoden: aus β-Jodpropionsäure mittelst alkoh. Kali oder Bleioxyd, aus αβ-Dibrompropionsäure durch Einwirkung von Zink und Schwefelsäure oder von Jodkalium, aus β-Oxypropionsäure (Hydracrylsäure) beim Erhitzen. Am leichtesten gewinnt man sie aus Acroleïn durch Oxydation mit Silberoxyd.

Die Lösung von Acroleïn in 3 Th. Wasser wird mit Silberoxyd versetzt, einige Zeit im Dunkeln digerirt und zum Sieden erhitzt. Man versetzt dann mit Natriumcarbonat, dampft das Filtrat ein und destillirt mit verdünnter Schwefelsäure. Aus dem wässerigen Destillat, welches die Acrylsäure enthält, stellt man das Silber- oder Bleisalz dar und zersetzt dieselben, zur Gewinnung der wasserfreien Säure, durch Erhitzen mit trockenem H_2S-Gas.

Die Acrylsäure ist eine der Essigsäure ähnlich riechende Flüssigkeit, die in der Kälte erstarrt und bei + 7° schmilzt; siedet bei 139—140° und mischt sich mit Wasser. Bei langem Stehen verwandelt sie sich in ein festes Polymeres. Durch Zink und Schwefelsäure wird sie bei längerem Erhitzen im Wasserbade, nicht aber in der Kälte, in Propionsäure übergeführt. Mit Brom vereinigt sie sich zu αβ-Dibrompropionsäure; mit den Halogenwasserstoffen zu den β-substituirten Propionsäuren (S. 209). Durch schmelzende Alkalien wird sie in Essigsäure und Ameisensäure gespalten (s. o.).

Die Salze der Acrylsäure sind, mit Ausnahme des Silbersalzes, sehr leicht in Wasser löslich und nur schwer krystallisirbar; auf 100° erhitzt erleiden sie Zersetzung. Das Silbersalz $C_3H_3O_2Ag$ bildet glänzende Nadeln, die sich bei 100° schwärzen. Das Bleisalz $(C_3H_3O_2)_2Pb$ krystallisirt in seideglänzenden langen Nadeln.

Der Aethylester $C_3H_3O_2.C_2H_5$, aus dem Ester der αβ-Dibrompropionsäure mittelst Zink und Schwefelsäure entstehend, ist eine

stechend riechende Flüssigkeit, die bei 101—102° siedet. Der Methylester siedet bei 85° und polymerisirt sich in einiger Zeit zu einer festen Masse.

Substitutionsproducte. Die monosubstituirten Acrylsäuren existiren in 2 Isomeren (v. S. 209):

$CH_2{:}CCl.CO_2H$ und $CHCl{:}CH.CO_2H$
α-Derivate β-Derivate.

α-Chloracrylsäure entsteht aus $\alpha\beta$-, wie auch aus α-Dichlorpropionsäure beim Kochen mit alkoh. Kali (Ber. 18, 241). Sie krystallisirt in Nadeln, schmilzt bei 64—65° und verflüchtigt sich schon bei gew. Temperatur. Mit HCl-Säure verbindet sie sich bei 100° zu $\alpha\beta$-Dichlorpropionsäure (Ber. 10, 1499 und 18, 244).

β-Chloracrylsäure entsteht, neben Dichloracrylsäure, durch Reduction von Chloralid mittelst Zink und Salzsäure, (Ann. 239, 263) ferner aus Propiolsäure $C_3H_2O_2$ (S. 231) durch Addition von HCl; sie krystallisirt in Blättern und schmilzt bei 84° (Ann. 203, 83). Ihr Aethylester siedet bei 142—144° und wird leichter aus Trichlormilchsäureester durch Reduction mittelst Zink und Salzsäure in alkoh. Lösung erhalten (neben Dichloracrylsäureester). Mit HCl verbindet sie sich zu β-Dichlorpropionsäure (S. 211.

α-Bromacrylsäure entsteht aus α- und $\alpha\beta$-Dibrompropionsäure mittelst alkoh. Kali (Ber. 14, 1867), krystallisirt in grossen Tafeln und schmilzt bei 69—70°. Mit HBr-Säure verbindet sie sich zu $\alpha\beta$-Dibrompropionsäure.

β-Bromacrylsäure, aus dem Chloralid der Tribrommilchsäure $CBr_3.CH(OH).CO_2H$ durch Reduction mit Zink und Salzsäure, ferner aus Propiolsäure durch Addition von HBr (Ber. 19, 541) entstehend, bildet feine Nadeln, die bei 115—116° schmelzen.

Jodacrylsäure $C_3H_3JO_2$ (wahrscheinlich β) entsteht aus Propiolsäure durch Addition von HJ und bildet bei 140° schmelzende Blättchen. Zugleich entsteht eine bei 65° schmelzende Säure, die nur physikalisch isomer zu sein scheint (Ber. 19, 542).

Disubstituirte Acrylsäuren können in 2 Isomeren existiren:

$CHX{:}CX.CO_2H$ u. $CX_2{:}CH.CO_2H$
$\alpha\beta$-Derivate β-Derivate.

$\alpha\beta$-Dibromacrylsäure entsteht aus Mucobromsäure und aus 2 Tribrompropionsäuren; **β-Dibromacrylsäure** entsteht aus Tribrombernsteinsäure und durch Addition von HBr zu Brompropiolsäure (S. 232). Beide Säuren schmelzen bei 85—86° (Ber. 19, 1396).

$\alpha\beta$-Dijodacrylsäure, durch Addition von Jod zu Propiolsäure entstehend, schmilzt bei 106°. **β-Dijodacrylsäure** entsteht durch Addition von HJ zu Jodpropiolsäure und schmilzt bei 133° (Ber. 18, 2284).

---

2) **Crotonsäuren** $C_4H_6O_2 = C_3H_5.CO_2H$.

Nach den bisher geltenden Vorstellungen über die Consti-

tution der ungesättigten Monocarbonsäuren sind 3 Isomere dieser Formel möglich*):

1) CH_3-CH=CH-CO_2H (Gew. Crotonsäure) 2) CH_2=CH-CH_2-CO_2H (Isocrotonsäure)

3) $CH_2=C(CH_3)(CO_2H)$ (Methylacrylsäure.)

1) Die **gew. Crotonsäure** entsteht: durch Oxydation von Crotonaldehyd $CH_3.CH:CH.COH$ (S. 184); durch Destillation von β-Oxybuttersäure $CH_3.CH(OH).CH_2.CO_2H$ (Ber. 18, 482); durch Einwirkung von alkoh. Kali auf α-Brombuttersäure, von KJ-Lösung auf $\alpha\beta$-Dibrombuttersäure und aus Brenztraubensäure mit Natriumacetat s. S. 222; ferner aus Allyljodid mittelst des Cyanides.

Das aus Allyljodid $CH_2:CH.CH_2J$ entstehende Cyanid $CH_2:CH.CH_2.CN$ sollte eigentlich Isocrotonsäure $CH_2:CH.CH_2.CO_2H$ bilden. Die Reaction verläuft aber in der Weise, dass beim Verseifen des Cyanides mit Salzsäure, durch gleichzeitige Addition von HCl, zunächst β-Chlorbuttersäure $CH_3.CHCl.CH_2.CO_2H$ gebildet wird, welche dann HCl abspaltet und gew. Crotonsäure giebt. In ähnlicher Weise entsteht beim Zerlegen des Cyanides mit Alkalien zuerst β-Oxybuttersäure $CH_3.CH(OH).CH_2.CO_2H$, welche dann Wasser abspaltet (vgl. S. 222 u. Ber. 12, 2056).

Am leichtesten gewinnt man die Crotonsäure durch Erhitzen von Malonsäure $CH_2(CO_2H)_2$ mit Paraldehyd und Essigsäureanhydrid, wobei die zunächst gebildete Aethylidenmalonsäure in CO_2 und Crotonsäure zerfällt (S. 222) (Ann. 218, 147).

Die gew. Crotonsäure krystallisirt in feinen wolligen Nadeln oder in grossen Tafeln, schmilzt bei 72° und siedet bei 182°. Sie löst sich in 12 Th. Wasser von 20°. Die wässerige Lösung reducirt beim Erwärmen alkalische Silberlösung unter Spiegelbildung. Durch Zink und Schwefelsäure, nicht aber durch Natriumamalgam, wird sie in normale Buttersäure übergeführt. Mit HBr und HJ vereinigt sie sich zu β-Brom- und Jodbuttersäure; mit Brom bildet sie $\alpha\beta$-Dibrombuttersäure. Beim Schmelzen mit Kali zerfällt sie in zwei Molecüle Essigsäure; durch Salpetersäure wird sie in Essigsäure und Oxalsäure gespalten.

α-Chlorcrotonsäure $CH_3.CH:CCl.CO_2H$ entsteht aus Trichlorbuttersäure (S. 213) mittelst Zink und Salzsäure, oder Zinkstaub und Wasser. Sie schmilzt bei 97,5°, siedet bei 212° und wird durch Kochen mit Alkalien nicht verändert (s. unten).

β-Chlorcrotonsäure $CH_3.CCl:CH.CO_2H$ (?) entsteht in geringer Menge (neben Chlorisocrotonsäure) aus Acetessigester (s. unten). Sie schmilzt

*) Eine vierte vermeintliche Crotonsäure, die sog. Vinylessigsäure (aus sog. Vinylmalonsäure), scheint identisch zu sein mit der Trimethylencarbonsäure, welche vom Trimethylen derivirt.

bei 94,5° und siedet gegen 208°. Durch Natriumamalgam wird sie zu Crotonsäure reducirt; beim Kochen mit Alkalien bildet sie Tetrolsäure (S. 232), welche mit HCl wieder β-Chlorcrotonsäure giebt.

α-Bromcrotonsäure, aus α-Dibrombuttersäure, schmilzt bei 106,5°. **β-Bromcrotonsäure**, aus αβ-Dibrombuttersäure, schmilzt bei 92° (Ber. 15, 49).

2) **Isocrotonsäure** $CH_2{:}CH.CH_2.CO_2H$ (?) (Quartenylsäure) ist aus β-Chlorisocrotonsäure durch Einwirkung von Natriumamalgam erhalten worden. Sie bildet eine nicht erstarrende Flüssigkeit, vom sp. Gew. 1,018 bei 25°, welche bei 172° siedet. Beim Erhitzen auf 170—180° im zugeschmolzenen Rohr, wie auch schon theilweise beim Destilliren, verwandelt sie sich in gew. Crotonsäure. Es erklärt sich hieraus, dass beim Schmelzen der Isocrotonsäure mit Kalihydrat nicht (wie nach der Spaltungsregel zu erwarten) Ameisensäure und Propionsäure entstehen, sondern nur Essigsäure — das Spaltungsprodukt der gew. Crotonsäure. Durch Natriumamalgam wird sie nicht verändert. Mit conc. HBr-Säure verbindet sie sich schon bei gew. Temperatur zu einer Brombuttersäure $C_4H_7BrO_2$, welche mit Wasser erhitzt in HBr und gew. Crotonsäure zerfällt, und durch Natriumamalgam in Buttersäure verwandelt wird.

Durch Einwirkung von PCl_5 und Wasser auf Acetessigsäureester $CH_3.CO.CH_3.CO_2.C_2H_5$ entsteht Chlorisocrotonsäure (neben β-Chlorcrotonsäure), indem wahrscheinlich zuerst β-Dichlorbuttersäure gebildet wird, welche weiter HCl abspaltet:

$\underset{\text{β-Dichlorbuttersäure}}{CH_3.CCl_2.CH_2.CO_2H}$ giebt $\underset{\text{β-Chlorcrotonsäure}}{CH_3.CCl{:}CH.CO_2H}$ und $\underset{\text{β-Chlorisocrotonsäure.}}{CH_2{:}CCl.CH_2.CO_2H}$

Erstere schmilzt bei 94,5° und siedet gegen 208° (S. 225); letztere schmilzt bei 59,5 und siedet bei 195°. Durch längeres Erhitzen geht erstere in letztere über. Nach neueren Untersuchungen besitzen beide Säuren, da sie die gleichen Umwandlungsproducte geben, die gleiche Constitution $CH_3.CCl{:}CH.CO_2H$ (Ann. 219, 361). Sie können daher als alloisomer bezeichnet werden (s. S. 31).

Eine dritte isomere **Chlorisocrotonsäure** ist aus αβ-Dichlorbuttersäure (S. 213) erhalten worden.

3) **Methacrylsäure** $CH_2{:}C\begin{matrix}CH_3\\CO_2H\end{matrix}$. Ihr Aethylester ist zuerst durch Einwirkung von PCl_3 auf Oxyisobuttersäureester $(CH_3)_2C(OH).CO_2.C_2H_5$ erhalten worden. Am leichtesten gewinnt man sie aus der Citrabrombrenzweinsäure (aus Citraconsäure + HBr) durch Kochen mit Wasser oder Natriumcarbonatlösung: $C_5H_7BrO_4 = C_4H_6O_2 + CO_2 + HBr$. Sie bildet in Wasser leicht lösliche Prismen, schmilzt bei +16° und siedet bei 160,5°. Durch NaHg wird sie leicht in Isobuttersäure verwandelt. Mit HBr- und HJ-Säure verbindet sie sich leicht zu α-Brom- und Jodisobuttersäure, mit Brom zu αβ-Dibromisobuttersäure, wodurch die angenommene Constitution Bestätigung findet (Journ. pr. Chemie 25, 369). Beim Schmelzen mit Kalihydrat zerfällt sie in Propionsäure und Ameisensäure.

3) **Säuren** $C_5H_8O_2 = C_4H_7.CO_2H$.

1) Die **Angelicasäure** $C_4H_7.CO_2H$ findet sich im freien Zustande, neben Valeriansäure und Essigsäure, in der Angelicawurzel

(*angelica archangelica*); ferner als Butyl- und Amylester im römischen Camillenöl.

Zur Darstellung der Angelicasäure kocht man Angelicawurzeln mit Kalkmilch und destillirt die Lösung des Kalksalzes mit Schwefelsäure. Aus dem öligen Destillate, das aus Essigsäure, Valeriansäure und Angelicasäure besteht, krystallisirt letztere beim Abkühlen aus. Aus dem römischen Camillenöl erhält man sie durch Verseifen mit Kalihydrat.

Das römische Camillenöl (von *Antemis nobilis*) ist ein Gemenge mehrerer Säureester. Aus dem bis 210° siedenden Antheil können durch Destillation folgende Fractionen gewonnen werden: die bei 147 bis 148° siedende besteht aus Isobuttersäureester; bei 177—178° destillirt Angelicasäure-isobutylester; bei 200—201° Angelicasäure-amylester mit wenig Tiglinsäure-amylester; bei 204—205° Tiglinsäure-amylester mit wenig Angelicasäureester. Durch Verseifen der Ester und Destillation mit Schwefelsäure gewinnt man die freien Säuren. Angelicasäure und Tiglinsäure lassen sich mittelst der Ca-Salze trennen; das Salz der ersteren ist in kaltem Wasser sehr leicht löslich (s. Ber. **17**, 2261).

Die Angelicasäure krystallisirt in glänzenden Prismen, schmilzt bei 45° und siedet bei 185°. Durch längeres Erhitzen der reinen Angelicasäure bis zum Sieden wird sie vollständig in Tiglinsäure umgewandelt; eben so durch Einwirkung von conc. Schwefelsäure bei 100°. In heissem Wasser und Alkohol löst sie sich leicht auf; mit Wasserdämpfen ist sie leicht flüchtig. Der Aethylester $C_5H_7O_2.C_2H_5$ siedet bei 141°.

Die Constitution der Angelicasäure ist noch nicht aufgeklärt; es scheinen hier ähnliche Isomerieverhältnisse vorzuliegen wie bei den Chlorcrotonsäuren (S. 226), den Cumarsäuren, der Maleïn- und Fumarsäure, welche in den gegenwärtigen Strukturformeln keinen Ausdruck finden. Fast allen ihren Umwandlungen nach verhält sich die Angelicasäure ganz gleich der Tiglinsäure. Gleich letzterer zerfällt sie beim Schmelzen mit Kalihydrat in Essigsäure und Propionsäure, giebt mit HJ-Säure und Phosphor erhitzt Methylaethylessigsäure und bildet mit HBr und Brom die gleichen Additionsproducte. Nur mit HJ bildet sich ein anderes Additionsproduct, welches indessen die gleichen Umwandlungen zeigt, wie HJ-Tiglinsäure. Es muss daher zunächst der Angelicasäure die gleiche Formel zugeschrieben werden, wie der Tiglinsäure (Ann. **216**, 161).

2) **Methylcrotonsäure** $CH_3.CH{:}C\begin{matrix}CH_3\\CO_2H\end{matrix}$, **Tiglinsäure**, findet sich im Römisch-Camillenöl (s. oben) und im Crotonöl (aus *Croton tiglium*), welches ein Gemenge der Glycerinester verschiedener Fettsäuren und Oelsäuren darstellt. Künstlich wird sie aus Methylaethyloxyessigsäure $CH_3.CH_2\begin{matrix}CH_3\\\diagup\\\diagdown\end{matrix}C(OH).CO_2H$ (ihrem Ester) durch Einwirkung von PCl_3 erhalten, ferner aus α-Methyl-β-oxybuttersäure $CH_3.CH(OH).CH(CH_3).CO_2H$ beim Erhitzen mit HJ-Säure.

Sie krystallisirt in Prismen oder Tafeln, ist in kaltem Wasser schwer löslich, schmilzt bei 64,5° und siedet bei 198°. Der Aethylester $C_3H_7O_2.C_2H_5$ siedet bei 152°. Beim Erhitzen von Tiglinsäure mit HJ-Säure und Phosphor auf 160° wird sie in Methylaethylessigsäure (S. 215) verwandelt. Beim Schmelzen mit Kalihydrat zerfällt sie gleich der Angelicasäure in Essigsäure und Propionsäure. Durch Oxydation mit Chamaleon geben beide Säuren Aldehyd und Essigsäure. Mit Br_2, HBr und HJ vereinigt sich Tiglinsäure zu Substitutionsproducten der Methylaethylessigsäure.

3) **Allylessigsäure** $CH_2{:}CH.CH_2.CH_2.CO_2H$, aus Allylacetessigester und aus Allylmalonsäure (s. S. 196), ist ein nach Valeriansäure riechendes Oel, das bei 188° siedet. Durch Oxydation mit Salpetersäure bildet sie Bernsteinsäure. Mit conc. HBr-Säure vereinigt sie sich zu γ-Bromvaleriansäure (ein nicht erstarrendes Oel), welche beim Erhitzen mit Wasser unter Abspaltung von HBr das Lacton der γ-Oxyvaleriansäure bildet (s. Lactone).

4) **Propylidenessigsäure** $CH_3.CH_2.CH{:}CH.CO_2H$, durch Destillation von Propylidenmalonsäure $C_3H_5{:}C(CO_2H)_2$ entstehend (S. 222) ist flüssig und siedet gegen 196° (Ann. 218, 160).

5) **Dimethylacrylsäure** $(CH_3)_2C{:}CH.CO_2H$ entsteht aus β-Oxyisovaleriansäure $(CH_3)_2C(OH).CH_2.CO_2H$ durch Destillation mit verdünnter Schwefelsäure und schmilzt bei 70°.

Isomer mit diesen ungesättigten Säuren ist die Tetramethylencarbonsäure (s. diese).

Von den höheren ungesättigten Säuren, deren Constitution meist noch wenig aufgeklärt ist und die häufig moleculare Umwandlungen erleiden, seien erwähnt:

Brenzterebinsäure $C_6H_{10}O_2 = (CH_3)_2C{:}CH.CH_2.CO_2H$ entsteht in geringer Menge (neben dem isomeren Lacton der γ-Oxyisocapronsäure, s. diese) bei der Destillation von Terebinsäure $C_7H_{10}O_5$ (Ann. 208, 39 u. 119) und bildet ein Oel, das bei —15° nicht erstarrt. Das Calciumsalz $(C_6H_9O_2)_2Ca + 3H_2O$ krystallisirt in glänzenden Prismen. Bei längerem Erhitzen bis zum Sieden wird die freie Säure in das isomere Isocaprolacton verwandelt:

$$(CH_3)_2C{:}CH.CH_2.CO_2H \text{ bildet } \begin{matrix}(CH_3)_2C.CH_2.CH_2\\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\\ O\text{——}CO\end{matrix}$$

die gleiche Umwandlung erleidet sie durch conc. HBr-Säure.

Teracrylsäure $C_7H_{12}O_2 = C_3H_7.CH{:}CH.CH_2.CO_2H$ entsteht durch Destillation von Terpenylsäure $C_8H_{12}O_4$ (s. diese), in ähnlicher Weise wie Brenzterebinsäure aus Terebinsäure. Ein nach Valeriansäure riechendes Oel, das bei 208° unzersetzt siedet. Durch Einwirkung von HBr-Säure wird sie in das isomere Lacton der γ-Oxyheptylsäure $C_6H_{13}(OH)O_2$ verwandelt.

Nonylensäure $C_9H_{16}O_2 = CH_3(CH_2)_5CH{:}CH.CO_2H$, aus Oenanthol $C_7H_{14}O$ (S. 182) nach der Reaction von Perkin entstehend (S. 222) ist eine ölige Flüssigkeit, die mit Wasserdampf überdestillirt.

Decylensäure $C_{10}H_{18}O_2$, neben Decylacton bei der Destillation von

Hexylparaconsäure entstehend (Ber. 18, Ref. 144), erstarrt in der Kälte und schmilzt bei $+10^0$.

Undecylensäure $C_{11}H_{20}O_2$ entsteht durch Destillation im luftverdünnten Raum von Ricinusöl, wobei die als Glycerid in letzterem enthaltene Ricinusölsäure $C_{18}H_{34}O_3$ (S. 230) in Oenanthol $C_7H_{14}O$ und Undecylensäure zerfällt. Sie schmilzt bei $24{,}5^0$ und siedet unter theilweiser Zersetzung bei 275^0; im luftverdünnten Raum destillirt sie unzersetzt. Beim Schmelzen mit Kalihydrat wird sie in Essigsäure und Nonylsäure $C_9H_{18}O$ gespalten. Ihre Structur entspricht daher der Formel $C_8H_{17}.CH{:}CH.CO_2H$ (vergl. dagegen Ber. 19, Ref. 338 u. 19, 2224).

Hypogäasäure $C_{16}H_{30}O_2$ findet sich als Glycerid im Erdnussöl (aus den Früchten von *Arachis Hypogaea*), krystallisirt in Nadeln und schmilzt bei 33^0. Durch salpetrige Säure wird sie in eine isomere Modification — die Gaïdinsäure übergeführt, welche bei 38^0 schmilzt.

Oelsäure $C_{18}H_{34}O_2$, **Oleïnsäure**, findet sich als Glycerinester (Triolein) in den meisten Fetten, namentlich in den fetten Oelen, wie im Olivenöl, Mandelöl und im Fischthran. Man gewinnt sie in grosser Menge als Nebenprodukt bei der Stearinsäurefabrikation (S. 219).

Zur Darstellung von Oelsäure verseift man Baumöl oder Mandelöl mit Kalilauge und fällt die wässerige Lösung der Kalisalze mit Bleizucker. Die ausgeschiedenen Bleisalze werden getrocknet und mit Aether extrahirt, wobei oleïnsaures Blei in Lösung geht, während die Bleisalze der Palmitinsäure, Stearinsäure und aller anderen Fettsäuren in Aether unlöslich sind. Die ätherische Lösung wird mit Salzsäure versetzt, das gefällte Chlorblei abfiltrirt und die Lösung verdunstet. Zur Reinigung der so erhaltenen Oelsäure löst man sie in Ammoniak, fällt mit Chlorbarium, krystallisirt das Baryumsalz aus Alkohol und zersetzt es bei Abschluss von Luft mittelst Weinsäure.

Die Oelsäure bildet ein farbloses Oel, das in der Kälte zu Krystallen erstarrt, die bei $+14^0$ schmelzen. In reinem Zustande ist sie geruchlos und röthet nicht Lackmus. Beim Stehen an der Luft oxydirt sie sich rasch, wird gelb und riecht dann ranzig. Beim Schmelzen mit Kalihydrat wird sie in Palmitinsäure und Essigsäure gespalten. Bei der Oxydation mit Salpetersäure entstehen alle niedrigeren Fettsäuren von der Caprinsäure bis zur Essigsäure; zugleich werden auch zweibasische Säuren, namentlich Korksäure gebildet. Durch Chamäleonlösung wird sie zu Azelaïnsäure $C_9H_{16}O_4$ oxydirt; in alkalischer Lösung entsteht Dioxystearinsäure. Die Salze der Oelsäure sind denen der Fettsäuren ganz ähnlich und werden durch viel Wasser zersetzt. Das Bleisalz $(C_{18}H_{33}O_2)_2Pb$ ist durch seine Löslichkeit in Aether charakterisirt.

Beim Erhitzen mit HJ-Säure und Phosphor auf 200^0 wird

die Oelsäure in Stearinsäure $C_{18}H_{36}O_2$ verwandelt. Mit Brom verbindet sie sich zu einer flüssigen Dibromstearinsäure $C_{18}H_{34}Br_2O_2$, welche durch alkoh. Kali in Monobromölsäure $C_{18}H_{33}BrO_2$ und dann in Stearolsäure übergeführt wird.

Durch Einwirkung von salpetriger Säure wird die Oelsäure in die isomere krystallinische **Elaïdinsäure** $C_{18}H_{34}O_2$ verwandelt, welche aus Alkohol in glänzenden Blättchen krystallisirt und bei 44—45° schmilzt. Mit Kalihydrat geschmolzen, zerfällt sie in Palmitinsäure und Essigsäure. Beim Erhitzen mit HJ-Säure und Phosphor bildet sie Stearinsäure. Mit Brom verbindet sie sich zu dem Bromid $C_{18}H_{34}Br_2O_2$, das bei 27° schmilzt und durch Natriumamalgam wieder in Elaïdinsäure verwandelt wird.

Erucasäure $C_{22}H_{42}O_2$, Brassinsäure findet sich als Glycerinester im Rüböl (von *Brassica campestris*) und im fetten Oel des Senfsamens. Zu ihrer Darstellung verseift man Rüböl mit Bleiglätte und entzieht dem Gemenge das erucasaure Blei mittelst Aether. Die Erucasäure krystallisirt aus Alkohol in langen Nadeln, die bei 33—34° schmelzen. Mit Brom bildet sie ein in Warzen krystallisirendes Dibromid $C_{22}H_{42}Br_2O_2$, das bei 42° schmilzt und mit alkoholischem Kali in die bei 33° schmelzende Bromerucasäure übergeht.

Beim Erwärmen mit Salpetersäure (Ber. 19, 3321) geht die Erucasäure in die isomere **Brassidinsäure** über, welche bei 56° schmilzt.

Isomer mit den Oelsäuren sind die sog. Petrolsäuren, welche aus verschiedenen Petroleumarten abgeschieden worden sind. Bisher sind die Säuren $C_{11}H_{20}O_2$, $C_{13}H_{24}O_2$ und $C_{15}H_{28}O_2$ isolirt worden. Dieselben sind wahrscheinlich als Carbonsäuren der Naphtene (S. 57) aufzufassen (Ber. 20, 596).

Der Oleïnsäure sehr ähnlich, obgleich nicht zur selben Reihe gehörend, sind Leinölsäure und Ricinusölsäure, erstere eine zweifach ungesättigte Säure, letztere eine ungesättigte Oxysäure.

Die **Leinölsäure** $C_{16}H_{28}O_2$ findet sich als Glycerinester in den trocknenden Oelen (siehe Glycerin), wie im Leinöl, Hanföl, Mohnöl und Nussöl; während in den nicht trocknenden Oelen Oleïnsäure-glycerinester enthalten ist. Zur Darstellung der Leinölsäure verseift man Leinöl mit Kalilauge, fällt die wässerige Lösung des Kalisalzes mit Chlorcalcium und extrahirt das Calciumsalz der Leinölsäure mittelst Aether. Die Leinölsäure bildet ein gelbliches Oel, vom sp. Gew. 0,921. Durch salpetrige Säure wird sie nicht verändert.

Ricinusölsäure $C_{18}H_{34}O_3$ findet sich als Glycerinester im Ricinusöl. Sie bildet ein farbloses Oel, das bei 0° erstarrt; an der Luft erleidet sie keine Veränderung. Das Bleisalz ist in Aether löslich. Bei der trockenen Destillation zersetzt sich die

Ricinusölsäure in Oenanthaldehyd $C_7H_{14}O$ und Undecylensäure $C_{11}H_{20}O_2$. Beim Schmelzen mit Kalihydrat wird sie in Sebacinsäure $C_8H_{16}(CO_2H)_2$ und secundären Octylalkohol $\begin{matrix}C_6H_{13}\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH.OH$ gespalten. Mit Brom vereinigt sich die Ricinusölsäure zu einem festen Dibromide. Beim Erhitzen mit HJ-Säure (Jod und Phosphor) entsteht eine Monojodölsäure $C_{18}H_{33}JO_2$, aus der durch Zink und Salzsäure Stearinsäure gebildet wird. Durch salpetrige Säure wird Ricinusölsäure in die isomere Ricinelaïdinsäure verwandelt, welche bei 50° schmilzt.

---

3) Ungesättigte Säuren $C_nH_{2n-4}O_2$.

Propiolsäure-reihe.

Die Säuren dieser Reihe enthalten 4 Atome Wasserstoff weniger als die Fettsäuren und können aus den Säuren der Acrylsäurereihe gewonnen werden, indem man auf die Dihalogenverbindungen der letzteren oder auf ihre Monohalogenderivate mit alkoh. Kali einwirkt, — ähnlich wie die Acetylene aus den Olefinen entstehen (vgl. S. 66). So entsteht aus Crotonsäurebromid $C_4H_6Br_2O_2$ und aus Bromcrotonsäure $C_4H_5BrO_2$ die Tetrolsäure $C_4H_4O_2$. Sie sind als Derivate der Acetylene aufzufassen, entstanden durch Ersetzung von 1 H-Atom durch Carboxyl und können dem entsprechend aus den Natriumderivaten der Acetylene (S. 67) durch Einwirkung von CO_2 gebildet werden:

$$\underset{\text{Allylennatrium}}{CH_3.C{:}CNa} + CO_2 = \underset{\text{Tetrols. Natrium.}}{CH_3.C{:}C.CO_2Na}$$

Gleich den Acetylenen sind sie befähigt, direct 2 und 4 Affinitäten zu binden. Ihrer Structur nach können sie entweder eine dreifache oder zwei doppelte Bindungen zweier Kohlenstoffatome enthalten (vgl. S. 65).

Propiolsäure $C_3H_2O_2$=CH:C.CO_2H, **Propargylsäure,** ist die dem Propargylalkohol (S. 116) entsprechende Säure. Ihr Kaliumsalz $C_3HKO_2 + H_2O$ entsteht aus dem primären Kaliumsalz der Acetylendicarbonsäure beim Erwärmen der wässerigen Lösung bis zur neutralen Reaction:

$$\begin{matrix}C.CO_2H\\\|\\C.CO_2K\end{matrix} = \begin{matrix}CH\\\|\\C.CO_2K\end{matrix} + CO_2,$$

ähnlich wie aus Malonsäure Essigsäure gebildet wird (s. S. 196). Aus der wässerigen Lösung des Salzes werden durch ammoniak. Silber- und Kupferchlorür-Lösung explosive Metallverbindungen

gefällt. Beim längeren Kochen mit Wasser zerfällt das Kaliumsalz in Acetylen und Carbonat.

Die freie Propiolsäure, aus dem Kaliumsalz abgeschieden, bildet eine nach Eisessig riechende Flüssigkeit, die in der Kälte zu seideglänzenden Krystallen erstarrt und bei $+6^0$ schmilzt. Sie ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich, siedet unter Zersetzung gegen 144^0 und reducirt Silber- und Platinsalze. Im Sonnenlicht (bei Luftabschluss) polymerisirt sie sich zu Trimesinsäure:

$$3C_2H.CO_2H = C_6H_3(CO_2H)_3.$$

Durch Natriumamalgam wird die Propiolsäure in Propionsäure übergeführt. Mit den Halogenwasserstoffen verbindet sie sich zu β-Halogenacrylsäuren (s. S. 224 und Ber. 19, 543).

Der Aethylester $C_3HO_2.C_2H_5$ entsteht durch Erwärmen der Säure mit Alkohol und Schwefelsäure und siedet bei 119^0. Mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung bildet er eine beständig gelbe Kupferverbindung. Durch Zink und Salzsäure wird der Ester zu Propargylaethylaether reducirt (S. 116, Ber. 18. 2271).

Chlorpropiolsäure C_3HClO_2 und Brompropiolsäure C_3HBrO_2 sind als Baryumsalze aus Dichloracrylsäure $C_3H_2Cl_2O_2$, resp. aus Mucobromsäure $C_4H_2Br_2O_3$ erhalten worden und werden leicht unter Entwickelung von Chlor- und Brom-acetylen C_2HBr zersetzt. Jodpropiolsäure $C_3HJO_2 = CJ{:}C.CO_2H$ wird aus dem Aethylester durch Verseifen mit Natronlauge etc. erhalten. Sie krystallisirt aus Aether in kleinen Prismen, die bei 140^0 schmelzen. Die Alkalisalze zerfallen beim Erwärmen mit Wasser in Carbonate und Jodacetylen C_2HJ. Mit Jod verbindet sich die Säure zu Trijodacrylsäure $C_3HJ_3O_2$ (Ber. 18, 2274 und 2282). Der Aethylester $C_3JO_2.C_2H_5$ entsteht aus der Cu-Verbindung des Propiolsäureesters (s. oben) durch Einwirkung von Jod, krystallisirt aus Aether in grossen Prismen und schmilzt bei 68^0. Bemerkenswerth ist in ihm die feste Bindung des Jodes (Ber. 19, 540).

Tetrolsäure $C_4H_4O_2 = CH_3.C{:}C.CO_2H$ entsteht aus β-Chlorcrotonsäure und β-Chlorisocrotonsäure (S. 226) durch Kochen mit Kali (Ann. 219, 346), aus Allylennatrium durch Einwirkung von CO_2 (S. 231) und aus Allylenchlorid mittelst Na und CO_2. Sie krystallisirt in Tafeln, die in Wasser, Alkohol und Aether sehr leicht löslich sind; schmilzt bei $76{,}5^0$ und siedet bei 203^0. Bei 210^0 zerfällt sie in CO_2 und Allylen C_3H_4. Durch Oxydation mit MnO_4K zerfällt sie in Essigsäure und Oxalsäure. Mit HCl verbindet sie sich zu β-Chlorcrotonsäure.

Sorbinsäure $C_6H_8O_2 = C_5H_7.CO_2H$ findet sich neben Aepfelsäure im Saft unreifer Vogelbeeren (von Sorbus aucuparia). Durch Destillation mit Schwefelsäure aus ihren Salzen abgeschieden (Ann. 110, 129), wird sie als ein Oel erhalten, das erst nach dem Erwärmen mit Kalihydrat fest wird. In kaltem Wasser fast unlöslich, krystallisirt sie aus Alkohol in langen Nadeln, schmilzt bei $134{,}5^0$ und destillirt gegen 228^0 unter Zersetzung. Mit Brom verbindet sie sich zu den Bromiden $C_6H_8Br_2O_2$ und $C_6H_8Br_4O_2$, ersteres bei 95^0, letzteres bei 183^0 schmelzend. Ihr

Aethylester siedet bei 195°. Durch Natriumamalgam wird sie in Hydrosorbinsäure $C_6H_{10}O_2$ übergeführt, — eine schweissartig riechende Flüssigkeit, die bei 208° siedet und mit Kali geschmolzen in Essigsäure und Buttersäure gespalten wird.

Diallylessigsäure $C_8H_{12}O_2=(C_3H_5)_2CH.CO_2H$, aus Diallylacetessigester und aus Diallylmalonsäure, bildet eine bei 221° siedende Flüssigkeit. Durch Salpetersäure wird sie zu Tricarballylsäure oxydirt:

$$\begin{array}{lcll} & CH_2.CH{:}CH_2 & & CH_2.CO_2H \\ \text{Diallylessigsäure} & CH.CO_2H & \text{bildet} & CH.CO_2H \quad \text{Tricarballylsäure.} \\ & CH_2.CH{:}CH_2 & & CH_2.CO_2H \end{array}$$

Undecolsäure $C_{11}H_{18}O_2$ aus Undecylensäurebromid (S. 229) schmilzt bei 59,5°. **Palmitolsäure** $C_{16}H_{28}O_2$, isomer mit der Leinölsäure (S. 230), entsteht aus dem Bromid der Hypogaeasäure und Gaïdinsäure (S. 229) und schmilzt bei 42°. **Stearolsäure** $C_{18}H_{32}O_2$ aus Oelsäure- und Elaïdinsäurebromid schmilzt bei 48°. **Behenolsäure** $C_{22}H_{40}O_2$ aus Erucasäure- und Brassidinsäure-bromid schmilzt bei 57,5°. Die 3 letzteren Säuren nehmen beim Erwärmen mit rauchender Salpetersäure eigenthümlicher Weise 2 Atome Sauerstoff auf und bilden die einbasischen Säuren: Palmitoxylsäure $C_{16}H_{28}O_4$, Stearoxylsäure $C_{18}H_{32}O_4$ und Behenoxylsäure $C_{22}H_{40}O_4$, welche bei 67°, resp. 86° und 96° schmelzen.

Haloidanhydride der Säuren.

Unter Haloidanhydriden der Säuren (oder Säurehaloiden) versteht man die Derivate, welche durch Ersetzung des Hydroxyls der Säuren durch Halogene entstehen; sie sind die Halogenverbindungen der Säureradicale (s. S. 197). Ihre allgemeine Bildungsmethode besteht in der Einwirkung der Halogenverbindungen des Phosphors auf die Säuren oder ihre Salze, — in ganz analoger Weise wie die Alkylhaloïde aus den Alkoholen gebildet werden (s. S. 71).

Phosphorpentachlorid wirkt schon bei gewöhnlicher Temperatur auf die Säuren sehr energisch ein:

$$C_2H_3O.OH + PCl_5 = C_2H_3O.Cl + POCl_3 + HCl.$$

Man trennt das Reactionsgemenge durch fractionirte Destillation. Zweckmässiger ist es, mit Phosphortrichlorid auf die Alkalisalze der Säuren oder die freien Säuren einzuwirken, wobei Erwärmung nöthig ist:

$$3C_2H_3O.OK + PCl_3 = 3C_2H_3O.Cl + PO_3K_3.$$

Man erhält dann direct im Destillat reines Säurechlorid, während phosphorigsaures Salz zurückbleibt. Oder man lässt Phosphoroxychlorid (1 Mol.) auf das trockene Alkalisalz (2 Mol.) einwirken, wobei metaphosphorsaures Salz zurückbleibt:

$$2C_2H_3O.ONa + POCl_3 = 2C_2H_3O.Cl + PO_3Na + NaCl.$$

Bei überschüssigem Salz entstehen zugleich, durch Einwirkung des Säurechlorides auf das Salz, Säureanhydride (S. 236).

Die Bromverbindungen des Phosphors wirken in ganz ähnlicher

Weise. Anstatt fertigen Bromphosphor kann man auch ein Gemenge von Phosphor (amorphem) und Brom anwenden (s. S. 74). Die Jodide der Säureradicale können nicht durch Einwirkung von Jodphosphor aus den Säuren gewonnen werden, wohl aber aus den Säureanhydriden.

Eine interessante Bildungsweise von Säurebromiden besteht in der Einwirkung von Luft auf gewisse Bromderivate der Alkylene, wobei letztere direct Sauerstoff aufnehmen. So entsteht aus $CBr_2{:}CH_2$ Bromacetylbromid $CH_2Br.COBr$, aus $CBr_2{:}CHBr$ Dibromacetylbromid $CBr_2H.COBr$ (vgl. S. 77 u. Ber. 12, 2247 u. 13, 1980).

Die Haloidanhydride der Säuren sind stechend riechende Flüssigkeiten, welche an der Luft rauchen, indem sie in Säuren und Halogenwasserstoff zersetzt werden. Sie sind schwerer als Wasser, sinken darin unter und zersetzen sich schon bei gewöhnlicher Temperatur, unter Bildung von Säuren: $C_2H_3O.Cl + H_2O = C_2H_3O.OH + HCl$. Die Reaction ist um so energischer, je leichter die entsprechende Säure in Wasser löslich ist.

Aehnlich reagiren die Säurechloride auf viele andere Körper. Mit den Alkoholen oder den Alkoholaten bilden sie die zusammengesetzten Aether oder Ester (s. S. 239). Bei der Einwirkung auf Salze oder Säuren entstehen die Anhydride der Säuren (s. S. 236), mit Ammoniak entstehen die Säureamide etc.

Durch Natriumamalgam, oder besser Natrium und Alkohol können die Säurechloride in Aldehyde und Alkohole übergeführt werden (s. S. 99 u. 171). Durch Einwirkung der Zinkalkyle auf die Säurechloride entstehen Ketone und tertiäre Alkohole (S. 185 u. 99).

Acetylchlorid $C_2H_3OCl = CH_3.CO.Cl$ bildet sich ebenfalls bei der Einwirkung von Chlorwasserstoff und Phosphorsäureanhydrid auf Essigsäure, und bei der Einwirkung von Chlor auf Aldehyd. Es ist eine farblose, stechend riechende Flüssigkeit, die bei 55° siedet; sp. Gew. 1,130 bei 0°. Mit Wasser zersetzt es sich sehr energisch.

Zur Darstellung bringt man in eine tubulirte Retorte PCl_5 und giesst allmählig durch den Tubulus wasserfreie Essigsäure hinzu; nach Beendigung der ersten heftigen Einwirkung erwärmt man und fractionirt das Destillat. Zweckmässiger nimmt man ein Gemenge von Essigsäure (3 Th.) und PCl_3 (2 Th.) und destillirt vorsichtig über. Oder man erwärmt $POCl_3$ (2 Mol.) mit Essigsäure (3 Mol.) so lange noch HCl entweicht und destillirt (Ann. 175, 378). Zur Reinigung destillirt man das Chloracetyl nochmals über wenig trockenes Natriumacetat.

Durch Einwirkung von Chlor auf Acetylchlorid entstehen die Substitutionsproducte: $C_2H_2ClO.Cl$ bei 106° siedend. $C_2HCl_2O.Cl$ und $C_2Cl_3O.Cl$, das bei 118° siedet. Dieselben entstehen auch aus den

substituirten Essigsäuren mittelst Chlorphosphor. Monobromacetylchlorid $C_2H_2BrO.Cl$ siedet bei 134°.

Acetylbromid C_2H_3OBr siedet bei 81° und giebt mit Brom Substitutionsproducte. **Monochloracetylbromid** C_2H_2ClOBr, aus Monochloressigsäure, siedet bei 134°.

Acetyljodid C_2H_3OJ, durch Einwirkung von J und Phosphor auf Essigsäureanhydrid erhalten, siedet bei 108° und färbt sich leicht durch Ausscheidung von Jod braun.

Propionylchlorid $CH_3.CH_2.COCl$ siedet bei 80°, das Bromid C_3H_5OBr bei 104°, das Jodid C_3H_5OJ bei 127°.

Butyrylchlorid C_4H_7OCl, aus normaler Buttersäure, siedet bei 101°. Durch Einwirkung von Natriumamalgam ist aus ihm normaler Butylalkohol erhalten worden. **Isobutyrylchlorid** $(CH_3)_2CH.COCl$ siedet bei 92°.

Isovalerylchlorid C_5H_9OCl, aus Isovaleriansäure, siedet bei 115°.

Erhitzt man die Chloride der Säureradicale mit Cyansilber, so entstehen Cyanide der Säureradicale, wie Acetylcyanid $CH_3.CO.CN$. Dieselben werden durch Wasser oder Alkalien leicht in die componirende Säure und in Cyanwasserstoff gespalten: $CH_3.CO.CN + H_2O = CH_3.CO.OH + CNH$. Dagegen erleiden sie durch conc. Salzsäure eine ähnliche Umwandlung wie die Alkylcyanide (s. S. 195), indem Carboxylverbindungen der Säureradicale — die sog. Ketonsäuren (siehe diese) gebildet werden:

$$CH_3.CO.CN + 2H_2O + HCl = CH_3.CO.CO_2H + NH_4Cl.$$

Acetylcyanid $CH_3.CO.CN$ bildet eine bei 93° siedende Flüssigkeit, welche beim Aufbewahren oder bei Einwirkung von Kalihydrat oder Natrium sich in eine polymere krystallinische Verbindung $(C_2H_3O.CN)_2$, Diacetylcyanid, umwandelt, welche bei 69° schmilzt und bei 208° siedet; letzteres wird auch durch Einwirkung von Cyankalium auf Essigsäureanhydrid gebildet (Ber. 18, 256). Mit conc. Salzsäure bildet Acetylcyanid Brenztraubensäure.

Propionylcyanid $CH_3.CH_2.CO.CN$, aus Propionylchlorid, siedet bei 108—110°. Dipropionylcyanid $(C_3H_5O.CN)_2$, durch Einwirkung von Silbercyanid auf Propionylbromid entstehend, schmilzt bei 59° und siedet gegen 200—210° (Ber. 18, Ref. 140). **Butyrylcyanid** $C_3H_7.CO.CN$ siedet bei 133—137°; **Isobutyrylcyanid** $C_3H_7.CO.CN$ bei 118—120°. Alle drei polymerisiren sich leicht zu Dicyaniden.

Die freien Säureradicale sind, gleich allen einwerthigen Gruppen, in freiem Zustande nicht existenzfähig; werden sie aus ihren Verbindungen ausgeschieden, so vermögen sie sich zu verdoppeln zu Verbindungen, welche als Doppelketone oder Diketone aufzufassen sind. Diese Verdoppelung findet zuweilen bei der Einwirkung von Natrium oder Natriumamalgam auf die Chloride der Säureradicale statt:

$$\underset{\text{Butyrylchlorid}}{2C_3H_7.COCl} + 2Na = \underset{\text{Dibutyryl.}}{\begin{matrix}C_3H_7.CO\\ |\\ C_3H_7.CO\end{matrix}} + 2NaCl$$

Die Reaction ist jedoch meist nur sehr unvollständig und die entstehenden Diketone der Fettreihe sind leicht veränderlich und wenig charakterisirt (Ber. 12, 315). Das **Dibutyryl** $C_3H_7.CO.CO.C_3H_7$ (Darstellung s. Ber. 19, 1846) ist ein gegen 250° siedendes Oel; es verbindet sich nur mit 1 Mol. Hydroxylamin zu einem Monoxim (s. S. 187). **Diisovaleryl** $C_4H_9.CO.CO.C_4H_9$, aus Isovalerylchlorid, siedet unter theilweiser Zersetzung bei 270—280°. Beständiger sind die Derivate der Benzolreihe (vergl. Dibenzoyl).

Säureanhydride und Hyperoxyde.

Die Säureanhydride sind die Oxyde der Säureradicale. In den Anhydriden der einbasischen Säuren sind zwei Säureradicale durch ein Sauerstoffatom verbunden; sie entsprechen den Oxyden der einwerthigen Alkoholradicale — den Aethern. Dieselben können aber nicht durch directe Entziehung von Wasser aus den Säuren gewonnen werden; durch Einwirkung von P_2O_5 entstehen zwar Anhydride, aber nur in sehr geringer Menge. Man gewinnt sie nach folgenden allgemeinen Methoden:

1) Durch Einwirkung der Chloride der Säureradicale auf die wasserfreien Salze, namentlich die Alkalisalze der Säuren:

$$C_2H_3O.OK + C_2H_3O.Cl = \begin{matrix}C_2H_3O\\ C_2H_3O\end{matrix}\!\!>O + KCl.$$

Die einfachen Anhydride, welche zwei gleiche Radicale enthalten, sind meist unzersetzt destillirbar, während die gemischten Anhydride, mit 2 verschiedenen Radicalen, bei der Destillation in zwei einfache Anhydride zerfallen:

$$2\begin{matrix}C_2H_3O\\ C_5H_9O\end{matrix}\!\!>O = \begin{matrix}C_2H_3O\\ C_2H_3O\end{matrix}\!\!>O + \begin{matrix}C_5H_9O\\ C_5H_9O\end{matrix}\!\!>O.$$

Man scheidet sie daher aus dem Reactionsproduct nicht durch Destillation, sondern durch Extraction mit Aether ab.

Eine directe Umwandlung der Säurechloride in Säureanhydride erfolgt bei ihrer Einwirkung auf wasserfreie Oxalsäure (Ann. 226, 14):

$$2C_2H_3OCl + C_2O_4H_2 = (C_2H_3O)_2O + 2HCl + CO_2 + CO.$$

2) Einwirkung von Phosphoroxychlorid (1 Mol.) auf die trockenen Alkalisalze der Säuren (4 Mol.). Die Reaction ist wesentlich dieselbe, wie in ersterem Fall; das zunächst gebildete Säurechlorid wirkt sogleich auf überschüssiges Salz ein:

$$2C_2H_3O.OK + POCl_3 = 2C_2H_3O.Cl + PO_3K + KCl \text{ und}$$
$$C_2H_3O.OK + C_2H_3O.Cl = (C_2H_3O)_2O + KCl.$$

Aehnlich wie $POCl_3$ wirkt auch Phosgen $COCl_2$, wobei zugleich Säurechloride gebildet werden (Ber. 17, Ref. 624).

Die Anhydride der höheren Fettsäuren können auch durch Einwirkung von Acetylchlorid auf letztere gewonnen werden (Ber. 10, 1881).

Die Säureanhydride sind flüssige oder feste Körper, von neutraler Reaction, die in Aether löslich sind. Durch Wasser werden sie in die componirenden freien Säuren zerlegt:

$$(C_2H_3O)_2O + H_2O = 2C_2H_3O.OH.$$

Mit Alkoholen bilden sie Ester der Säuren (S. 239):

$$(C_2H_3O)_2O + C_2H_5.OH = \begin{matrix} C_2H_3O \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\!O + C_2H_3O.OH.$$

Durch Einwirkung von Chlor werden sie in Säurechloride und gechlorte Säuren gespalten:

$$(C_2H_3O)_2O + Cl_2 = C_2H_3O.Cl + C_2H_2ClO.OH.$$

Beim Erhitzen mit Chlorwasserstoff zerfallen sie in Säurechlorid und freie Säure: $(C_2H_3O)_2O + HCl = C_2H_3OCl + C_2H_3O.OH$.

In gleicher Weise wirken HBr und HJ. Da die Wärmetönung bei dieser Reaction positiv ist, so eignet sich die umgekehrte Reaction (Einwirkung von Säurechlorid auf die Säure) meist nicht zur Darstellung von Anhydriden (vergl. Ann. 226, 5).

Essigsäureanhydrid $(C_2H_3O)_2O$ ist eine bewegliche Flüssigkeit, die bei 137° siedet; sp. Gew. 1,073 bei 20°.

Zur Darstellung destillirt man ein Gemenge von wasserfreiem Natriumacetat (3 Th.) mit Phosphoroxychlorid (1 Th.); oder zweckmässiger, gleiche Gewichtstheile des Salzes und von Acetylchlorid. Das Destillat wird nochmals über Natriumacetat destillirt, um es völlig vom Chlorid zu befreien.

Durch Natriumamalgam wird das Anhydrid in Aldehyd und dann in Alkohol verwandelt (v. S. 171).

Propionsäure-anhydrid $(C_3H_5O)_2O$ siedet bei 168°. **Buttersäure-anhydrid** $(C_4H_7O)_2O$ siedet gegen 190°; sp. Gew. 0,978 bei 12,5°. **Isovaleriansäure-anhydrid** $(C_5H_9O)_2O$ siedet unter theilweiser Zersetzung gegen 215°; sp. Gew. 0,934 bei 15°: es riecht äpfelartig.

Die höheren Anhydride sind nicht unzersetzt flüchtig. **Caprilsäure-anhydrid** $(C_8H_{15}O)_2O$ schmilzt bei etwa 0°. **Myristinsäure-anhydrid** $(C_{14}H_{27}O)_2O$ bildet eine fettartige Masse, die bei 54° schmilzt.

Die Hyperoxyde der Säureradicale entstehen beim Erwärmen der Chloride oder der Anhydride mit Baryumhyperoxyd in ätherischer Lösung:

$$2C_2H_3O.Cl + BaO_2 = (C_2H_3O)_2O_2 + BaCl_2.$$

Acetylhyperoxyd ist eine dicke, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, die in Alkohol und Aether leicht löslich ist. Es wirkt stark oxydirend, scheidet Jod aus KJ-Lösung aus und entfärbt Indigolösung. Im Sonnenlicht wird es zersetzt; beim Erwärmen explodirt es heftig. Durch Barytwasser wird es zerlegt, unter Bildung von Baryumacetat und Baryumhyperoxyd.

Thiosäuren und Thioanhydride.

Die Thiosäuren, wie Thioessigsäure $CH_3.CO.SH$, entsprechen den Thioalkoholen oder Mercaptanen (S. 121) und entstehen nach analogen Methoden: durch Einwirkung der Säurechloride auf Kaliumsulfhydrat KSH und durch Erhitzen der Säuren mit Phosphorpentasulfid:

$$5C_2H_3O.OH + P_2S_5 = 5C_2H_3O.SH + P_2O_5.$$

In analoger Weise werden aus den Säureanhydriden durch Phosphorsulfid die Thioanhydride gebildet.

Die Thiosäuren sind unangenehm riechende Flüssigkeiten, die in Wasser schwerer löslich sind und niedriger sieden, als die entsprechenden Sauerstoffsäuren. Gleich letzteren bilden sie Salze und Ester. Beim Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren zerfallen sie in SH_2 und Fettsäuren. Die Thioanhydride werden durch Wasser allmählich in Thiosäure und Oxysäure zersetzt.

Die Ester der Thiosäuren entstehen aus den Salzen der letzteren durch Einwirkung von Alkylhaloiden, und durch Zusammenwirkung von Säurechloriden mit Mercaptanen oder Mercaptiden:

$$C_2H_3OCl + C_2H_5.SNa = C_2H_3O.S.C_2H_5 + NaCl.$$

Ferner werden sie durch Zersetzung der alkylirten Isothioacetanilide mittelst verdünnter Salzsäure gebildet (s. S. 247):

$$CH_3.C\begin{matrix}S.C_2H_5\\ \diagdown N.C_6H_5\end{matrix} + H_2O = CH_3.CO.S.C_2H_5 + NH_2.C_6H_5$$

Aethylisothioacetanilid — Thioessigsäureester — Anilin.

Durch conc. Kalilauge werden die Ester in Fettsäuren und Mercaptane gespalten.

Thioessigsäure $C_2H_3O.SH$, Thiacetsäure, ist eine farblose, bei 93° siedende Flüssigkeit, vom sp. Gew. 1,074 bei 10°. Sie riecht nach Essigsäure und Schwefelwasserstoff, und ist in Wasser schwer löslich, leicht in Alkohol und Aether. Das Bleisalz $(C_2H_3O.S)_2Pb$ krystallisirt in feinen Nadeln und zersetzt sich leicht unter Bildung von Schwefelblei. Der Aethylester $C_2H_3O.S.C_2H_5$ siedet bei 115°.

Acetylsulfid $(C_2H_3O)_2S$ ist ein schweres, in Wasser unlösliches gelbes Oel, das bei 121° siedet. Durch Wasser wird es allmählich in Essigsäure und Thioessigsäure zerlegt.

Acetyldisulfid $(C_2H_3O)_2S_2$ entsteht durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Kaliumdisulfid oder von Jod auf die Salze der Thiosäuren:

$$2C_2H_3O.SNa + J_2 = (C_2H_3O)_2S_2 + 2NaJ.$$

Ester der Fettsäuren.

Die Ester der organischen Säuren sind in ihrem Gesammtverhalten denen der Mineralsäuren ganz ähnlich (v. S. 126) und entstehen nach analogen Methoden:

1) Durch Einwirkung der Säurechloride (oder Säureanhydride, S. 237) auf die Alkohole oder Alkoholate:

$$C_2H_3O.Cl + C_2H_5.OH = \begin{matrix} C_2H_3O \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\!O + HCl.$$

2) Durch Einwirkung der Alkylhaloide auf die Salze der Säuren:

$$C_2H_5Cl + C_2H_3O.ONa = \begin{matrix} C_2H_3O \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\!O + NaCl.$$

3) Durch trockene Destillation eines Gemenges der Alkalisalze der Fettsäuren mit aetherschwefelsauren Salzen (S. 130):

$$SO_2\!<\!\begin{matrix} O.C_2H_5 \\ O.K \end{matrix} + C_2H_3O.OK = SO_4K_2 + \begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_3O \end{matrix}\!\!>\!O.$$

4) Durch directe Zusammenwirkung der Säuren mit Alkoholen, wobei zugleich Wasser gebildet wird:

$$C_2H_5.OH + C_2H_3O.OH = C_2H_5.O.C_2H_3O + H_2O.$$

Diese Umsetzung findet, wie schon erwähnt (S. 127), nur allmählich statt; sie wird durch Erhitzen beschleunigt, ist aber nie vollständig. Nimmt man ein Gemenge gleicher Aeq. Alkohol und Säure, so tritt nach einiger Zeit ein Gleichgewichtszustand ein, wo keine Esterbildung mehr stattfindet, und das Gemenge zugleich Alkohol und Säure enthält. Es beruht dies darauf, dass die Wärmetönung der Reaction eine sehr geringe ist, und daher nach den Grundsätzen der Thermochemie, unter nur wenig modificirten Umständen, die Reaction auch in umgekehrter Weise verlaufen kann, d. h. der Ester wird durch mehr Wasser in Säure und Alkohol zerlegt, da durch die Lösung des Alkohols und der Säure in Wasser Wärme entwickelt wird. Beide Reactionen begrenzen sich gegenseitig. Durch überschüssigen Alkohol kann mehr Säure, durch überschüssige Säure mehr Alkohol in Ester umgewandelt werden. Vollständiger und schneller verläuft die Esterbildung, wenn die Reactionsproducte dem Gemenge beständig entzogen werden. Es geschieht das entweder durch Destillation (wenn der Ester leicht flüchtig ist) oder durch Binden des entstandenen Wassers mittels Schwefelsäure oder HCl, wodurch zugleich die positive Wärmetönung der Reaction beträchtlich erhöht wird*). Practisch ergeben sich hieraus folgende Verfahren

*) Vergl. dagegen Ann. 211, 208.

zur Darstellung der Ester. Man destillirt das Gemenge der Säure oder ihres Salzes mit Alkohol und Schwefelsäure. Oder (bei schwer flüchtigen Estern) man löst die Säure oder ihre Salze in überschüssigem Alkohol (oder den Alkohol in der Säure), leitet unter Erwärmen HCl-Gas ein (oder fügt Schwefelsäure hinzu) und fällt mittelst Wasser den Ester. Die Nitrile der Säuren können direct in Ester übergeführt werden, indem man sie in Alkohol löst und HCl einleitet oder mit etwas verdünnter Schwefelsäure erhitzt (v. S. 195).

Ausführliche Untersuchungen über die Esterbildung, welche für die chemische Dynamik von Bedeutung sind, wurden von Berthelot angestellt. Er fand, dass die Reaction durch Erhitzen sehr beschleunigt wird, dass aber stets eine Grenze der Esterbildung stattfindet, welche gleich ist der Grenze der umgekehrten Umsetzung der Ester durch Wasser. Dieser Grenzzustand ist unabhängig von der Schnelligkeit der Reaction und von der Temperatur, ist aber beeinflusst durch die relativen Mengen, wie auch durch die Natur des Alkohols und der Säure. Die Schnelligkeit der Esterbildung ist, nach Berthelot, bei den primären Grenzalkoholen nahe dieselbe; der Grenzwerth der Umwandlung beträgt gegen 66% des Gemenges (bei aequivalenten Mengen Alkohol und Säure). Von der einfachen Annahme ausgehend, dass die Mengen Alkohol und Säure, welche sich in der Zeiteinheit verbinden (die Schnelligkeit der Reaction), proportional sind dem Product der reagirenden Massen, deren Menge beständig abnimmt, stellt Berthelot eine Formel auf (Ann. chim. phys. 1862), nach welcher die Reactionsgeschwindigkeit in jedem Zeitmomente und der Grenzwerth berechnet werden kann. Eine ähnliche Formel ist von van't Hoff abgeleitet worden (Ber. **10**, 669); dieselbe gilt nach Guldberg-Waage und Thomsen für alle begrenzten Reactionen (ibid. **10**, 1023). Eine Zusammenstellung der verschiedenen bezüglichen Berechnungen s. Ber. **17**, 2177. In neuerer Zeit sind diese Untersuchungen über die Esterbildung von Menschutkin auf die verschiedenen homologen Reihen der Säuren und Alkohole ausgedehnt worden (Ann. **195**, 334 u. **197**, 193, Ber. **15**, 1445 u. 1572).

Die Ester der Fettsäuren sind meist flüchtige, neutrale Flüssigkeiten, die in Alkohol und Aether löslich, in Wasser aber meist unlöslich sind. Durch Erhitzen mit Wasser werden sie theilweise in Alkohol und Säure gespalten. Schneller und vollständig findet diese Zerlegung (Verseifung) beim Erwärmen mit Alkalien, namentlich in alkoholischer Lösung statt:

$$C_2H_3O.O.C_2H_5 + KOH = C_2H_3O.OK + C_2H_5.OH.$$

Ueber die Geschwindigkeit der Verseifung durch verschiedene Basen s. Ann. **228**, 257 u. **232**, 103.

Bei der Einwirkung von Ammoniak auf die Ester werden diese in Amide verwandelt (s. S. 244):

$$C_2H_3O.O.C_2H_5 + NH_3 = C_2H_3O.NH_2 + C_2H_5.OH.$$

Beim Erhitzen mit den Halogenwasserstoffsäuren werden die Ester in Säuren und Haloidester gespalten (v. Ann. 211, 178):

$$C_2H_3O.O.C_2H_5 + HJ = C_2H_3O.OH + C_2H_5J.$$

Bei der Einwirkung von PCl_5 wird der extraradicale Sauerstoff durch Chlor ersetzt und werden beide Radicale in Halogenverbindungen übergeführt:

$$C_2H_3O.O.C_2H_5 + PCl_5 = C_2H_3OCl + C_2H_5Cl + POCl_3.$$

Die Ester der Fettsäuren besitzen meist einen angenehmen Fruchtgeruch, werden fabrikmässig dargestellt und finden eine ausgedehnte Anwendung als künstliche Fruchtessenzen; durch Mengen der verschiedenen Ester lassen sich fast alle Fruchtgerüche darstellen. Die höheren Fettsäure-ester finden sich in den natürlichen Wachsarten*).

Ester der Ameisensäure.

Ameisensäure-methylester $CHO_2.CH_3$ wird durch Destillation von ameisensaurem Natrium mit methylschwefelsaurem Natrium gewonnen, oder vortheilhafter, indem man zu ameisensaurem Kalk (10 Th.) mit HCl-Gas gesättigten Methylalkohol (13 Th.) allmählich hinzufügt und dann destillirt; oder man leitet HCl in ein Gemenge von Ameisensäure mit Alkohol und destillirt. Eine bewegliche, angenehm riechende Flüssigkeit, die bei 32,5° siedet; sp. Gew. 0,9984 bei 0°. Durch Einwirkung von Chlor im Sonnenlicht entsteht **Perchlor-ameisensäuremethylester** $CClO_2.CCl_3$, eine bei 180—185° siedende Flüssigkeit; beim Leiten der Dämpfe durch eine glühende Röhre zerfällt er in Chlorkohlenoxyd: $C_2Cl_4O_2 = 2COCl_2$.

Ameisensäure-aethylester $CHO_2.C_2H_5$ ist eine gewürzhaft riechende Flüssigkeit, die bei 54,4° siedet und in 10 Th. Wasser löslich ist; sp. Gewicht 0,9445 bei 0°. Zu seiner Darstellung destillirt man ein Gemenge von trockenem ameisensaurem Natrium (7 Th.), Schwefelsäure (10 Th.) und 90% Alkohol (6 Th.). Zweckmässiger erhitzt man ein Gemenge von Oxalsäure, Glycerin und Alkohol in einem Kolben mit Rückflusskühler, bis die Kohlensäureentwickelung aufhört, und destillirt dann den Ester ab; es bildet sich hierbei zuerst Ameisensäure-glycerinester (v. S. 201), der dann durch den Alkohol zersetzt wird.

Der Ameisensäureaethylester dient zur Fabrikation von künstlichem Rum und Arrak.

Der Propylester $CHO_2.C_3H_7$ siedet bei 81°. Der Butylester $CHO_2.C_4H_9$ siedet bei 107°. Der normale Amylester CHO_2 siedet bei 130,4°. Der Isoamylester $CHO_2.C_5H_{11}$ riecht obstartig und siedet bei 123°.

Der Allylester $CHO_2.C_3H_5$ entsteht beim Erhitzen von Oxalsäure mit Glycerin und siedet bei 82—83° (v. S. 115).

Ueber höhere Ameisensäureester s. Ann. 233, 253.

*) Ueber die Siedepunkte der Fettsäureester und ihre spec. Gewichte s. Ber. 14, 1274 u. Ann. 218, 337. Ueber die specif. Volume s. Ann. 220, 290 u. 319. Ferner Ann. 223, 249.

Ester der Essigsäure.

Essigsäure-methylester $C_2H_3O_2.CH_3$ findet sich im rohen Holzgeiste, siedet bei 57,5°; sp. Gew. 0,9577 bei 0°. Bei der Einwirkung von Chlor wird zuerst das Alkoholradical substituirt: $C_2H_3O_2.CH_2Cl$ siedet bei 150°, $C_2H_3O_2.CHCl_2$ siedet bei 148°.

Essigsäure-aethylester $C_2H_3O_2.C_2H_5$, **Essigester**, ist eine erfrischend riechende Flüssigkeit, die bei 77° siedet; sp. Gew. 0,9238 bei 0°. Löst sich in 14 Th. Wasser und zerfällt leicht in Essigsäure und Alkohol. Man gewinnt ihn am besten, indem man ein Gemenge von 100 Cc. Schwefelsäure mit 100 Cc. Alkohol auf 140° erhitzt und allmählich das Gemenge von 1 Liter Alkohol (95°) mit 1 Liter Essigsäure zufliessen lässt (v. Ber. **16**, 1227). Das Destillat wird mit einer concentrirten Lösung von Chlornatrium geschüttelt (um ihm allen Alkohol zu entziehen), der Aether abgehoben, über Chlorcalcium völlig entwässert und rectificirt.

Durch Einwirkung von Chlor entstehen Substitutionsproducte des Alkoholradicals. Natrium löst sich im wasserfreien Ester zu Natriumacetessigsäureester (s. S. 256).

Der Propylester $C_2H_3O_2.C_3H_7$ siedet bei 101°; sp. Gew. 0,9091 bei 0°. Der Isopropylester siedet bei 91°.

Der Butylester $C_2H_3O_2.C_4H_9$, aus normalem Butylalkohol, siedet bei 124°. Der Ester des primären Isobutylalkohols siedet bei 116°; der des secundären Alkohols bei 111°; der des tertiären bei 96°.

Amylester $C_2H_3O_2.C_5H_{11}$. Der Ester des normalen Amylalkohols siedet bei 148°. Der des Propylmethylcarbinols siedet bei 133°; der des Isopropylmethylcarbinols bei 125° und zersetzt sich bei 200° in Amylen und Essigsäure. Der Essigsäureester des Gährungsamylalkohols (S. 110) siedet bei 140°; besitzt in verdünnter alkoholischer Lösung einen Birnengeruch und findet als Birnöl (*pear-oil*) Anwendung.

Essigsäure-hexylester $C_2H_3O_2.C_6H_{13}$, mit normaler Hexylgruppe, findet sich im Oel von *Heracleum giganteum*. Er riecht obstartig und siedet bei 169—170°. Der Octylester $C_2H_3O_2.C_8H_{17}$ findet sich ebenfalls im Oel von *Heracleum giganteum*, riecht nach Apfelsinen und siedet bei 207°.

Essigsäure-allylester $C_2H_3O.O.C_3H_5$, aus Allyljodid erhalten, siedet bei 98—100°.

Ueber die höheren Essigsäureester s. ferner Ann. **233**, 260.

Ester der Propionsäure.

Propionsäure-methylester $C_3H_5O_2.CH_3$ siedet bei 79,5°. **Propionsäure-aethylester** $C_3H_5O_2.C_2H_5$ siedet bei 98,8°. Der Propylester $C_3H_5O_2.C_3H_7$ siedet bei 122°, der Isobutylester $C_3H_5O_2.C_4H_9$ bei 137°, der Isoamylester $C_3H_5O_2.C_5H_{11}$ bei 160° und riecht Ananas-ähnlich. Siehe ferner Ann. **233**, 265.

Ester der Buttersäuren.

Buttersäure-methylester $C_4H_7O_2.CH_3$ riecht nach Reinetten und siedet bei 102,3°. Der Aethylester $C_4H_7O_2.C_2H_5$ siedet bei 120,9°, riecht

ananasartig und findet zur künstlichen Rumfabrikation Anwendung. Seine alkoholische Lösung bildet das künstliche Ananasöl (*pineapple-oil*). Man bereitet ihn in der Technik durch Verseifen von Butter mit Natronlauge und Destillation des so erhaltenen Natriumsalzes mit Alkohol und Schwefelsäure.

Der Normalpropylester $C_4H_7O_2.C_3H_7$ siedet bei 143°; der Isopropylester $C_4H_7O_2.C_3H_7$ bei 128°. Der Isobutylester $C_4H_7O_2.C_4H_9$ siedet bei 157°. Der Isoamylester $C_4H_7O_2.C_5H_{11}$ siedet bei 178° und riecht nach Birnen. Der Hexylester und Octylester sind im Oel der Heracleumarten enthalten (s. oben). Siehe auch Ann. **233**, 271.

Isobuttersäure-aethylester $C_4H_7O_2.C_2H_5$ siedet bei 110°.

Die Ester der höheren Säuren, wie auch der substituirten Säuren sind meist bei den letzteren erwähnt worden. Hier seien noch angeführt:

Isovaleriansäure-isoamylester $C_5H_9O_2.C_5H_{11}$ siedet bei 196° und wird durch directe Oxydation von Gährungsamylalkohol gewonnen. Er riecht stark nach Aepfeln und findet als Apfelöl (*apple-oil*) Anwendung.

Ueber Valeriansäure-, Hexylsäure-, Heptylsäure- und Octylsäureester s. Ann. **233**, 273—290.

Die zusammengesetzten Ester mit hohem Moleculargewicht sind fest und nicht unzersetzt destillirbar. So schmilzt Essigsäure-cetylester $C_2H_3O_2.C_{16}H_{33}$ bei 18,5°; Palmitinsäure-aethylester $C_{16}H_{31}O_2.C_2H_5$ bei 24°. Man erhält diese Ester durch Auflösen der Säure in Alkohol, oder des Alkohols in der Säure und Sättigen mit Chlorwasserstoff (v. S. 240). Die Ester mit hohen Alkylen zerfallen beim Destilliren unter Druck in Olefine und Fettsäuren (v. S. 59).

Einige höhere Ester kommen fertig gebildet in den Wachsarten und im Wallrath vor.

Der Wallrath (*Cetaceum, Sperma Ceti*) findet sich in dem Oele der Schädelknochen der Wale (namentlich des *Physeter macrocephalus*) und scheidet sich beim Stehen und Abkühlen als weisse krystallinische Masse aus, die man durch Auspressen und Umkrystallisiren aus Alkohol reinigt. Er besteht aus **Palmitinsäure-cetylester** $C_{16}H_{31}O_2.C_{16}H_{33}$, der aus heissem Alkohol in wachsglänzenden Nadeln oder Blättern krystallisirt und bei 49° schmilzt. Im Vacuum ist er unzersetzt flüchtig; unter Druck destillirt, zerfällt er in Hexadecylen und Palmitinsäure. Beim Kochen mit alkoholischer Kalilösung zerfällt er in Palmitinsäure und Cetylalkohol.

Das chinesische Wachs besteht aus **Cerotinsäure-cerylester** $C_{27}H_{53}O_2.C_{27}H_{55}$. Durch alkoholisches Kali wird er in Cerotinsäure und Cerylalkohol zerlegt.

Das gew. Bienenwachs besteht aus einem Gemenge von Cerotinsäure $C_{27}H_{54}O_2$ mit **Palmitinsäure-myricylester** $C_{16}H_{31}O_2.C_{30}H_{61}$. Beim

Kochen des Wachses mit Alkohol wird die Cerotinsäure (Cerin) extrahirt, während der Ester (Myricin) hinterbleibt (s. Ann. 224, 225).

Ausserdem finden sich im Bienenwachs zwei Kohlenwasserstoffe (Heptacosan $C_{27}H_{56}$ und Hentriacontan $C_{31}H_{64}$) und mehrere Alkohole $C_{25}H_{52}O$ bis $C_{31}H_{64}O$ (Ann. 235, 106).

Das Carnaubawachs, aus den Blättern des Carnaubabaumes, schmilzt bei 83° und enthält freien Cerylalkohol und verschiedene Säureester (s. Ann. 223, 283).

Säureamide.

Die Säureamide entsprechen den Aminen der Alkoholradicale (S. 139). Der Wasserstoff des Ammoniaks kann durch Säureradicale vertreten werden unter Bildung primärer, secundärer und tertiärer Amide.

Die primären Amide entstehen nach folgenden allgemeinen Bildungsweisen:

1) Durch Einwirkung der Säurechloride auf wässeriges Ammoniak:

$$C_2H_3O.Cl + 2NH_3 = \underset{\text{Acetamid.}}{C_2H_3O.NH_2} + NH_4Cl$$

Es eignet sich dies Verfahren namentlich bei den höhern Fettsäuren (Ber. 15, 1728). Wendet man statt des Ammoniaks Aminbasen an, so erhält man gemischte Amide:

$$C_2H_3O.Cl + C_2H_5.NH_2 = \underset{\text{Aethylacetamid.}}{\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_3O\end{matrix}\!\!>\!NH} + HCl$$

Aethylamin

In analoger Weise wie die Chloride wirken auf Ammoniak und auf Amine auch die Säureanhydride:

$$\underset{\text{Essigsäureanhydrid}}{(C_2H_3O)_2O} + 2NH_3 = \underset{\text{Acetamid.}}{C_2H_3O.NH_2} + C_2H_3O.O.NH_4$$

2) Durch Einwirkung von Ammoniak oder der Amine auf Säureester, — eine Reaction, die häufig schon in der Kälte stattfindet; am besten erhitzt man in alkoholischer Lösung:

$$C_2H_3O.O.C_2H_5 + NH_3 = \underset{\text{Acetamid.}}{C_2H_3O.NH_2} + C_2H_5.OH$$

$$C_2H_3O.O.C_2H_5 + C_2H_5.NH_2 = \underset{\text{Aethylacetamid.}}{\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_5\end{matrix}\!\!>\!NH} + C_2H_5.OH$$

3) Durch trockene Destillation der Ammoniumsalze der Fettsäuren. Es ist dies Verfahren besonders zur Darstellung der flüchtigen Amide geeignet. Anstatt der Ammoniumsalze kann man auch ein Gemenge der Natriumsalze mit Chlorammonium anwenden, wobei zunächst Ammoniumsalze gebildet werden:

$$\underset{\text{Ammoniumacetat}}{C_2H_3O.O.NH_4} = \underset{\text{Acetamid.}}{C_2H_3O.NH_2} + H_2O$$

Eine weit bessere Ausbeute als die Destillation, ergiebt das blosse Erhitzen der Ammoniumsalze auf etwa 230° (Ber. 15, 979). Ueber die Geschwindigkeit und Grenze der Amidbildung s. Ber. 17, 848.

4) Durch Destillation der Fettsäuren mit Rhodankalium:

$$2C_2H_3O.OH + CN.SK = C_2H_3O.NH_2 + C_2H_3O.OK + COS.$$

Zweckmässiger ist es, das Gemenge blos zu erhitzen (Ber. 16, 2291 und 15, 978). Die aromatischen Säuren geben bei dieser Reaction Nitrile.

5) Durch Addition von 1 Mol. Wasser zu den Säurenitrilen (Cyaniden der Alkoholradicale):

$$\underset{\text{Acetonitril}}{CH_3.CN} + H_2O = \underset{\text{Acetamid.}}{CH_3.CO.NH_2}$$

Man erzielt diese Umwandlung häufig durch Einwirkung von conc. Salzsäure in der Kälte, oder durch Mengen des Nitrils mit Eisessig und conc. Schwefelsäure (Ber. 10, 1061). Auch durch Wasserstoffhyperoxyd werden die Nitrile unter Entwickelung von Sauerstoff in Amide verwandelt (Ber. 18, 355):

$$R.CN + 2H_2O_2 = R.CO.NH_2 + H_2O + O_2.$$

Die secundären und tertiären Amide lassen sich nicht nach diesen Methoden darstellen, indem die Säurechloride auf die primären Amide meist nicht einwirken. Man gewinnt sie durch Erhitzen der Alkylcyanide (der Nitrile) mit den Säureanhydriden oder Säuren auf 200°:

$$\underset{\text{Methylcyanid}}{CH_3.CN} + \underset{\text{Essigsäure}}{CH_3.CO.OH} = \underset{\text{Diacetamid.}}{\begin{matrix}CH_3.CO\\CH_3.CO\end{matrix}\!\!>\!NH}$$

$$\underset{\text{Essigsäure-anhydrid}}{CH_3.CN + (CH_3.CO)_2O} = \underset{\text{Triacetamid.}}{(CH_3.CO)_3N}$$

Die secundären Amide entstehen auch durch Erhitzen der primären Amide mit trockenem Chlorwasserstoff:

$$2C_2H_3O.NH_2 + HCl = \underset{\text{Diacetamid.}}{(C_2H_3O)_2NH} + NH_4Cl$$

Gemischte Amide, welche zugleich Alkoholradicale enthalten, entstehen ferner bei der Zusammenwirkung der gew. Isocyansäureester mit Säuren und Säureanhydriden:

$$\underset{\text{Isocyansäureaethyl.}}{CO{:}N.C_2H_5} + C_2H_3O.OH = \begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_5\end{matrix}\!\!>\!NH + CO_2$$

$$CO{:}N.C_2H_5 + (C_2H_3O)_2O = \underset{\text{Aethyldiacetamid.}}{\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\end{matrix}\!\!>\!N.C_2H_5} + CO_2$$

Die Amide der Fettsäuren sind meist feste, krystallinische Körper, die sich in Alkohol und Aether lösen. Die niederen Glieder sind auch in Wasser löslich und destilliren unzersetzt. Da sie die basische Amidgruppe enthalten, so vermögen sie direct mit Säuren salzartige Verbindungen zu bilden (wie $C_2H_3O.NH_2$.

NO_3H), welche indessen wenig beständig sind, da die basische Natur der Amidgruppe durch das Säureradical stark abgeschwächt ist. Anderseits hat durch das Säureradical die Amidgruppe die Fähigkeit erlangt, ein Wasserstoffatom gegen wenig basische Metalle auszutauschen und so Metallverbindungen zu geben, wie

$(CH_3.CO.NH)_2Hg$ Queksilberacetamid,

welche den Salzen der Isocyansäure CO:NH zu vergleichen sind.

Die Bindung der Amidgruppe mit den Säureradicalen (der Gruppe CO) ist nur eine schwache, im Vergleich zu der Bindung mit den Alkylen in den Aminen (S. 139). Die Säureamide zersetzen sich daher leicht in ihre Componenten. Es findet dies schon beim Erhitzen mit Wasser statt, leichter beim Kochen mit Alkalien oder Säuren:

$$CH_3.CO.NH_2 + H_2O = CH_3.CO.OH + NH_3.$$

Aehnlich werden auch die primären Amide durch salpetrige Säure zersetzt (v. S. 143), wobei das Ammoniak unter Stickstoff- und Wasserbildung zerfällt:

$$C_2H_3O.NH_2 + NO_2H = C_2H_3O.OH + N_2 + H_2O.$$

Bei der Einwirkung von Brom und Alkalilauge auf die primären Säureamide entstehen Bromamide (Ber. 15, 407 u. 752):

$$C_2H_3O.NH_2 + Br_2 = C_2H_3O.NHBr + HBr,$$

welche weiter Amine bilden (s. S. 142). Beim Erwärmen mit Phosphorsäure-anhydrid oder mit Phosphorchlorid verlieren sie ein Molecül Wasser und gehen in Nitrile (Cyanide der Alkoholradicale) über:

$$CH_3.CO.NH_2 = CH_3.CN + H_2O.$$

Bei der Einwirkung von Phosphorchlorid findet hierbei zunächst eine Ersetzung des Sauerstoffatoms durch zwei Chloratome statt; die so gebildeten Chloride, wie $CH_3.CCl_2.NH_2$, verlieren dann weiter beim Erwärmen zwei Molecüle ClH unter Bildung von Nitrilen:

$$CH_3.CCl_2.NH_2 = CH_3.CN + 2HCl.$$

In den gemischten Amiden, welche in der Amidgruppe ausser dem Säureradical noch ein Alkoholradical enthalten, wird in gleicher Weise durch PCl_5 Sauerstoff durch 2Cl ersetzt. Die so entstehenden sog. Amidchloride spalten sehr leicht HCl ab und bilden die Imidchloride:

$$CH_3.CCl_2.NH(C_2H_5) = CH_3.CCl{:}N(C_2H_5) + HCl.$$

Die Imidchloride regeneriren mit Wasser wieder die Säureamide CH_3.

$CCl{:}N(C_2H_5) + H_2O = CH_3.CO.NH(C_2H_5) + HCl$. Beim Erwärmen aber verlieren sie HCl und geben chlorhaltige Basen:

$$2CH_3.CCl{:}N(C_2H_5) = C_5H_{15}ClN_2 + HCl.$$

Das Chlor in den Imidchloriden ist sehr leicht reactionsfähig. Durch Einwirkung von Ammoniak oder Aminen entstehen die sog. Amidine (siehe diese):

$$CH_3.CCl{:}N(C_2H_5) + NH_2.C_2H_5 = CH_3.C\begin{matrix}=N.C_2H_5\\ \diagdown NH.C_2H_5\end{matrix} + HCl;$$

durch Einwirkung von H_2S werden Thioamide (s. unten) gebildet.

Isomer mit den Imidchloriden $RN{:}CCl$ sind die Chlorimide, welche die Gruppe: NCl enthalten und welche nur in Benzolderivaten bekannt sind. Letztere können durch moleculare Umlagerung in Imidchloride verwandelt werden (siehe Benzoanilid u. Ber. 19, 992).

Thioamide der Säuren, wie Thioacetamid $CH_3.CS.NH_2$ und Thiobenzamid $C_6H_5.CS.NH_2$, entstehen durch Einwirkung von Schwefelphosphor auf die Säureamide (vgl. S. 238), und durch Addition von H_2S zu den Nitrilen:

$$\underset{\text{Acetonitril}}{CH_3.CN} + H_2S = \underset{\text{Thioacetamid.}}{CH_3.CS.NH_2}$$

Phenylirte Thioamide, in denen Wasserstoff der Amidgruppe durch Phenyl C_6H_5 ersetzt ist, wie Thioacetanilid $CH_3.CS.NH.C_6H_5$, entstehen aus den Aniliden (siehe diese) mittelst P_2S_5; ferner durch Einwirkung von H_2S auf die Amidchloride, Imidchloride und Amidine, uud von CS_2 auf letztere (vgl. Ber. 11, 506). Die Thioanilide der Ameisensäure, Thioformanilide, entstehen auch durch Addition von H_2S zu den Isonitrilen oder Isocyaniden (der Benzolreihe):

$$\underset{\text{Phenylisocyanid}}{C_6H_5.NC} + H_2S = \underset{\substack{\text{Phenylthioformamid}\\ \text{Thioformanilid.}}}{C_6H_5.NH.CHS}$$

Die Thioamide gleichen den Amiden und werden leicht in Fettsäuren, SH_2 und NH_3 resp. Amine gespalten. Sie zeigen einen mehr säureähnlichen Charakter als die Sauerstoffamide, lösen sich in Alkalien und geben leicht durch Vertretung von 1 H-Atom der Amidgruppe Metallderivate.

Wirkt man auf die Natriumverbindung des Thioacetanilids mit Alkyljodiden ein, so entstehen akylirte Isothioacetanilide:

$$\underset{\text{Natrium-thioacetanilid}}{CH_3.C\begin{matrix}=S\\ \diagdown N(Na).C_6H_5\end{matrix}} + CH_3J = \underset{\text{Methyl-isothioacetanilid}}{CH_3.C\begin{matrix}=S.CH_3\\ \diagdown N.C_6H_5\end{matrix}} + NaJ,$$

welche als Derivate des mit Thioacetamid isomeren, aber noch nicht im freien Zustande dargestellten sog. Isothioacetamides $CH_3.C\begin{matrix}=SH\\ \diagdown NH\end{matrix}$ zu betrachten sind (Ber. 12, 1062 u. 16, 144). Die Formen $CH_3.C\begin{matrix}=SH\\ \diagdown NH\end{matrix}$ und $CH_3.C\begin{matrix}=S\\ \diagdown NH_2\end{matrix}$ sind vielleicht tautomer (s. S. 30). Durch Einwirkung

von Salzsäure werden die alkylirten Isothioacetanilide in Anilin und Ester der Thioessigsäure gespalten (s. S. 238).

Die gleiche Constitution wie diese Isothioamide besitzen auch die sog. Imidothioaether (s diese).

Formamid $CHO.NH_2$, das Amid der Ameisensäure, wird durch Erhitzen von ameisensaurem Ammonium auf 230° oder von Ameisensäureester mit alkoholischem Ammoniak auf 100° gewonnen (Ber. 15, 980); ferner durch Kochen von Ameisensäure mit Rhodanammonium (Ber. 16, 2291). Es bildet eine mit Wasser, Alkohol und Aether mischbare dicke Flüssigkeit, die bei 192—195° C. unter theilweiser Zersetzung siedet. Bei raschem Erhitzen zerfällt es in CO und NH_3. Durch Phosphorsäureanhydrid entsteht aus ihm Cyanwasserstoff.

Quecksilberoxyd löst sich in ihm unter Bildung von Quecksilberformamid $(CHO.NH)_2Hg$ auf — eine schwach alkalisch reagirende Flüssigkeit, die zu subcutanen Injectionen Anwendung findet.

Aethylformamid $CHO.NH.C_2H_5$ entsteht aus Ameisensäureester und Aethylamin, und durch Destillation eines Gemenges von Chloral und Aethylamin:

$$CCl_3.CHO + NH_2.C_2H_5 = CHO.NH.C_2H_5 + CCl_3H.$$

Eine bei 199° siedende Flüssigkeit.

Acetamid $C_2H_3O.NH_2$ wird durch Erhitzen eines Gemenges von trockenem Natriumacetat mit Salmiak, oder durch Digeriren von Essigsäureester mit alkoh. Ammoniak gewonnen (Ber. 15, 980); oder man sättigt Eisessig mit Ammoniak und destillirt im Ammoniakstrom (Ber. 18, Ref. 436). Es krystallisirt in langen Nadeln, schmilzt bei 82—83° und siedet unzersetzt bei 222°. Löst sich leicht in Wasser und Alkohol, und wird beim Kochen mit Alkalien oder Säuren in Essigsäure und Ammoniak gespalten. Mit Säuren bildet Acetamid unbeständige Verbindungen, wie $C_2H_5NO.NO_3H$ und $(C_2H_5NO)_2.HCl$. Kocht man die wässerige Lösung mit Quecksilberoxyd, so löst sich letzteres auf und beim Erkalten krystallisirt Quecksilberacetamid $(C_2H_3O.NH)_2Hg$ aus (v. S. 246).

Acetbromamid $C_2H_3O.NHBr$ (S. 246) krystallisirt aus Wasser und Aether mit 1 Mol. H_2O in grossen Tafeln und schmilzt wasserfrei bei 108°.

Substituirte Acetamide werden aus den substituirten Essigsäureestern durch Einwirkung von wässerigem Ammoniak und Verdunsten bei gew. Temperatur gewonnen. Chloracetamid $C_2H_2ClO.NH_2$ schmilzt bei 116° und siedet bei 224—225°. Dichloracetamid $C_2HCl_2O.NH_2$ schmilzt bei 96° und siedet bei 233—234°. Trichloracetamid schmilzt bei 136° und siedet bei 238—239°.

Diacetamid $(C_2H_3O)_2.NH$, durch Erhitzen von Acetamid im

HCl-Strom entstehend (S. 245), bildet in Wasser leicht lösliche Krystalle, schmilzt bei 59° und siedet bei 210—215°.

Triacetamid $(C_2H_3O)_3N$, durch Erhitzen von Acetonitril (Methylcyanid) mit Essigsäureanhydrid auf 200° entstehend (S. 245), schmilzt bei 78—79°.

Von den Amiden der höheren Fettsäuren seien erwähnt:

Propionamid $C_3H_5O.NH_2$ ist dem Acetamid ganz ähnlich, schmilzt bei 75° und siedet bei 210°.

Butyramid $C_4H_7O.NH_2$ krystallisirt in Blättern, die bei 115° schmelzen und bei 216° sieden. **Isobutyramid** schmilzt bei 129°.

Isovaleramid $C_5H_9O.NH_2$, aus gew. Valeriansäure, sublimirt in Blättchen, die in Wasser löslich sind und bei 126° schmelzen.

Laurinamid $C_{12}H_{23}O.NH_2$ schmilzt bei 102°; **Myristinamid** $C_{14}H_{27}O.NH_2$ bei 104°; **Palmitinamid** $C_{16}H_{31}O.NH_2$ bei 107°; **Stearinamid** $C_{18}H_{35}O.NH_2$ bei 109° (Ber. 15, 984 u. 15, 1728). Man erhält diese höheren Amide auch durch Verseifen der Fette mit alkoholischem Ammoniak, wobei die Glycerinester (die Fette) ebenso reagiren wie die Ester der einwerthigen Alkohole.

Cyan-, Sulfo- und Amido-derivate der Säuren.

In den Säuren kann der Wasserstoff der Säureradicale, ähnlich wie in den Kohlenwasserstoffen, durch die einwerthigen Gruppen Sulfo SO_3H, Cyan CN, Amido NH_2 etc. vertreten werden. Die so entstehenden Derivate mit zwei Seitengruppen gehören schon zu den zweiwerthigen Verbindungen und werden theilweise bei den zweiwerthigen Alkoholen und Säuren betrachtet werden, zu deren Darstellung sie als Uebergangsglieder dienen. Wir erwähnen hier nur ihre allgemeinen Bildungsweisen.

Die **Sulfoderivate** der einbasischen Säuren entsprechen ganz den Sulfoverbindungen der Alkoholradicale (S. 133) und entstehen nach analogen Methoden:

1) Durch Einwirkung von Schwefeltrioxyd auf die Fettsäuren:

$$\underset{\text{Essigsäure}}{CH_3.CO_2H} + SO_3 = \underset{\text{Sulfoessigsäure}}{CH_2\begin{matrix}SO_3H\\CO_2H\end{matrix}};$$

oder durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf die Nitrile oder Amide der Fettsäuren, wobei letztere zuerst in die Säure übergeführt werden.

2) Durch Erhitzen der Salze von monosubstituirten Fettsäuren mit Alkalisulfiten in conc. wässeriger Lösung (v. S. 133):

$$CH_2Cl.CO_2K + K.SO_3K = CH_2\begin{matrix}CO_2K\\SO_3K\end{matrix} + KCl.$$

In analoger Weise sind einige Sulfofettsäuren durch Addition von Alkalisulfiten an ungesättigte Säuren erhalten worden (Ber. 18, 483):

$$CH_3.CH{:}CH.CO_2H + SO_3K_2 = CH_3.CH_2.CH\begin{matrix}SO_3K\\CO_2K.\end{matrix}$$

3) Durch Oxydation der den Oxysäuren entsprechenden Thiosäuren mittelst Salpetersäure:

$$CH_2\begin{matrix}SH\\CO_2H\end{matrix} + 3O = CH_2\begin{matrix}SO_3H\\CO_2H.\end{matrix}$$

Thioglycolsäure.

Wie aus den Formeln ersichtlich, sind diese Sulfosäuren zweibasische Säuren (gemischte Carbon- und Sulfosäuren), und entsprechen den Dicarbonsäuren, wie $CH_2\begin{matrix}CO_2H\\CO_2H\end{matrix}$ — Malonsäure. Sie bilden meist krystallinische, in Wasser leicht lösliche und an der Luft zerfliessliche Körper. Ihre Salze sind meist gut krystallisirbar. Die Sulfogruppe ist in ihnen weniger fest gebunden als in den Sulfosäuren der Alkoholradicale; beim Kochen mit Alkalien werden sie in Oxysäuren übergeführt:

$$CH_2\begin{matrix}SO_3H\\CO_2H\end{matrix} + KOH = CH_2\begin{matrix}OH\\CO_2H\end{matrix} + SO_3HK.$$

Sulfoessigsäure $CH_2\begin{matrix}SO_2.OH\\CO_2H\end{matrix}$ entsteht auch durch Oxydation von Isaethionsäure $CH_2(OH).CH_2.SO_3H$ mit Salpetersäure und wird aus dem leichtlöslichen Baryumsalz durch Schwefelsäure abgeschieden. Sie krystallisirt mit $1^1/_2$ Mol. Wasser in zerfliesslichen Säulen, die gegen 70° schmelzen. Ihr Baryumsalz $CH_3\begin{matrix}SO_3\\CO_2\end{matrix}Ba + H_2O$ krystallisirt in Blättchen. Durch PCl_5 entsteht das Chlorid $CH_2\begin{matrix}SO_2Cl\\COCl\end{matrix}$, welches durch Reduction mit Zinn und Salzsäure Thioglycolsäure $CH_2\begin{matrix}SH\\CO_2H\end{matrix}$ bildet.

Die Sulfosäuren der höheren Fettsäuren sind nur wenig untersucht.

Die **Cyanderivate** der Fettsäuren entstehen beim Erhitzen der monohalogen-substituirten Säuren (ihrer Salze oder Ester) mit Cyankalium in wässeriger oder alkoholischer Lösung:

$$CH_2Cl.CO_2K + CNK = CH_2\begin{matrix}CN\\CO_2K\end{matrix} + KCl.$$

Sie krystallisiren meist nur schwierig und sind wenig beständig. Beim Kochen mit Alkalien oder Säuren gehen sie in zweibasische Säuren über (v. S. 195):

$$CH_2\begin{matrix}CN\\CO_2H\end{matrix} + 2H_2O = CH_2\begin{matrix}CO_2H\\CO_2H\end{matrix} + NH_3$$

Cyanessigsäure — Malonsäure.

Cyanameisensäure $CN.CO_2H$ wird im Spätern als Cyankohlensäure betrachtet werden.

Cyanessigsäure $CH_2(CN).CO_2H$, aus Monochloressigsäure, bildet eine in Wasser leicht lösliche, krystallinische Masse, die gegen 80° schmilzt und gegen 165° sich in CO_2 und Acetonitril $CH_3.CN$ spaltet. Beim Kochen mit Alkalien oder Säuren bildet sie Malonsäure.

Zur Darstellung kocht man Monochloressigsäureester (5 Th.) mit Cyankalium (6 Th.) und Wasser (24 Th.) oder Alkohol bis der Blausäuregeruch verschwunden ist. Alsdann neutralisirt man mit Schwefelsäure, dampft ein, übersättigt mit Schwefelsäure und entzieht die Cyanessigsäure durch Schütteln mit Aether.

α-Cyanpropionsäure $CH_3.CH(CN).CO_2H$, aus α-Chlorpropionsäure, bildet Isobernsteinsäure. **β-Cyanpropionsäure** $CH_2(CN).CH_2.CO_2H$ giebt gewöhnliche Bernsteinsäure.

Die Amidosäuren, wie Amidoessigsäure $CH_2(NH_2).CO_2H$, werden bei den zweiwerthigen Oxysäuren (der Milchsäurereihe) abgehandelt werden, wo ihre Beziehungen deutlicher zum Ausdruck kommen.

Als Uebergangsglieder zu den zweiwerthigen Alkoholen und Säuren mögen hier die Ketonsäuren Stellung finden. Wie wir gesehen, werden die verschiedenen chemischen Körperfamilien durch besondere Atomgruppen charakterisirt, — die Alkohole durch die Hydroxylgruppe OH, die Aldehyde durch die Aldehydgruppe CHO, die Ketone durch die Ketongruppe CO, die Säuren durch die Carboxylgruppe CO_2H etc. Diese charakteristischen Atomgruppen können nun *zugleich* in ein und demselben Molecül vorhanden sein, und geben so Veranlassung zur Entstehung von Körpern von gemischter Function, — von Aldehyd-alkoholen und Aldehyd-säuren, von Ketonalkoholen und Ketonsäuren etc., — Körper, welche die specifischen Eigenschaften von verschiedenen Körperfamilien zugleich aufweisen. Von diesen Verbindungen sollen hier nur die Ketonsäuren abgehandelt werden, da sie vielfach zur Synthese der einwerthigen Ketone und Fettsäuren Anwendung finden (s. S. 185 u. 196).

Ketonsäuren.

Die Ketonsäuren enthalten ausser der säurebildenden Carboxylgruppe CO_2H noch die Ketongruppe CO, und zeigen daher sowohl den Charakter von Säuren als auch von Ketonen, mit allen denselben zukommenden specif. Eigenschaften. Wir unterscheiden unter den Ketonsäuren, entsprechend der Bezeichnungs-

weise der mono- und disubstituirten Fettsäuren (v. S. 209 u. 211), die Gruppen der α-, β- und γ-Ketonsäuren, welche sich durch verschiedene Eigenthümlichkeiten von einander unterscheiden:

$\underset{\alpha\text{-Ketonsäuren}}{R.CO.CO_2H}$ $\underset{\beta\text{-Ketonsäuren}}{R.CO.CH_2.CO_2H}$ $\underset{\gamma\text{-Ketonsäuren.}}{R.CO.CH_2.CH_2.CO_2H}$

Die α- und γ-Ketonsäuren sind auch im freien Zustande ziemlich beständig, während die β-Ketonsäuren nur als Ester beständig sind und bei ihrer Abscheidung leicht Zersetzung erleiden (s. S. 255).

Die Benennungen der Ketonsäuren leitet man gewöhnlich von den Fettsäuren ab, indem man in letztere Säureradicale einfügt (v. S. 252); z. B.:

$\underset{\text{Acetylameisensäure}}{CH_3.CO.CO_2H}$ $\underset{\text{Acetylessigsäure.}}{CH_3.CO.CH_2.CO_2H}$ etc.

Nach einem neueren Vorschlag von A. Baeyer betrachtet man die Ketonsäuren als Ketosubstitutionsproducte der Fettsäuren, entstanden durch Ersetzung von 2H der Gruppe CH_2 durch Sauerstoff (Ber. 19, 160); daher die Benennungen:

$\underset{\alpha\text{-Ketopropionsäure}}{CH_3.CO.CO_2H}$ $\underset{\beta\text{-Ketobuttersäure.}}{CH_3.CO.CH_2.CO_2H}$ etc.

Ihrer Ketonnatur entsprechend vereinigen sich die Ketonsäuren mit Alkalibisulfiten zu krystallinischen Verbindungen, aus welchen sie durch Alkalien oder Säuren wieder abgeschieden werden können (v. Ber. 17, Ref. 568). Mit Hydroxylamin vereinigen sie sich zu Oximen oder Isonitrosofettsäuren (S. 198), mit Phenylhydrazin zu Phenylhydrazinfettsäuren (S. 254). Durch nascirenden Wasserstoff werden alle Ketonsäuren in die entsprechenden Oxysäuren (secundäre Alkoholsäuren) verwandelt, indem die Ketongruppe in die secundäre Alkoholgruppe umgewandelt wird:

$$CH_3.CO.CO_2H + H_2 = \underset{\alpha\text{-Milchsäure.}}{CH_3.CH(OH).CO_2H}$$

---

1) α-Ketonsäuren $R.CO.CO_2H$.

In den α-Ketonsäuren ist die Ketongruppe CO direct mit der säurebildenden Carboxylgruppe CO_2H verbunden. Sie können als Verbindungen der Säureradicale mit Carboxyl aufgefasst werden, oder als Derivate der Ameisensäure HCO.OH, in welcher das an Kohlenstoff gebundene Wasserstoffatom durch Säureradicale vertreten ist, — daher z. B. für die Säure $CH_3.CO.CO_2H$ die Bezeichnungen Acetylcarbonsäure oder Acetylameisensäure. Dieser Bezeichnungsweise entspricht auch ihre allgemeine synthetische Bildungsmethode aus den Cyaniden der Säureradicale

(S. 235), welche durch Einwirkung von conc. Salzsäure in die entsprechenden Ketonsäuren übergeführt werden können:

$$\underset{\text{Acetylcyanid}}{CH_3.CO.CN} + 2H_2O + HCl = \underset{\text{Acetylcarbonsäure.}}{CH_3.CO.CO_2H} + NH_4Cl$$

Der Auffassung der Ketonsäuren als Ketoderivate der Fettsäuren (s. oben) entsprechend, bezeichnet man die α-Ketonsäuren auch als α-Ketofettsäuren, — die Acetylcarbonsäure z. B. als α-Ketopropionsäure etc.

Durch nascirenden Wasserstoff werden die α-Ketonsäuren in α-Oxyfettsäuren verwandelt (s. o.).

1) **Acetylcarbonsäure** $C_3H_4O_3 = CH_3.CO.CO_2H$, **Brenztraubensäure**, α-Ketopropionsäure, ist zuerst durch Destillation von Traubensäure, Weinsäure und Glycerinsäure erhalten worden. Synthetisch entsteht sie aus α-Dichlorpropionsäure $CH_3.CCl_2.CO_2H$ (S. 211) beim Erhitzen mit Wasser und Silberoxyd; ferner aus Acetylcyanid mittelst conc. Salzsäure (s. oben). Bemerkenswerth ist ferner ihre Bildung durch Oxydation von gew. Milchsäure mit Kaliumpermanganat, durch Spaltung des Oxalessigsäureesters (s. diesen) und durch Einwirkung von Silberoxyd auf Isodibrombernsteinsäure.

Zur Darstellung schmilzt man Weinsäure in einer eisernen Schale bis die Masse sich bräunt und aufschäumt, bringt die erkaltete Schmelze in eine geräumige Retorte und destillirt über freiem Feuer (Ann. 172, 142). Eine grössere Ausbeute (gegen 60%) ergiebt die Destillation von Weinsäure mit saurem schwefelsaurem Kalium (Ber. 14, 321). Die Bildung der Brenztraubensäure aus Weinsäure (Traubensäure und Glycerinsäure):

$$\begin{matrix} CH(OH).CO_2H \\ | \\ CH(OH).CO_2H \end{matrix} = \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CO.CO_2H \end{matrix} + CO_2 + H_2O$$

ist ganz analog den auf Seite 114 erwähnten Umlagerungen.

Die Brenztraubensäure bildet eine mit Wasser, Alkohol und Aether mischbare Flüssigkeit, von Essigsäure-ähnlichem Geruch. Siedet bei 165—170° unter theilweiser Zersetzung in CO_2 und Brenzweinsäure ($2C_3H_4O_3 = C_5H_8O_4 + CO_2$). Leichter findet diese Umwandlung beim Erhitzen mit Salzsäure auf 100° statt.

Sie reducirt ammoniakalische Silberlösung unter Spiegelbildung, wobei sie in CO_2 und Essigsäure zerfällt. Aehnlich wird sie durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure auf 150° in CO_2 und Aldehyd $CH_3.COH$ gespalten. Auf einer solchen Abspaltung von Aldehyd beruht die Leichtigkeit der Brenztraubensäure verschiedene Condensationen zu bilden, — so die Bildung von Crotonsäure bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid (s. S. 222) und

die Condensation mit Dimethylanilin und mit Phenolen (Ber. 18, 987 u. 19, 1089).

Die Brenztraubensäure ist einbasisch und bildet Salze, die meist nur schwierig krystallisiren. Das Zinksalz $(C_3H_3O_3)_2Zn + 3H_2O$ ist ein in Wasser schwer lösliches krystallinisches Pulver. Durch Eisenchlorid werden die Salze roth gefärbt.

Beim Erhitzen von Brenztraubensäure oder ihrer Salze mit Wasser, oder wenn man die Säure aus ihren Salzen durch Mineralsäuren ausscheidet, verwandelt sie sich in eine syrupförmige nicht flüchtige Modification.

Mit den sauren schwefligsauren Alkalien verbindet sich die Brenztraubensäure, ähnlich den Ketonen, zu krystallinischen Verbindungen. Durch nascirenden Wasserstoff (Zn und Salzsäure, oder HJ-Säure) wird sie in gew. α-Milchsäure $CH_3.CH(OH).CO_2H$ übergeführt. Mit PCl_5 bildet sie das Chlorid der α-Dichlorpropionsäure $CH_3.CCl_2.COCl$. Mit Hydroxylamin entsteht α-Isonitrosopropionsäure (S. 211). Mit Phenylhydrazin verbindet sich Brenztraubensäure sehr leicht in wässeriger, ätherischer oder saurer Lösung zu Phenylhydrazin-brenztraubensäure $CH_3.C(HN_2.C_6H_5).CO_2H$, die sich in festem Zustande abscheidet, aus Alkohol in feinen Nadeln krystallisirt und bei 169° unter Zersetzung schmilzt. Die Reaction kann zum Nachweis geringer Mengen Brenztraubensäure dienen (Ber. 16, 2242). Mit CNH verbindet sie sich, gleich allen Ketonkörpern, zu einem Oxycyanide (S. 186), aus welchem α-Oxyisobernsteinsäure gebildet wird.

Aehnlich den Ketonen erleidet die Brenztraubensäure leicht Condensationen zu Benzolderivaten (v. S. 191); so entsteht beim Erhitzen mit Baryumhydrat Uvitinsäure $C_9H_8O_4$, durch Einwirkung von Ammoniak (durch Zersetzung der zunächst gebildeten Imidobrenztraubensäure $CH_3.CH(NH).CO_2H$) aber Uvitoninsäure — ein Derivat des Pyridins. Ferner bildet sie mit den Benzolkohlenwasserstoffen und Phenolen leicht Condensationsproducte (Ber. 14, 1595 u. 16, 2071).

Wie mit Ammoniak, $H_2N.OH$ und Phenylhydrazin verbindet sich Brenztraubensäure auch mit Anilinen und Amidosäuren (Ber. 19, 2554). Mit Mercaptanen verbindet sie sich zu Alkylthiomilchsäuren (s. diese).

Mit Brom verbindet sich die Brenztraubensäure zu einem krystallinischen, wenig beständigen Additionsproduct $C_3H_4O_2Br_2$. Beim Erhitzen mit Brom und Wasser auf 100° entstehen Substitutionsproducte: Dibrombrenztraubensäure $CBr_2H.CO.CO_2H$ krystallisirt mit $2H_2O$ in grossen rhomb. Tafeln, verliert an der Luft das Krystallwasser und schmilzt dann bei 89°. Tribrombrenztraubensäure $CBr_3.CO.CO_2H$ oder $CBr_3.C(OH)_2.CO_2H$ entsteht auch durch Erhitzen von α-Milchsäure mit Brom und Wasser, krystallisirt mit $2H_2O$ in glänzenden Blättchen, die bei 100° Wasser verlieren und dann bei 90° schmelzen. Durch Er-

hitzen mit Wasser oder Ammoniak zerfällt sie in Bromoform $CHBr_3$ und Oxalsäure.

2) **Propionylcarbonsäure** $C_2H_5.CO.CO_2H$, α-Ketobuttersäure, aus Propionylcyanid, ist der Brenztraubensäure sehr ähnlich, aber nur im luftverdünnten Raum destillirbar. Durch nasc. Wasserstoff wird sie in α-Oxybuttersäure übergeführt.

3) **Butyrylcarbonsäure** $C_3H_7.CO.CO_2H$, α-Ketovaleriansäure, aus Butyrylcyanid, siedet unter geringer Zersetzung bei 180—185° und wird leicht in CO_2 und Buttersäure zerlegt.

---

2) β-Ketonsäuren.

Die β-Ketonsäuren, in denen das Ketonsauerstoffatom mit dem zweiten C-Atom, von der Carboxylgruppe an gerechnet, verbunden ist (s. S. 252), sind im freien Zustande und in ihren Salzen sehr unbeständig, indem sie beim Erwärmen sogleich in CO_2 und Ketone zerfallen. Dagegen sind ihre Ester beständig, können unzersetzt destillirt werden und dienen zu zahlreichen, verschiedenartigen Synthesen.

Das niedrigste Glied dieser Säuren, die

Acetylessigsäure $C_4H_6O_3 = CH_3.CO.CH_2.CO_2H$, β-Ketobuttersäure, kann als Essigsäure aufgefasst werden, in welcher ein H-Atom des Methyls durch Acetyl $CH_3.CO$ ersetzt ist, oder als Aceton, in welchem ein H-Atom durch Carboxyl vertreten ist — daher auch die Bezeichnung Acetoncarbonsäure. Man erhält die Säure aus ihren Estern durch Verseifen mit verdünnter Kalilauge in der Kälte, Ausscheiden mit Schwefelsäure und Ausschütteln mit Aether (Ber. 15, 1781, 16, 830). Ueber Schwefelsäure eingedunstet, bildet sie eine dicke, stark saure, mit Wasser mischbare Flüssigkeit. Beim Erwärmen spaltet sie sich in CO_2 und Aceton:

$$CH_3.CO.CH_2.CO_2H = CH_3.CO.CH_3 + CO_2.$$

Durch salpetrige Säure wird sie sogleich in CO_2 und Isonitrosoaceton (S. 190) zersetzt. Auch ihre Salze sind wenig beständig, können kaum rein abgeschieden werden und erleiden die gleichen Zersetzungen; durch Eisenchlorid werden sie, wie auch die Ester, violett roth gefärbt. Das Na- oder Ka-Salz findet sich zuweilen im Harn (Ber. 16, 2314).

Die vermeintliche Synthese des Aethylesters der Acetessigsäure $CH_3.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5$ aus Chloraceton $CH_3.CO.CH_2Cl$ mittelst des Cyanides $CH_3.CO.CH_2.CN$ ist durch neuere Untersuchungen in Frage gestellt (Ann. 231, 245). Man gewinnt den Aethylester (zunächst seine Natriumverbindung) durch Einwirkung von metallischem Natrium auf Essigsäureaethylester (s. unten).

Beim Erwärmen mit Alkalien oder Säuren zerfällt er, wie auch die anderen Ester, analog der freien Säure, in CO_2, Aceton und Alkohol:

$$CH_3.CO.CH_2.CO_2R + H_2O = CH_3.CO.CH_3 + CO_2 + R.OH.$$

Die Ester der Acetylessigsäure besitzen eigenthümlicher Weise einen *säureähnlichen* Charakter; sie lösen sich in Alkalien und bilden salzartige Verbindungen, in denen ein H-Atom durch Metalle vertreten ist. Alle Reactionen derselben beweisen, dass es der Wasserstoff der (an zwei CO-Gruppen gebundenen) Gruppe CH_2 ist, welchem der Charakter eines Säurewasserstoffs zukommt. Die Constitution der Natriumverbindung (und der andern Salze) entspricht der Formel

$CH_3.CO.CHNa.CO_2.C_2H_5$
Natrium-acetessigsäureaethylester.

Wir sehen hier einen ähnlichen Einfluss der negativen Gruppen CO auf an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoff (in der Atomgruppirung $CO.CH_2.CO$), wie denjenigen der Nitrogruppe in den Nitroaethanen (v. S. 87). Ein ganz gleiches Verhalten wie in den Acetessigsäureestern zeigt die Gruppe CH_2 in den Estern der Malonsäure $CH_2\begin{smallmatrix}CO.OH\\CO.OH\end{smallmatrix}$ und in allen ähnlich constituirten Verbindungen.

Die Natriumverbindungen der Acetylessigsäureester, welche die Stammsubstanzen zur Gewinnung der freien Ester und ihrer Derivate darstellen, entstehen bei der Einwirkung von Natrium auf Essigsäureester. Die Reaction verläuft (beim Essigsäureaethylester) nach der Gleichung:

$$2\,\begin{smallmatrix}CH_3\\|\\CO.O.C_2H_5\end{smallmatrix} + Na_2 = \begin{smallmatrix}CH_3\\|\\CO.CHNa.CO.O.C_2H_5\end{smallmatrix} + C_2H_5.ONa + H_2.$$

In gleicher Weise entsteht aus Essigsäuremethylester etc. die Na-Verbindung des Acetessigsäuremethylesters. Aus diesen Natriumverbindungen werden dann durch Säuren die freien Ester abgeschieden und durch Destillation gereinigt.

Die Bildung des Acetessigsäureesters verläuft wahrscheinlich in der Weise, dass zunächst Natriumessigsäureester $CH_2Na.CO_2.C_2H_5$ gebildet wird, welcher weiter auf ein zweites Molecül Essigester unter Abspaltung von Alkohol einwirkt (s. Ber. 18, 3456 u. 3460):

$$CH_3.CO_2.C_2H_5 + CH_2Na.CO_2.C_2H_5 = CH_3.CO.CHNa.CO_2.C_2H_5 + C_2H_5.OH.$$

Vielleicht findet indessen eine Addition von Natriumaethylat an Essigsäureester statt (Ber. 20, 651).

Bei verschiedenen Reactionen verhält sich der Acetessigester, wie wenn ihm die isomere Form $CH_3.C(OH):CH.CO_2.C_2H_5$ (des β-Oxycrotonsäureesters) zukäme. Wir haben gesehen, dass gewöhnlich die ungesättigte Hydroxylform $\_C(OH):CH_2$ in die Ketonform $\_CO.CH_3$ sich umlagert (s. S. 116); es scheint aber, dass zuweilen auch die umgekehrte

Umlagerung stattfindet. Beide Formen können daher als pseudomer oder tautomer (S. 30) betrachtet werden (s. Ann. **222**, 42 u. Ber. **20**, 651), (vergl. ferner Acetonylaceton).

In analoger Weise wie auf Essigsäureester wirkt Natrium auch auf Propionsäureester unter Bildung von Propionylpropionsäure (s. S. 265). Ferner werden durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemenge von Oxalsäureester mit Essigester etc. analoge Ketonsäureester, wie Oxalessigsäureester (s. diesen) gebildet (Ber. **20**, 589).

In reinem Zustande erhält man die Natrium- und Kaliumverbindungen der Acetessigsäureester, indem man auf letztere mit Kalium und Natrium oder besser mit deren Alkoholaten (in aequivalenter Menge) einwirkt:

$$C_4H_5O_3.C_2H_5 + C_2H_5.OK = C_4H_4KO_3.C_2H_5 + C_2H_5.OH.$$

Sie sind in Wasser und Alkohol leicht löslich, reagiren alkalisch und zersetzen sich an der Luft, schneller beim Kochen mit Wasser, ähnlich wie die freien Acetessigsäureester (s. S. 256). Durch verdünnte Säuren werden aus ihnen die Ester wieder abgeschieden. Löst man die Ester in Barytwasser, so werden die entsprechenden Baryumverbindungen gebildet, aus welchen durch doppelte Umsetzung Verbindungen der Schwermetalle erhalten werden können. Letztere entstehen auch direct aus den Acetessigsäureestern mittelst ammoniakalischer Lösungen von Metallsalzen (Ann. **188**, 268).

Darstellung des Acetessigsäure-aethylesters. Man löst in reinem Essigsäure-aethylester (2000 Th.) allmählich metallisches Natrium (60 Th.) auf und destillirt den überschüssigen Essigester ab. Beim Erkalten erstarrt die Masse zu einem Gemenge von Natriumacetessigester und Natriumaethylat. Die noch flüssige Masse versetzt man mit Essigsäure (von 50 %) in geringem Ueberschuss. Das über der wässerigen Lösung ausgeschiedene Oel wird abgehoben, mit Chlorcalcium entwässert und fractionirt (Ann. **186**, 214 u. **213**, 137). Ueber die Darstellung der trockenen Natriumverbindung s. Ann. **201**, 143).

In den Natriumverbindungen der Acetessigsäureester kann das Natrium durch verschiedene einwerthige Radicale vertreten werden. So entstehen bei der Einwirkung der Alkyljodide (oder Bromide) unter Ausscheidung von NaJ die Verbindungen:

$CO\langle^{CH_3}_{CH(CH_3).CO_2.C_2H_5}$ — Methylacetessigsäureester

$CO\langle^{CH_3}_{CH(C_2H_5).CO_2.C_2H_5}$ — Aethylacetessigsäureester.

In diesen mono-alkylirten Acetessigsäureestern kann, bei der Einwirkung von Natrium oder Natriumaethylat, wiederum 1 H-Atom durch Natrium ersetzt werden:

$CO\langle^{CH_3}_{CNa(CH_3).CO_2.C_2H_5}$

Natriummethyl-acetessigsäureester.

Lässt man auf diese Natriumverbindungen nochmals Alkyljodide einwirken, so wird eine zweite Alkylgruppe eingeführt, unter Bildung von dialkylirten Acetessigsäureestern, wie

$CO\langle^{CH_3}_{C(CH_3)_2.CO_2.C_2H_5}$ Dimethyl-acetessigester

$CO\langle^{CH_3}_{C\binom{CH_3}{C_2H_5}.CO_2.C_2H_5}$ Methylaethyl-acetessigester.

Zur Ausführung dieser Synthesen ist es nicht nöthig, die reinen Natriumverbindungen darzustellen. Man fügt zu dem Acetessigester die (im 10fachen Volum absoluten Alkohols gelöste) aequivalente Natriummenge und dann das Alkyljodid hinzu und erwärmt. Will man noch ein zweites Alkyl einführen, so wirkt man abermals mit der aequivalenten Natriumalkoholatmenge und dem Alkyljodide ein (Ann. 192, 153).

Erhitzt man die mono- und dialkylirten Acetessigester mit *verdünnten* wässerigen oder alkoh. Alkalien oder mit Barytwasser, so zerfallen sie, ähnlich wie die Acetessigsäureester (S. 256), unter Bildung von Ketonen (alkylirten Acetonen):

$$CO\langle^{CH_3}_{C(CH_3)H.CO_2.C_2H_5} + 2KOH = \underset{\text{Methylaceton.}}{CO\langle^{CH_3}_{CH_2.CH_3}} + CO_3K_2 + C_2H_5.OH$$

$$CO\langle^{CH_3}_{C(CH_3)_2CO_2.C_2H_5} + 2KOH = \underset{\text{Dimethylaceton.}}{CO\langle^{CH_3}_{CH(CH_3)_2}} + CO_3K_2 + C_2H_5.OH$$

Zugleich findet noch eine andere Spaltung statt, bei welcher neben Essigsäure alkylirte Essigsäuren, d. h. die höheren Fettsäuren (v. S. 196) gebildet werden:

$$CO\langle^{CH_3}_{CH(CH_3).CO_2.C_2H_5} + 2KOH = \underset{\text{Essigs. Kalium}}{\overset{CH_3}{|}\atop CO.OK} + \underset{\text{Propions. Kalium.}}{CH_2(CH_3).CO_2K} + C_2H_5.OH$$

Beide Spaltungsreactionen (die Ketonspaltung und die Säurespaltung) verlaufen meistens gleichzeitig; bei Anwendung von verdünnter Kalilauge oder von Barytwasser überwiegt die Ketonspaltung, während durch sehr concentrirte alkohol. Kalilösung grösstentheils die Säurespaltung bewirkt wird (Ann. 190, 276). Beim Kochen mit Schwefelsäure oder Salzsäure (1 Th. Säure mit 2 Th. Wasser) findet unter Entwickelung von CO_2 fast ausschliesslich die Ketonspaltung statt, indem Ketone oder, bei den zweibasischen Ketonsäuren, Ketonmonocarbonsäuren gebildet werden (Ann. 216, 133). Eine der Säurespaltung ähnliche Zersetzung erleiden die Acetessigester beim Erhitzen für sich auf etwa 250° oder mit alkoholfreiem Natriumaethylat, wobei anstatt Essigsäure Dehydracetsäure $C_8H_8O_4$ entsteht.

Durch nascirenden Wasserstoff (Natriumamalgam) werden die Acetessigester, unter gleichzeitiger Verseifung, in die entsprechenden β-Oxysäuren (der Milchsäurereihe) übergeführt (v. S. 252):

$$\underset{\text{Acetessigester}}{CH_3.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5} + H_2 + H_2O = \underset{\beta\text{-Oxybuttersäure.}}{CH_3.CH(OH).CH_2.CO_2H} + C_2H_5.OH$$

Als Ketone verbinden sie sich ferner mit CNH zu Oxycyaniden (v. S. 186), aus denen durch Salzsäure Oxydicarbonsäuren gebildet werden:

$CH_3.CO$ / $CH_2.CO_2.C_2H_5$ (Acetessigester) giebt $CH_3.C(CN)(OH)$ / $CH_2.CO_2.C_2H_5$ (Oxycyanid) u. $CH_3.C(OH).CO_2H$ / $CH_2.CO_2H$ (Oxybrenzweinsäure).

Wie durch Natrium, kann in den Acetessigestern der Wasserstoff der Gruppe $CO.CH_2.CO$ auch durch Chlor und Brom direct ersetzt werden. Die so entstehenden Producte, wie

$CH_3.CO.CCl_2.CO_2.C_2H_5$ (Dichloracetessigester) u. $CH_3.CO.CCl(CH_3).CO_2.C_2H_5$ (Chlormethylacetessigester)

erleiden durch Alkalien und Säuren eine ganz ähnliche Keton- und Säurespaltung wie die Acetessigester (s. oben). So entstehen aus Dichloracetessigester: Dichloraceton $CH_3.CO.CHCl_2$ und Dichloressigsäure $CHCl_2.CO_2H$; aus Chlormethylacetessigester entstehen das chlorirte Methylaethylketon $CH_3.CO.CHCl.CH_3$ und α-Chlorpropionsäure $CH_3.CHCl.CO_2H$ etc.

Mit Hydroxylamin bilden alle Acetylessigester Ester der entsprechenden β-Isonitrosofettsäuren (S. 198). Mit salpetriger Säure bilden sie die Isonitrosoverbindungen $CH_3.CO.C(N.OH).CO_2R$, welche leicht in Isonitrosoaceton und CO_2 zerfallen (v. S. 260). Die monoalkylirten Acetessigester zerfallen direct in Isonitrosoacetone (s. S. 190); bei Gegenwart von alkoh. Natron entstehen auch α-Isonitrososäuren (s. S. 198).

Ferner sind die Acetessigester noch zu verschiedenen anderen Reactionen befähigt, bei denen ebenfalls die Gruppe CH_2 in Wirkung kommt. So gehen sie mit den Diazokörpern der Benzolreihe Verbindungen ein, bilden mit Aldehyden Condensationsproducte (Ann. 218, 170) und vermögen sich auch, ähnlich den Ketonen, direct zu condensiren (Ann. 222, 4).

Acetessigsäure-aethylester $CH_3.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5 = C_6H_{10}O_3$, Acetessigester, wird durch Einwirkung von Natrium auf Essigsäureaethylester gewonnen (S. 257) und entsteht auch aus Acetondicarbonsäureester (s. diesen) durch Abspaltung einer CO_2R-Gruppe (Ber. 18, Ref. 468). Eine angenehm riechende Flüssigkeit, vom specif. Gew. 1,0526 bei 20^0, die bei $180{,}8^0$ siedet und mit Wasserdämpfen leicht überdestillirt. Er ist in Wasser nur wenig löslich und reagirt neutral (der Methylester reagirt sauer). Durch Eisenchloridlösung wird er violett gefärbt. Die *Natrium*verbindung $C_6H_9NaO_3$ (257) krystallisirt in langen Nadeln und wird auch durch Erhitzen von Essigsäure-aethylester mit Natriumaethylat erhalten: $2C_2H_3O_2.C_2H_5 + C_2H_5.ONa = C_6H_9NaO_3 + 2C_2H_5.OH$. Das Kupfersalz $(C_6H_9O_3)_2Cu$ (Darstellung s. Ber. 19, 21) wird als hellgrünes Pulver gefällt. Beim Kochen mit Alkalien oder Säuren wird der Ester in Aceton, CO_2 und Alkohol gespalten.

Beim Erhitzen für sich oder mit Natriumaethylat zerfällt Acetessigsäureester in Essigsäureaethylester und Dehydracetsäure $C_8H_8O_4$ (s. diese), wobei die Pyrongruppe gebildet wird. Durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Acetessigester entsteht ein Condensationsproduct, aus welchem durch Spaltung (unter Bildung der Lactongruppe, Ber. 17, 2621) die isomere Isodehydracetsäure $C_8H_8O_4$ (s. diese) erhalten wird. Letztere ist identisch mit der durch HCl aus Acetessigester entstehenden Carbacetessigsäure (Ber. 19, 2402). Durch Einwirkung von Phosgen $COCl_2$ auf Kupfer-Acetessigsäureester entsteht Dimethylpyron-dicarbonsäureester (Ber. 19, 22 u. 20, 151).

Durch Natriumamalgam wird der Acetessigester in β-Oxybuttersäure übergeführt. Mit CNH bildet er ein Oxycyanid, aus welchem Oxybrenzweinsäure erhalten wird (S. 259). Durch PCl_5 wird, wie in den Ketonen, der Sauerstoff der CO-Gruppe durch 2 Atome Chlor ersetzt; das so primär gebildete Chlorid $CH_3.CCl_2.CH_2.COCl$ spaltet leicht HCl ab und giebt zwei Chlorcrotonsäuren (S. 240). Mit rauchender Salpetersäure entsteht Isonitrosoessigsäureester (S. 207).

Beim Einleiten von Chlor in Acetessigester entsteht **Dichloracetessigester** $CH_3.CO.CCl_2.CO_2.C_2H_5$, eine stechend riechende Flüssigkeit, die bei 205—207° siedet. Beim Erhitzen mit Salzsäure zerfällt er in α-Dichloraceton $CH_3.CO.CHCl_2$, Alkohol und CO_2; durch Alkalien wird er in Essigsäure und Dichloressigsäure gespalten (Ber. 16, 1553). **Monochloracetessigester** $C_2H_3O.CHCl.CO_2.C_2H_5$ ist durch Einwirkung von SO_2Cl_2 auf Acetessigester erhalten worden und siedet bei 194°.

Durch Einwirkung von Brom auf Acetessigester werden 1 bis 5 H-Atome durch Brom ersetzt, unter Bildung von **Bromacetessigsäureester** wie $C_2H_3O.CHBr.CO_2.C_2H_5$; dieselben bilden dicke Flüssigkeiten, die sich beim Erwärmen zersetzen (v. Ann. 219, 97, Ber. 16, 1553).

Isonitroso-acetessigester $CH_3CO.C(N.OH).CO_2.C_2H_5$ entsteht durch Lösen von Acetessigester in verdünnter Kalilauge, Zufügen von Kaliumnitritlösung (1 Mol. NO_2K) und Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure (Ber. 15, 1326). Leicht löslich in Alkohol und Aether, wenig in Wasser, krystallisirt in glänzenden Blättern oder Prismen, schmilzt bei 53° und zersetzt sich beim Erhitzen (S. 259). Er reagirt sauer, löst sich in Alkalien mit gelber Farbe und wird durch Phenol und Schwefelsäure intensiv roth gefärbt (v. S. 87). Durch Einwirkung von Hydroxylamin entsteht aus ihm **Diisonitrosobuttersäureester** $CH_3.C(N.OH).C(N.OH).CO_2.C_2H_5$ (Ber. 17, 821).

Durch Einwirkung von Ammoniak auf Acetessigester entsteht der sog. Paramidoacetessigester $C_6H_{11}NO_3$, welcher als **β-Imidobuttersäureester** $CH_3.C(NH).CH_2.CO_2.C_2H_5$ oder als **β-Amidocrotonsäureester** $CH_3.C(NH_2):CH.CO_2.C_2H_5$ aufzufassen ist (Ann. 226, 294). Er krystallisirt in glänzenden Prismen, schmilzt bei 34° und siedet unter theilweiser Zersetzung bei 210—215°. Durch Destillation condensirt er sich zu einem Lutidonderivat (Ber. 20, 445); mit Aldehyd bildet er Hydrocollidindicarbonsäureester (s. diesen).

Wie mit Ammoniak verbindet sich Acetessigester auch mit Methylamin und Diaethylamin zu analog constituirten Verbindungen (Ber. 18, 619). Mit Anilin entsteht Phenylimidobuttersäure (s. diese), welche leicht in Chinolinderivate übergeht. Mit Amidinen bildet Acetessigester Pyrimidinverbindungen (Ber. 18, 759). Mit Acetamid entsteht Acetyl-β-imidobuttersäureester (Ber. 18, Ref. 141). Mit Phenylhydrazin entstehen Pyrazolderivate (s. diese).

Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf β-Imidobuttersäureester entsteht **Imidoisonitroso-buttersäureester** $CH_3.C(NH).C(N.OH).CO_2.C_2H_5$ als ein gelbes Oel. Durch Reduction mit Zinkstaub condensirt er sich zu Dimethylpyrroldicarbonsäureester (Ber. 17, 1638). Durch Zinkchlorid wird er zu einem Ketinderivat condensirt (s. Ketine).

Acetessigsäure-methylester $CH_3.CO.CH_2.CO_2.CH_3$, aus Essigsäuremethylester (S. 256), siedet bei 170° und wird durch Eisenchlorid kirschroth gefärbt. Sonst ist er dem Aethylester ganz ähnlich.

Methyl-acetessigsäure-aethylester $CO\begin{matrix}\diagup CH_3\\ \diagdown C(CH_3)H.CO_2.C_2H_5\end{matrix} = C_7H_{12}O_3$ (s. S. 257) (α-Acetyl-propionsäureester), siedet bei 186°; sp. Gew. 1,01 bei 12°. Wird durch Kalilauge leicht in Methylaceton, CO_2 und Alkohol zerlegt. Durch Säurespaltung bildet er Propionsäure. Die freie Methylacetessigsäure, durch Verseifen des Esters mit Alkalien in der Kälte erhalten, ist der Acetessigsäure sehr ähnlich (S. 255).

Dimethyl-acetessigsäureester $CO\begin{matrix}\diagup CH_3\\ \diagdown C(CH_3)_2.CO_2.C_2H_5\end{matrix} = C_8H_{14}O_3$, ein in Wasser fast unlösliches Oel, vom sp. Gew. 0,991 bei 16°; siedet gegen 190°. Wird durch wässerige Kalilauge selbst beim Kochen nicht verändert; durch alkoh. Kalilauge aber oder durch Barytwasser zerfällt er in Dimethylaceton, CO_2 und Alkohol. Durch Säurespaltung bildet er Isobuttersäure $(CH_3)_2CH.CO_2H$. Die freie Dimethylacetessigsäure ist krystallinisch, aber leicht zersetzlich.

Aethyl-acetessigsäureester $CO\begin{matrix}\diagup CH_3\\ \diagdown CH(C_2H_5).CO_2.C_2H_5\end{matrix} = C_8H_{14}O_3$ ist in Wasser schwer löslich, siedet bei 195°; sp. Gew. 0,998 bei 6°. Giebt mit Eisenchlorid eine blaue Färbung. Zerfällt beim Kochen mit wässerigem Kali in Aethylaceton, CO_2 und Alkohol; durch Säurespaltung bildet er Normalbuttersäure.

Diaethyl-acetessigsäureester $CO\begin{matrix}\diagup CH_3\\ \diagdown C(C_2H_5)_2.CO_2.C_2H_5\end{matrix} = C_{10}H_{18}O_3$ ist in Wasser unlöslich und siedet bei 210—212°; sp. Gew. 0,974 bei 0°. Wird durch wässerige Kalilauge nicht verändert; mit alkoh. Kali oder mit Barytwasser aber bildet er Diaethylketon $CH_3.CO.CH(C_2H_5)_2$. Durch Säurespaltung (mit Natriumalkoholat) entsteht Diaethylessigsäure. Die

freie Diaethylacetessigsäure ist flüssig und zerfällt beim Destilliren in CO_2 und Diaethylaceton.

Methylaethyl-acetessigester $CO\begin{cases}CH_3\\C(CH_3)(C_2H_5).CO_2.C_2H_5\end{cases} = C_9H_{16}O_3$ siedet bei 198°. Giebt durch Spaltung Methylaethylaceton und Methylaethylessigsäure (S. 215).

Ueber weitere gemischte Alkylacetessigester s. Ann. **226**, 206.

Allylacetessigester $CO\begin{cases}CH_3\\CH(C_3H_5).CO_2.C_2H_5\end{cases} = C_9H_{14}O_3$, durch Einwirkung von Allyljodid auf Natriumacetessigester erhalten, siedet bei 206°; sp. Gew. 0,982 bei 17,5°. Durch Eisenchlorid wird er carmoisinroth gefärbt. Durch Spaltung giebt er Allylaceton und Allylessigsäure (S. 228). Durch Natriumamalgam entsteht eine Allyloxybuttersäure. Durch weitere Einführung von Allyl entsteht der **Diallyl-acetessigester** $CO\begin{cases}CH_3\\C(C_3H_5)_2.CO_2.C_2H_5\end{cases}$, welcher bei 206° siedet und durch Spaltung Diallylaceton und Diallylessigsäure bildet.

In ähnlicher Weise sind durch Einwirkung von Propyljodid, Isopropyljodid, Isobutyljodid, Amyljodid, Benzylchlorid $C_6H_5.CH_2Cl$ etc. höhere Acetessigsäureester, und aus ihnen durch Spaltung höhere Ketone und Fettsäuren, durch Addition von H_2 höhere Oxysäuren erhalten worden.

Acetonyl-acetessigester $CH_3.CO.CH_2.CH\begin{cases}CO.CH_3\\CO_2.C_2H_5\end{cases}$ entsteht durch Einwirkung von Chloraceton $CH_3.CO.CH_2Cl$ auf Acetessigester; mit rauchender Salzsäure bildet er Pyrotritarsäureester (Ber. **17**, 2759). Durch Erhitzen mit Wasser auf 160° entsteht aus dem Ester Acetonylaceton.

In gleicher Weise wie durch Alkyle kann der Wasserstoff in den Acetessigestern auch durch Säureradicale ersetzt werden, indem man auf die trockenen Na-Verbindungen (in Aether suspendirt) mit Säurechloriden einwirkt; es entstehen so Diketon-monocarbonsäureester. Mit Acetylchlorid entsteht

Acetylacetessigester $C_2H_3O.CH(C_2H_3O).CO_2.C_2H_5$ oder **Diacetylessigester** $\begin{matrix}CH_3.CO\\CH_3.CO\end{matrix}\!\!>\!CH.CO_2.C_2H_5$. Er siedet unter theilweiser Zersetzung bei 200 bis 205° und wird durch Wasser schon bei gew. Temperatur allmählich in Essigsäure und Acetessigester zerlegt (Ann. **226**, 210). Durch Natriumaethylat wird aus ihm eine Acetylgruppe verdrängt unter Bildung von Essigsäureester und Natriumacetessigester:

$$\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\end{matrix}\!\!>\!CH.CO_2.C_2H_5 + C_2H_5.ONa = C_2H_3O.CHNa.CO_2.C_2H_5 + C_2H_3O.O.C_2H_5.$$

In gleicher Weise wie Acetylacetessigester sind auch Acetylmethylacetessigester und Acetylaethyl-acetessigester $(C_2H_3O)_2C(C_2H_5).CO_2.C_2H_5$ erhalten worden.

Benzoylacetessigester $\begin{matrix}CH_3.CO\\C_6H_5.CO\end{matrix}\!\!>\!CH.CO_2.C_2H_5$, mittelst Benzoylchlorid erhalten, zerfällt beim Kochen mit Schwefelsäure in Benzoylaceton $CH_3.CO.CH_2.CO.C_6H_5$ (Ber. 16, 2239).

Ferner können in die Acetessigester auch Säurereste eingeführt werden, indem man auf die Natriumverbindungen die Ester substituirter Fettsäuren einwirken lässt; es entstehen so Keton-dicarbonsäureester. Mit Chlorameisensäureester entsteht **Acetylmalonsäureester:**

$$C_2H_3O.CHNa.CO_2.C_2H_5 + ClCO_2.C_2H_5 = C_2H_3O.CH\!<\!\begin{matrix}CO_2.C_2H_5\\CO_2.C_2H_5\end{matrix} + NaCl.$$

Eine bewegliche Flüssigkeit, die gegen 240° siedet (Ann. 214, 35).

Durch Einwirkung von Chloressigsäureester $CH_2Cl.CO_2.C_2H_5$ auf Natriumacetessigester entsteht der

Acetylbernsteinsäureester $CH_3.CO.CH\!<\!\begin{matrix}CH_2.CO_2.C_2H_5\\CO_2.C_2H_5\end{matrix} = C_{10}H_{16}O_7$, eine bei 254—256° siedende Flüssigkeit. Durch Einwirkung von conc. wässeriger oder alkoh. Kalilösung wird er grösstentheils in Essigsäure und Bernsteinsäure gespalten:

$$CH_3.CO.CH\!<\!\begin{matrix}CH_2.CO_2.C_2H_5\\CO_2.C_2H_5\end{matrix} + 3H_2O = CH_3.CO.OH + \begin{matrix}CH_2.CO_2H\\|\\CH_2.CO_2H\end{matrix} + 2C_2H_5.OH.$$

Beim Kochen mit Barytwasser oder Säuren dagegen erleidet er die Ketonzersetzung (S. 258): Kohlendioxyd wird abgespalten und eine γ-Ketonsäure, die β-Acetylpropionsäure (S. 266) gebildet:

$$CH_3.CO.CH\!<\!\begin{matrix}CH_2.CO_2.C_2H_5\\CO_2.C_2H_5\end{matrix} + 2H_2O = CH_3.CO.CH_2.CH_2.CO_2H + CO_2 + 2C_2H_5.OH.$$

Beide Spaltungsreactionen verlaufen beim Acetbernsteinsäureester (wie auch bei den höhern Acetdicarbonsäureestern) gew. gleichzeitig, ähnlich wie bei den Acetmonocarbonsäuren (S. 258).

Durch Methylirung des Acetbernsteinsäureesters oder durch Einwirkung von Chloressigsäureester auf Methylacetessigester (seine-Na-Verbindung) entsteht

α-Methyl-acetbernsteinsäureester $\begin{matrix}CH_2.CO_2.C_2H_5\\|\\CH_3.CO.C(CH_3).CO_2.C_2H_5\end{matrix} = C_{11}H_{18}O_5.$

Er siedet bei 263° und giebt durch Säurespaltung Methylbernsteinsäure (gew. Brenzweinsäure), durch Ketonspaltung (Abtrennung von CO_2) aber β-Acetylbuttersäure (S. 267):

$\begin{matrix}CH_2.CO_2H\\|\\CH(CH_3).CO_2H\end{matrix}$ u. $CH_3.CO.CH\!<\!\begin{matrix}CH_2.CO_2H\\CH_3\end{matrix}$

Brenzweinsäure — β-Acetylbuttersäure.

Durch Einwirkung von α-Brompropionsäureester $CH_3.CHBr.CO_2.C_2H_5$ auf Acetessigester entsteht der isomere

β-Methyl-acetbernsteinsäureester $\begin{matrix}CH(CH_3).CO_2.C_2H_5\\ |\\ CH_3.CO.CH.CO_2.C_2H_5\end{matrix} = C_{11}H_{18}O_5$,

welcher ebenfalls bei 262—263° siedet und durch Säurespaltung Methylbernsteinsäure, durch Ketonspaltung aber β-Acetylisobuttersäure $CH_3.CO.CH_2\diagdown\begin{matrix}\diagup CH.CO_2H\\ CH_3\end{matrix}$ (S. 267) bildet. Durch Methylirung von β-Methylacetbernsteinsäureester entsteht

Dimethyl-acetbernsteinsäureester $\begin{matrix}CH(CH_3).CO_2.C_2H_5\\ |\\ CH_3.CO.C(CH_3).CO_2.C_2H_5\end{matrix}$,

welcher durch Säurespaltung symm. Dimethylbernsteinsäure bildet.

Durch Einwirkung von β-Jodpropionsäureester auf Natriumacetessigester entsteht der

Acetylglutarsäureester $CH_3.CO.CH\begin{matrix}\diagup CH_2.CH_2.CO_2.C_2H_5\\ \diagdown CO_2.C_2H_5\end{matrix}$

und daraus durch Abspaltung von Acetyl die Glutarsäure, d. h. normale Brenzweinsäure $CH_2(CH_2.CO_2H)_2$.

In analoger Weise lassen sich zahlreiche andere zweibasische Ketonsäuren gewinnen (Ann. **216**, 39 u. 127).

Lässt man auf die Natriumverbindung des Acetbernsteinsäureesters wiederum Chloressigsäureester einwirken, so entsteht **Acettricarballylsäureester**:

$CH_3.CO.CNa\begin{matrix}\diagup CH_2.CO_2R\\ \diagdown CO_2R\end{matrix}$ giebt $CH_3.CO.C\begin{matrix}\diagup CH_2.CO_2R\\ -CH_2.CO_2R,\\ \diagdown CO_2R\end{matrix}$

Natriumacetbernsteinsäureester — Acettricarballylsäureester

welcher durch Säurespaltung Essigsäure und Tricarballylsäure $CH\begin{matrix}\diagup CH_2.CO_2H\\ -CO_2H\\ \diagdown CH_2.CO_2H\end{matrix}$ bildet. In analoger Weise können auch andere Ketontricarbonsäuren und Tricarbonsäuren gewonnen werden.

Wirkt man mit Jod auf Natriumacetessigester (2 Mol.) ein, so entsteht **Diacetylbernsteinsäureester** $C_{12}H_{18}O_6$:

$$\begin{matrix}CH_3.CO.CHNa.CO_2R\\ CH_3.CO.CHNa.CO_2R\end{matrix} + 2J = \begin{matrix}CH_3.CO.CH.CO_2R\\ |\\ CH_3.CO.CH.CO_2R\end{matrix} + 2NaJ,$$

der in dünnen Tafeln krystallisirt und bei 78° schmilzt (Darstellung s. Ann. **201**, 144). Er ist sehr unbeständig und erleidet leicht verschiedene Umsetzungen, welche durch die in ihm enthaltene Gammadiketongruppe $CO.CH_2.CH_2.CO$ bedingt sind (s. Diketone und Acetonylaceton $CH_3.CO.CH_2.CH_2.CO.CH_3$). So entsteht durch Erhitzen, Einwirkung von Salzsäure oder Schwefelsäure Carbopyrotritarsäureester — ein Derivat des Furfurans (Ber. **17**, 2863). Mit Ammoniak und den Aminen entstehen Pyrrolderivate, — eine Reaction, welche zum Nachweis der Diacetbernsteinsäure dienen kann (Ber. **19**, 46). Mit Phenylhydrazinen entstehen (ähnlich wie aus Acetessigester, S. 261) Dipyrazolderivate (Ann. **238**, 168).

Durch Einwirkung von Jod auf die Dinatriumverbindung des Diacetylbernsteinsäureesters entsteht **Diacetylfumarsäureester** $\begin{matrix}CH_3.CO.C.CO_2.C_2H_5\\ \|\\ CH_3.CO.C.CO_2.C_2H_5\end{matrix}$ der bei 96° schmilzt (Ber. 18, 2636).

Analog der Diacetylbernsteinsäure ist die **Diacetyladipinsäure** $\begin{matrix}CH_2.CH(CO.CH_3).CO_2H\\ |\\ CH_2.CH(CO.CH_3).CO_2H\end{matrix}$, deren Diaethylester durch Einwirkung von Aethylenbromid auf 2 Mol. Acetessigester gebildet wird (Ber. 19, 2045). Mit Phenylhydrazin entsteht aus letzterem ein Pyrazolderivat.

Diacetylglutarsäureester $\begin{matrix}CH_3.CO.CH.CH_2.CO_2.C_2H_5\\ |\\ CH_3.CO.CH.CO_2.C_2H_5\end{matrix}$ entsteht durch Einwirkung von Natriumacetessigester auf Bromlaevulinsäureester (S. 267). Mit Ammoniak bildet er ein Pyrrolderivat (Ber. 19, 47).

Aehnlich wie aus Essigsäureester durch Natrium Acetessigsäureester, so entsteht aus Propionsäureester α-Propionylpropionsäureester (s. Ber. 20, 1320 u. Ann. 239, 386):

$$\underset{\text{2 Mol. Propionsäureester}}{\begin{matrix}CH_3.CHNa\\ |\\ CO_2.C_2H_5\end{matrix} + C_2H_5.O.OC.CH_2.CH_3} = \underset{\text{α-Propionylpropionsäureester.}}{\begin{matrix}CH_3.CH.CO.CH_2.CH_3\\ |\\ CO_2.C_2H_5\end{matrix}} + C_2H_5.ONa$$

α-Propionylpropionsäureester $C_2H_5.CO.CH\begin{matrix}CH_3\\ \diagdown\\ \diagup\\ CO_2.C_2H_5\end{matrix}$ ist eine angenehm riechende, bei 199° siedende Flüssigkeit, vom spec. Gew. 0,995 bei 0°. Durch Einwirkung von Natriumalkoholat und Jodaethyl entsteht aus ihm, statt des zu erwartenden Aethylpropionylpropionsäureesters, dessen Zersetzungsproducte: Propionsäureester und Methylaethylessigester. Durch Natriumamalgam entsteht aus ihm die entsprechende Oxysäure, aus welcher durch Reduction Methylpropylessigsäure (S. 216) gebildet wird.

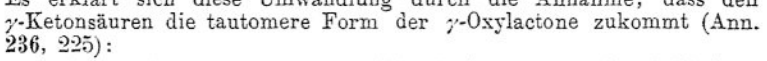
In analoger Weise wird aus Bernsteinsäureaethylester durch Natrium oder Natriumalkoholat der sog. **Succinylbernsteinsäureester** $C_{12}H_{16}O_6 =$ $\begin{matrix}CH_2.CO.CH.CO_2.C_2H_5\\ |\\ C_2H_5.CO_2.CH_2.CO.CH_2\end{matrix}$ gebildet, der als Chinontetrahydrodicarbonsäureester aufzufassen ist und bei den Benzolderivaten abgehandelt wird.

---

3) γ-Ketonsäuren.

Die γ-Ketonsäuren, in denen das Ketonsauerstoffatom mit dem dritten C-Atom, von der Carboxylgruppe an gerechnet, verbunden ist (v. S. 252), sind im Unterschiede zu den β-Ketonsäuren im freien Zustande auch beim Erhitzen beständig. Durch Aufnahme von 2 H-Atomen bilden sie γ-Oxysäuren, welche sogleich in Lactone übergehen (s. diese).

Auch durch Destillation werden die γ-Ketonsäuren, durch Abspaltung von Wasser, in ungesättigte Lactone übergeführt (Ber. 18, 2263). Es erklärt sich diese Umwandlung durch die Annahme, dass den γ-Ketonsäuren die tautomere Form der γ-Oxylactone zukommt (Ann. 236, 225):



Lävulinsäure Angelicalacton.

β-Acetylpropionsäure $C_5H_8O_3 = CH_3.CO.CH_2.CH_2.CO_2H$, **Lävulinsäure**, γ-Ketovaleriansäure, ist isomer mit der Methylacetessigsäure (S. 261), welche als α-Acetyl-propionsäure bezeichnet werden kann. Sie entsteht aus Acetbernsteinsäureester (S. 263) beim Kochen mit Salzsäure oder Barytwasser; ferner aus Rohrzucker, Lävulose (schwerer aus Dextrose), Stärke und wie es scheint, aus allen Kohlehydraten (Ber. 19, 707) beim Kochen mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure.

Zur Darstellung erhitzt man 500 Gr. Zucker in 1 Liter Wasser gelöst mit 250 Gr. roher conc. Salzsäure, bis die Abscheidung brauner Huminsubstanzen beendet. Die Flüssigkeit wird eingedampft, wiederholt mit Aether ausgeschüttelt und die beim Verdampfen der aetherischen Lösung hinterbleibende Lävulinsäure durch Destillation im Vacuum gereinigt. Man gewinnt so gegen 8% Lävulinsäure (Ann. 227, 99).

Vortheilhafter (gegen 13%) gewinnt man die Lävulinsäure durch Kochen von Stärke mit Salzsäure (Ber. 20, 1775). In der Technik wird sie aus Rohrzucker durch Erhitzen mit verdünnter Salzsäure gewonnen (v. Ber. 19, 2572).

Die Lävulinsäure ist in Wasser, Alkohol und Aether sehr leicht löslich und erstarrt zu einer blätterigen Krystallmasse. Schmilzt bei 33,5° und siedet unter geringer Zersetzung bei 239°; durch Spuren von Feuchtigkeit wird der Schmelzpunkt leicht erniedrigt. Die Molecularrefractionen der freien Säure und ihrer Ester bestätigen ihre Auffassung als Ketonsäure (v. S. 41). Dementsprechend bildet sie mit Hydroxylamin die γ-Isonitrosovaleriansäure (S. 214). Mit essigsaurem Phenylhydrazin verbindet sie sich zu Phenylhydrazin-lävulinsäure $C_6H_5.N_2H:C(CH_3).CH_2.CH_2.CO_2H$, welche aus Alkohol leicht krystallisirt. Beim Erhitzen auf 166° geht letztere in das Anhydrid $C_{11}H_{12}N_2O$ über (Ber. 16, 2243, 19, Ref. 887), das bei 108° schmilzt.

Ihr Calciumsalz $(C_5H_7O_3)_2Ca + 2H_2O$ bildet feine Nadeln; das Bariumsalz trocknet zu einer gummiartigen Masse ein. Das Silbersalz wird als charakteristischer krystallinischer, in Wasser schwer löslicher Niederschlag gefällt. Der Methylester $C_5H_7(CH_3)O_3$ siedet bei 191°, der Aethylester bei 200°.

Durch Erhitzen mit HJ-Säure und Phosphor auf 150—200°

wird die Lävulinsäure in normale Valeriansäure verwandelt. Durch Einwirkung von Natriumamalgam entsteht das Natriumsalz der γ-Oxyvaleriansäure, welche in freiem Zustande ausgeschieden Valerolacton bildet. Durch Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure wird die Lävulinsäure (entsprechend den Oxydationsregeln der Ketone, S. 187) zu Essigsäure und Malonsäure, anderseits zu Bernsteinsäure und CO_2 oxydirt.

Mit Cyankalium verbindet sich Lävulinsäure zu dem Lactoncyanide $CH_3.C(CN).CH_2.CH_2$ (O—O), aus welchem durch Salzsäure α-Methylglutarsäure gebildet wird (Ber. **19**, 3269).

Beim Destilliren entstehen aus der Lävulinsäure, durch Abspaltung von Wasser (s. S. 266), zwei Angelicalactone $C_5H_6O_2$ (α u. β), von denen die α-Verbindung mit HBr β-Bromlävulinsäure bildet.

β-Bromlävulinsäure $CH_3.CO.CHBr.CH_2.CO_2H$, aus dem Lacton erhalten (s. o.), schmilzt bei 59°. Ihr Aethylester entsteht durch Bromiren von Lävulinsäureester und siedet bei 240°; mit Natriumacetessigester bildet er Diacetglutarsäureester (Ber. **19**, 47). Durch Erwärmen mit Sodalösung entstehen aus der β-Bromlävulinsäure Hydroxylävulinsäure und Acetylacrylsäure (s. unten) (Ber. **20**, 425).

β-Acetylbuttersäure $CH_3.CO.CH\begin{matrix}CH_3\\CH_2.CO_2H\end{matrix} = C_6H_{10}O_3$, β-Methylacetylpropionsäure, aus α-Methylacetbernsteinsäureester (S. 263), bildet eine bei 242° siedende Flüssigkeit, die bei —12° krystallinisch erstarrt. Ihr Aethylester siedet gegen 205°. Die isomere

β-Acetylisobuttersäure $\begin{matrix}CH_3.CO.CH_2\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH.CO_2H = C_6H_{10}O_3$, α-Methyl-β-acetylpropionsäure, aus β-Methylacetbernsteinsäureester (S. 264), bildet eine gegen 248° siedende Flüssigkeit. Ihr Aethylester siedet gegen 207°.

Beide Säuren werden beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure zu CO_2 und Methylbernsteinsäure (Brenzweinsäure) oxydirt.

Eine δ-Ketonsäure ist die

γ-Acetylbuttersäure $CH_3.CO.CH_2.CH_2.CH_2.CO_2H = C_6H_{10}O_3$, welche aus Acetglutarsäureester (S. 264) durch Abspaltung von CO_2 erhalten wird, bei 13° schmilzt und bei 275° siedet. Durch Natriumamalgam entsteht aus ihr das Salz der δ-Oxycapronsäure, die ein δ-Lacton bildet (Ann. **216**, 127).

Ungesättigte Ketonsäuren.

β-Acetylacrylsäure $CH_3.CO.CH{:}CH.CO_2H$ entsteht aus der β-Bromlävulinsäure (s. oben) durch Erwärmen mit Sodalösung. Krystallisirt aus Alkohol in glänzenden Blättchen, die bei 125°

schmelzen. Sie verbindet sich mit Phenylhydrazin und bildet mit Brom eine Dibromlävulinsäure. Durch Einwirkung von Ammoniak entsteht aus ihr Tetramethylpyrazin (Dimethylketin) (Ber. 20, 426).

Als **β-Trichlor-acetylacrylsäure** $CCl_3.CO.CH{:}CH.CO_2H$ ist wahrscheinlich die sog. **Trichlorphenomalsäure** aufzufassen, welche aus Benzol durch Einwirkung von Kaliumchlorat und Schwefelsäure entsteht (Ann. 223, 170). Sie krystallisirt aus Wasser in glänzenden Blättchen und schmilzt bei 131°. Mit Barytwasser gekocht zerfällt sie in Chloroform und Maleïnsäure.

Aethylidenacetessigsäure $CH_3.CH{:}C\begin{matrix}CO.CH_3\\CO_2H\end{matrix}$. Ihr Aethylester entsteht aus Aldehyd und Acetessigester durch Einwirkung von HCl. Eine gegen 211° siedende stechende Flüssigkeit. Wird durch Kalilauge zersetzt (Ann. 218, 172).

Eine Anzahl homologer Säuren $C_nH_{2n-4}O_3$ ist aus den bromirten Alkylacetessigestern durch Einwirkung von alkoh. Kali, oder beim Erhitzen für sich oder mit Wasser erhalten worden, und als Pentinsäure, Tetrinsäure etc. bezeichnet worden (Demarçay).

Tetrinsäure $C_5H_6O_3$, vielleicht **α-Acetylacrylsäure** $CH_3.CO.C(CH_2).CO_2H$, aus bromirtem Methylacetessigester, krystallisirt in langen Nadeln oder Prismen, schmilzt bei 189° und siedet bei 262°. Durch Eisenchlorid wird sie violett gefärbt.

Pentinsäure $C_6H_8O_3$, aus bromirtem Aethylacetessigester, beim Erhitzen auf 100° (durch Abspaltung von C_2H_5Br) entstehend, schmilzt bei 126,5°, krystallisirt aus heissem Wasser in feinen Nadeln und wird durch Eisenchlorid kirschroth gefärbt. Nach neuern Untersuchungen (Ann. 219, 106) ist die Pentinsäure als **Aethylsuccinylbernsteinsäure** $C_{12}H_{16}O_6$ aufzufassen.

Cyanverbindungen.

Die einwerthige Cyangruppe CN, in welcher der dreiwerthige Stickstoff mit drei Affinitäten an Kohlenstoff gebunden ist N≡C–, vermag eine grosse Menge von verschiedenartigen Verbindungen zu bilden. In ihrem chemischen Charakter zeigt sie in gewissen Beziehungen eine grosse Aehnlichkeit mit den Halogenen, dem Chlor, Brom und Jod. Gleich letzteren bildet sie mit Wasserstoff eine Säure und vereinigt sich mit den Metallen zu Salzen, die den Haloidsalzen sehr ähnlich und häufig mit ihnen isomorph sind. So krystallisiren die Alkalisalze in Würfeln und das Cyansilber gleicht ganz dem Chlorsilber. Kalium und Natrium verbrennen in Cyangas, wie in Chlor, unter Bildung von Cyaniden. Als einwerthige Gruppe ist das Cyan CN im freien Zustande nicht existenzfähig, sondern verdoppelt sich, gleich allen andern

einwerthigen Gruppen (wie CH_3), wenn es aus seinen Verbindungen ausgeschieden wird, zu dem Molecül **Dicyan** $C_2N_2 = NC{-}CN$.

In den organischen Cyanverbindungen, in welchen die Cyangruppe an Alkyle gebunden ist, ist die Bindung der Cyangruppe eine sehr feste. Dagegen kann das Stickstoffatom der Cyangruppe leicht als Ammoniak abgetrennt werden, wobei das Kohlenstoffatom in die Carboxylgruppe CO_2H übergeht — ein für die Cyanverbindungen charakteristisches Verhalten. Es geschieht dies durch Aufnahme von Wasser, besonders leicht beim Kochen mit Säuren und Alkalien:

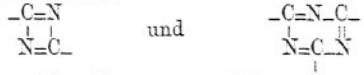
$$R{-}CN + 2H_2O = R{-}CO.OH + NH_3.$$

Eine theilweise Trennung des Stickstoffs findet durch nascirenden Wasserstoff statt, wobei Amine gebildet werden:

$$CH{\equiv}N + 2H_2 = CH_3{-}NH_2.$$

Aehnlich kann sich auch ein Sauerstoffatom in die CN-Gruppe einschieben — vergl. Cyansäure.

Auf einer ähnlichen partiellen Trennung beruht auch die Condensation der Cyangruppe zu polymeren Cyancomplexen, wie **Dicyan** und **Tricyan** C_3N_3, deren Structur sich durch folgende Formeln ausdrücken lässt:



Dicyan, zweiwerthig. Tricyan, dreiwerthig.

Zu einer solchen Polymerisirung sind sehr viele Cyanverbindungen leicht befähigt.

Ausser diesen sog. eigentlichen Cyanverbindungen existiren noch isomere Pseudo- und Iso-cyanverbindungen, welche wir im Weiteren (bei den Cyansäuren und Carbylaminen) betrachten werden.

In der Cyangruppe ist das Stickstoffatom dreiwerthig; man kann dieselbe als Ammoniak auffassen, in welchem die Wasserstoffatome durch Kohlenstoff ersetzt sind. Es erklärt sich hieraus die Fähigkeit vieler Cyanverbindungen, sich ähnlich den Amiden direct mit den Haloidsäuren, wie auch mit vielen Metallchloriden, zu Ammonium-artigen Verbindungen zu vereinigen:

$$CH_3.CN.HCl = CH_3.C{\equiv}N\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}$$

welche indess nur wenig beständig sind. Vielleicht ist jedoch eine Einschiebung des Halogenwasserstoffs in die CN-Gruppe (wie in $CH_3.CCl{=}N.H$) anzunehmen (vergl. S. 246).

Als Ausgangssubstanz für die Darstellung der Cyanverbindungen dient das gelbe Blutlaugensalz und das Cyankalium, welches durch Glühen stickstoffhaltiger organischer Substanzen mit Kalihydrat oder Pottasche gewonnen wird (siehe Lehrbuch der anorganischen Chemie). Die directe Vereinigung von Kohlenstoff und Stickstoff zu Cyan findet nur schwierig statt. Man erreicht sie durch Ueberleiten von Stickstoff über ein glühendes Gemenge von Kohle und metallischem Kalium oder Kaliumcarbonat, wobei Cyankalium gebildet wird. Reichlicher ist die Ausbeute, wenn man Ammoniakgas über das Gemenge leitet. Auch durch Glühen von Kohle in Ammoniakgas entsteht Cyanammonium:

$$C + 2NH_3 = CN.NH_4 + H_2.$$

Alle diese Verfahren sind jedoch in der Praxis nicht anwendbar.

Freies Cyan oder **Dicyan** $C_2N_2 = NC.CN$ findet sich in geringer Menge in den Hohofengasen und wird durch Glühen von Silber- oder Quecksilbercyanid gewonnen:

$$Hg(CN)_2 = C_2N_2 + Hg.$$

Theoretisch wichtig ist seine Bildung beim Glühen von oxalsaurem Ammonium:

$$\begin{matrix} CO.O.NH_4 \\ | \\ CO.O.NH_4 \end{matrix} = \begin{matrix} CN \\ | \\ CN \end{matrix} + 4H_2O;$$

wonach es als Nitril der Oxalsäure zu betrachten ist.

Das Dicyan ist ein farbloses, eigenthümlich riechendes nicht giftiges Gas, vom sp. Gew. 26 (H = 1). Beim Abkühlen auf —25 °, oder bei mittlerer Temperatur unter einem Druck von 4 Atmosphären, verdichtet es sich zu einer beweglichen Flüssigkeit, vom sp. Gew. 0,866, die bei —34 ° krystallinisch erstarrt und bei —21° siedet. Es brennt mit blauer, röthlich gesäumter Flamme. Wasser löst 4 Vol., Alkohol 23 Vol. des Gases. Die Lösungen färben sich beim Stehen dunkel und zersetzen sich zu oxalsaurem und ameisensaurem Ammonium, Cyanwasserstoff und Harnstoff, unter Ausscheidung eines braunen Körpers — der sog. Azulmsäure $C_4H_5N_5O$. In wässeriger Kalilösung löst sich das Dicyan zu Cyankalium und isocyansaurem Kalium. Während bei diesen Reactionen eine Spaltung des Dicyanmolecüls stattfindet, bildet sich bei Gegenwart einer geringen Menge Aldehyd in der wässerigen Lösung nur Oxamid:

$$\begin{matrix} CN \\ | \\ CN \end{matrix} + 2H_2O = \begin{matrix} CO.NH_2 \\ | \\ CO.NH_2 \end{matrix}.$$

Bei Gegenwart von Mineralsäuren entsteht Oxalsäure: $C_2N_2 + 4H_2O = C_2O_4H_2 + 2NH_3$. Beim Erwärmen mit conc. Jodwasserstoffsäure entsteht Glycocoll:

$$\begin{matrix} CN \\ | \\ CN \end{matrix} \text{ giebt } \begin{matrix} CH_2.NH_2 \\ | \\ CO.OH \end{matrix}.$$

Mit Schwefelwasserstoff verbindet sich Dicyan zu Flaveanwasserstoff $C_2N_2.H_2S = \begin{matrix} CN \\ | \\ CS.NH_2 \end{matrix}$ und Rubeanwasserstoff $C_2N_2.2H_2S = \begin{matrix} CS.NH_2 \\ | \\ CS.NH_2 \end{matrix}$; ersterer bildet gelbe, letzterer rothe Krystalle.

Beim Erhitzen von Quecksilbercyanid oder von Cyanurjodid hinterbleibt eine amorphe dunkle Substanz, das Paracyan, ein polymeres Cyan $(C_2N_2)_n$, das durch starkes Erhitzen wieder in Dicyan zurückgewandelt wird. Mit Kalilauge bildet es cyansaures Kalium.

Cyanwasserstoff CNH, **Blausäure**, bildet sich aus verschiedenen Pflanzentheilen, welche Amygdalin enthalten (wie aus Kirschkernen, bittern Mandeln, Kirschlorbeerblättern), beim Stehen derselben mit Wasser, wobei das Amygdalin eine Gährung erleidet und in Cyanwasserstoff, Zucker und Bittermandelöl (s. dieses) zerfällt. Theoretisch wichtig ist seine Bildung beim Erhitzen von ameisensaurem Ammonium:

$$CHO.O.NH_4 = CHN + 2H_2O,$$

nach welcher Reaction er als Nitril der Ameisensäure zu betrachten ist. Aus Cyangas C_2N_2 entsteht Cyanwasserstoff, wenn man auf dessen Gemenge mit Wasserstoff die dunkle electrische Entladung einwirken lässt ($C_2N_2 + H_2 = 2CNH$). Man gewinnt den Cyanwasserstoff aus den Metallcyaniden durch Destillation mit Mineralsäuren.

Der wasserfreie Cyanwasserstoff ist eine bewegliche Flüssigkeit, vom sp. Gew. 0,697 bei 18^0, die bei -15^0 krystallinisch erstarrt und bei $+26{,}5^0$ siedet. Er besitzt einen eigenthümlichen, dem Bittermandelöl ähnlichen Geruch und ist äusserst giftig.

Zur Darstellung von wässeriger Blausäure verfährt man folgendermassen. Fein gepulvertes Blutlaugensalz (10 Th.) wird mit einem erkalteten Gemenge von Schwefelsäure (7 Th.) und Wasser (10 bis 40 Th., je nach der gewünschten Stärke der Blausäure) übergossen und aus einem mit einem Kühler verbundenen Kolben im Sandbade destillirt. Die Zersetzung des Blutlaugensalzes verläuft nach der Gleichung:

$$2FeCy_6K_4 + 3SO_4H_2 = Fe_2Cy_6K_2 + 3SO_4K_2 + 6CNH;$$

man erhält mithin die Hälfte des im Ferrocyankalium enthaltenen Cyans als Cyanwasserstoff.

Aus der wässerigen Blausäure lässt sich die wasserfreie durch fractionirte Destillation und Entwässern mittelst Chlorcalcium gewinnen.

Die wässerige Blausäure zersetzt sich sehr leicht beim Stehen, unter Bildung brauner Körper und von ameisensaurem Ammonium; bei Gegenwart einer geringen Menge starker Säuren ist sie beständiger. Mit Alkalien oder Mineralsäuren erwärmt, zerfällt sie in Ameisensäure und Ammoniak:

$$CNH + 2H_2O = CHO.OH + NH_3.$$

Durch nascirenden Wasserstoff (Zink und Salzsäure) wird Cyanwasserstoff in Methylamin verwandelt (s. S. 141).

Der Cyanwasserstoff ist eine schwache Säure und färbt blauen Lackmus schwach röthlich. Aehnlich den Halogenwasserstoffen reagirt er mit Metalloxyden unter Bildung von Metallcyaniden. Aus der Lösung von Silbernitrat fällt er Silbercyanid CNAg als weissen käsigen Niederschlag*).

Zur Nachweisung geringer Mengen Blausäure im freien Zustande oder in ihren löslichen Metallsalzen, sättigt man die Lösung mit Kalilauge, fügt eisenoxydhaltige Eisenoxydulsalzlösung hinzu und kocht kurze Zeit. Hierauf fügt man Salzsäure hinzu, um die gefällten Eisenoxyde zu lösen; ungelöst bleibendes Berlinerblau beweist die Anwesenheit von Cyanwasserstoff. Noch empfindlicher ist folgende Reaction. Man fügt zu der Blausäurelösung einige Tropfen gelbes Schwefelammonium und verdampft zur Trockniss; es hinterbleibt dann Schwefelcyanammonium, das Eisenoxydsalzlösungen dunkelroth färbt.

Trockener Cyanwasserstoff vermag sich direct mit den gasförmigen Halogenwasserstoffen zu vereinigen (S. 269), zu krystallinischen Verbindungen, wie CHN.HCl, die in Wasser und Aether leicht löslich sind. Die wässerige Lösung zersetzt sich rasch unter Bildung von Ameisensäure und Ammoniumsalzen. Aehnlich verbindet sich Cyanwasserstoff auch mit einigen Metallchloriden, wie Fe_2Cl_6, $SbCl_5$.

---

*) Im Cyanwasserstoff ist der durch Metalle ersetzbare Wasserstoff an Kohlenstoff gebunden, während gewöhnlich nur dem Hydroxylwasserstoff (in den Säuren und Alkoholen) die Fähigkeit zukommt durch Metalle ersetzt zu werden. Ein ähnliches Verhalten zeigen die Acetylene, die Nitroaethane (S. 87), die Acetessigsäureester (S. 256) und die analog constituirten Malonsäureester. In diesen Körpern sind Kohlenstoffaffinitäten an negative Elemente oder Gruppen gebunden, und zeigen dieselben auch darin ein analoges Verhalten, dass ihre mit den Alkalimetallen gebildeten Salze weniger beständig sind, als die mit den Schwermetallen.

Ferner vermag auch an Stickstoff gebundener Wasserstoff als Säurewasserstoff zu functioniren, wenn 2 Affinitäten des Stickstoffs an negative Gruppen gebunden sind, wie in den Imiden:

$$CO\text{-}NH \quad \text{und} \quad \begin{matrix} -CO \\ -CO \end{matrix}\!\!>\!NH.$$

Halogenverbindungen des Cyans.

Die Halogenverbindungen des Cyans entstehen durch Einwirkung der Halogene auf Metallcyanide. Das Chlorid und das Bromid vermögen sich zu Tricyaniden zu condensiren, in denen die Tricyangruppe C_3N_3 (vergl. S. 269) anzunehmen ist.

Cyanchlorid CNCl entsteht auch durch Einwirkung von Chlor auf wässerige Blausäure. Es ist eine bewegliche Flüssigkeit, die bei -5^0 krystallinisch erstarrt und bei $+15{,}5^0$ siedet. Sie ist schwerer als Wasser und nur wenig darin löslich, leicht aber in Alkohol und Aether. Die Dämpfe besitzen einen sehr stechenden, zu Thränen reizenden Geruch und wirken äusserst giftig.

Zur Darstellung sättigt man eine concentrirte wässerige Lösung von Quecksilbercyanid mit Chlorgas in der Kälte. Das beim Erwärmen entweichende Cyanchlorid leitet man, um es von freiem Chlor zu befreien, durch eine mit Kupferspähnen gefüllte Röhre. Oder man sättigt stark gekühlte Blausäure (20 % CNH enthaltend) mit Chlorgas, trennt das ausgeschiedene ölförmige Cyanchlorid ab und destillirt es zur Entfernung überschüssiger Blausäure über Quecksilberoxyd.

Das Cyanchlorid verbindet sich mit verschiedenen Metallchloriden. Mit Ammoniak bildet es Chlorammonium und Cyanamid $CN.NH_2$. Durch Alkalien wird es in Metallcyanide und isocyansaure Salze zerlegt.

Tricyanchlorid $C_3N_3Cl_3$, festes Chlorcyan, Cyanurchlorid, bildet sich beim Aufbewahren von flüssigem Chlorcyan in zugeschmolzenen Röhren. Direct entsteht es beim Einleiten von Chlor in eine aetherische Lösung von Cyanwasserstoff oder in wasserfreien Cyanwasserstoff bei directem Sonnenlicht (s. Ber. 19, 2056). Ferner bei der Destillation von Cyanursäure $C_3N_3O_3H_3$ mit Phosphorchlorid. Es krystallisirt in glänzenden Nadeln oder Blättchen, schmilzt bei 146^0 und siedet bei 190^0. In kaltem Wasser ist es wenig löslich, leicht aber in Alkohol und Aether. Die Dampfdichte beträgt 92 (H = 1). Beim Kochen mit Wasser oder Alkalien wird es in Chlorwasserstoff und Cyanursäure zerlegt (s. Ber. 19, Ref. 599):

$$C_3N_3Cl_3 + 3H_2O = C_3N_3(OH)_3 + 3HCl.$$

Cyanbromid CNBr entsteht bei der Einwirkung von Brom auf wasserfreie Blausäure oder auf Quecksilbercyanid:

$$Hg(CN)_2 + 2Br_2 = HgBr_2 + 2CNBr.$$

Ein sehr leicht flüchtiger krystallinischer Körper, der in Wasser, Alkohol und Aether löslich ist; er schmilzt bei 52^0 und siedet bei 61^0. Erhitzt man wasserfreies Cyanbromid oder die ätherische Lösung in zugeschmolzenen Röhren auf 130—140°, namentlich bei Gegenwart von etwas Brom, so verwandelt es sich in das polymere **Tricyanbromid** oder Cyanurbromid $C_3N_3Br_3$. Letzteres wird leichter durch Erhitzen von trockenem gelben oder rothen Blutlaugensalz mit Brom auf 250^0 gewonnen (Ber. 16, 2893), oder durch Einleiten von HBr in die aetherische

Lösung von CNBr (Ber. 18, 3262). Es bildet ein amorphes weisses Pulver, das in Aether und Benzin löslich ist. Es schmilzt über 300° und ist bei höherer Temperatur flüchtig. An feuchter Luft, schneller beim Kochen mit Wasser, zersetzt es sich in HBr und Cyanursäure.

Cyanjodid CNJ wird durch Sublimation eines Gemenges von Quecksilbercyanid (1 Mol.) mit Jod (2 Mol.) gewonnen; oder man trägt in conc. wässerige Cyankaliumlösung Jod ein und entzieht das gebildete Cyanjodid durch Schütteln mit Aether. Es besitzt einen sehr scharfen Geruch, löst sich in Wasser, Alkohol und Aether und sublimirt schon gegen 45°, ohne zu schmelzen, in glänzenden weissen Nadeln. Mit Ammoniak bildet es Cyanamid und Ammoniumjodid.

Cyanurjodid $C_3N_3J_3$ entsteht durch Einwirkung von HJ-Säure auf Cyanurchlorid; ein dunkelbraunes unlösliches Pulver. Durch Wasser wird es bei 125° in Jodwasserstoff und Cyanursäure zerlegt. Beim Erhitzen auf 200° zerfällt es glatt in Jod und Paracyan $(CN)_n$ (Ber. 19, Ref. 599).

Metallverbindungen des Cyans.

Die Verbindungen des Cyans mit den Metallen sind schon in der anorganischen Chemie abgehandelt worden; es soll daher hier nur auf einige Verallgemeinerungen hingewiesen werden.

Die Eigenschaften und Bildungsweisen der Metallcyanide sind sehr verschieden. Die Cyanide der Alkalimetalle können durch directe Einwirkung dieser Metalle auf Cyangas erhalten werden; so verbrennt Kalium in Cyangas mit rothem Licht zu Cyankalium: $C_2N_2 + K_2 = 2CNK$. Die stark basischen Metalle lösen sich in Cyanwasserstoff zu Cyaniden. Allgemeiner ist ihre Bildung bei der Einwirkung von Blausäure auf Metalloxyde und Metallhydroxyde: $2CNH + HgO = Hg(CN)_2 + H_2O$. Die unlöslichen Cyanide der Schwermetalle werden am besten durch doppelte Umsetzung der Metallsalze mit Cyankalium gewonnen.

Die Cyanide der leichten Metalle, namentlich der Alkali- und Erdalkalimetalle, sind in Wasser leicht löslich, reagiren alkalisch und werden durch Säuren, selbst Kohlensäure, zerlegt, unter Ausscheidung von Cyanwasserstoff; dagegen sind sie selbst in der Glühhitze sehr beständig und erleiden keine Zersetzung. Die Cyanide der schweren Metalle sind dagegen in Wasser meist unlöslich und werden nur durch starke Säuren oder gar nicht zerlegt; beim Glühen erleiden die Cyanide der edlen Metalle Zersetzung, indem sie in Cyangas und Metalle zerfallen.

Unter den einfachen Metallcyaniden seien erwähnt:

Kaliumcyanid KCN krystallisirt in Würfeln oder Octaëdern, und schmilzt in der Rothgluth zu einer hellen Flüssigkeit. Es zerfliesst an feuchter Luft und scheidet (durch Einwirkung der Kohlensäure)

Cyanwasserstoff aus. In absolutem Alkohol ist es kaum löslich, leicht aber in wässerigem Alkohol. Chemisch reines Cyankalium erhält man am besten durch Einleiten von Cyanwasserstoff in die alkoholische Lösung von Kalihydrat (in 90% Alkohol). Auf 3 Th. gelben Blutlaugensalzes (vgl. S. 271) nimmt man 1 Th. KOH. Es scheidet sich dann das Cyankalium als Pulver oder Gallerte ab, die man auf einem Filter absaugt. Das in der Technik vorkommende sog. Liebig'sche Cyankalium enthält neben Cyankalium auch isocyansaures Kalium und wird durch Glühen eines Gemenges von trockenem Blutlaugensalz (8 Th.) mit reiner Pottasche (3 Th.) gewonnen, nach der Gleichung:

$$FeCy_6K_4 + CO_3K_2 = 5KCy + CNOK + CO_2 + Fe.$$

Gegenwärtig gewinnt man chemisch reines Cyankalium durch blosses Glühen von Blutlaugensalz:

$$Fe(CN)_6K_4 = 4KCN + FeC_2 + N_2.$$

Man trennt das Cyankalium von dem äusserst fein vertheilten Kohlenstoffeisen durch Filtration des geschmolzenen Flusses durch poröse Thontiegel.

Die wässerige oder alkoholische Lösung bräunt sich an der Luft und zersetzt sich, schneller beim Kochen, in ameisensaures Kalium und Ammoniak. Beim Schmelzen an der Luft, wie auch mit leicht reducirbaren Metalloxyden, nimmt das Cyankalium Sauerstoff auf und verwandelt sich in isocyansaures Kalium. Mit Schwefel geschmolzen bildet es Schwefelcyankalium.

Ammoniumcyanid $NH_4.CN$ entsteht: durch directe Vereinigung von CNH mit Ammoniak, beim Erhitzen von Kohle in Ammoniakgas, beim Durchleiten von Kohlenoxyd und Ammoniak durch glühende Röhren. Man erhält es am besten durch Sublimation eines Gemenges von Cyankalium oder trockenem Ferrocyankalium mit Salmiak. In wässeriger Lösung gewinnt man es durch Destillation der Lösung von Ferrocyankalium und Salmiak. Es bildet farblose Würfel, ist in Alkohol leicht löslich und sublimirt schon bei 40° unter theilweiser Zersetzung in NH_3 und CNH. Beim Aufbewahren färbt es sich dunkel und erleidet Zersetzung.

Quecksilbercyanid $Hg(CN)_2$ wird durch Auflösen von Quecksilberoxyd in Blausäure erhalten, oder am besten durch Kochen von Berlinerblau (8 Th.) und Quecksilberoxyd (1 Th.) mit Wasser, bis die blaue Färbung verschwunden ist. Es löst sich leicht in heissem Wasser (in 8 Th. kalten Wassers) und krystallisirt in glänzenden quadratischen Säulen. Beim Erhitzen zerfällt es in Cyangas und Quecksilber (S. 270).

Silbercyanid AgCN wird aus löslichen Silbersalzen durch Cyankalium oder Blausäure als weisser käsiger Niederschlag gefällt, der dem Chlorsilber sehr ähnlich ist. Es schwärzt sich nicht an der Luft; löst sich leicht in Ammoniak und Cyankalium.

Einigen Reactionen nach scheint es, dass das Cyansilber die Isocyangruppe $C{\equiv}N$ enthalte und dass das Silber mithin an Stickstoff (ähnlich wie im Silbernitrit NO_2Ag s. S. 86) gebunden ist — (vgl. Carbylamine (S. 295).

Zusammengesetzte Metallcyanide. Die in Wasser unlöslichen Cyanide der Schwermetalle lösen sich in wässeriger Cyankaliumlösung zu krystallisirbaren, in Wasser löslichen Doppelcyaniden. Die meisten dieser Verbindungen verhalten sich wie Doppelsalze; sie werden durch Säuren schon in der Kälte zerlegt, unter Entwickelung von Cyanwasserstoff und Fällung der unlöslichen Metallcyanide:

$$AgCN.KCN + HCl = AgCN + KCl + CNH.$$

In andern dagegen ist das Schwermetall mit der Cyangruppe fester gebunden und können in ihnen diese Metalle nicht durch die gewöhnlichen Reagentien nachgewiesen werden. Derartige Cyanverbindungen bilden namentlich Eisen, Kobalt, Platin, ferner auch Chrom und Mangan in der Oxydstufe. Durch stärkere Säuren wird aus ihnen in der Kälte nicht Blausäure ausgeschieden, sondern es werden Wasserstoffsäuren frei, welche Salze zu bilden vermögen:

$$\underset{\text{Ferrocyankalium}}{Fe(CN)_6K_4} + 4HCl = \underset{\text{Ferrocyanwasserstoff.}}{Fe(CN)_6H_4} + 4KCl$$

Man kann annehmen, dass in diesen Cyanverbindungen polymere Cyangruppen — Dicyan und Tricyan (vergl. S. 269) enthalten sind:

$$\underset{\text{Ferrocyankalium}}{Fe^{II}\begin{matrix}C_3N_3.K_2\\C_3N_3.K_2\end{matrix}} \qquad \underset{\text{Ferricyankalium}}{Fe^{III}\begin{matrix}C_3N_3K\\C_3N_3K_2\end{matrix}} \qquad \underset{\text{Platinocyankalium.}}{Pt\begin{matrix}C_2N_2K\\C_2N_2K\end{matrix}}$$

Es spricht für diese Annahme der Umstand, dass diese Cyanide, obgleich in Wasser löslich, nicht giftig sind. Eine scharfe Grenze zwischen den Cyaniden der erstern und denen der zweiten Art existirt indessen nicht; verschiedene Verbindungen, wie Goldcyankalium $Au^{III}(CN)_4K$, zeigen ein mittleres Verhalten. Die wichtigsten der zusammengesetzten Metallcyanide sind schon im anorganischen Theile abgehandelt worden.

Nitroprussidverbindungen. Dieselben entstehen bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Ferrocyanverbindungen; die wichtigste unter ihnen ist das

Nitroprussidnatrium, dessen Constitution noch nicht festgestellt ist (s. Ber. 15, 2613). Am einfachsten wird seine Zusammensetzung durch die empirische Formel $Fe(CN)_5(NO)Na_2 + 2H_2O$ ausgedrückt. Es krystallisirt in schönen rothen rhombischen Prismen, die in Wasser leicht löslich sind. Im Sonnenlicht zersetzt es sich in Stickoxyd und Berlinerblau.

Zur Darstellung erwärmt man gepulvertes Blutlaugensalz mit zwei Theilen conc. Salpetersäure, die mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt ist, bis durch Eisenchlorid kein blauer Niederschlag mehr gefällt wird. Die erkaltete Lösung wird von dem ausgeschiedenen Salpeter abfiltrirt, mit Soda gesättigt, bis zur beginnenden Krystallisation eingedampft und dann mit 3—4 Th. Alkohol versetzt.

Das Nitroprussidnatrium dient als sehr empfindliches Reagens auf Schwefelalkalien, welche selbst in sehr verdünnten Lösungen durch dasselbe intensiv violet gefärbt werden.

Mit den Salzen der meisten Schwermetalle giebt es Fällungen von Nitroprussidmetallen. Fügt man zu den Nitroprussidsalzen Salzsäure, so wird Nitroprussidwasserstoffsäure $Fe(CN)_5(NO)H_2 + H_2O$ ausgeschieden, die aus der wässerigen Lösung im Vacuum in dunkelrothen Prismen krystallisirt.

Sauerstoffverbindungen des Cyans.

Der empirischen Formel der Cyansäure CNOH entsprechen zwei mögliche Structurfälle:

N≡C–OH	und	CO=N–H
Normale Cyansäure		Isocyansäure oder Carbimid.

Beide Formeln scheinen gleichdeutig (tautomer) zu sein, so dass der bekannten gew. Cyansäure beide Formeln zugeschrieben werden können. Eine Verschiedenheit der beiden Formeln tritt erst hervor, wenn der Wasserstoff durch Radicale ersetzt wird. Die gew. Salze der Cyansäure scheinen Derivate der Isocyansäure CO:NH (oder des Carbimids, des Imids der Kohlensäure) zu sein, da aus dem Silbersalz durch Einwirkung von Alkyljodiden Isocyansäureester (S. 280) gebildet werden. Die gew. Cyansäureester sind nach der Formel CO:NR constituirt und als Isocyansäureester zu bezeichnen, während die Ester der normalen Cyansäure CN.OR die sog. Cyanaetholine darstellen (S. 280).

Die **gew. Cyansäure** CONH, wird durch Erhitzen der polymeren Cyanursäure gewonnen, indem man die übergehenden Dämpfe in einer stark gekühlten Vorlage condensirt. Sie ist nur unter 0^0 beständig und bildet eine bewegliche, sehr flüchtige Flüssigkeit, die stark sauer reagirt und sehr stechend nach Eisessig riecht; auf der Haut erzeugt sie Blasen. Die wässerige Lösung zersetzt sich über 0^0 rasch in Kohlendioxyd und Ammoniak: $CONH + H_2O = CO_2 + NH_3$. Bei 0^0 wandelt sich die flüssige Cyansäure ziemlich rasch in das polymere Cyamelid um, — eine weisse porcellanartige Masse, welche in Wasser unlöslich ist und beim

Destilliren wieder in Cyansäure übergeht. Ueber 0^0 erfolgt die Umwandlung von flüssiger Cyansäure in Cyamelid unter explosionsartigem Aufkochen. In Alkoholen löst sich die Cyansäure zu Allophansäureestern.

Die Salze der Cyansäure werden aus dem Kaliumsalz durch doppelte Umsetzung erhalten; die Salze der Schwermetalle sind in Wasser unlöslich, die der Erden werden durch Alkohol ausgeschieden. Beim Erhitzen zerfallen die Salze der Erden und Schwermetalle in CO_2 und Salze des Cyanamids (s. dieses).

Kaliumcyanat CO:NK, *gew. cyansaures Kalium* auch Kalium-isocyanat genannt, entsteht durch Oxydation von Cyankalium an der Luft, oder leichter mit leicht reducirbaren Metalloxyden CNK + O = CO:NK. Es entsteht auch beim Einleiten von Dicyan oder Cyanchlorid in Kalilauge (Ber. 13, 2201). Es krystallisirt in glänzenden, dem Kaliumchlorat ähnlichen Blättchen und löst sich leicht in kaltem Wasser, schwieriger in heissem Alkohol. In wässeriger Lösung zersetzt es sich rasch in Ammoniak und Kaliumcarbonat.

Zur Darstellung schmilzt man in einem Tiegel ein Gemenge von entwässertem gelbem Blutlaugensalz (8 Th.) mit Pottasche (3 Th.) und fügt allmählich unter Umrühren Bleioxyd oder Mennige (15 Th.) hinzu: CNK + PbO = CNOK + Pb. Das reducirte Blei schmilzt am Boden zusammen; die weisse Masse wird abgegossen und mit heissem Alkohol das cyansaure Kalium ausgezogen.

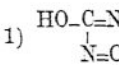
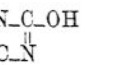
In den wässerigen Lösungen der Salze der Schwermetalle bringt Kaliumcyanat Niederschläge der entsprechenden Metallcyanate hervor; das Blei-, Silber- und Quecksilberoxydulsalz sind weiss, das Kupferoxydsalz ist grün gefärbt.

Ammoniumcyanat CN.O.NH_4 oder CO:N(NH_4) bildet sich beim Zusammentreten von Cyansäuredämpfen mit trockenem Ammoniak als ein weisses krystallinisches Pulver. Durch Kalilauge wird es in Kaliumisocyanat und Ammoniak zerlegt. Beim Eindampfen der wässerigen Lösung geht es in den isomeren Harnstoff über:

$$CON.NH_4 \text{ giebt } CO\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}.$$

In gleicher Weise verwandeln sich die cyansauren Salze der primären und secundären Amine in alkylirte Harnstoffe, während die Salze der tertiären Amine unverändert bleiben.

Durch Condensation von drei Molecülen CNOH entsteht die Tricyansäure oder Cyanursäure $C_3N_3O_3H_3$ (v. S. 269). Wie für die Formel der Cyansäure, so sind auch für die der Tricyansäure zwei Structurfälle möglich:

1)  und 2) 

Normale Cyanursäure — Isocyanursäure oder Tricarbimid.

Die gewöhnliche Cyanursäure ist wahrscheinlich nach der Formel 1) constituirt, da (wie neuere Untersuchungen von Ponomareff ergeben) durch Einwirkung von Natriumalkoholaten auf Cyanurbromid $C_3N_3Br_3$, wie auch von Alkyljodiden auf gew. cyanursaures Silber Ester der normalen Cyanursäure gebildet werden (s. S. 282). Die Isocyanursäure (nach der Formel 2) ist in freiem Zustande nicht bekannt und vielleicht mit der normalen Cyanursäure tautomer, da beim Verseifen der Isocyanursäureester (S. 283), die nach der Carbimidformel 2 constituirt sind, stets gew. Cyanursäure erhalten wird (v. Ber. 20, 1056).

Die **gew. Cyanursäure** $C_3N_3O_3H_3$, wahrscheinlich normale Cyanursäure $C_3N_3(OH)_3$ (s. o.), entsteht aus Tricyanchlorid $C_3N_3Cl_3$ oder Tribromcyanid beim Kochen mit Wasser oder Alkalien. Fügt man zu der Lösung von cyansaurem Kalium verdünnte Essigsäure, so scheidet sich allmählich primäres cyanursaures Kalium $C_3N_3O_3H_2K$ aus, aus welchem durch Mineralsäuren Cyanursäure abgeschieden werden kann. Ferner bildet sich Cyanursäure beim Erhitzen von Harnstoff:

$$3CON_2H_4 = C_3N_3O_3H_3 + 3NH_3.$$

Zur Darstellung von Cyanursäure erhitzt man vorsichtig Harnstoff, bis die Ammoniakentwickelung aufhört und die anfangs geschmolzene Masse wieder fest geworden ist. Der Rückstand wird in Kalilauge gelöst und durch Salzsäure die Cyanursäure gefällt. Besser leitet man über geschmolzenen Harnstoff bei 130—140° trockenes Chlorgas. Die Reaction verläuft nach der Gleichung:

$$3CON_2H_4 + 3Cl = C_3N_3O_3H_3 + 2NH_4Cl + HCl + N.$$

Dem Rückstand entzieht man durch kaltes Wasser den Salmiak und krystallisirt ihn dann aus heissem Wasser um.

Leichter gewinnt man die Cyanursäure durch Erhitzen von Tribromcyanid mit Wasser (Ber. 16, 2893).

Die Cyanursäure krystallisirt aus der wässerigen Lösung mit 2 Mol. Wasser $C_3N_3O_3H_3 + 2H_2O$ in grossen rhombischen Prismen. Sie löst sich in 40 Th. kalten Wassers, sehr leicht in heissem Wasser und in Alkohol. Beim Kochen mit Säuren wird sie in Kohlensäure und Ammoniak zerlegt. Bei der Destillation zerfällt sie in Cyansäure. Mit PCl_5 geht sie in Tricyanchlorid über.

Die Cyanursäure ist dreibasisch und bildet drei Reihen von Salzen, die alle gut krystallisiren. Die Salze der Schwermetalle

sind in Wasser unlöslich. Sehr charakteristisch ist das Trinatriumsalz $C_3N_3O_3Na_3$, das sich aus wässerigen Lösungen der Cyanursäure beim Erwärmen mit conc. Natronlauge in feinen Nadeln ausscheidet.

Zwei vermeintlich isomere Cyanursäuren sind identisch mit der gew. Cyanursäure (Ber. 19, 2022).

Ester der Cyansäuren.

Die Ester der normalen Cyansäure CN.OH (S. 277) entstehen durch Einwirkung von Cyanchlorid auf Natriumalkoholate:

$$CNCl + C_2H_5.ONa = CN.O.C_2H_5 + NaCl.$$

Dieselben werden auch Cyanaetholine genannt. Es sind in Wasser unlösliche Flüssigkeiten, von aetherischem Geruch, welche bei der Destillation Zersetzung erleiden. Nur der Aethylester ist näher untersucht.

Cyansäure-aethylester $CN.O.C_2H_5$, Cyanaetholin, entsteht durch Einwirkung von Cyanchlorid oder Cyanjodid auf die Lösung von Natriumaethylat in absolutem Alkohol. Beim Verdünnen mit Wasser fällt er als farbloses Oel aus, vom sp. Gew. 1,127 bei 15^0. In Alkohol und Aether ist er leicht löslich. Beim Kochen mit Kalilauge zersetzt er sich in CO_2, NH_3 und Aethylalkohol. Beim Kochen mit Salzsäure entstehen saure Ester der Isocyanursäure. Bei längerem Stehen verwandelt er sich in den polymeren festen Cyanursäure-aethylester.

Die homologen Ester werden auf ähnliche Weise erhalten, sind aber nur wenig untersucht.

Die Ester der Isocyansäure CO:NH, die gewöhnlichen Cyansäureester wurden 1848 von Würtz dargestellt, durch Destillation der Alkalisalze der Aetherschwefelsäuren mit cyansaurem Kalium:

$$SO_4K(C_2H_5) + CO:NK = CO:N.C_2H_5 + SO_4K_2.$$

Zugleich entstehen hierbei durch Polymerisation, in grösserer Menge, Ester der Isocyanursäure. Die Isocyansäureester bilden sich ferner bei der Oxydation der Carbylamine mit Quecksilberoxyd:

$$C_2H_5.NC + O = C_2H_5.N:CO;$$

und durch Einwirkung von cyansaurem Silber auf Alkyljodide bei niederer Temperatur:

$$C_2H_5J + CO:NAg = CO:N.C_2H_5 + AgJ.$$

Die Isocyansäureester sind flüchtige, unzersetzt siedende Flüssigkeiten, von sehr unangenehm stechendem, zu Thränen reizendem Geruch. Durch Wasser und Alkohol erleiden sie Zer-

setzung; in Aether sind sie unzersetzt löslich. Beim Aufbewahren verwandeln sie sich ziemlich rasch in die polymeren Isocyanursäureester.

Allen ihren Reactionen nach verhalten sich dieIsocyansäureester wie Carbimidderivate. Beim Erhitzen mit Kalilauge zersetzen sie sich in Kaliumcarbonat und primäre Aminbasen (S. 152):

$$CO{:}N.C_2H_5 + 2KOH = CO_3K_2 + NH_2.C_2H_5.$$

Aehnlich wirken auch wässerige Säuren:

$$CO{:}N.C_2H_5 + H_2O + HCl = CO_2 + C_2H_5.NH_2.HCl.$$

Mit Ammoniak und den Aminen bilden sie alkylirte Harnstoffe (s. diese). Mit Wasser zersetzen sie sich sogleich in CO_2 und dialkylirte Harnstoffe; es bilden sich hierbei zunächst unter Entwickelung von CO_2 Amine, die dann mit überschüssigem Isocyanursäureester zu dialkylirten Harnstoffen (s. diese) zusammentreten.

Mit Alkoholen bilden die Isocyansäureester Ester der Carbaminsäuren:

$$CO{:}N.C_2H_5 + C_2H_5.OH = CO\begin{matrix}\diagup NH.C_2H_5\\ \diagdown O.C_2H_5\end{matrix}.$$

In gleicher Weise reagiren sie auch mit mehrwerthigen Alkoholen unter Bildung von mehrfachen Carbaminsäureestern (Ber. 18, 968).

Als Derivate des Ammoniaks vermögen die Isocyansäureester sich direct mit Halogenwasserstoffen zu vereinigen:

$$\begin{matrix}CO\\ C_2H_5\end{matrix}\!\!\diagdown\!N + HCl = \begin{matrix}CO\\ C_2H_5\end{matrix}\!\!\diagdown\!N.HCl.$$

Diese Verbindungen zerfallen mit Wasser sogleich in CO_2 und Aminsalze.

Sie sind wahrscheinlich identisch mit den sog. Alkylharnstoffchloriden $CO\begin{matrix}\diagup NH.C_2H_5\\ \diagdown Cl\end{matrix}$ (s. diese), aus denen durch Destillation mit Kalk wieder die Isocyansäureester abgeschieden werden können.

Isocyansäure-methylester $CO{:}N.CH_3$, Methylcarbimid, durch Destillation von methylschwefelsaurem Kalium mit isocyansaurem Kalium erhalten, ist eine sehr flüchtige Flüssigkeit, die bei 44° siedet. Mit Kalilauge gekocht bildet er Methylamin $CH_3.NH_2$.

Isocyansäure-aethylester $CO{:}N.C_2H_5$, Aethylcarbimid, siedet bei 60° und hat das sp. Gewicht 0.891. Mit Alkalien gekocht bildet er Aethylamin; mit Natriumaethylat entsteht Triaethylamin:

$$CO{:}N.C_2H_5 + 2C_2H_5.ONa = CO_3Na_2 + N(C_2H_5)_3.$$

Isocyansäure-isoamylester $CO{:}N.C_5H_{11}$. Amylcarbimid, aus Gährungsamylalkohol, siedet gegen 100°.

Isocyansäure-allylester $CO{:}N.C_3H_5$, durch Erhitzen von Allyljodid mit isocyansaurem Kalium entstehend, siedet bei 82°.

Ester der Cyanursäuren.

Die Ester der normalen Cyanursäure $C_3N_3(OH)_3$ (S. 279) entstehen, wie schon erwähnt, durch Polymerisirung der normalen Cyansäureester (Cyanaetholine) bei längerem Stehen:

$$3CN.O.C_2H_5 = C_3N_3(O.C_2H_5)_3$$

und bilden sich daher neben den Cyanaetholinen bei deren Darstellung durch Einwirkung von Cyanchlorid auf Natriumalkoholate. Leichter gewinnt man sie durch Einwirkung von Cyanurchlorid oder -bromid auf Natriumalkoholate (Ber. 18, 3263 u. 19, 2063):

$$C_3N_3Cl_3 + 3Na.O.C_2H_5 = C_3N_3(O.C_2H_5)_3 + 3NaCl.$$

Ferner entstehen die normalen Cyanursäureester durch Einwirkung von Alkyljodiden auf Silbercyanurat $C_3N_3(OAg)_3$ bei 100°. Da aber die normalen Ester beim Erhitzen sich in die isomeren Isocyanursäureester (s. u.) umwandeln, so entstehen letztere auch bei niederen Temperaturen in grösserer Menge, bei höheren Temperaturen aber ausschliesslich (Ber. 18, 3269). Die Trennung der isomeren Ester kann mittelst Quecksilberchlorid erzielt werden, mit welchem nur die normalen Cyanursäureester charakteristische Doppelverbindungen bilden (ibid., siehe dagegen Hofmann, Ber. 19, 2093).

Durch Erwärmen mit Alkalien werden die normalen Cyanursäureester in Cyanursäure und Alkohol gespalten. Mit 6 Atomen Brom bilden sie Additionsproducte. Durch PCl_5 entsteht aus ihnen Cyanurchlorid.

Cyanursäuremethylester $C_3N_3(O.CH_3)_3$ krystallisirt aus heissem Wasser oder Alkohol in feinen Nadeln und schmilzt bei 135°. Er siedet bei 160—170° (265?) fast unverändert; im Destillat findet sich nur in geringer Menge der Isoaether. Beim längeren Kochen am Rückflusskühler aber geht er vollständig in den isomeren Isocyanursäureester über. Er löst sich in conc. Salzsäure und wird durch Ammoniak unverändert ausgefällt. Beim Kochen mit Salzsäure zerfällt er in Methylchlorid und Cyanursäure.

Cyanursäureaethylester $C_3N_3(O.C_2H_5)_3$ entsteht durch Einwirkung von Natriumalkoholat auf Cyanbromid oder Cyanurchlorid (s. o.), ferner aus Cyanursäuremethylester und aus normalem Thiocyanursäure-methylester (S. 289) durch Kochen mit Natriumaethylat und Alkohol. Er krystallisirt in Nadeln, schmilzt bei 29° und siedet unverändert bei 270°. Bei längerem Kochen am Rückflusskühler geht er allmählich in den Isocyanursäureester (bei 95° schmelzend) über.

Durch partielles Verseifen der normalen Cyanursäureester mit Alkalien oder mit Barytwasser entstehen normale Dialkylcyanursäuren, welche beim Erhitzen in Dialkylisocyanursäuren sich umlagern (Ber. 19, 2067).

Dimethylcyanursäure $C_3N_3(O.CH_3)_2.OH$ krystallisirt in kleinen Blättchen, schmilzt bei 160—180° und verwandelt sich plötzlich unter starker Wärmeentwicklung in Dimethylisocyanursäure (bei 222° schmelzend).

Diaethylisocyanursäure $C_3N_3(O.C_2H_5.)_2.OH$ schmilzt gleichfalls bei 160 bis 180° und verwandelt sich plötzlich in Diaethylisocyanursäure (bei 173° schmelzend) (v. Ber. 18, 3268).

Durch Einwirkung von Säurechloriden auf cyanursaures Silber entstehen gemischte Anhydride, welche durch Erhitzen mit Wasser wieder in ihre Componenten gespalten werden (Ber. 18, 3261 u. 19, 311).

Cyanurtriacetat $C_3N_3(O.C_2H_3O)_3$ schmilzt unter theilweiser Zersetzung bei 170°.

Die Ester der Isocyanursäure $C_3O_3(N.CH_3)_3$, Tricarbimidester (S. 279), entstehen neben den Isocyansäureestern bei deren Darstellung durch Destillation von cyansaurem Kalium mit aetherschwefelsauren Salzen (S. 280). Ferner entstehen sie leicht durch moleculare Umlagerung der isomeren Cyanursäureester beim Erhitzen, und werden daher neben den letzteren oder an Stelle derselben bei energischen Reactionen gebildet, — so beim Destilliren von cyanursaurem Kalium mit aetherschwefelsauren Salzen, oder von cyanursaurem Silber mit Alkyljodiden (s. o.). Die Isocyanursäureester sind krystallinische, in Wasser, Alkohol und Aether lösliche Körper, die unzersetzt destilliren. Beim Kochen mit Alkalien zerfallen sie, ähnlich den Isocyansäureestern in Carbonat und primäre Amine:

$$C_3O_3(N.CH_3)_3 + 6KOH = 3CO_3K_2 + 3NH_2.CH_3.$$

Isocyanursäure-methylester $C_3O_3(N.CH_3)_3$, Methyltricarbimid, krystallisirt in glänzenden Prismen, schmilzt bei 176° und siedet unzersetzt bei 296°. Durch Erhitzen mit PCl_5 entsteht Isocyanursäure-chlormethylester $C_3O_3(N.CH_2Cl)_3$, während aus normalem Cyanursäuremethylester Cyanurchlorid gebildet wird (Ber. 19, 2087).

Isocyanursäure-aethylester $C_3O_3(N.C_2H_5)_3$ bildet grosse rhombische Prismen, schmilzt bei 95° und siedet bei 276°; verflüchtigt sich auch mit Wasserdampf.

Isocyanursäure-dialkylester oder Dialkyl-isocyanursäuren, wie $C_3O_3(N.CH_3)_2NH$, entstehen neben den Trialkylestern, und durch Destillation von Monoalkylharnstoffen. Ferner werden sie aus den normalen Dialkylcyanursäuren durch moleculare Umlagerung beim Erhitzen gebildet (s. o. u. Ber. 19, 2069 u. 2077). Sie sind unzersetzt flüchtig und werden durch Kochen mit Alkalien in Carbonat primäres Amin und Ammoniak zerlegt. Näheres über die Structur der Dialkylisocyanursäuren s. Ber. 19, 2094).

Dimethyl-isocyanursäure $C_3O_3(N.CH_3)_2.NH$, krystallisirt aus Wasser in Nadeln oder Blättchen und schmilzt bei 222°. Ihr Silbersalz krystallisirt mit $^1/_2$ Mol. H_2O: $C_3O_3(N.CH_3)_2.NAg + {}^1/_2H_2O$.

Diaethylisocyanursäure $C_3O_3(N.C_2H_5)_2.NH$ krystallisirt in hexagonalen Säulen, schmilzt bei 173° und destillirt unzersetzt.

Schwefelverbindungen des Cyans.

Den zwei isomeren Cyansäuren (S. 277) entsprechen zwei Schwefelcyansäuren:

$N{\equiv}C{-}SH$	und	$S{=}C{=}NH$
Thiocyansäure Rhodanwasserstoff		Isothiocyansäure Sulfcarbimid.

Die bekannte Thiocyansäure und deren Salze, die sog. Rhodanmetalle (die Gruppe NC.S– wird Rhodan genannt) sind nach der ersten Formel constituirt. Ihre Salze entstehen aus den Cyanmetallen durch Addition von Schwefel, ähnlich wie durch Addition von Sauerstoff die Isocyanate gebildet werden; hierbei ist die verschiedene Bindungsweise von Schwefel und Sauerstoff bemerkenswerth:

$$CNK + O = CO{:}NK \qquad CNK + S = CN.SK.$$

Die Isothiocyansäure CS.NH (Sulfcarbimid) und deren Salze sind nicht bekannt. Dagegen existiren Ester derselben (die Senföle), welche mit den Rhodanestern isomer sind.

Thiocyansäure CN.SH, Rhodanwasserstoff, wird in freiem Zustande abgeschieden, wenn man das Kaliumsalz mit verdünnter Schwefelsäure destillirt, oder das Quecksilbersalz mit trockenem H_2S oder HCl zerlegt. Sie bildet eine stechend riechende Flüssigkeit, die bei $-12{,}5^0$ erstarrt. Löst sich leicht in Wasser und Alkohol; die Lösungen reagiren sauer. Die freie Säure, wie auch ihre löslichen Salze färben Eisenoxydsalzlösungen dunkelroth. Die freie Säure zersetzt sich leicht, namentlich bei Gegenwart starker Säuren, in Cyanwasserstoff und Perthiocyansäure $C_2N_2S_3H_2$.

Die Alkalisalze der Thiocyansäure entstehen, ähnlich denen der Isocyansäure, durch Schmelzen der Cyanmetalle mit Schwefel.

Thiocyansaures Kalium CN.SK, Rhodankalium, krystallisirt aus Alkohol in langen farblosen Prismen, die in feuchter Luft zerfliessen.

Zur Darstellung schmilzt man 32 Th. Schwefel mit 17 Th. trockenem Kaliumcarbonat, fügt 46 Th. entwässertes Blutlaugensalz hinzu und erhitzt wieder bis zur vollständigen Zersetzung des letzteren. Die Schmelze wird dann mit kochendem Alkohol ausgezogen.

Das Natriumsalz ist sehr leicht zerfliesslich und findet sich im Speichel und Harn verschiedener Thiere.

Thiocyansaures Ammonium $CN.S.NH_4$, Rhodanammonium, entsteht beim Erwärmen von Blausäure mit gelbem Schwefelammonium, oder von Cyanammoniumlösung mit Schwefel.

Am leichtesten erhält man es durch Erwärmen von Schwefelkohlenstoff mit alkoholischem Ammoniak:

$$CS_2 + 4NH_3 = CN.S.NH_4 + (NH_4)_2S.$$

Ein Gemenge von 300 Th. concent. Ammoniaklösung, 300 Th. starkem Alkohol und 70—80 Th. Schwefelkohlenstoff wird einen Tag stehen gelassen. Sodann destillirt man gegen $^2/_3$ der Flüssigkeit ab (das Destillat, bestehend aus Alkohol und etwas Rhodanammonium, kann zu einer weitern Darstellung verwandt werden) und dampft den Rückstand vorsichtig zur Krystallisation ein.

Es krystallisirt in wasserhellen grossen Prismen, die in Wasser und Alkohol sich leicht lösen. Schmilzt bei 147° und erleidet bei 170° eine moleculare Umlagerung in Schwefelharnstoff (ähnlich dem cyansauren Ammonium, S. 278):

$$CN.S.NH_4 \text{ bildet } CS\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}.$$

Die Salze mit Schwermetallen sind in Wasser meist unlöslich und werden durch Fällung erhalten. Das Rhodanquecksilber $(CN.S)_2Hg$ bildet einen grauweissen, amorphen Niederschlag, der, angezündet, unter starkem Aufschwellen (Pharaoschlange) verglimmt. Das Eisenoxydsalz $(CN.S)_6Fe_2$ bildet eine schwarze, zerfliessliche Masse, die sich in Wasser mit dunkelrother Farbe löst.

Schwefelcyan $(CN)_2S$, Cyansulfid, entsteht durch Einwirkung von ätherischem Cyanjodid auf thiocyansaures Silber:

$$CN.S.Ag + CNJ = (CN)_2S + AgJ.$$

Die erhaltene Masse wird mit Schwefelkohlenstoff ausgezogen und die Lösung verdunstet. Das Schwefelcyan krystallisirt in rhombischen Blättchen, die bei 65° schmelzen und schon bei 30° sublimiren. Es riecht ähnlich dem Cyanjodid und löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether. Durch Kalilauge wird es in thiocyansaures und isocyansaures Kalium zerlegt:

$$(CN)_2S + 2KOH = CN.SK + CO.NK + H_2O.$$

Pseudoschwefelcyan $C_3N_3HS_2$ entsteht durch Oxydation von Rhodankalium mit Salpetersäure oder Chlor, und scheidet sich als ein gelbes amorphes, in Wasser, Alkohol und Aether unlösliches Pulver aus, das sich in Alkalien mit gelber Farbe löst.

Sehr ähnlich dem Pseudoschwefelcyan, vielleicht mit ihm identisch, ist das sog. **Kanarin**, das aus Rhodankalium durch Electrolyse oder durch Oxydation mit Kaliumchlorat und Salzsäure gewonnen wird (Ber. 17, Ref. 279 u. 18, Ref. 676). Das Kanarin findet als Farbstoff Anwendung, der Baumwolle ohne Beize gelb bis orange färbt.

Ester der Thiocyansäuren.

Die Ester der normalen Thiocyansäure (des Rhodanwasserstoffs) (284) CN.SH entstehen durch Destillation von Rhodankalium mit aetherschwefelsauren Salzen in concentrirter wässeriger Lösung, oder beim Erhitzen mit Alkylhaloiden:

$$CN.SK + C_2H_5J = CN.S.C_2H_5 + KJ.$$

Ferner durch Einwirkung von CNCl auf die Metallsalze der Mercaptane:

$$C_2H_5.SK + CNCl = C_2H_5.S.CN + KCl.$$

Es sind in Wasser unlösliche Flüssigkeiten, von lauchartigem Geruch. Durch nascirenden Wasserstoff (Zink und Schwefelsäure) werden sie in Cyanwasserstoff und Mercaptane gespalten:

$$CN.S.C_2H_5 + H_2 = CNH + C_2H_5.SH.$$

Durch wässerige Kalilauge zerfallen sie nach der Gleichung

$$2CN.S.C_2H_5 + 2KOH = (C_2H_5)_2S_2 + CNK + CONK + H_2O.$$

Mit alkoholischer Kalilösung dagegen bilden sie beim Erwärmen Rhodankalium:

$$CN.S.C_2H_5 + KOH = CN.SK + C_2H_5.OH,$$

während die isomeren Senföle kein Rhodankalium geben. Mit H_2S vereinigen sie sich zu Dithiourethanen, während die isomeren Senföle nicht angegriffen werden, oder in CS_2 und Amine zerfallen. Durch kochende Salpetersäure werden sie unter Abspaltung der Cyangruppe zu Alkylsulfosäuren (S. 133) oxydirt.

Thiocyansäure-methylester $CN.S.CH_3$, Rhodanmethyl, siedet bei 133°; sp. Gew. 1,088 bei 0°. Auf 180—185° erhitzt geht er in den isomeren Isothiocyansäure-methylester (Methylsenfol) über; bei Gegenwart einiger Tropfen Salzsäure oder Schwefelsäure polymerisirt er sich zu Trithiocyansäureester $C_3N_3S_3(CH_3)_3$ (Ber. 18, 2197).

Thiocyansäure-aethylester $CN.S.C_2H_5$, Rhodanaethyl, siedet bei 142°; sp. Gew. 1,033 bei 0°. Verbindet sich direct mit Halogenwasserstoffsäuren.

Thiocyansäure-isopropylester $CN.S.C_3H_7$ siedet bei 152—153°. **Thioisocyansäure-isoamylester** $CN.S.C_5H_{11}$ siedet bei 197°.

Thiocyansäure-allylester $CN.S.C_3H_5$ entsteht durch Einwirkung von Allyl-jodid oder -bromid auf alkoh. Rhodankalium in der Kälte bei 0°; beim Erwärmen bildet sich durch moleculare Umlagerung Allylsenföl $CS:N.C_3H_5$. Ferner entsteht er durch Einwirkung von CNCl auf das Bleisalz des Allylmercaptans. Eine sich gelbfarbende ölige Flüssigkeit, die lauchartig und nach CNH riecht und bei 161° siedet; sp. Gew. 1,071 bei 0°. Beim Kochen verwandelt er sich rasch in das isomere Allylsenföl $CS:N.C_3H_5$; bei gew. Temperatur findet die Umwandlung allmählich statt. Durch Zink und Salzsäure wird der Ester in der Kalte in CNH und Allylmercaptan $C_3H_5.SH$ gespalten.

Die Ester der Isothiocyansäure CS:NH werden nach ihrem wichtigsten Repräsentanten Senföle genannt; dieselben können auch als Sulfcarbimid-Derivate (S. 284) aufgefasst werden. Sie entstehen nach folgenden Reactionen:

1) Mischt man Schwefelkohlenstoff mit den primären (oder secundären) Aminbasen in alkoholischer oder besser aetherischer Lösung, so erhält man nach dem Abdampfen Aminsalze alkylirter Dithiocarbaminsäuren (siehe diese):

$$CS_2 + 2NH_2.CH_3 = CS\begin{matrix}\diagup NH.CH_3 \\ \diagdown SH(NH_2.CH_3)\end{matrix}.$$

Fügt man dann zu der wässerigen Lösung dieser mit primären Aminen gebildeten Salze Silbernitrat, Quecksilberchlorid oder Eisenchlorid und erhitzt zum Kochen, so werden die zuerst gefällten Metallsalze der Alkyldithiocarbaminsäuren in Metallsulfide, Schwefelwasserstoff und Senföle zerlegt, die mit den Wasserdämpfen überdestilliren:

$$2CS\begin{matrix}\diagup NH.CH_3 \\ \diagdown SAg\end{matrix} = 2CS{:}N.CH_3 + Ag_2S + H_2S.$$

Es beruht hierauf die sog. Senfölprobe von Hofmann zur Nachweisung der primären Amine (s. S. 144).

Da durch überschüssiges $HgCl_2$ die Senföle entschwefelt und in Dialkylharnstoffe umgewandelt werden (s. u.), so wendet man besser Eisenchlorid an (Ber. 8, 108). Auch durch Jod werden aus den Aminsalzen der Dithiocarbaminsäuren Senföle gebildet, aber nur in geringer Menge.

2) Ferner entstehen die Senföle durch Destillation der dialkylirten Thioharnstoffe (siehe diese) mit Phosphorsäureanhydrid (Ber. 15, 985):

$$CS\begin{matrix}\diagup NH.CH_3 \\ \diagdown NH.CH_3\end{matrix} = CS{:}N.CH_3 + NH_2.CH_3.$$

Dimethyl-thioharnstoff Methylsenföl

und durch Erhitzen der Isocyansäureester mit P_2S_5 (Ber. 18, Ref. 72):

$CO{:}N.C_2H_5$ giebt $CS{:}N.C_2H_5$.

Die Senföle sind in Wasser fast unlösliche Flüssigkeiten, von sehr stechendem, zu Thränen reizendem Geruch. Sie sieden bei niedrigeren Temperaturen, als die isomeren Thiocyansäure-ester.

Beim Erhitzen mit Salzsäure auf 100°, oder mit Wasser auf 200°, zerfallen sie in Amine, Schwefelwasserstoff und Kohlensäure:

$$CS{:}N.C_2H_5 + 2H_2O = NH_2.C_2H_5 + CO_2 + SH_2.$$

Beim Erwärmen mit wenig verdünnter Schwefelsäure entsteht neben dem Amin Kohlenoxysulfid COS. Durch nascirenden Wasserstoff (Zink und Salzsäure) zerfallen sie nach der Gleichung:

$$CS{:}N.C_2H_5 + 2H_2 = CSH_2 + NH_2.C_2H_5.$$

Mit absolutem Alkohol auf 100° oder mit alkoh. Kalilösung erhitzt, bilden die Senföle Urethanderivate. Mit Ammoniak und Aminen vereinigen sie sich zu alkylirten Thioharnstoffen (s. diese). Beim Kochen der alkoh. Lösung mit HgO oder $HgCl_2$ wird S durch O ersetzt, unter Bildung von Isocyansäureestern, welche mit Wasser sogleich Dialkylharnstoffe bilden (s. S. 281).

Methylsenföl $CS{:}N.CH_3$, Isothiocyansäure-methylester, Methylsulfcarbimid, bildet eine krystallinische Masse, die bei 34° schmilzt und bei 119° siedet.

Aethylsenföl $CS{:}N.C_2H_5$ ist eine bei 133° siedende Flüssigkeit, vom sp. Gew. 1,019 bei 0°. **Isopropylsenföl** $CS{:}N.C_3N_7$ siedet bei 137°.

Butylsenföl $CS{:}N.C_4H_9$ (mit normalem Butyl) siedet bei 167°. **Isobutylsenföl** $CS{:}N.C_4H_9$ (aus Isobutylamin) siedet bei 162°; sp. Gew. 0,9638 bei 14°. Das **Butylsenföl** mit der secundären Butylgruppe $\begin{matrix}C_2H_5\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH$ findet sich im aetherischen Oel des Löffelkrautes (*Cochlearia officinalis*). Es siedet bei 159,5°; sp. Gew. 0,944 bei 12°.

Isoamylsenföl $CS{:}N.C_5H_{11}$ siedet bei 183°.

Das wichtigste der Senföle ist das gewöhnliche oder **Allylsenföl** $CS{:}N.C_3H_5$. Es bildet den Hauptbestandtheil des gewöhnlichen Senföls, welches durch Destilliren von zerstossenen schwarzen Senfsamen (von *Sinapis nigra*) mit Wasser gewonnen wird. Es entsteht hierbei aus dem in den Senfsamen enthaltenen myronsauren Kalium (siehe Glycoside), indem letzteres bei Gegenwart von Wasser, unter dem Einfluss eines in den Samen vorhandenen Fermentes (des Myrosins), in Traubenzucker, prim. Kaliumsulfat und Senföl zerfällt:

$$C_{10}H_{18}KNO_{10}S_2 = C_6H_{12}O_6 + SO_4KH + CS.N.C_3H_5.$$

Die Reaction geht schon bei 0° vor sich, und bildet sich hierbei zugleich in geringer Menge Rhodanallyl.

Künstlich erhält man das Allylsenföl durch Destillation von Allyljodid oder Allylbromid mit alkoholischem Rhodankalium, oder mit Rhodansilber:

$$CN.SK + C_3H_5J = CS.N.C_3H_5 + KJ,$$

wobei eine moleculare Umlagerung stattfindet (v. S. 286); ferner durch Destillation von $HgCl_2$-Schwefelallyl mit Rhodankalium (s. S. 124).

Das reine Allylsenföl ist eine in Wasser wenig lösliche Flüssigkeit, die bei 150,7° siedet; sp. Gew. 1,017 bei 10°. Es riecht sehr stechend und zieht auf der Haut Blasen. Beim Erhitzen mit Wasser oder Salzsäure zerfällt es nach der Gleichung:

$$CS.N.C_3H_5 + 2H_2O = CO_2 + SH_2 + NH_2.C_3H_5.$$

Mit wässerigem Ammoniak vereinigt es sich zu Allylthioharnstoff. Mit Wasser und Bleioxyd erwärmt, bildet es Diallylharnstoff.

Ester der Trithiocyanursäure.

Wie der Cyansäure die Cyanursäure, so entspricht der Thiocyansäure die Trithiocyanursäure, während die Thioisocyanursäure nicht bekannt ist.

Trithiocyanursäure $C_3N_3(SH)_3$ entsteht durch Einwirkung von Cyanurchlorid auf Schwefelnatrium und kann aus ihren Estern durch Verseifen mit Schwefelnatrium gewonnen werden. Sie wird aus ihren Salzen durch Mineralsäuren in feinen gelben Nadeln abgeschieden, die sich über 200° ohne zu schmelzen zersetzen.

Die Ester der Trithiocyanursäure entstehen durch Einwirkung von Cyanurchlorid auf Natriummercaptide und durch Polymerisirung der Thiocyansäureester CN.SR bei Erhitzen mit wenig Salzsäure auf 180°. Beim Erhitzen mit mehr Salzsäure werden sie in Cyanursäure und Mercaptane gespalten.

Trithiocyanursäure-methylester $C_3N_3(S.CH_3)_3$ schmilzt bei 188° und sublimirt fast unzersetzt. Beim Erhitzen mit Ammoniak werden in ihm successive die Mercaptanreste durch Amidgruppen ersetzt, indem schliesslich Melamin (S. 298) gebildet wird:

$$C_3N_3\begin{cases}(S.CH_3)_2\\NH_2\end{cases}, \qquad C_3N_3\begin{cases}(S.CH_3)\\NH_2\\NH_2\end{cases} \qquad \text{u.} \qquad \underset{\text{Melamin.}}{C_3N_3(NH_2)_3}$$

In gleicher Weise reagirt der Ester mit Methylamin und Dimethylamin (Ber. 18, 2755).

Cyanide der Alkoholradicale.

1) Nitrile.

Unter Nitrilen versteht man die Verbindungen der Alkoholradicale mit der Cyangruppe CN, welche in ihnen mit der vierten Affinität des Kohlenstoffs an die Alkoholradicale gebunden ist.

Sie entstehen nach folgenden allgemeinen Methoden:

1) Durch Destillation der Alkalisalze der Aetherschwefelsäuren mit Cyankalium:

$$SO_4\begin{cases}C_2H_5\\K\end{cases} + CNK = C_2H_5.CN + SO_4K_2;$$

oder durch Erhitzen der Alkylhaloide mit Cyankalium in alkoholischer Lösung auf 100°:

$$C_2H_5J + CNK = C_2H_5.CN + KJ;$$

Bei der ersteren Reaction bilden sich zugleich in geringer Menge Isocyanide (S. 295). Zu ihrer Entfernung schüttelt man das Destillat mit wässeriger Salzsäure, bis der widerliche Geruch der Isocyanide verschwunden ist, neutralisirt dann mit Soda und entwässert die Nitrile mit Chlorcalcium.

2) Durch trockene Destillation der Ammoniumsalze der Fettsäuren mit Phosphorsäureanhydrid oder ähnlichen wasserentziehenden Mitteln:

$$\underset{\text{Essigsaures Ammonium}}{CH_3.CO.O.NH_4} - 2H_2O = \underset{\text{Acetonitril.}}{CH_3.CN}$$

Von dieser Bildungsweise stammt die Bezeichnung der Alkylcyanide als Säurenitrile her.

3) In gleicher Weise entstehen die Nitrile aus den Säureamiden durch Entziehung von Wasser beim Erhitzen mit P_2O_5, P_2S_5 oder mit Phosphorchlorid (v. Amidchloride, S. 246):

$$CH_3.CO.NH_2 + PCl_5 = CH_3.CN + POCl_3 + 2HCl$$
$$5CH_3.CO.NH_2 + P_2S_5 = 5CH_3.CN + P_2O_5 + 5H_2S.$$

Fertig gebildet finden sich verschiedene Nitrile im Knochenöle (Ber. 13, 65).

Die Nitrile sind in Wasser meist unlösliche Flüssigkeiten von aetherischem Geruch, die unzersetzt destilliren. Beim Erhitzen mit Wasser über 100^0 zerfallen sie in Säuren und Ammoniak:

$$CH_3.CN + 2H_2O = CH_3.CO.OH + NH_3.$$

Leichter findet diese Zersetzung beim Erhitzen mit Säuren oder Alkalien statt (v. S. 195). Durch Vereinigung mit 1 Mol. H_2O entstehen zunächst Säureamide (s. S. 245).

Durch nascirenden Wasserstoff (Natriumamalgam) werden sie in Amine übergeführt:

$$CH_3.CN + 2H_2 = CH_3.CH_2.NH_2.$$

Besser bewirkt man die Ueberführung mittelst metallischem Natrium und Alkohol (s. S. 141).

In ähnlicher Weise vermögen die Nitrile sich auch direct mit Brom und mit den Halogenwasserstoffen zu vereinigen:

$CH_3.CN$ giebt $CH_3.CBr{:}NH$ und $CH_3.CBr_2.NH_2$.

Die so entstehenden Körper sind identisch mit den durch Einwirkung von PCl_5 auf die Säureamide gebildeten Amid- und Imid-chloriden (vgl. S. 246).

Mit H_2S vereinigen sie sich zu den Thioamiden (S. 247):

$$CH_3.CN + SH_2 = CH_3.CS.NH_2.$$

Mit den einbasischen Säuren und Säureanhydriden bilden sie secundäre und tertiäre Amide (S. 245).

Mit Alkoholen und HCl vereinigen sich die Nitrile zu Imidoaethern $R.C\overset{=NH}{\underset{OR}{<}}$ (S. 300); aus CNH entstehen so die Formimidoaether. Mit Ammoniak und den Aminen vereinigen sie sich zu Amidinen (S. 302). Mit Hydroxylamin entstehen Oxamidine oder Amidoxime (s. S. 302). Durch metallisches Natrium erleiden sie eine eigenthümliche Polymerisation zu Basen, wie Kyanaethin (S. 291).

Formonitril	oder	Cyanwasserstoff	H.CN
Acetonitril	„	Cyanmethyl	$CH_3.CN$
Propionitril	„	Cyanaethyl	$C_2H_5.CN$
Butyronitrile	„	Cyanpropyle	$C_3H_7.CN$
Valeronitrile	„	Cyanbutyle	$C_4H_9.CN$ etc.

1) Der **Cyanwasserstoff** CNH (S. 271), das niedrigste Glied dieser Reihe, ist als **Formonitril** aufzufassen, da es aus dem ameisensauren Ammonium durch Entziehung von Wasser gebildet wird:

$$CHO.O.NH_4 - 2H_2O = CHN.$$

Beim Kochen mit Säuren oder Alkalien zerfällt es umgekehrt in Ameisensäure und Ammoniak. Mit nascirendem Wasserstoff bildet es Methylamin $CH_3.NH_2$.

2) **Acetonitril, Methylcyanid** $C_2H_3N = CH_3.CN$, wird am besten durch Destillation von Acetamid mit P_2O_5 gewonnen. Es ist eine angenehm riechende Flüssigkeit, die bei 81,6° siedet. Mischt sich mit Wasser und brennt mit violettem Licht. Mit Säuren oder Alkalien gekocht, zerfällt es in NH_3 und Essigsäure; mit nascirendem Wasserstoff entsteht Aethylamin.

Bei der Einwirkung von Natrium auf Acetonitril entsteht das sog. **Kyanmethin** $C_6H_9N_3 = C_6H_7N_2(NH_2)$ (Ber. 18, Ref. 436). Es schmilzt bei 180°, ist in Wasser leicht löslich, reagirt alkalisch und bildet mit 1 Aeq. der Säuren Salze. Beim Erhitzen mit Wasser oder mit HJ-Säure zerfällt es in Ammoniak und Essigsäure. Durch salpetrige Säure wird es in die Oxybase $C_6H_7(OH)N_2$ verwandelt.

Substituirte Acetonitrile werden aus den substituirten Acetamiden durch Destillation mit P_2O_5 erhalten. $CH_2Cl.CN$ siedet bei 124°; sp. Gew. 1,204 bei 11°. $CHCl_2.CN$ siedet bei 112°; sp. Gew. 1,374 bei 11°. $CCl_3.CN$ siedet bei 83°; sp. Gew. 1,439 bei 12°. Die directe Chlorirung von Acetonitril findet nur bei Gegenwart von Jod statt (s. Ann. **229**, 163). Das Trichloracetonitril condensirt sich im Sonnenlicht zu dem polymeren $C_3N_3(CCl_3)_3$, das bei 96° schmilzt; beim Kochen mit Kalilauge wird es in Chloroform und Cyanursäure gespalten.

3) **Propionitril, Aethylcyanid** $C_3H_5N = C_2H_5.CN$ ist auch durch Einwirkung von Cyanchlorid und von Dicyan auf Zinkaethyl erhalten worden. Es ist eine angenehm riechende Flüssigkeit, die bei 98° siedet; sp. Gew. 0,787. Aus der wässerigen Lösung wird es durch Kochsalz wieder ausgeschieden. Es verhält sich allen Reactionen nach dem Acetonitril ganz analog. Auch durch metallisches Natrium erleidet es eine ganz ähnliche Umwandlung. Das hierbei entstehende **Kyanaethin** $C_9H_{15}N_3 = C_9H_{13}N_2(NH_2)$ krystallisirt in weissen Blättchen, schmilzt bei 189° und siedet unter theilweiser Zersetzung bei 280°. Es ist eine einsäurige Base und giebt mit einem Aeq. der Säuren krystallinische Salze.

Beim Erhitzen von Kyanaethin mit Salzsäure auf 200° oder durch Einwirkung von salpetriger Säure entsteht die Oxybase $C_9H_{12}(OH)N_2$ (bei 156° schmelzend). Letztere giebt mit PCl_5 das Chlorid $C_9H_{13}ClN_2$,

aus welchem durch alkoh. Ammoniak das Amid $C_9H_{13}(NH_2)N_2$ gebildet wird, das mit Kynaethin identisch ist. Durch nascirenden Wasserstoff entsteht aus dem Chlorid die Base $C_9H_{14}N_2$, welche die Zusammensetzung von Cyanconiin besitzt, dem Coniin sehr ähnlich wirkt und Kyanconiin genannt worden ist. Mit Brom bildet Kynaethin eine Bromverbindung, aus welcher mittelst Ammoniak Isoadipinsäure gebildet wird. Es scheint, dass im Kyanaethin eine Amid- und eine Imidgruppe enthalten sind (Journ. pr. Chem. 35, 84).

Mit Essigsäureanhydrid bildet Kyanaethin ein Acetylderivat $C_9H_{14}(C_2H_3O)N_3$, das bei 59° schmilzt und durch Säuren und Alkalien wieder in seine Componenten gespalten wird.

Durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemenge von 1 Mol. Kyanmethin mit 2 Mol. Kyanaethin entsteht **Kyanmethinaethin** $C_8H_{13}N_3$; glänzende Blättchen, die bei 165° schmelzen und schon über 100° sublimiren.

Durch Einwirkung von Chlor werden in dem Propionitril direct 2 H-Atome substituirt unter Bildung von α-Dichlorpropionitril $CH_3.CCl_2.CN$. Eine bei 103—107° siedende Flüssigkeit, die bei längerem Stehen, schnell beim Kochen mit Natrium oder Natriumamalgam, sich in den festen polymeren Körper $(C_3H_3Cl_2N)_3$ verwandelt. Letzterer krystallisirt in Tafeln, schmilzt bei 73,5° und zersetzt sich beim Erhitzen. Mit Schwefelsäure und Wasser erhitzt geben beide Körper α-Dichlorpropionsäure; mit Alkohol und Schwefelsäure den Ester derselben (v. S. 211).

4) **Butyronitril, Propylcyanid** $C_3H_7.CN$ siedet bei 118—119° und riecht nach bittern Mandeln. **Isopropylcyanid** $C_3H_7.CN$ entsteht auch durch längeres Erhitzen von Isobuttersäure mit Rhodankalium und siedet bei 107—108°.

5) **Valeronitrile** $C_5H_9.N = C_4H_9.CN$, **Butylcyanide.**

1) Das normale Butylcyanid siedet bei 140—141°; sp. Gew. 0,810 bei 0°. 2) Das Isobutylcyanid siedet bei 126—128° und riecht nach Bittermandeln; sp. Gew. 0,8227 bei 0°. 3) Das Tertiärbutylcyanid ist durch Erhitzen von Trimethylcarbinjodid $(CH_3)_3CJ$ mit Kalium-Quecksilbercyanid erhalten worden. Es siedet bei 105—106°, erstarrt in der Kälte krystallinisch und schmilzt bei +16°.

Von den höheren Nitrilen, welche leicht aus den entsprechenden Säureamiden mittelst P_2O_5 erhalten werden können, seien erwähnt: Lauronitril $C_{12}H_{23}N$ (Schmp. +4°), Myristonitril $C_{14}H_{27}N$ (19°), Palmitonitril $C_{16}H_{31}N$ (31°), Stearonitril $C_{18}H_{35}N$ (41°).

Allylcyanid $C_3H_5.CN = CH_2{:}CH.CH_2.CN$ kommt im rohen Senföl vor und entsteht durch Erhitzen von Allyljodid mit Cyankalium:

$$CH_2{:}CH.CH_2J + CNK = CH_2{:}CH.CH_2.CN + KJ.$$

Es ist eine lauchartig riechende Flüssigkeit, die bei 117—118° siedet; sp. Gew. 0,835 bei 15°. Mit alkoholischer Kalilösung gekocht geht es in Crotonsäure über (vgl. S. 225).

Nitroderivate des Acetonitrils.

Es gehören hierher einige Verbindungen, die zwar nicht direct aus Acetonitril erhalten worden sind, aber als Derivate desselben aufgefasst werden können (v. Ber. 16, 2419).

Nitroacetonitril $C_2H_2N_2O_2 = CH_2(NO_2).CN$ oder die hypothetische Knallsäure, wird als die Stammsubstanz der sog. knallsauren Salze betrachtet, welche von ihr durch Ersetzung der 2 H-Atome durch Metalle deriviren. Die säureähnliche Natur des Nitroacetonitrils findet in dem Einfluss der negativen Gruppen CN und NO_2 Erklärung (v. S. 272).

Ein Körper von der Zusammensetzung des Nitroacetonitrils ist aus dem fulminursauren Ammoniumsalz (S. 294) durch Einwirkung von conc. Schwefelsäure erhalten worden. Es ist ein fester krystallinischer Körper, in Wasser unlöslich, der bei 40° schmilzt und sich leicht verflüchtigt (Ber. 9, 783).

Knallquecksilber $C_2HgN_2O_2 = CHg(NO_2).CN$ (?) (s. Ber. 18, Ref. 148) entsteht durch Erwärmen eines Gemenges von Alkohol, Salpetersäure und salpetersaurem Quecksilberoxyd.

Man löst 1 Th. Quecksilber in 12 Th. Salpetersäure vom sp. Gew. 1,345, fügt 5,5 Th. Alkohol von 90% hinzu und schüttelt um. Nach einiger Zeit, sobald eine lebhafte Reaction eintritt, fügt man allmählich noch 6 Th. Alkohol hinzu. Das anfangs ausgeschiedene metallische Quecksilber löst sich wieder auf und es scheidet sich Knallquecksilber in Flocken aus (vgl. Ber. 9, 787).

Ueber zweckmässige Abänderungen des Verfahrens s. Ber. 19, 993 und 1370.

Das Knallquecksilber krystallisirt mit $^1/_2$ Mol. Wasser in seideglänzenden weissen Nadeln, die in heissem Wasser ziemlich leicht löslich sind. Beim Erhitzen, durch Stoss und Schlag, wie auch durch conc. Schwefelsäure explodirt es äusserst heftig. Durch Schwefelwasserstoff wird aus der Lösung Quecksilbersulfid gefällt, während die freigewordene Knallsäure sogleich in CO_2 und Rhodanammonium zerfällt. Durch Einwirkung von conc. Salzsäure wird unter Entwickelung von CO_2 HCl-Hydroxylamin gebildet, ein Verfahren, das sich zur Darstellung von Hydroxylamin eignet (Ber. 19, 993).

Bei der Einwirkung von Brom auf Knallquecksilber entsteht Dibromnitroacetonitril $CBr_2(NO_2).CN$, das grosse, in Alkohol und Aether lösliche Krystalle bildet und bei 50° schmilzt. Durch Jod entsteht das Jodid $CJ_2(NO_2).CN$; farblose Prismen, die bei 86° schmelzen. Durch Chlorgas wird das Knallquecksilber in $HgCl_2$, CNCl und Chlorpikrin $C(NO_2)Cl_3$ zersetzt. Durch wässeriges Ammoniak zerfällt es in Harnstoff und Guanidin.

Kocht man Knallquecksilber mit Wasser und Kupfer oder Zink, so wird Quecksilber gefällt und es entstehen Knallkupfer $C_2CuN_2O_2$ und Knallzink $C_2ZnN_2O_2$. Das Knallsilber $C_2Ag_2N_2O_2$ wird ähnlich dem Knallquecksilber erhalten und ist dem letzteren sehr ähnlich. Aus der heissen Lösung von Knallsilber wird durch Chlorkalium 1 Atom Silber als Chlorsilber gefällt; aus der Lösung krystallisirt das Doppelsalz $C_2AgKN_2O_2$, aus welchem durch Salpetersäure das saure Silbersalz $C_2AgHN_2O_2$ als unlöslicher weisser Niederschlag gefällt wird.

Dinitroacetonitril $CH(NO_2)_2.CN$. Das Ammoniumsalz wird durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Trinitroacetonitril erhalten:

$$C(NO_2)_3.CN + 4H_2S = C(NH_4)(NO_2)_2.CN + 4S + 2H_2O.$$

Durch Schwefelsäure wird aus dem Ammoniumsalz Dinitroacetonitril ausgeschieden, das man der Lösung durch Schütteln mit Aether entzieht. Es bildet grosse farblose Krystalle und verhält sich wie eine einbasische Säure. Das Silbersalz $C_2Ag(NO_2)_2N$ explodirt sehr heftig. Mit Brom entsteht die Verbindung $C_2Br(NO_2)_2N$.

Trinitroacetonitril $C(NO_2)_3.CN$ wird durch Einwirkung eines Gemenges von conc. Salpetersäure und Schwefelsäure auf fulminursaures Kalium erhalten; unter Entwickelung von CO_2 scheidet es sich als dickes, beim Erkalten erstarrendes Oel aus.

Das Trinitroacetonitril bildet eine weisse, krystallinische, kampferähnliche Masse, schmilzt bei 41,5° und explodirt bei 200°. Im Luftstrom verflüchtigt es sich schon bei 60°. Durch Wasser oder Alkohol wird es schon in der Kälte in CO_2 und das Ammoniumsalz des Nitroforms zerlegt (S. 92).

Fulminursäure $C_3N_3O_3H_3$, früher auch Isocyanursäure genannt. Ihre Alkalisalze entstehen beim Kochen von Knallquecksilber mit Chlorkalium oder Chlorammonium und Wasser. Zu ihrer Darstellung erwärmt man 60—75 Gr. Knallquecksilber mit 60 Cc. gesättigter Salmiaklösung und 700—800 Cc. Wasser, bis nicht mehr Quecksilberoxyd ausgeschieden wird; in der Lösung ist dann $HgCl_2$ und fulminursaures Ammonium enthalten. Man fällt dann alles Quecksilber durch Ammoniak aus, filtrirt und dampft die Lösung zur Krystallisation ein. Um die freie Säure zu gewinnen, fällt man das Ammoniumsalz mit Bleiacetat, zersetzt das gefällte Bleisalz mit Schwefelwasserstoff und dampft die Lösung ein.

Die Fulminursäure ist in Wasser, Alkohol und Aether löslich und bildet eine undeutlich krystallinische Masse, die bei 145° verpufft. Sie ist eine einbasische Säure und bildet schön krystallisirende Alkalisalze. Besonders charakteristisch ist das Cuprammoniumsalz $C_3N_3O_3H_3(CuNH_3)$, das aus der wässerigen Lösung der Säure oder ihrer Alkalisalze beim Kochen mit ammoniakalischer Kupfersulfatlösung in purpurfarbenen Kryställchen gefällt wird. Das Quecksilbersalz der Fulminursäure entsteht durch Erwärmen von Knallquecksilber mit alkal. Ammoniak.

Durch Einwirkung eines Gemenges conc. Salpetersäure und Schwefelsäure auf Fulminursäure entsteht Trinitroacetonitril:

$$C_3N_2O_3H_3 + 2NO_3H = C_2(NO_2)_3N + NH_3 + CO_2 + H_2O.$$

Die Constitution der Fulminursäure ist noch unbekannt. Ueber eine isomere Isofulminursäure s. Ber. 19, Ref. 22.

---

2) Isocyanide oder Carbylamine.

Parallel mit den Nitrilen oder Alkylcyaniden existirt eine Reihe von isomeren Verbindungen, welche **Isocyanide** oder **Carbylamine** genannt werden. Dieselben entstehen:

1) Beim Erwärmen von Chloroform und primären Aminbasen mit alkoholischer Kalilösung (A. W. Hofmann):

$$C_2H_5.NH_2 + CCl_3H = C_2H_5.NC + 3HCl.$$

Es beruht auf dieser Reaction die Carbylaminprobe von Hofmann zur Nachweisung der primären Amine (S. 144).

2) Durch Einwirkung der Alkyljodide auf Silbercyanid (v. S. 275) (Gautier):

$$C_2H_5J + NCAg = C_2H_5.NC + AgJ.$$

Zur Darstellung erhitzt man 2 Mol. Silbercyanid mit 1 Mol. des Jodides, das mit $^2/_3$ Vol. Aether verdünnt ist, im zugeschmolzenen Rohr bei 130—140° während einiger Stunden. Zu der erhaltenen Masse (einer Verbindung des Isocyanides mit Silbercyanid) fügt man Wasser und Cyankalium ($^1/_2$ Th.) und destillirt im Wasserbade ab (Ann. 151, 239).

3) In geringer Menge entstehen die Isonitrile bei der Darstellung der Nitrile aus Aetherschwefelsäuren und Cyankalium (S. 289).

Die Carbylamine sind farblose, destillirbare Flüssigkeiten, von äusserst widerlichem Geruch. In Wasser sind sie schwer löslich, leicht in Alkohol und Aether.

Während in den Nitrilen der Kohlenstoff der Cyangruppe mit den Alkoholradicalen fest gebunden ist, und der Stickstoff sich leicht als NH_3 abspaltet, — bleibt bei allen Zersetzungsreactionen der Isonitrile der Stickstoff mit dem Alkoholradical verbunden. Man nimmt daher in letztern die isomere Isocyangruppe an, in welcher der Stickstoff fünfwerthig erscheint:

$$\underset{\text{Isocyanid}}{CH_3\text{–}N{\equiv}C} \qquad \text{und} \qquad \underset{\text{Cyanid.}}{CH_3\text{–}C{\equiv}N}$$

Die Isocyanide sind durch ihre leichte Zersetzbarkeit durch verdünnte Säuren charakterisirt, wobei sie in Ameisensäure und Amine gespalten werden:

$$C_2H_5.NC + 2H_2O = C_2H_5.NH_2 + CH_2O_2.$$

Dieselbe Zersetzung erleiden sie beim Erhitzen mit Wasser auf etwa 180°. Durch Oxydation mit Quecksilberoxyd gehen sie in Isocyansäureester (S. 280) über:

$$C_2H_5.NC + HgO = C_2H_5.N{:}CO + Hg.$$

Aehnlich den Cyaniden vereinigen sich die Isocyanide mit HCl zu krystallinischen Verbindungen, welche durch Wasser in Ameisensäure und Aminbasen gespalten werden (v. S. 290). Mit H_2S vereinigen sie sich zu Thioformamiden (S. 247).

Methylisocyanid $CH_3.NC$, Methylcarbylamin, siedet bei 59° und löst sich in 10 Th. Wasser. Durch Wasser wird es beim Erwärmen leicht zersetzt.

Aethylisocyanid $C_2H_5.NC$ ist eine ölige, auf Wasser schwimmende Flüssigkeit, die bei 79° siedet.

Isoamyl-isocyanid $C_5H_{11}.NC$ siedet bei 137° und schwimmt auf Wasser.

Allylisocyanid $C_3H_5.NC$ siedet gegen 106°; sp. Gew. 0,796 bei 17°.

Amidderivate des Cyans.

Cyanamid $CN.NH_2$ oder Carbodiimid $C(NH)_2$ (s. u.) entsteht durch Einwirkung von Chlor- oder Bromcyan auf die aetherische oder wässerige Lösung von Ammoniak (Ber, 18, 462):

$$CNCl + 2NH_3 = CN.NH_2 + NH_4Cl.$$

Leichter gewinnt man es durch sog. Entschwefelung von Thioharnstoff mittelst $HgCl_2$, PbO_2 oder am besten Quecksilberoxyd (s. Ber. 18, 461):

$$CS\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix} + HgO = CN_2H_2 + HgS + H_2O.$$

Es bildet eine farblose, in Wasser, Alkohol und Aether sehr leicht lösliche Krystallmasse, die 40° schmilzt. Beim Erhitzen polymerisirt es sich zu Dicyandiamid und Tricyantriamid (Melamin). Mit starken Säuren bildet Cyanamid Salze, die durch Wasser zerlegt werden; andererseits vermag es auch mit Metallen Salze zu bilden. Fügt man zu der wässerigen Lösung von Cyanamid ammoniakalisches Silbernitrat, so wird das Silbersalz $CN_2Ag_2 = CN.NAg_2$ (s. u.) als gelber amorpher Niederschlag gefällt. Durch Kupfersulfat wird das schwarze Kupfersalz CN_2Cu gefällt. Solche Salze entstehen auch direct beim Erhitzen der cyansauren Salze der Erdalkalien und der Schwermetalle $(CO{:}N)_2Ca = CN_2Ca + CO_2$.

Durch Einwirkung von Schwefelsäure oder Salzsäure nimmt Cyanamid leicht Wasser auf und bildet Harnstoff $CN_2H_2 + H_2O =$

$CO(NH_2)_2$; mit H_2S entsteht Schwefelharnstoff. Mit Ammoniak verbindet es sich zu Guanidin (S. 303).

Die Umsetzungen und Bildungsweisen des Cyanamides geben keine sichere Entscheidung, ob dasselbe als Amid $CN.NH_2$ oder als Carbodiimid $HN{:}C{:}NH$ aufzufassen ist; vielleicht sind beide Formen tautomer. Dagegen existiren wahrscheinlich zwei isomere Arten von Alkylderivaten (ähnlich wie bei der Cyansäure).

Die alkylirten Cyanamide entstehen durch Einwirkung von Chlorcyan auf primäre Amine in aetherischer Lösung:

$$CNCl + NH_2.CH_3 = CN.NH.CH_3 + HCl;$$

ferner beim Erwärmen der Alkylthioharnstoffe mit Quecksilberoxyd und Wasser:

$$CS\begin{matrix}\diagup NH.CH_3\\ \diagdown NH_2\end{matrix} + HgO = CN.NH.CH_3 + HgS + H_2O.$$

Methylcyanamid $CN.NH.CH_3$ und **Aethylcyanamid** $CN.NH.C_2H_5$ sind nicht krystallisirbare dicke Syrupe von neutraler Reaction. Sie verwandeln sich leicht in die polymeren Isomelaminderivate (S. 300).

Diaethylcyanamid $CN.N(C_2H_5)_2$ entsteht durch Einwirkung von Aethyljodid auf Cyanamidsilber, welchem darnach die Formel $CN.NAg_2$ zukommt. Eine bei 186—190° siedende Flüssigkeit. Zerfällt beim Kochen mit Salzsäure in CO_2, NH_3 und Diaethylamin $NH(C_2H_5)_2$.

Allylcyanamid $CN_2H(C_3H_5)$, **Sinamin** genannt, entsteht aus Allylthioharnstoff, ist krystallinisch und polymerisirt sich leicht zu Triallylmelamin (s. S. 300).

Dicyanamid $NH(CN)_2$, Dicyanimid ist nur in einigen Salzen bekannt. Das Kaliumsalz C_2N_3K entsteht beim Erhitzen von Cyankalium mit Paracyan oder mit Quecksilbercyanid (Ber. 13, 2202) und krystallisirt in dünnen Nadeln. Durch Silbernitrat wird aus der Lösung das Silbersalz C_2N_3Ag als weisser Niederschlag gefällt.

Amide der Dicyansäuren.

Das Cyanamid $CN.NH_2$ kann als das Amid der normalen Cyansäure $CN.OH$, das Carbodiimid $HN{:}C{:}NH$ als das Imid der hypothetischen Isocyansäure $HN{:}CO$ (s. S. 277) aufgefasst werden. In gleicher Weise leiten sich von den hypothetischen zwei isomeren Dicyansäuren

$HO.C\begin{matrix}\diagup N\\ \diagdown N\end{matrix}\!\!\equiv\!\!C.OH$ u. $CO\begin{matrix}\diagup NH\\ \diagdown NH\end{matrix}CO$

Normale Dicyansäure — Isodicyansäure

die Amidderivate

$H_2N.C\begin{matrix}\diagup N\\ \diagdown N\end{matrix}\!\!\equiv\!\!C.NH_2$ u. $HN{:}C\begin{matrix}\diagup NH\\ \diagdown NH\end{matrix}C{:}NH$

Dicyandiamid — Isodicyandiimid

ab, welche beide Formeln wahrscheinlich tautomer und nur in ihren (noch nicht bekannten) Alkylderivaten isomer sind. Das sog.

Dicyandiamid $C_2H_4N_4$, auch Param genannt, nach den obigen For-

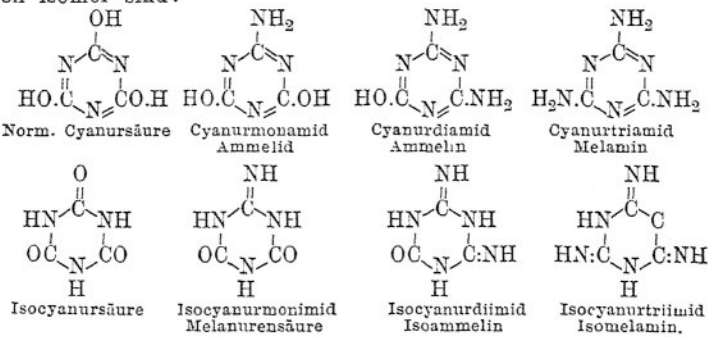
meln constituirt, entsteht durch Polymerisation von Cyanamid bei längerem Stehen oder beim Verdampfen der wässerigen Lösung. Krystallisirt aus Alkohol und Aether in Blättchen und schmilzt bei 205°; unlöslich in Aether. Manche Reactionen lassen es möglich erscheinen, dass das Dicyandiamid als Cyanguanidin $HN{:}C\begin{smallmatrix}NH_2\\NH.CN\end{smallmatrix}$ aufzufassen ist (s. Ber. **16**, 1464 u. **18**, 3106. Indessen finden diese Reactionen (so die Bildung von Guanylharnstoff, s. u.) auch aus der Amid- oder Imidformel Erklärung (v. Ber. **19**, 2086).

Bei der Einwirkung von verdünnten Säuren auf Dicyandiamid- oder auf Cyanamid entsteht das sog. **Dicyandiamidin** $C_2H_6N_4O = HN{:}C\begin{smallmatrix}NH_2\\NH.CO.NH_2\end{smallmatrix}$, **Guanylharnstoff**, welches auch durch Schmelzen eines Guanidinsalzes mit Harnstoff erhalten wird. Es ist krystallinisch, stark basisch und absorbirt Kohlensäure. Beim Erwärmen mit Barytwasser zerfällt es in Harnstoff, CO_2 und $2NH_3$ (s. Ber. **20**, 68).

Beim Kochen von Dicyandiamid mit Barytwasser entsteht die sog. **Amidodicyansäure** $CO\begin{smallmatrix}NH\\NH\end{smallmatrix}C{:}NH$ (?), welche in Nadeln krystallisirt und beim Erwärmen mit Schwefelsäure in Biuret übergeht.

Amide der Cyansäuren.

Wie von der Cyansäure und Dicyansäure (s. o.) leiten sich auch von den Cyanursäuren (S. 279) Amid- und Imidderivate ab, welche wahrscheinlich tautomer und nur in ihren Alkylverbindungen isomer sind:



Melamin $C_3H_6N_6 = C_3N_3(NH_2)_3$ (s. o.), **Cyanuramid**, entsteht: durch Polymerisirung von Cyanamid oder Dicyandiamid beim Erhitzen auf 150° (neben Melam); durch Erhitzen von Trithiocyanursäure-methylester (S. 289) mit conc. Ammoniak auf 180°; durch Erhitzen von Cyanurchlorid mit conc. Ammoniak auf 100°:

$$C_3N_3Cl_3 + 6NH_3 = C_3N_3(NH_2)_3 + 3NH_4Cl.$$

Man gewinnt es aus dem sog. rohen Melam (S. 300) durch Ausziehen mit Wasser (Rhodan-Melamin) und Fällen mit Soda (Ber. 19, Ref. 345), oder leichter aus Cyanurchlorid (Hofmann, Ber. 18, 2765).

Das Melamin ist in Alkohol und Aether fast unlöslich, krystallisirt aus heissem Wasser in glänzenden monoklinen Prismen. Es sublimirt beim Erhitzen und zersetzt sich in Mellon und NH_3. Mit 1 Aeq. der Säuren bildet es krystallinische Salze.

Beim Kochen mit Alkalien oder Säuren wird das Melamin durch Abspaltung von Ammoniak successive in **Ammelin** $C_3H_5N_5O = C_3N_3(NH_2)_2.OH$ (s. o.) (ein weisses, in Wasser unlösliches Pulver, das sich in Alkalien und Mineralsäuren löst), **Ammelid** $C_3H_4N_4O_2 = C_3N_3(NH_2)(OH)_2$ (ein weisses Pulver, das mit Säuren und Basen Salze bildet) und zuletzt in Cyanursäure $C_3N_3(OH)_3$ verwandelt (s. Ber. 19, Ref. 341). Beim Schmelzen von Melamin mit Kalihydrat entsteht direct cyansaures Kalium.

Die sog. **Melanurensäure** $C_3H_4N_4O_2$, welche aus Melam und Melem (S. 300) durch Erhitzen mit conc. Schwefelsäure gewonnen wird (Ber. 19, Ref. 244), und auch aus Dicyandiamid durch Addition von CO_2 (beim Erhitzen mit Ammoniumcarbonat) gebildet wird, ist ein weisses amorphes Pulver, das sich in Alkalien und Säuren zu Salzen löst, und beim Kochen mit Alkalien und Säuren in NH_3 und Cyanursäure zerlegt wird. Sie ist vielleicht identisch mit dem Ammelid (Ber. 19, Ref. 341) oder stellt das isomere Isocyanurimid dar (s. o. u. Ber. 18, 3106). Nach ihren Salzen scheint der Melanurensäure die verdoppelte Formel $C_6H_8N_8O_4$ zuzukommen (Ber. 19, Ref. 245).

Das **Thioammelin** $C_3H_5N_5S = (CN)_3(NH_2)_2.SH$, welches aus Dicyandiamid durch Addition von Thiocyansäure CN.SH und aus Cyanurchloramid $C_3N_3(NH_2)_2Cl$ durch Kaliumsulfhydrat gebildet wird, entspricht dem Ammelin (s. o.) (Ber. 20, 1059). Seine Ester werden aus Trithiocyanursäureestern durch Erhitzen mit Ammoniak gebildet (s. S. 289).

Alkylderivate des Melamins.

Während das Melamin nur in einer Form bekannt ist (ähnlich wie die Cyanursäure), als Cyanurtriamid, existiren zwei Reihen isomerer Alkylderivate, die sich vom normalen Melamin (Cyanurtriamid) und vom hypothetischen Isomelamin (S. 298) ableiten:

1) $C_3N_3(NHR)_3$ u. $C_3N_3(NR_2)_3$ — Normale Alkylmelamine

2) $C_3N_3H_3(NR)_3$ — Isoalkylmelamine.

Dieselben unterscheiden sich sowohl ihren Bildungsweisen als ihren Umsetzungsproducten nach deutlich von einander.

1) Die *normalen Alkylmelamine* entstehen aus den Trithiocyanursäureestern $C_3N_3(S.CH_3)_3$ (s. S. 289) und aus Cyanurchlorid $C_3N_3Cl_3$ durch Erhitzen mit primären und secundären Aminen (Ber. 18, Ref. 498):

$$C_3N_3Cl_3 + 3NH(CH_3)_2 = C_3N_3\left(N\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right)_3 + 3HCl.$$

Durch Erhitzen mit conc. Salzsäure werden sie in Cyanursäure und die componirenden Alkylamine gespalten.

Trimethylmelamin $C_3N_3(NH.CH_3)_3$ ist in Wasser, Alkohol und Aether sehr leicht löslich und schmilzt bei 115°. **Triaethylmelamin** $C_3N_3(NH.C_2H_5)_3$ krystallisirt in Nadeln und schmilzt bei 73—74°.

Hexamethylmelamin $C_3N_3[N(CH_3)_2]_3$ bildet bei 171° schmelzende Nadeln. **Hexaaethylmelamin** $C_3N_3[N(C_2H_5)_2]_3$ ist flüssig; wird durch Salzsäure in Cyanursäure und 3 Mol. Diaethylamin zerlegt.

2) Die *Alkylisomelamine* entstehen durch Polymerisirung der Alkylcyanamide CN.NHR beim Eindampfen ihrer Lösungen (erhalten aus den Alkylthioharnstoffen durch Erwärmen mit Quecksilberoxyd und Wasser, s. S. 297). Gleich den Alkylmelaminen sind es krystallinische Körper; beim Erhitzen mit Salzsäure aber werden sie in Cyanursäureester und Chlorammonium gespalten (Ber. 18, 2784).

Trimethylisomelamin $C_3N_3H_3(N.CH_3)_3 + 3H_2O$ schmilzt wasserfrei bei 179° und sublimirt schon gegen 100°. **Triaethylisomelamin** $C_3N_3H_3(N.C_2H_5)_3 + 4H_2O$ bildet sehr leicht lösliche Nadeln.

Ueber Phenylderivate der zwischen Melamin und Isomelamin stehenden gemischten Melamine (zugleich Amid- und Imidkörper) s. Hofmann Ber. 18, 3217.

Complicirtere Cyanamide.

Melam $C_6H_9N_{11}$ entsteht beim raschen Erhitzen von Rhodanammonium oder von Rhodankalium mit Chlorammonium auf 200° — neben Melem und Rhodanmelamin. Beim Kochen mit Wasser löst sich letzteres auf und es hinterbleiben Melam und Melem, von denen ersteres in Alkalien löslich ist (Ber. 19, Ref. 340). Es bildet ein körniges, in Wasser unlösliches Pulver. Beim Kochen mit conc. Säuren oder Alkalien zerfällt es in NH_3 und Ammelin; seine Constitution ist daher vielleicht $(NH_2)_2C_3N_3(NH)C_3N_3(NH_2)_2$ (l. c.).

Melem $C_6H_6N_{10}$ (s. o.) zerfällt beim Kochen mit Alkalien oder Säuren in NH_3 und Ammelid und hat wahrscheinlich die Constitution $(NH_2)C_3N_3(NH)_2C_3N_3(NH_2)$.

Mellon $C_3H_3N_9 = C_3N_3(NH)_3C_3N_3$ entsteht beim Glühen von Rhodanammonium, Melam, Ammelin etc. Beim Kochen mit Alkalien zerfällt es in NH_3 und **Cyamelursäure** $C_6H_3N_3O_3$ (Ber. 19, Ref. 340).

Imidoaether und Amidine.

In naher Beziehung zu den Nitrilen und Cyanamiden stehen: die Imidoaether, die Amidine und das Guanidin (303).

Die Imidoaether $R.C\begin{matrix}=NH\\ -OR\end{matrix}$ (ihre HCl-Salze) entstehen durch Einwirkung von HCl auf das Gemenge eines Nitrils mit einem Alkohol (in molecularen Mengen) (Pinner, Ber. 16, 353, 1654):

$$CH_3.CN + C_2H_5.OH + HCl = CH_3.C\begin{matrix}=NH.HCl\\ -O.C_2H_5\end{matrix}$$

Acetimidoaether.

Acetimidoaethylaether, aus dem HCl-Salz mittelst Natronlauge abgeschieden, bildet eine eigenthümlich riechende Flüssigkeit, die bei 97°

siedet. Sein HCl-Salz krystallisirt in glänzenden Blättern und wird, gleich den andern Imidoaethern, beim Erhitzen leicht zersetzt (unter Bildung von Acetamid und Aethylchlorid).

In analoger Weise, wie die Acetimidoaether, entstehen aus CHN, Alkohol und HCl die Formimidoaether:

$$HCN + C_2H_5.OH + HCl = HC\overset{NH.HCl}{\underset{O.C_2H_5}{<}}$$

Formimidoaethylaether.

Dieselben sind nur in ihren HCl-Salzen bekannt, welche verschiedene bemerkenswerthe Umwandlungen erleiden. Beim Stehen mit Alkoholen werden sie in Orthoameisensäureester (s. diese) verwandelt:

$$HC\overset{NH.HCl}{\underset{O.C_2H_5}{<}} + 2CH_3.OH = HC\overset{O.CH_3}{\underset{O.C_2H_5}{\overset{O.CH_3}{<}}} + NH_4Cl.$$

Mit Ammoniak und Aminen (primären und secundären) bilden sie Amidine:

$$HC\overset{NH.HCl}{\underset{O.C_2H_5}{<}} + NH_3 = HC\overset{NH}{\underset{NH_2}{<}} HCl + C_2H_5.OH.$$

In gleicher Weise reagiren alle andern Imidoaether. Bei der Einwirkung von Hydroxylamin geben alle Imidoaether die den Aldoximen und Acetoximen (S. 186) entsprechenden Acidoxime (Ber. 17, 185):

$$RC\overset{NH.HCl}{\underset{O.C_2H_5}{<}} + NH_2.OH = RC\overset{N(OH)}{\underset{O.C_2H_5}{<}} + NH_4Cl.$$

Ueber die Verbindungen der Imidoaether mit Phenylhydrazin s. Ber. 17, 2002.

Den Imidoaethern entsprechen die Imidothioaether. Dieselben entstehen in analoger Weise durch Einwirkung von HCl auf ein Gemenge der Nitrile (der Benzolklasse) mit Mercaptanen:

$$C_6H_5.CN + HS.C_2H_5 = C_6H_5.C\overset{NH}{\underset{S.C_2H_5}{<}},$$

ferner aus den Thioamiden (der Benzolklasse) mit Alkyljodiden (Ber. 15, 564).

$$C_6H_5.CS.NH_2 + C_2H_5J = C_6H_5.C\overset{NH}{\underset{S.C_2H_5}{<}} + HJ.$$

Die Imidothioaether besitzen die gleiche Constitution wie die Isothioamide (S. 247).

Die Amidine $R.C\overset{NH}{\underset{NH_2}{<}}$, in welchen die Wasserstoffatome durch Alkyle ersetzt sein können, entstehen:

1) aus den Imidchloriden, Thioamiden und Isothioamiden (S. 247) (Ber. 16, 146) durch Einwirkung von Ammoniak oder Aminen (prim. u. secund.):

$$CH_3.CCl{:}N(C_6H_5) + NH_2.CH_3 = CH_3.C\overset{N.CH_3}{\underset{NH.C_6H_5}{<}} + HCl$$

$$C_6H_5.CS.NH_2 + NH_3 = C_6H_5.C\overset{NH}{\underset{NH_2}{<}} + H_2S;$$

2) aus den Nitrilen durch Erhitzen mit Chlorammonium oder mit HCl-Aminen:

$$CH_3.CN + NH_2.C_6H_5 = CH_3.C\overset{N.C_6H_5}{\underset{NH_2}{<}};$$

3) aus Säureamiden durch Einwirkung von HCl (Ber. 15, 208):

$$2CH_3.CO.NH_2 = CH_3.C\overset{NH}{\underset{NH_2}{<}} + CH_3.CO_2H;$$

4) aus den Imidoaethern (S. 301) mittelst Ammoniak und Aminen (Ber. 16, 1647, 17, 179).

Die Amidine sind einsäurige Basen, welche in freiem Zustande sehr unbeständig sind und leicht durch Einwirkung verschiedener Reagentien Wasser aufnehmen, die Imidgruppe abspalten und die Säuren oder Säureamide regeneriren:

$$CH_3.C\overset{NH}{\underset{NH_2}{<}} + H_2O = CH_3.CO.NH_2 + NH_3.$$

Durch H_2S werden die Amidine unter Austritt der Imid- oder Amidgruppe in Thioamide (S. 247) übergeführt; in gleicher Weise reagirt CS_2, in dem zugleich Rhodanwasserstoff CNSH, resp. Senföle CS.NR gebildet werden (Ann. 192, 30). Durch Essigsäureanhydrid erleiden sie verschiedenartige Umwandlungen (Ber. 17, 176 u. 2004). Bei der Einwirkung von Hydroxylamin wird in ihnen die Imidgruppe durch die Oximidgruppe N.OH ersetzt, unter Bildung von Oxamidinen $R.C\overset{N.OH}{\underset{NH}{<}}$ (Ber. 17, 185) (s. u.). Durch Einwirkung von Acetessigester auf die Amidine entstehen die sog. Pyrimidine (s. diese).

Formamidin $CN_2H_4 = CH\overset{NH}{\underset{NH_2}{<}}$ **(Methenylamidin)** ist nur in seinen Salzen bekannt. Sein HCl-Salz $CN_2H_4.HCl$ entsteht aus CNH.HCl (S. 272) beim Erwärmen mit Alkohol:

$$2CNH.HCl + 2C_2H_5.OH = CN_2H_4.HCl + C_2H_5Cl + CHO_2.C_2H_5.$$

Es bildet sehr hygroskopische Krystalle, die bei 81° schmelzen, und wird durch Alkalien in NH_3 und Ameisensäure zersetzt.

Acetamidin $C_2H_6N_2 = CH_3.C\overset{NH}{\underset{NH_2}{<}}$ **(Acediamin), Aethenylamidin,** entsteht beim Erhitzen von Acetamid im HCl-Strom. Sein HCl-Salz krystallisirt in grossen glänzenden Prismen und schmilzt bei 165°. Das durch Alkalien abgeschiedene Acetamidin reagirt stark alkalisch und zerfällt leicht in NH_3 und Essigsäure. Die höheren Amidine und ihre Alkylderivate werden leicht nach den allgemeinen Methoden erhalten (vgl. Ber. 17, 178).

Zu den Amidinen gehören ebenfalls die sog. Anhydrobasen und die Aethenylderivate der Benzolreihe (s. diese).

Oxamidine oder Amidoxime $R.C\overset{N.OH}{\underset{NH_2}{<}}$.

Dieselben können als Amidine aufgefasst werden, in denen 1 H-Atom der Amid- oder Imidgruppe durch Hydroxyl ersetzt ist. Sie entstehen:

durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Amidine (s. S. 302); durch Addition von Hydroxylamin zu den Nitrilen (Ber. 17, 2746):

$$CH_3.CN + NH_2.OH = CH_3.C\begin{matrix}NH_2\\N.OH\end{matrix}$$

Acetonitril — Aethenylamidoxim;

durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Thioamide (Ber. 19, 1668):

$$CH_3.CS.NH_2 + NH_2.OH = CH_3.C\begin{matrix}NH_2\\N.OH\end{matrix} + H_2S.$$

Die Amidoxime sind krystallinische, sehr unbeständige Körper, die leicht in Hydroxylamin und die Säureamide oder Säuren zerfallen.

Methenylamidoxim $CH_4N_2O = CH\begin{matrix}NH_2\\N.OH\end{matrix}$, Isuretin, isomer mit Harnstoff $CO(NH_2)_2$, entsteht beim Verdunsten der alkoh. Lösung von Hydroxylamin mit Cyanwasserstoff. Es krystallisirt in dem Harnstoff ähnlichen rhombischen Prismen und schmilzt unter theilweiser Zersetzung bei 104—105°. Es reagirt alkalisch, und bildet mit 1 Aeq. der Säuren krystallinische Salze, die mit Wasser erwärmt sich in Ameisensäure NH_3, und $NH_2.OH$ zersetzen.

Aethenylamidoxim $C_2H_6N_2O = CH_3.C\begin{matrix}NH_2\\N.OH\end{matrix}$, aus Acetonitril mit Hydroxylamin, ist in Wasser sehr leicht löslich, krystallisirt in Nadeln und schmilzt bei 135°. Zerfällt beim Erwärmen mit Wasser in $H_2N.OH$ und Acetamid.

Durch Einwirkung von Säureanhydriden oder Säurechloriden auf die Amidoxime entstehen die sog. Azoxime (Ber. 18, 1062) (s. Benzenylamidoxim).

Guanidin $CN_3H_5 = HN{:}C\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}$, Carb-diamid-imid, ist zuerst durch Oxydation von Guanin mit Salzsäure und Kaliumchlorat erhalten worden; daher die Benennung. Synthetisch entsteht es beim Erhitzen von Jodcyan mit NH_3, oder von Cyanamid (S. 296) mit Salmiak in alkoholischer Lösung auf 100°:

$$CN.NH_2 + NH_3\,HCl = C\begin{matrix}NH_2\\=NH.HCl\\NH_2\end{matrix},$$

ähnlich wie aus CNH Formamidin gebildet wird (S. 302). Ferner wird es durch Erhitzen von Chlorpikrin oder Orthokohlensäureester mit wässerigem Ammoniak auf 150° erhalten:

$$CCl_3(NO_2) + 3NH_3 = CN_3H_5.HCl + 2HCl + NO_2H.$$

Man gewinnt das Guanidin am leichtesten aus seinem Rhodan-Salz, welches durch längeres Erhitzen von Rhodanammonium auf 180—190° erhalten wird und durch weitere Umwandlung des zunächst gebildeten Thioharnstoffs entsteht:

$$2\,\begin{matrix}H_2N\\H_2N\end{matrix}\!\!>\!CS = \begin{matrix}H_2N\\H_2N\end{matrix}\!\!>\!C{:}NH, CNSH + H_2S.$$

Um aus dem Rhodan-Salz das freie Guanidin abzuscheiden, dampft man die wässerige Lösung mit der aequivalenten Menge Kaliumcarbonat ein, entzieht der Masse durch Kochen mit Alkohol das Rhodankalium, führt das rückständige kohlensaure Guanidin mittelst Schwefelsäure in das Sultfat über, und scheidet aus letzterem mittelst Baryt das freie Guanidin ab (Ber. 7, 92).

Das Guanidin bildet in Wasser und Alkohol leicht lösliche Krystalle, die an der Luft zerfliessen. Es ist eine starke Base, die an der Luft Kohlensäure absorbirt und mit 1 Aeq. der Säuren krystallinische Salze bildet. Das Nitrat $CN_3H_5.HNO_3$ bildet grosse in Wasser schwer lösliche Blätter. Das HCl-Salz $CN_3H_5.HCl$ giebt ein in gelben Nadeln krystallisirendes Platindoppelsalz. Das Carbonat $(CN_3H_5)_2.H_2CO_3$ bildet quadratische Säulen und reagirt alkalisch. Das Rhodansalz $CN_3H_5.HSCN$ krystallisirt in grossen Blättern, die bei 118° schmelzen.

Der Nachweis von Guanidin geschieht am besten durch Ueberführung dessen in Guanylharnstoff (S. 298) (Ber. 20, 71).

Durch Alkoholradicale substituirte Guanidine entstehen nach analogen Reactionen wie das Guanidin, namentlich beim Erhitzen von Cyanamid mit den HCl-Salzen der primären Amine:

$$CN.NH_2 + NH_2(CH_3).HCl = CN_3H_4(CH_3).HCl.$$

Methylguanidin $CN_3H_4(CH_3)$, durch Silberoxyd aus dem HCl-Salz abgeschieden, bildet eine zerfliessliche krystallinische Masse und giebt mit 1 Aeq. der Säuren gut krystallisirende Salze. Es entsteht ebenfalls beim Kochen von Kreatin mit Quecksilberoxyd und Wasser.

Triaethylguanidin $CN_3H_2(C_2H_5)_3$ entsteht beim Kochen von Diaethylthioharnstoff und Aethylamin in alkoholischer Lösung mit Quecksilberoxyd, wobei der Schwefel direct durch die Imidgruppe ersetzt wird (vgl. Thioharnstoffe):

$$CS\langle^{NH.C_2H_5}_{NH.C_2H_5} + NH_2.C_2H_5 + HgO = C_2H_5.N{:}C\langle^{NH.C_2H_5}_{NH.C_2H_5} + HgS + H_2O.$$

Umgekehrt wird aus den alkylirten Guanidinen beim Erhitzen mit CS_2 die Imidgruppe durch Schwefel ersetzt (ähnlich wie bei den Amidinen, S. 302) unter Bildung von Thioharnstoffen.

Besonders zahlreich sind die Benzolderivate des Guanidins. Auch durch Säurereste kann der Wasserstoff des Guanidins ersetzt werden; wir werden diese Verbindungen bei den Harnstoffderivaten näher betrachten.

Wie mit Mineralsäuren, so bildet das Guanidin auch mit den Fettsäuren Salze. Erhitzt man dieselben auf 220—230°, so entstehen unter Abspaltung von Wasser und Ammoniak eigenthümliche Basen, die **Guanamine**, welche durch Zusammentritt von 1 Mol. der Säuren mit 2 Mol. Guanidin gebildet sind. Dieselben sind einsäurig und besitzen wahrscheinlich eine den Amidinen (S. 301) ähnliche Structur. Es ge-

hören hierher Formoguanamin $C_3H_5N_5$, aus Ameisensäure-guanidin, Acetguanamin $C_4H_7N_5$, aus dem essigsauren Salz, Propioguanamin $C_5H_9N_5$, Butyro- und Isobutyroguanamin $C_6H_{11}N_5$ etc. (Ber. 9, 454).

Zweiwerthige Verbindungen.

Wie aus den Kohlenwasserstoffen durch Ersetzung eines Wasserstoffatoms durch einwerthige Gruppen die einwerthigen Verbindungen sich ableiten, ganz in derselben Weise deriviren durch Eintritt von zwei einwerthigen Gruppen die zweiwerthigen Verbindungen (vgl. S. 93).

Durch Ersetzung von Wasserstoff durch zwei Hydroxyle entstehen die zweiwerthigen Alkohole oder die Glycole, welche man auch als Dialkohole bezeichnen kann:

$$C_2H_4\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} = \begin{matrix}CH_2.OH\\|\\CH_2.OH\end{matrix}$$

Aethylenglycol.

Ersetzt man in den Glycolen zwei Wasserstoffe durch Sauerstoff, so entstehen die zweiwerthigen (dihydrischen) einbasischen Säuren, welche eine Carboxyl- und eine Hydroxylgruppe enthalten:

$$C_2H_2O\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} = \begin{matrix}CH_2.OH\\|\\CO.OH\end{matrix}$$

Glycolsäure.

Durch weitere Ersetzung von zwei Wasserstoffatomen durch Sauerstoff entstehen die zweiwerthigen, zweibasischen Säuren, welche 2 Carboxyle enthalten:

$$C_2O_2\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} = \begin{matrix}CO.OH\\|\\CO.OH\end{matrix}$$

Oxalsäure.

An diese drei Hauptgruppen zweiwerthiger Verbindungen reihen sich dann in genetischem Zusammenhang mit ihnen stehende zahlreiche Derivate.

Im weiteren Sinne können als zweiwerthige Verbindungen alle Körper von doppelter und gemischter Function aufgefasst werden, wie die Ketonsäuren (s. S. 251). Ferner gehören zu ihnen die Aldehydalkohole, wie Aldol $C_3H_6\begin{matrix}OH\\CHO\end{matrix}$ und die Ketonalkohole (s. S. 328), die Dialdehyde, wie Glyoxal CHO.CHO und die Diketone (s. S. 332), die Aldehydsäuren, wie Glyoxylsäure $CHO.CO_2H$ (S. 334) etc.

Zweiwerthige Alkohole und Glycole.

Die Glycole wurden im Jahre 1856 von Würtz aus den Halogenverbindungen der Alkylene C_nH_{2n} erhalten. Sie entstehen nach folgenden Methoden:

1) Man erhitzt die Alkylenhaloide (S. 79) mit essigsaurem Silber (und Eisessig) oder mit essigsaurem Kalium in alkoholischer Lösung:

$$C_2H_4Br_2 + 2C_2H_3O_2.Ag = C_2H_4\begin{matrix}O.C_2H_3O\\O.C_2H_3O\end{matrix} + 2AgBr.$$

Aethylendiacetat.

Die so erhaltenen Essigsäureester werden durch Destillation gereinigt und dann mit Kalilauge verseift:

$$C_2H_4\begin{matrix}O.C_2H_3O\\O.C_2H_3O\end{matrix} + 2KOH = C_2H_4\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} + 2C_2H_3O_2K.$$

Bei der Einwirkung von essigsaurem Kalium entsteht gewöhnlich ein Gemenge von Diacetat und Monoacetat, wie auch von freiem Glycol; das Gemenge wird mit Kali- und Barythydrat verseift. Eine directe Umwandlung der Alkylenhaloide in Glycole lässt sich auch erzielen durch Erhitzen mit Wasser und Bleioxyd, oder Natrium- und Kaliumcarbonat (vgl. S. 98). Erhitzt man Aethylenbromid mit viel Wasser längere Zeit über 100°, so wird es vollständig in Aethylenglycol umgewandelt, während bei wenig Wasser Aldehyd entsteht (Ann. 186, 893).

2) Ein anderes Verfahren besteht darin, dass man die Alkylene C_nH_{2n} mit wässeriger unterchloriger Säure schüttelt und die gebildeten Chlorhydrine mit wässerigem Silberoxyd zerlegt:

$$C_2H_4 + ClOH = C_2H_4\begin{matrix}Cl\\OH\end{matrix} \text{ und}$$

$$C_2H_4\begin{matrix}Cl\\OH\end{matrix} + AgOH = C_2H_4\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} + AgCl.$$

In geringer Menge entstehen die Glycole auch durch Einwirkung von Wasserstoffhyperoxyd auf die Olefine C_nH_{2n}:

$$C_2H_4 + H_2O_2 = C_2H_4(OH)_2.$$

Aus der Bildungsweise der Glycole, aus den Alkylenen C_nH_{2n} mittelst deren Additionsprodukte, folgt, dass in den Glycolen die Hydroxyle an zwei verschiedene Kohlenstoffatome gebunden sind. Ein Kohlenstoffatom vermag nur eine Hydroxylgruppe fest zu binden. So kann man aus dem Aethylidenchlorid $CH_3.CHCl_2$ nicht das entsprechende Aethylidenglycol $CH_3.CH(OH)_2$ erhalten. Wo solche Dihydroxyde entstehen müssten, scheidet sich Wasser aus und bilden sich die entsprechenden Anhydride — die Aldehyde (vgl. S. 171):

$$CH_3.CH\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} \text{ bildet } CH_3.CHO + H_2O.$$

Fester ist die Bindung von zwei Hydroxylen mit einem Kohlenstoffatom, wenn das benachbarte Kohlenstoffatom mit negativen Elementen verbunden ist. So ist das ziemlich beständige Hydrat des Chlorals $CCl_3.CHO + H_2O$ als eine Dihydroxylverbindung (als Trichloraethylidenglycol) aufzufassen $CCl_3.CH\langle^{OH}_{OH}$ (vgl. ferner die Glyoxylsäure und Mesoxalsäure). Es sind aber solche Hydroxylgruppen meist nicht, wie in den Glycolen, eines weitern Austausches fähig.

Während mithin die Bindung von zwei Hydroxylen an einem Kohlenstoffatom nur eine sehr lose ist, können dagegen zwei Sauerstoffatome fest gebunden werden, wenn letztere anderseits mit Alkohol- oder Säure-radicalen verkettet sind, — wie in

$CH_3.CH\langle^{O.C_2H_5}_{O.C_2H_5}$ und $CH_3.CH\langle^{O.C_2H_3O}_{O.C_2H_3O}$

Aethyliden-diaethylat Aethyliden-diacetat.

Die für die Glycole möglichen Isomerien leiten sich aus den entsprechenden Grenzkohlenwasserstoffen nach den allgemeinen Regeln ab, mit der Beschränkung, dass an jedes Kohlenstoffatom nur eine Hydroxylgruppe gebunden werden kann. So deriviren vom Propan zwei Glycole $C_3H_6(OH)_2$:

$CH_3.CH(OH).CH_2.OH$ und $CH_2(OH).CH_2.CH_2.OH$

α-Propylenglycol γ-Propylenglycol.

Ersteres enthält eine primäre und eine secundäre Alkoholgruppe (v. S. 97) und kann daher als primär-secundäres Glycol bezeichnet werden; letzteres enthält zwei primäre Alkoholgruppen und stellt ein diprimäres Glycol dar etc. Aehnlich bezeichnet man auch zweckmässig die höheren Glycole.

Die Glycole sind neutrale dicke Flüssigkeiten, die allen Eigenschaften nach in der Mitte zwischen den einwerthigen Alkoholen und dem dreiwerthigen Glycerin stehen. Mit der Anzahl der in einer Verbindung enthaltenen alkoholischen OH-Gruppen nimmt die Löslichkeit derselben in Wasser zu, während die Löslichkeit in Alkohol und namentlich in Aether abnimmt; zugleich tritt eine beträchtliche Erhöhung der Siedepunkte ein und die Körper gewinnen einen süssen Geschmack, — indem so ein allmähliger Uebergang von den Kohlenwasserstoffen zu den Zuckerarten stattfindet. Dem entsprechend besitzen die Glycole einen süsslichen Geschmack, sind in Wasser sehr leicht, in Aether aber nur wenig löslich und sieden weit höher (um etwa 100°) als die entsprechenden einwerthigen Alkohole.

Der Wasserstoff der Hydroxyle kann durch Alkalimetalle

(unter Bildung von Metallglycolaten, v. S. 106), ferner durch Säure- und Alkohol-radicale ersetzt werden.

Die Säureester entstehen durch Einwirkung der fettsauren Salze auf die Halogenverbindungen der Alkylene, oder auch der freien Säuren auf die Glycole (vgl. S. 239):

$$C_2H_4\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} + C_2H_3O.OH = C_2H_4\begin{matrix}O.C_2H_3O\\OH\end{matrix} + H_2O,$$

$$C_2H_4\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} + 2C_2H_3O.OH = C_2H_4\begin{matrix}O.C_2H_3O\\O.C_2H_3O\end{matrix} + 2H_2O.$$

Die Alkoholaether entstehen aus den Metallglycolaten (S. 311) durch Einwirkung der Alkyljodide:

$$C_2H_4\begin{matrix}ONa\\OH\end{matrix} + C_2H_5J = C_2H_4\begin{matrix}O.C_2H_5\\OH\end{matrix} + NaJ,$$

$$C_2H_4\begin{matrix}ONa\\ONa\end{matrix} + 2C_2H_5J = C_2H_4\begin{matrix}O.C_2H_5\\O.C_2H_5\end{matrix} + 2NaJ.$$

Bei der Einwirkung von Chlor- und Bromwasserstoff auf die Glycole entstehen die primären und secundären Haloidester (v. S. 128); erstere bezeichnet man auch als Chlor- und Bromhydrine, letztere stellen die Halogenverbindungen der Alkylene dar:

$$C_2H_4\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} + HCl = C_2H_4\begin{matrix}OH\\Cl\end{matrix} + H_2O$$

Aethylenchlorhydrin.

$$C_2H_4\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} + 2HCl = C_2H_4Cl_2 + 2H_2O$$

Aethylenchlorid.

Mit Jodwasserstoff findet beim Erhitzen eine weiter gehende Einwirkung statt (vergl. S. 75).

Die primären Haloidester können auch als Substitutionsprodukte der einwerthigen Alkohole aufgefasst werden:

$$C_2H_4\begin{matrix}OH\\Cl\end{matrix} = CH_2Cl.CH_2.OH$$

Glycolchlorhydrin *Chloraethylalkohol.*

Sie entstehen auch durch directe Addition von unterchloriger Säure an die Alkylene:

$$\begin{matrix}CH_2\\\|\\CH_2\end{matrix} + ClOH = \begin{matrix}CH_2Cl\\|\\CH_2.OH\end{matrix}.$$

Man gewinnt die unterchlorige Säure durch Einwirkung auf in Wasser suspendirtes Quecksilberoxyd, oder durch Sättigen von verdünnter kalter Natronlauge mit Chlor (Ber. 18, 1767), oder durch Zusatz von überschüssiger Borsäure zu Chlorkalklösung (Ber. 18, 2287).

Durch nascirenden Wasserstoff werden die Chlorhydrine in

einwerthige Alkohole übergeführt: $C_2H_4Cl.OH + H_2 = C_2H_5.OH + HCl$. Beim Erwärmen mit Salzen bilden sie primäre Säureester:

$$C_2H_4\begin{matrix}Cl\\OH\end{matrix} + C_2H_3O.OK = C_2H_4\begin{matrix}O.C_2H_3O\\OH\end{matrix} + KCl.$$

Lässt man auf die Chlorhydrine Alkalien einwirken, so entstehen die Anhydride der Glycole oder Alkylenoxyde:

$$\begin{matrix}CH_2Cl\\|\\CH_2.OH\end{matrix} + KOH = \begin{matrix}CH_2\\|\\CH_2\end{matrix}\!\!>O + KCl + H_2O.$$

Aethylenoxyd.

Es ist dies die ausschliessliche Bildungsweise der α-Alkylenoxyde (in denen die O-Atome an benachbarte C-Atome gebunden sind), während die γ- und δ-Alkylenoxyde (in denen die zweite Bindung sich in der γ- oder δ-Stellung zur ersten befindet) aus den entsprechenden Glycolen auch durch directe Entziehung von Wasser beim Erhitzen für sich oder beim Kochen mit 50 % Schwefelsäure entstehen können (Ber. 18, 3285; 19, 2843). Die α-Glycole bilden hierbei, durch Abspaltung von Wasser, je nach ihrer Constitution ungesättigte Alkohole, oder Aldehyde, oder Pinakoline (s. S. 318).

In den Alkylenoxyden ist das O-Atom an zwei Kohlenstoffatome gebunden; sie sind isomer mit den Aldehyden und Ketonen, und sieden niedriger als die letzteren. Obgleich von neutraler Reaction besitzen sie doch einen stark basischen Charakter, fällen aus Metallsalzen Metallhydroxyde und vereinigen sich direct mit Säuren zu primären Estern der Glycole:

$$C_2H_4O + HCl = C_2H_4\begin{matrix}Cl\\OH\end{matrix}$$

$$C_2H_4O + C_2H_3O.OH = C_2H_4\begin{matrix}O.C_2H_3O\\OH\end{matrix}.$$

Mit den Säureanhydriden vereinigen sie sich zu den secundären Estern der Glycole:

$$C_2H_4O + (C_2H_3O)_2O = C_2H_4\begin{matrix}O.C_2H_3O\\O.C_2H_3O\end{matrix}.$$

In Wasser sind die Alkylenoxyde, im Unterschiede zu den Alkyloxyden oder Estern, meist leicht löslich. Die α-Alkylenoxyde (s. oben) vereinigen sich leicht mit Wasser (schon bei gew. Temperatur oder beim Erhitzen auf 100°) zu den entsprechenden Glycolen, — nicht aber die γ- und δ-Glycole. Ebenso verbinden sich nur die ersteren mit Ammoniak zu Hydraminen (s. S. 321). Dagegen verbinden sich alle Alkylenoxyde mit HCl-Säure zu Chlorhydrinen.

Gleich den einwerthigen Alkoholen bilden ferner die Glycole entsprechende Schwefelverbindungen, Amine, Sulfosäuren etc.

Methylenderivate.

Das **Methylenglycol** $CH_2(OH)_2$ ist nicht bekannt und nicht existenzfähig (S. 306). Wo es auftreten sollte, scheidet es Wasser aus und bildet Methylenoxyd (d. h. Formaldehyd) resp. Trioxymethylen, — vgl. S. 170. Dagegen existiren Aether- und Esterderivate des Methylenglycols.

Methylen-diessigsäureester $CH_2(O.C_2H_3O)_2$ entsteht beim Erhitzen von Methylenjodid mit essigsaurem Silber. Eine ölige, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, die bei 170° siedet. Beim Erwärmen mit Alkalien wird er verseift; anstatt des zu erwartenden Methylenglycols entsteht Trioxymethylen.

Methylen-dimethylaether $CH_2(O.CH_3)_2$, Methylal und Formal, bildet sich bei der Oxydation von Methylalkohol mittelst MnO_2 und Schwefelsäure. Eine aetherische Flüssigkeit, vom sp. Gew. 0,855, die bei 42° siedet. Mischt sich mit Alkohol und Aether und löst sich in 3 Th. Wasser. Der **Diaethylaether** $CH_2(O.C_2H_5)_2$, aus Methylenchlorid oder -jodid mittelst Natriumalkoholat, und durch Destilliren von Trioxymethylen mit Alkohol und Schwefelsäure erhalten, siedet bei 89° (82°); sp. Gew. 0,8275 bei 17°.

---

1) **Aethylenglycol** $C_2H_6O_2 = C_2H_4(OH)_2$.

Das Aethylenglycol ist eine farblose dicke Flüssigkeit, vom sp. Gew. 1,125 bei 0°, die bei 197,5° siedet; erstarrt in starker Kälte und schmilzt bei —11,5°. Mischt sich mit Wasser und Alkohol; in Aether ist es nur wenig löslich.

Darstellung. 1) Man erhitzt ein Gemenge von 195 gr. Aethylenbromid (1 Mol.), 102 gr. Kaliumacetat (2 Mol.) und 200 gr. Alkohol von 90° am Rückflusskühler bis alles Aethylenbromid gelöst ist, filtrirt vom gebildeten Bromkalium ab und fractionirt das Filtrat (Demole). 2) Ein Gemenge von 188 gr. Aethylenbromid, 133 gr. Kaliumcarbonat und 1 Liter Wasser wird am Rückflusskühler gekocht bis alles Aethylenbromid gelöst ist (Ann. 192, 240 u. 250).

Beim Erwärmen von Aethylenglycol mit Zinkchlorid verwandelt es sich unter Wasserabgabe in Aethylaldehyd (und Crotonaldehyd) (vgl. S. 114). Bei der Oxydation mit Salpetersäure geht es in Glycolsäure und Oxalsäure über:

$$\underset{\text{Glycol}}{\begin{matrix}CH_2.OH\\|\\CH_2.OH\end{matrix}} \text{ giebt } \underset{\text{Glycolsäure}}{\begin{matrix}CH_2.OH\\|\\CO.OH\end{matrix}} \text{ und } \underset{\text{Oxalsäure.}}{\begin{matrix}CO.OH\\|\\CO.OH\end{matrix}}$$

Zugleich entstehen auch die Aldehydverbindungen

$$\underset{\text{Glyoxal}}{\begin{matrix}CHO\\|\\CHO\end{matrix}} \text{ und } \underset{\text{Glyoxylsäure.}}{\begin{matrix}CHO\\|\\CO.OH\end{matrix}}$$

Auch beim Erhitzen von Glycol mit Kalihydrat auf 250° wird es unter Wasserstoffentwickelung zu Oxalsäure oxydirt.

Mit rauchender Salzsäure auf 200° erhitzt bildet Glycol Aethylenchlorid $C_2H_4Cl_2$.

Metallisches Natrium löst sich in Glycol zu Natriumglycol $C_2H_4\begin{matrix}OH\\ONa\end{matrix}$ und (beim Erhitzen auf 170°) zu Dinatriumglycol $C_2H_4(ONa)_2$; beide sind weisse krystallinische Köper, aus denen durch Wasser Glycol zurückgebildet wird. Bei der Einwirkung der Haloidverbindungen der Alkoholradicale geben sie die entsprechenden Aether.

Glycolaethylaether $C_2H_4\begin{matrix}OH\\O.C_2H_5\end{matrix}$ entsteht auch durch Vereinigung von Aethylenoxyd mit Aethylalkohol. Eine angenehm riechende Flüssigkeit, die bei 127° siedet.

Glycoldiaethylaether $C_2H_4(O.C_2H_5)_2$ ist in Wasser unlöslich und siedet bei 123°.

Unter den Säureestern seien erwähnt:

Glycol-monoacetat $C_2H_4\begin{matrix}O.C_2H_3O\\OH\end{matrix}$ ist eine mit Wasser mischbare Flüssigkeit, die bei 182° siedet. Leitet man in dasselbe Chlorwasserstoffgas unter Erwärmen ein, so entsteht **Glycolchloracetin** $C_2H_4\begin{matrix}O.C_2H_3O\\Cl\end{matrix}$ oder gechlorter Essigsäure-aethylester $CH_2Cl.CH_2.O.C_2H_3O$, der bei 144° siedet.

Glycol-diacetat $C_2H_4(O.C_2H_3O)_2$, durch Erwärmen von Aethylenbromid mit essigsaurem Silber, ist eine bei 186° siedende Flüssigkeit, vom sp. Gew. 1,128 bei 0°. Löst sich in 7 Th. Wasser.

Glycolchlorhydrin $CH_2Cl.CH_2.OH$ (s. S. 308), durch Erhitzen von Glycol auf 160° und Einleiten von HCl, oder durch Addition von ClOH zu C_2H_4 erhalten, ist eine mit Wasser mischbare Flüssigkeit, die bei 128° siedet. Mit Chromsäuremischung oxydirt, bildet es Monochloressigsäure $CH_2Cl.CO_2H$. **Glycolbromhydrin** $C_2H_4Br.OH$ ist in Wasser wenig löslich und siedet bei 147°; sp. Gew. 1,66 bei 0°. Erhitzt man das Chlorhydrin mit Jodkalium, so entsteht **Glycoljodhydrin** $C_2H_4J.OH$, eine dicke Flüssigkeit, die sich beim Destilliren zersetzt.

Glycolschwefelsäure $C_2H_4\begin{matrix}OH\\O.SO_2.OH\end{matrix}$, beim Erwärmen von Glycol mit Schwefelsäure entstehend, ist der Aethylschwefelsäure (S. 130) ganz ähnlich und zersetzt sich beim Kochen mit Wasser oder Alkalien in Glycol und Schwefelsäure.

Glycolsalpetersäureester $C_2H_4(O.NO_2)_2$, Aethylendinitrat, entsteht beim Erwärmen von Aethylenjodid mit salpetersaurem Silber in alkoholischer Lösung oder durch Auflösen von Glycol in einem Gemenge von conc. Schwefelsäure und Salpetersäure:

$$C_2H_4(OH)_2 + 2NO_2.OH = C_2H_4(O.NO_2)_2 + 2H_2O.$$

Letztere Reaction ist für alle Hydroxylverbindungen (die mehrwerthigen Alkohole und polyhydrischen Säuren) charakteristisch; der Wasserstoff des Hydroxyls wird durch die Gruppe NO_2 ersetzt.

Es ist eine in Wasser unlösliche gelbe Flüssigkeit, vom sp. Gew. 1,483 bei 8°, welche beim Erhitzen explodirt (ähnlich dem sog. Nitro-

glycerin). Durch Alkalien wird der Ester in Salpetersäure und Glycol verseift.

Aethylencyanid $C_2H_4(CN)_2$ entsteht beim Erwärmen von Aethylenbromid und Cyankalium in alkoholischer Lösung und durch Electrolyse von Cyanessigsäure. Eine krystallinische Masse, die bei 54,5° schmilzt. Beim Erwärmen mit Alkalien oder Säuren bildet es gewöhnliche Bernsteinsäure und kann daher als Nitril der Bernsteinsäure $C_2H_4(CO_2H)_2$ aufgefasst werden (vgl. S. 290). Mit nascirendem Wasserstoff bildet es Butylendiamin $C_4H_8(NH_2)_2$.

Aethylenoxyd $C_2H_4O = \begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix}\!\!>O$, isomer mit Aethylaldehyd, entsteht durch Destillation von Glycolchlorhydrin oder Glycolchloracetin mit Kalilauge. Eine aetherisch riechende, bewegliche Flüssigkeit, die bei 13,5° siedet; sp. Gew. 0,898 bei 0°. Mischt sich mit Wasser und verbindet sich damit allmählich zu Aethylenglycol.

Das Aethylenoxyd besitzt einen stark basischen Charakter; es fällt die Hydrate der Schwermetalle aus ihren Salzen und verbindet sich mit Säuren zu Estern (S. 309).

Mit Brom vereinigt es sich direct zu einem krystallinischen rothen Bromide $(C_2H_4O)_2.Br_2$, das bei 65° schmilzt und bei 95° destillirt. Durch Quecksilber wird das Bromid in Diaethylenoxyd $(C_2H_4O)_2 = \begin{matrix} CH_2\text{–}O\text{–}CH_2 \\ | \quad\quad | \\ CH_2\text{–}O\text{–}CH_2 \end{matrix}$ verwandelt, ein krystallinischer Körper, der bei 9° schmilzt und bei 102° destillirt. Mit Aethylaldehyd vereinigt sich Aethylenoxyd zu Aethylen-aethylidenaether $C_2H_4\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\!\!>CH.CH_3$, einer bei 82,5° siedenden Flüssigkeit.

Aethylenthiohydrat $C_2H_4\begin{matrix} SH \\ SH \end{matrix}$, Aethylenmercaptan, Dithioglycol entsteht beim Erwärmen von Aethylenbromid mit Kaliumsulfhydrat in alkoholischer Lösung (s. Ber. 19, 3263 u. 20, 461). Es ist eine mercaptanähnlich riechende Flüssigkeit, die bei 146° siedet; sp. Gew. 1,12. In Wasser unlöslich, löst es sich in Alkohol und Aether. Aus der Lösung in Alkalien wird es durch Säuren wieder gefällt. Aus den Salzen der Schwermetalle fällt es Mercaptide, wie $C_2H_4.S_2Pb$. Mit Aldehyden verbindet es sich zu Mercaptalen (S. 315).

Das **Monothiohydrat** $C_2H_4\begin{matrix} SH \\ OH \end{matrix}$, durch Einwirkung von Glycolchlorhydrin auf Kaliumsulfhydrat erhalten, bildet Mercaptide mit 1 Aeq. der Metalle.

Aethylensulfid C_2H_4S, isomer mit Thioaldehyd $CH_3.CHS$ (S. 181). Erwärmt man Aethylenbromid mit alkoh. Schwefelnatrium, so entsteht zunächst ein polymeres Aethylensulfid $(C_2H_4S)_n$, ein weisses amorphes, in den gew. Lösungsmitteln unlösliches Pulver; es schmilzt bei 145°, ist aber nicht flüchtig. Durch längeres Kochen mit Phenol wird

es in Diaethylendisulfid $C_2H_4\begin{smallmatrix}S\\S\end{smallmatrix}C_2H_4$ verwandelt; ein dem Naphtalin ähnlicher krystallinischer Körper, der bei 110° schmilzt und bei 200° siedet. Seine Dampfdichte entspricht der Formel $(C_2H_4S)_2$. Synthetisch entsteht Diaethylendisulfid aus Aethylenmercaptan $C_2H_4(SH)_2$ durch Einwirkung von Natriumaethylat und Aethylenbromid, wobei nach Belieben auch das Polymere erhalten werden kann (Ber. 19, 3263). Ein anderes (nicht spaltbares) polymeres Aethylensulfid $(C_2H_4S)_n$ entsteht aus Aethylenbromid beim Kochen mit wässerigem Kaliumsulfid. Es ist dem ersteren sehr ähnlich, wird aber nicht durch Kochen mit Phenol gespalten.

Mit Brom verbindet sich Diaethylendisulfid zu dem Tetrabromide $(C_2H_4S)_2Br_4$, das mit Silberoxyd das Oxyd $(C_2H_4S_2O)_2$ bildet. Durch Salpetersäure wird das Disulfid zu dem Disulfon $(C_2H_4SO_2)_2$ (v. S. 122) oxydirt. Mit Methyljodid verbindet sich Diaethylendisulfid zu dem Sulfinjodide $(C_2H_4S)_2.CH_3J$, aus dem durch Silberoxyd ein eigenthümliches Anhydrid gebildet wird (Ber. 19, 3264).

Polyaethylenglycole.

Aehnlich anderen Dihydroxylverbindungen (s. anorganische Chemie) können die Glycole durch Zusammentritt mehrerer Molecüle unter Ausscheidung von Wasser sich zu Polyglycolen condensiren. Dieselben entstehen durch directe Vereinigung der Glycole mit den Alkylenoxyden, namentlich beim Erwärmen auf 100°:

$$C_2H_4O + C_2H_4(OH)_2 = C_2H_4\begin{smallmatrix}OH\\O\\C_2H_4OH\end{smallmatrix}$$ Diaethylenglycol.

$$2C_2H_4O + C_2H_4\begin{smallmatrix}OH\\OH\end{smallmatrix} = C_2H_4\begin{smallmatrix}C_2H_4OH\\O\\C_2H_4\\O\\C_2H_4OH\end{smallmatrix}$$ Triaethylenglycol.

u. s. w.

Die Polyglycole bilden dicke, hoch siedende Flüssigkeiten, welche sich den Glycolen ganz ähnlich verhalten. Durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure können sie zu Anhydrosäuren oxydirt werden; so entsteht aus Diaethylenglycol Diglycolsäure (s. diese).

Diaethylenglycol $(C_2H_4)_2O(OH)_2$ siedet bei 250°. **Triaethylenglycol** $(C_2H_4)_3O_2(OH)_2$ siedet bei 285—290°. **Tetraaethylenglycol** siedet über 300°.

Aethylidenderivate.

Das **Aethylidenoxyd** $CH_3.CHO$ ist der gewöhnliche Aethylaldehyd. Mischt man denselben mit Wasser, so erwärmt er sich unter Con-

traction; man kann annehmen, dass sich hierbei das unbeständige Aethylidendihydroxyl $CH_3.CH(OH)_2$ oder Aethylidenglycol bildet (v. S. 171). Dagegen sind die Aetherderivate desselben, welche auch *Acetale* genannt werden, sehr beständig.

Die *Alkoholaether* des Aethylidens entstehen durch Oxydation von Alkoholen, wobei zunächst Aldehyde gebildet werden, die sich mit 2 Mol. der Alkohole zu den Acetalen verbinden (s. S. 174). Ferner werden sie durch Einwirkung von HCl auf ein Gemenge eines Aldehydes mit einem Alkohole gebildet; es entstehen hierbei zunächst Chlorhydrine:

$$CH_3.CHO + C_2H_5.OH + HCl = CH_3.CH\begin{matrix}O.C_2H_5\\Cl\end{matrix} + H_2O,$$

aus denen durch Einwirkung von Natriumalkoholaten auch gemischte Acetale, wie Methylbutylacetal, erhalten werden können (Ber. 19, 3007 v. dagegen Ber. 17, Ref. 464). Durch Erhitzen der Acetale mit Alkoholen werden die höheren Alkyle durch niedere Alkyle verdrängt (Ann. 218, 44).

Aethyliden-dimethylaether $CH_3.CH\begin{matrix}O.CH_3\\O.CH_3\end{matrix}$, Dimethylacetal, findet sich im rohen Holzgeist und bildet sich bei der Oxydation eines Gemenges von Methyl- und Aethylalkohol; ferner durch Erhitzen von Aethylaldehyd mit Methylalkohol. Eine aetherische Flüssigkeit, die bei 64° siedet; sp. Gew. 0,867 bei 1°.

Aethyliden-methylaethylaether $CH_3.CH\begin{matrix}O.C_2H_5\\O.CH_3\end{matrix}$, Methylaethylacetal, neben dem Dimethylaether bei der Oxydation von Holzgeist und Alkohol erhalten und bei 80—85° siedend, ist ein Gemenge von Dimethyl- und Diaethylacetal (s. oben).

Aethyliden-diaethylaether $CH_3.CH\begin{matrix}O.C_2H_5\\O.C_2H_5\end{matrix}$, **Acetal**, findet sich im Vorlauf der Brantweindestillation und entsteht: durch Oxydation von Alkohol mittelst MnO_2 und Schwefelsäure; durch Erhitzen von Alkohol und Aethylaldehyd auf 100°; durch Einwirkung von Natriumaethylat auf Aethylidenbromid und Monochloraether (S. 120). Es ist eine in Wasser schwer lösliche, nach Alkohol riechende Flüssigkeit, die bei 104° siedet; sp. Gew. 0,8314 bei 20°. Gegen Alkalien ist es ziemlich beständig, durch verdünnte Säuren wird es leicht in Aldehyd und Alkohol zerlegt (Ber. 16, 512). Durch Einwirkung von Chlor auf Acetal entstehen die Substitutionsproducte: Mono-, Di- und Trichloracetal $CCl_3.CH.(O.C_2H_5)_2$, welche durch Schwefelsäure in Alkohol und substituirte Aldehyde gespalten werden (s. S. 180).

Die *Säureester* des Aethylidens entstehen durch Erhitzen von Aethylidenchlorid mit Salzen der Fettsäuren, und durch Vereinigung von Aldehyd mit Säuren und Säureanhydriden (v. S. 174).

Mit Säurechloriden entstehen Chlorhydrine:

$$CH_3.CHO + C_2H_3OCl = CH_3.CH\begin{matrix}O.C_2H_3O\\Cl\end{matrix},$$

aus denen durch Einwirkung von organischen Silbersalzen auch gemischte Säureacetale erhalten werden können (Ber. 17, Ref. 473).

Aethylidenchlorhydrinacetat $CH_3.CH\begin{matrix}O.C_2H_3O\\Cl\end{matrix}$, gechlorter Essigsäureaethylester, ist eine bei 121,5° siedende Flüssigkeit, die durch Wasser allmählich in Aldehyd, Essigsäure und HCl zerlegt wird.

Aethylidendiacetat $CH_3.CH\begin{matrix}O.C_2H_3O\\O.C_2H_3O\end{matrix}$ ist in Wasser schwer löslich, siedet bei 188,4° und wird durch Kochen mit Wasser in Aldehyd und Essigsäure gespalten.

Aethyliden-acetatpropionat $CH_3.CH\begin{matrix}O.C_2H_3O\\O.C_3H_5O\end{matrix}$ bei 178,6° siedend, ist identisch mit Aethylidenpropionatacetat (s. o.), wodurch ein *Nachweis für die Gleichwerthigkeit der Kohlenstoffaffinitäten* (s. S. 20) erbracht ist (Ann. 225, 267).

Aethylidenverbindungen sind ferner Aldehyd-ammoniak $CH_3.CH\begin{matrix}NH_2\\OH\end{matrix}$ und Cyanwasserstoff-Aldehyd $CH_3\,CH\begin{matrix}CN\\OH\end{matrix}$ (S. 178).

Schwefelverbindungen.

Den Acetalen ganz analog sind die Thioacetale, welche als Mercaptale und Mercaptole bezeichnet worden sind. Die Mercaptale entstehen durch Vereinigung der Mercaptane mit Aldehyden bei der Einwirkung von HCl:

$$CH_3.CHO + 2C_2H_5.SH = CH_3.CH\begin{matrix}S.C_2H_5\\S.C_2H_5\end{matrix} + H_2O.$$

In gleicher Weise entstehen aus den Ketonen, wie $(CH_3)_2CO$, die sog. Mercaptole. Diese Thioaether sind in Wasser unlösliche, meist flüssige Verbindungen, die sehr beständig sind und durch Kochen mit Alkalien oder Säuren nicht verändert werden (Ber. 18, 883; 19, 2803). Analoge Verbindungen entstehen auch mit Ketonsäuren etc. (Ber. 19, 1787).

Aethylidendithioaethyl $CH_3.CH(S.C_2H_5)_2$, Dithioacetal, das Aethylmercaptal des Aethylaldehyds, ist eine leicht bewegliche, nach Thioaldehyd riechende Flüssigkeit.

Acetondithioaethyl $(CH_3)_2C(S.C_2H_5)_2$, das Aethylmercaptal des Acetons, siedet bei 190° (Ber. 19, 2806).

Durch Oxydation dieser Dithioaether mit Chamäleonlösung entstehen die Disulfone (v. S. 122):

$$(CH_3)_2C(S.C_2H_5)_2 + 2O_2 = (CH_3)_2.C\begin{matrix}SO_2.C_2H_5\\SO_2.C_2H_5\end{matrix};$$

und zwar entstehen aus den Mercaptolen Disulfone der Form $R_2C(SO_2.C_2H_5)_2$, aus den Mercaptalen aber Disulfone der Form $RHC(SO_2.C_2H_5)_2$. Ferner sind Disulfone einer dritten Art $CH_2(SO_2.C_2H_5)_2$ durch Oxydation der Orthothioameisensäureester $CH(S.C_2H_5)_3$ (s. d.) erhalten worden (Ber. 19, 2806 u. 2814).

---

2) **Propylenglycole** $C_3H_8O_2 = C_3H_6(OH)_2$.

Beide der Theorie nach möglichen Propylenglycole sind bekannt:

$CH_3.CH(OH).CH_2OH$ (α-Propylenglycol) und $CH_2(OH).CH_2.CH_2.OH$ (β-Propylenglycol).

α-Propylenglycol entsteht aus Propylenbromid durch Erhitzen mit Silberacetat und Verseifen des zunächst gebildeten Essigsäureesters mit Kalilauge. Ferner ist es aus Propylenchlorid durch Erhitzen mit Wasser und Bleioxyd erhalten worden. Am leichtesten gewinnt man es durch Destillation von Glycerin mit Natronhydrat (Ber. 13, 1805). Eine süsslich schmeckende, dicke Flüssigkeit, die bei 188° siedet; sp. Gew. 1,051 bei 0°. Bei der Oxydation mittelst Platinschwarz bildet es gew. Milchsäure; mit Chromsäure entsteht nur Essigsäure. Mit conc. HJ-Säure erwärmt bildet es Isopropylalkohol und Isopropyljodid.

Durch Vergährung mittelst *Bacterium termo* wird das gew. Propylenglycol optisch activ und giebt dann ein actives Propylenoxyd (Ber. 14, 843).

Das Propylendiacetat $C_3H_6(O.C_2H_3O)_2$ siedet bei 186°; sp. Gew. 1,109 bei 0°. Das α-Chlorhydrin $CH_3.CH(OH).CH_2Cl$ entsteht auch durch Einwirkung von Schwefelsäure und Wasser auf Allylchlorid. Siedet bei 127° und giebt mit Salpetersäure oxydirt Monochloressigsäure. Das β-Chlorhydrin $CH_3.CHCl.CH_2.OH$, durch Addition von ClOH zu Propylen erhalten, siedet gleichfalls bei 127°, giebt aber durch Oxydation α-Chlorpropionsäure $CH_3.CHCl.CO.OH$. α-Propylenoxyd $CH_3.CH\langle\overset{}{}\rangle O$ (CH_2), aus den Chlorhydrinen, siedet bei 35°, ist in Wasser leicht löslich und bildet mit nascirendem Wasserstoff Isopropylalkohol $CH_3.CH(OH).CH_3$.

β-Propylenglycol $CH_2(OH).CH_2.CH_2.OH$, Trimethylenglycol, wird aus Trimethylenbromid durch Kochen mit viel Wasser oder Kaliumcarbonat gewonnen (Ber. 16, 393). Bemerkenswerth ist seine Bildung aus Glycerin durch Schizomyceten-Gährung. Es bildet eine dicke, mit Wasser und Alkohol mischbare Flüssigkeit, die bei 216° siedet; sp. Gew. 1,065 bei 0°. Durch Erhitzen mit HBr-Säure entsteht aus ihm zunächst das Bromhydrin, welches mittelst Cyankalium γ-Oxybuttersäure bildet. Bei gemässigter Oxydation bildet es β-Oxypropionsäure.

Sein Diacetat $CH_2(CH_2.O.C_2H_3O)_2$ siedet bei 210°; sp. Gew. 1,07 bei 19°. Das Chlorhydrin $CH_2Cl.CH_2.CH_2.OH$ wird durch Einleiten von HCl in das Glycol erhalten, siedet bei 160°; sp. Gew. 1,146 bei 0°. Löst sich in 2 Vol. Wasser und giebt mit der Chromsäuremischung oxydirt β-Chlorpropionsäure. Das Trimethylenoxyd $CH_2\langle\overset{CH_2}{CH_2}\rangle O$ wird durch Erhitzen des Chlorhydrins mit Kalihydrat erhalten. Eine

penetrant riechende, bewegliche Flüssigkeit, die bei 50° siedet; mischt sich mit Wasser und condensirt sich leicht.

3) **Butylenglycole** $C_4H_{10}O_2 = C_4H_8(OH)_2$.

Von den 6 theoretisch möglichen Butylenglycolen (S. 307) sind 4 bekannt.

1) **α-Butylenglycol** $CH_3.CH_2.CH(OH).CH_2.OH$, aus α-Butylenbromid, siedet bei 191—192°; sp. Gew. 1,0189 bei 0°. Mit Salpetersäure oxydirt bildet es Glycolsäure und Glyoxylsäure.

2) **β-Butylenglycol** $CH_3.CH(OH).CH_2.CH_2.OH$ entsteht in geringer Menge, neben Aethylalkohol, bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf wässerigen Aethylaldehyd (s. S. 179); als Zwischenproduct entsteht hierbei wahrscheinlich Aldol (S. 327), aus welchem es auch direct durch Natriumamalgam erhalten werden kann (Ber. 16, 2505):

$$CH_3.CH(OH).CH_2.CHO + H_2 = CH_3.CH(OH).CH_2.CH_2.OH.$$

Es ist eine dicke Flüssigkeit, die bei 207° siedet und sich mit Wasser und Alkohol mischt. Bei der Oxydation mittelst Salpetersäure und Chromsäuremischung entstehen Essigsäure und Oxalsäure (neben etwas Crotonaldehyd).

Der Aldehyd dieses Butylenglycols ist das sog. Aldol (S. 327).

3) **γ-Butylenglycol** $CH_3.CH(OH).CH(OH).CH_3$, aus β-Butylenbromid, (S. 63) siedet bei 183—184°, sp. Gew. 1,048 bei 0°; wird durch Salpetersäure zu Oxalsäure oxydirt.

4) **Isobutylenglycol** $(CH_3)_2C(OH).CH_2.OH$, aus Isobutylenbromid, siedet bei 176—178°; sp. Gew. 1,0129 bei 0°. Wird durch Salpetersäure zu α-Oxyisobuttersäure oxydirt.

Sein Chlorhydrin $(CH_3)_2CCl.CH_2.OH$ entsteht durch Addition von ClOH zu Isobutylen, siedet bei 128—130° und giebt durch Oxydation Chlorisobuttersäure.

Amylenglycole $C_5H_{12}O_2 = C_5H_{10}(OH)_2$:

1) **β-Amylenglycol** $CH_3.CH_2.CH(OH).CH(OH).CH_3$, aus β-Amylenbromid (S. 64), siedet bei 187°; sp. Gew. 0,994 bei 0°. Giebt durch Oxydation mittelst Salpetersäure α-Oxybuttersäure und Essigsäure.

2) **α-Isoamylenglycol** $(CH_3)_2CH.CH(OH).CH_2(OH)$, aus α-Isoamylenbromid, siedet bei 206°; sp. Gew. 0,998 bei 0°. Giebt durch Oxydation Oxyisovaleriansäure.

3) **β-Isoamylenglycol** $(CH_3)_2C(OH).CH(OH).CH_3$, aus β-Isoamylenbromid, siedet bei 177°; sp. Gew. 0,967 bei 0°. Giebt durch Oxydation α-Oxyisobuttersäure.

4) **γ-Pentylenglycol** $CH_3.CH(OH).CH_2.CH_2.CH_2.OH$ entsteht aus Acetopropylalkohol $CH_3.CO.CH_2.CH_2.CH_2.OH$ (S. 329) durch Natriumamalgam. Ein in Wasser sehr leicht lösliches dickes Oel, das gegen 215° siedet, unter theilweiser Zersetzung in Wasser und **γ-Pentylenoxyd** $C_5H_{10}O$, das gegen 80° siedet (v. S. 309).

5) **Hexylenglycole** $C_6H_{14}O_2$.

1) **Hexylenglycol** $C_6H_{12}(OH)_2$, aus Hexylenbromid, siedet bei 207°; sp. Gew. 0,967 bei 0°.

2) **Diallylhydrat** $C_6H_{12}(OH)_2$ wird aus dem Diallyl $(C_3H_5)_2$ (S. 69) vermittelst der HJ-Verbindung $C_6H_{12}J_2$ erhalten. Es siedet bei 212 bis 215°.

3) ***d*-Hexylenglycol** $CH_3.CH(OH).(CH_2)_3.CH_2.OH$ entsteht aus Acetobutylalkohol $CH_3.CO.C_4H_9.OH$ (S. 329) durch Natriumamalgam, siedet gegen 235° (bei 710 mm.) und bildet leicht ***d*-Hexylenoxyd** $C_6H_{12}O$, das gegen 105° siedet (v. S. 309).

4) **Tetramethyl-aethylenglycol** $(CH_3)_2C(OH).C(OH).(CH_3)_2$ oder **Pinakon**, entsteht neben Isopropylalkohol bei der Einwirkung von Natriumamalgam oder Natrium auf wässeriges Aceton (v. S. 186):

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CO + CO\!<\!\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix} + H_2 = \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C(OH)\text{–}C(OH)\!<\!\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix};$$

ferner aus dem Bromid des Tetramethylaethylens (aus Dimethylisopropylcarbinol). Es krystallisirt aus der concentr. wässerigen Lösung als Hydrat $C_6H_{14}O_2 + 6H_2O$ in grossen quadratischen Tafeln, die bei 42° schmelzen und an der Luft allmählich verwittern. Wasserfrei bildet es eine krystallinische Masse, die bei 38° schmilzt und bei 171—172° siedet.

Durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure geht das Pinakon unter Abspaltung von 1 Mol. Wasser und molecularer Umlagerung in das sog. Pinacolin $C_6H_{12}O$ über (vgl. S. 193).

Das Dimethylpinakon ist der Repräsentant einer Reihe ähnlich constituirter Glycole — der **Pinakone**; dieselben enthalten 2 Hydroxyle an zwei benachbarte C-Atome gebunden, welche wiederum mit 2 Alkylen verkettet sind. Die Pinakone zeigen alle das gleiche Verhalten, dass sie mit Säuren erwärmt Wasser abspalten und unter molecularer Umlagerung Ketone — die Pinacoline (S. 186) bilden (vgl. auch Benzpinakon).

Ein anderes Pinakon der Fettreihe ist das

Methylaethylpinakon $\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\!\!>\!C(OH)\text{–}C(OH)\!<\!\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}$, welches aus Methylaethylketon $\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\!\!>\!CO$ erhalten wird. Es bildet eine krystallinische Masse, die gegen 28° schmilzt und bei 200—205° siedet; mit Wasser bildet es kein Hydrat. Beim Erwärmen mit Schwefelsäure (mit 1 Th. Wasser verdünnt) bildet es durch Umlagerung einer Methylgruppe das Pinakolin

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\!\!>\!C\text{–}CO\text{–}C_2H_5 \quad \text{Aethyl-tertiäramylketon,}$$

eine kampherartig riechende Flüssigkeit, die bei 145—150° siedet und durch Oxydation mit Chromsäuremischung in Essigsäure und Dimethylaethylessigsäure $\begin{matrix}(CH_3)_2\\C_2H_5\end{matrix}\!\!>\!C.CO_2H$ gespalten wird.

Die höheren Glycole sind nur wenig untersucht.

Amine der zweiwerthigen Radicale.

Aehnlich den einwerthigen Alkylen, vermögen auch die zweiwerthigen Radicale durch Ersetzung von je 2 Wasserstoffatomen in 2 Molecülen Ammoniak primäre, secundäre und tertiäre Diamine zu bilden. Dieselben sind zweisäurige Basen, welche sich direct mit 2 Aeq. der Säuren zu Salzen verbinden.

Man erhält die Diamine durch Erhitzen der Alkylenbromide mit alkoh. Ammoniak in zugeschmolzenen Röhren auf 100° (vgl. S. 139):

$$\underset{\text{Aethylenbromid}}{C_2H_4Br_2} + 2NH_3 = \underset{\text{Aethylendiamin.}}{C_2H_4\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}.2HBr}$$

$$2C_2H_4Br_2 + 4NH_3 = \underset{\text{Diaethylendiamin.}}{N\begin{matrix}C_2H_4\\C_2H_4\\H\end{matrix}N.2HBr} + 2NH_4Br$$

$$3C_2H_4Br_2 + 6NH_3 = \underset{\text{Triaethylendiamin.}}{N\begin{matrix}C_2H_4\\C_2H_4\\C_2H_4\end{matrix}N.2HBr} + 4NH_4Br$$

Aus den Gemengen der HBr-Salze scheidet man durch Destillation mit Kalilauge die freien Diamine ab und trennt sie dann durch fractionirte Destillation.

Ein anderes sehr bequemes Verfahren zur Darstellung der Diamine besteht in der Reduction der Alkylendicyanide (S. 314) mittelst Natrium und absolutem Alkohol (v. S. 141 u. Ber. 20, 2215):

$$\underset{\text{Aethylencyanid}}{\begin{matrix}CH_2.CN\\|\\CH_2.CN\end{matrix}} + 4H_2 = \underset{\text{Tetramethylendiamin.}}{\begin{matrix}CH_2.CH_2.NH_2\\|\\CH_2.CH_2.NH_2\end{matrix}}$$

In den primären und secundären Diaminen kann der Amidwasserstoff (durch Einwirkung von Alkyljodid) noch durch Alkyle ersetzt werden, während die tertiären Diamine sich mit Alkyljodiden zu Diammoniumjodiden vereinigen (s. S. 140). Mit Wasser vermögen die Diamine sich direct zu Ammoniumoxyden zu vereinigen:

$$C_2H_4\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix} + H_2O = C_2H_4\begin{matrix}NH_3\\NH_3\end{matrix}O.$$

Diese Ammoniumoxyde sind sehr beständig und scheiden nur bei der Destillation über Kalihydrat wieder Wasser aus; mit Säuren bilden sie unter Abscheidung von Wasser Diaminsalze.

Durch Austritt von Ammoniak aus den Diaminen deriviren die den Säureimiden (S. 277) vergleichbaren Imine, welche neben den Diaminen bei der Reduction der Alkylencyanide (s. o.) gebil-

det werden, und direct aus den Diaminen durch Erhitzen ihrer HCl-Salze erhalten werden können (Ber. 18, 2956):

$$\begin{matrix}CH_2.CH_2.NH_2\\ |\\ CH_2.CH_2.NH_2\end{matrix} = \begin{matrix}CH_2.CH_2\\ |\\ CH_2.CH_2\end{matrix}\!\!>\!NH + NH_3.$$

Diese Imide sind identisch mit den Tetrahydroverbindungen der Pyrrol- und Pyridinbasen.

Von den zahlreichen nach diesen Methoden erhaltenen Diaminverbindungen seien erwähnt:

Aethylendiamin $C_2H_4\!\begin{matrix}NH_2\\ NH_2\end{matrix}$ ist eine farblose, bei 123° siedende Flüssigkeit, die stark alkalisch reagirt und ammoniakähnlich riecht. Es entsteht ebenfalls durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff (Zinn und Salzsäure) auf Dicyan (v. S. 141):

$$\begin{matrix}CN\\ |\\ CN\end{matrix} + 4H_2 = \begin{matrix}CH_2.NH_2\\ |\\ CH_2.NH_2\end{matrix}.$$

Bei Einwirkung von salpetriger Säure wird das Aethylendiamin in Aethylenoxyd übergeführt, wobei wahrscheinlich zuerst Aethylenglycol entsteht (v. S. 143):

$$\begin{matrix}CH_2.NH_2\\ |\\ CH_2.NH_2\end{matrix} + N_2O_3 = \begin{matrix}CH_2\\ |\\ CH_2\end{matrix}\!\!>\!O + 2H_2O + 2N_2.$$

Das Aethylendiamin verbindet sich, ähnlich den Orthodiaminen der Benzolklasse, mit Orthodiketonen, wie Phenanthrenchinon, zu Piperazin-(=Tetrahydropyrazin-)derivaten (Ber. **20**, 267). Ferner verbindet es sich mit Benzaldehyden und Benzoketonen (Ber. **20**, 276).

Beim Erhitzen mit Aethylcarbonat entsteht aus Aethylendiamin Aethylenharnstoff (s. d.). Das durch Austritt von 1 Mol. NH_3 aus Aethylendiamin entstehende **Aethylenimin** $\begin{matrix}CH_2\\ |\\ CH_2\end{matrix}\!\!>\!NH$ (s. o.) scheint identisch zu sein mit der im Sperma vorkommenden Base Spermin C_2H_5N (Ber. **20**, 444).

Diaethylendiamin $(C_2H_4)_2N_2H_2 = \begin{matrix}CH_2.NH.CH_2\\ |\quad\quad|\\ CH_2.NH.CH_2\end{matrix}$, Hexahydroketin, ist eine bei 172° siedende Flüssigkeit, **Triaethylendiamin** $(C_2H_4)_3N_2$ siedet bei 210°.

Trimethylendiamin $CH_2\!\begin{matrix}CH_2.NH_2\\ CH_2.NH_2\end{matrix}$, aus Trimethylenbromid durch Einwirkung von alkoh. Ammoniak erhalten, ist eine bewegliche Flüssigkeit, die bei 135—136° siedet. Das HCl-Salz $C_3H_6(NH_3Cl)_2$ krystallisirt in schönen Prismen (s. Ber. **17**, 1800 u. **18**, Ref. 325).

Tetramethylendiamin $C_4H_8(NH_2)_2 = \begin{matrix}CH_2.CH_2.NH_2\\ |\\ CH_2.CH_2.NH_2\end{matrix}$, aus Aethylencyanid erhalten (s. o.), ist eine Flüssigkeit, die in der Kälte erstarrt, und schmilzt dann erst bei 23—24°. Es riecht stark Piperidin-artig. Neben

dem Diamin entsteht in geringer Menge auch das **Tetramethylenimin** C_4H_8:NH (s. o.), das auch direct aus dem Diamin durch Destillation des HCl-Salzes erhalten werden kann (Ber. 19, 442). Es ist identisch mit dem sog. Pyrrolidin (= Tetrahydropyrrol).

Pentamethylendiamin $C_5H_{10}(NH_2)_2 = CH_2\begin{<}CH_2.CH_2.NH_2\\CH_2.CH_2.NH_2\end{>}$, durch Reduction von Trimethylencyanid $C_3H_6(CN)_2$ erhalten (s. o.), ist eine dicke Flüssigkeit von Piperidin-ähnlichem Geruch, die bei 178—179° siedet und in der Kälte erstarrt; sp. Gew. 0,9174 bei 0° (Ber. 18, 2956, 19, 780). Es ist identisch mit dem aus verwesenden Leichen abgeschiedenen Ptomaïne Cadaverin (S. 323) (Ber. 20, 2216 u. Ref. 69).

Isomer mit dem Pentamethylendiamin ist das bei der Fäulniss von Fleisch und Fisch entstehende Neuridin $C_5H_{14}N_2$ (Ber. 18, 86).

Das aus Trimethylencyanid neben Pentamethylendiamin und aus dem HCl-Salz des letzteren entstehende **Pentamethylenimin** $C_5H_{11}N = CH_2\begin{<}CH_2.CH_2\\CH_2.CH_2\end{>}NH$ ist identisch mit dem Piperidin (= Hexahydropyridin) (Ber. 18, 2956).

β-Methyltetramethylendiamin $\begin{matrix}CH_3.CH.CH_2.NH_2\\|\\CH_2.CH_2.NH_2\end{matrix}$, aus Brenzweinsäurenitril $CH_3.C_2H_3(CN)_2$ siedet bei 172—173° und giebt durch Abspaltung von NH_3 **β-Methylpyrrolidin** $\begin{matrix}CH_3.CH.CH_2\\|\\CH_2.CH_2\end{matrix}\!\!>NH$, das bei 103° siedet (Ber. 20, 16,54).

α-Methylpyrrolidin $\begin{matrix}CH_2.CH(CH_3)\\|\\CH_2.CH_2\end{matrix}\!\!>NH$ entsteht durch Reduction von γ-Amidovaleriansäure und siedet bei 97° (Ber. 20, 249).

Lässt man tertiäre Monamine auf Aethylenbromid einwirken, so vereinigen sie sich direct zu Bromiden von Ammoniumbasen:

$$(C_2H_5)_3N + C_2H_4Br_2 = \left.\begin{matrix}(C_2H_5)_3\\C_2H_4Br\end{matrix}\right\}N.Br.$$

In diesen Verbindungen ist das an Stickstoff gebundene Brom leicht eines Austausches fähig, während das andere Bromatom fester gebunden ist. Bei der Einwirkung von Silbernitrat entsteht das salpetersaure Salz des Triaethyl-bromaethyl-ammoniums:

$$\left.\begin{matrix}(C_2H_5)_3\\C_2H_4Br\end{matrix}\right\}N.O.NO_2.$$

Bei der Einwirkung von feuchtem Silberoxyd wird auch das an Kohlenstoff gebundene Bromatom angegriffen, wobei unter Austritt von HBr die Gruppe $CH_2Br.CH_2$ in die Vinylgruppe CH_2:CH übergeführt wird; es entsteht so die Triaethyl-vinyl-ammoniumbase $\left.\begin{matrix}(C_2H_5)_3\\C_2H_3\end{matrix}\right\}N.OH$.

Oxyaethylbasen oder Hydramine.

Lässt man Aethylenoxyd mit wässerigem Ammoniak zusammenwirken, so entstehen durch directe Vereinigung von 1, 2 und 3 Molecülen Aethylenoxyd mit 1 Mol. Ammoniak die Basen:

$CH_2(OH).CH_2.NH_2$ Aethylenhydramin od. Amidoaethylalkohol

$CH_2(OH).CH_2 \diagdown NH$
$CH_2(OH).CH_2 \diagup$ Diaethylenhydramin od. Dioxyaethylamin

$CH_2(OH).CH_2 \diagdown$
$CH_2(OH).CH_2 - N$ Triaethylenhydramin od. Trioxyaethylamin.
$CH_2(OH).CH_2 \diagup$

Die HCl-Salze dieser Basen entstehen auch bei der Einwirkung von Aethylenchlorhydrin $CH_2Cl.CH_2.OH$ auf Ammoniak. Man trennt diese Basen durch fractionirte Krystallisation ihrer HCl-Salze oder der Platindoppelsalze. Sie bilden dicke, stark alkalische Flüssigkeiten, die bei der Destillation sich zersetzen.

Aehnlich wie mit Ammoniak vereinigen sich die Alkylenoxyde und die Alkylenchlorhydrine auch mit den Aminen. Solche Oxyalkylbasen können auch aus Allylaminen durch Addition von Wasser (bei der Einwirkung von Schwefelsäure) gewonnen werden (Ber. **16**, 532). Die mit den secundären Aminen entstehenden Basen sind Alkamine oder Alkine genannt worden (Ber. **15**, 1143).

$$(C_2H_5)_2NH + CH_2Cl.CH_2.OH = \underset{\text{Triaethylalkamin.}}{(C_2H_5)_2N.CH_2.CH_2.OH} + ClH.$$

Beim Erwärmen mit organischen Säuren und Salzsäure bilden diese Oxyaethylbasen (durch Ersetzung des Hydroxylwasserstoffs durch Säureradicale) esterartige Verbindungen, welche als Alkeïne bezeichnet werden (s. Tropeïn).

Besonders bemerkenswerth sind die mit den tertiären Aminen entstehenden Basen, zu denen das seiner physiologischen Bedeutung wegen wichtige Cholin gehört.

Cholin $C_5H_{15}NO_2 = C_2H_4 \diagdown \overset{OH}{N(CH_3)_3.OH}$, Trimethyloxyaethyl-ammoniumhydroxyd, wurde zuerst in der Galle aufgefunden (daher Cholin oder Bilineurin genannt). Es ist im Thierorganismus sehr verbreitet, namentlich im Hirn und im Eidotter, in welchem es als Lecithin, einer Verbindung von Cholin mit Glycerinphosphorsäure und Fettsäuren, enthalten ist. Es findet sich auch im Hopfen und ist daher im Bier enthalten. Ferner entsteht es aus Sinapin (dem Alkaloide von *Sinapis alba*) durch Kochen mit Alkalien (daher der Name Sinkalin). Künstlich erhält man Cholin durch Erwärmen von Trimethylamin mit Aethylenoxyd in wässeriger Lösung:

$$(CH_3)_3N + C_2H_4O + H_2O = (CH_3)_3\overset{V}{N} \diagdown \overset{CH_2.CH_2.OH}{OH}.$$

In gleicher Weise entsteht mittelst Aethylenchlorhydrin das HCl-Salz (Ammoniumchlorid):

$$(CH_3)_3N + CH_2Cl.CH_2.OH = (CH_3)_3N\overset{CH_2.CH_2.OH}{\underset{Cl}{\swarrow}}.$$

Das Cholin ist nur ein schwierig krystallisirender, an der Luft zerfliesslicher Körper. Es reagirt stark alkalisch und absorbirt Kohlensäure. Das Platindoppelsalz $(C_5H_{14}ONCl)_2.PtCl_4$ krystallisirt in schönen, rothgelben Tafeln, die in Alkohol unlöslich sind.

Das dem Cholin isomere **Isocholin** $CH_3.CH(OH)N(CH_3)_3.OH$ ist durch Methylirung von Aldehydammoniak erhalten worden (Ber. 16, 207). Ein Oxycholin ist das **Muscarin** $C_5H_{15}NO_3 = C_2H_3(OH)_2N(CH_3)_3.OH$, das im Fliegenschwamm vorkommt und durch Oxydation von Cholin mittelst Salpetersäure erhalten werden kann.

Beim Erhitzen von Cholin mit HJ-Säure entsteht die Verbindung $(CH_3)_3N\overset{CH_2.CH_2J}{\underset{J}{\swarrow}}$, aus welcher durch wässeriges Silberoxyd Trimethyl-vinyl-ammoniumhydroxyd:

$$(CH_3)_3N\overset{v}{\underset{OH}{\swarrow}}CH{:}CH_2 = C_5H_{13}NO$$

gebildet wird. Diese dem Cholin sehr ähnliche Base ist auch aus der Gehirnsubstanz gewonnen und **Neurin** genannt worden. Das Neurin ist im Unterschiede vom indifferenten Cholin äusserst giftig. Es entsteht auch aus dem Cholin durch Fäulniss und durch Kochen mit Barytwasser und findet sich auch unter den durch Fäulniss von Eiweissstoffen, namentlich in Leichen, entstehenden sog. **Ptomaïnen** — den theils giftigen, theils ungiftigen Fäulnissalkaloiden. Bei dieser durch patogene Bakterien bedingten Fäulniss tritt zunächst Cholin auf, dann Neuridin $C_5H_{14}N_2$ (S. 321) und Trimethylamin. Später entstehen Cadaverin $C_5H_{14}N_2$, identisch mit Pentamethylendiamin (S. 321), Putrescin $C_4H_{12}N_2$ und Saprin $C_5H_{14}N_2$; ferner die toxischen sauerstoffhaltigen Basen Mydatoxin $C_6H_{13}NO_2$ und Mydin $C_5H_{11}NO$. Aus der giftigen Miesmuschel ist das Curare-ähnliche Mytilotoxin $C_6H_{15}NO_2$ erhalten worden (Näheres über Ptomaïne s. Brieger Ber. 20, Ref. 68).

In naher Beziehung zum Cholin steht auch das **Betaïn** $C_5H_{11}NO_2$ (Oxyneurin, Lycin), welches als Trimethylglycocoll aufgefasst werden muss (siehe dieses). Es entsteht durch gemässigte Oxydation von Cholin, indem die primäre Alkoholgruppe $-CH_2.OH$ in die Carboxylgruppe verwandelt wird, und das so zunächst gebildete Ammoniumhydroxyd Wasser abspaltet (vergl. Amidosäuren):

$$(CH_3)_3N\overset{v}{\underset{OH}{\swarrow}}CH_2.CO.OH = (CH_3)_3N\overset{v}{\underset{O}{\swarrow}}\underset{\text{Trimethylglycocoll.}}{CH_2.CO} + H_2O.$$

Direct synthetisch erhält man das HCl-Salz beim Erhitzen von Trimethylamin mit Monochloressigsäure:

$$(CH_3)_3N + CH_2Cl.CO.OH = (CH_3)_3N\overset{v}{\underset{Cl}{\swarrow}}CH_2.CO.OH.$$

Fertig gebildet kommt das Betaïn in der Runkelrübe (*Beta vul-*

garis) vor und ist daher in der Runkelrübenmelasse enthalten. Es krystallisirt aus Alkohol mit 1 Mol. Wasser in glänzenden Krystallen, die an der Luft zerfliessen, reagirt neutral und hat einen süsslichen Geschmack. Bei 100° verliert es 1 Mol. Wasser. Beim Kochen mit Alkalien wird es unter Entwicklung von Trimethylamin zersetzt.

Phosphorbasen.

Aehnlich wie vom Ammoniak leiten sich auch vom Phosphorwasserstoff PH_3 zahlreiche Diphosphine ab, welche den Diaminen ganz analog sind (vgl. S. 150).

Lässt man Triaethylphosphin auf Aethylenbromid einwirken, so vereinigen sich beide Körper zu den Verbindungen:

$$(C_2H_5)_3P + C_2H_4Br_2 = (C_2H_5)_3P\begin{matrix}C_2H_4Br\\Br\end{matrix}$$

Triaethyl-bromaethyl-phosphoniumbromid

und

$$2(C_2H_5)_3P + C_2H_4Br_2 = \begin{matrix}(C_2H_5)_3P\begin{matrix}Br\\C_2H_4\end{matrix}\\(C_2H_5)_3P\begin{matrix}\\Br\end{matrix}\end{matrix}$$

Hexaaethyl-aethylen-diphosphoniumbromid.

Durch Einwirkung von Silbernitrat oder Silberoxyd erhält man die entsprechenden freien Phosphoniumbasen.

Auch das Triaethylarsin $As(C_2H_5)_3$ bildet mit Aethylenbromid ähnliche Verbindungen.

Sulfosäuren der zweiwerthigen Radicale (v. S. 133).

Methylendisulfosäure $CH_2\begin{matrix}SO_3H\\SO_3H\end{matrix}$, **Methionsäure**, entsteht durch Einwirkung rauchender Schwefelsäure auf Acetamid oder Cyanmethyl $CH_3.CN$ und krystallisirt in langen zerfliesslichen Nadeln. Ihr Baryumsalz $CH_2(SO_3)_2Ba + 2H_2O$ bildet perlmutterglänzende Blättchen und ist in Wasser schwer löslich; aus der Lösung der Säure wird es durch Chlorbaryum gefällt. Die freie Säure ist sehr beständig und wird beim Kochen mit Salpetersäure nicht zersetzt.

Methylenhydrinsulfosäure $CH_2\begin{matrix}OH\\SO_3H\end{matrix}$, oder Oxymethylsulfosäure $CH_2(OH).SO_3H$, wird durch Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf Methylalkohol und Kochen des Productes mit Wasser erhalten; es bildet sich hierbei wahrscheinlich zuerst eine der Aethionsäure (S. 326) entsprechende Verbindung. Sie krystallisirt nur schwierig und ist sehr beständig; ihr Baryumsalz krystallisirt ohne Wasser in kleinen Tafeln.

Neben der Methylenhydrinsulfosäure entstehen Oxymethylendisulfosäure $CH(OH)\begin{matrix}SO_3H\\SO_3H\end{matrix}$ und Methintrisulfosäure $CH(SO_3H)_3$.

Aethylendisulfosäure $C_2H_4{<}^{SO_3H}_{SO_3H}$ entsteht: durch Oxydation von Glycolmercaptan und Aethylenrhodanid mittelst conc. Salpetersäure; durch Einwirkung rauchender Schwefelsäure auf Alkohol oder Aether; ferner beim Kochen von Aethylenbromid mit einer conc. Lösung von Kaliumsulfit:

$$C_2H_4Br_2 + 2KSO_2.OK = C_2H_4{<}^{SO_2.OK}_{SO_2.OK} + 2KBr.$$

Sie bildet eine in Wasser leicht lösliche, schwer krystallisirbare, dicke Flüssigkeit; wasserfrei schmilzt sie bei 94°. Das Baryumsalz $C_2H_4(SO_3)_2Ba$ krystallisirt aus Wasser in sechsseitigen Tafeln.

Aethylenhydrinsulfosäure $C_2H_4{<}^{CH_2-OH}_{CH_2-SO_3H}$, **Isaethionsäure**, Oxyaethylsulfosäure $C_2H_4(OH).SO_3H$, ist mit der Aethylschwefelsäure $SO_4H(C_2H_5)$ isomer. Sie entsteht: durch Oxydation von Monothioaethylenglycol $C_2H_4{<}^{OH}_{SH}$ mittelst Salpetersäure; durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Taurin (s. u.):

$$C_2H_4{<}^{NH_2}_{SO_3H} + NO_2H = C_2H_4{<}^{OH}_{SO_3H} + N_2 + H_2O;$$

durch Erhitzen von Aethylenchlorhydrin mit Kaliumsulfit:

$$C_2H_4{<}^{OH}_{Cl} + KSO_3K = C_2H_4{<}^{OH}_{SO_3K} + KCl;$$

ferner beim Kochen von Aethionsäure mit Wasser (s. S. 326).

Zur Darstellung von Isaethionsäure leitet man die Dämpfe von SO_3 in stark gekühlten wasserfreien Alkohol oder Aether, verdünnt mit Wasser und kocht einige Stunden lang. Die resultirende Lösung enthält dann Isaethionsäure, Schwefelsäure und etwas Methionsäure. Man sättigt dieselbe mit Baryumcarbonat und filtrirt vom Baryumsulfat ab. Beim Abkühlen der Lösung krystallisirt zuerst methionsaures Baryum aus, später nach dem Eindampfen isaethionsaures Baryum (Ber. 14, 64. Ann. 223, 198).

Die Isaethionsäure wird als eine dicke Flüssigkeit erhalten, die über Schwefelsäure zu einer strahlig krystallinischen Masse erstarrt. Als Sulfosäure wird sie beim Kochen mit Wasser nicht zersetzt. Ihre Salze sind sehr beständig und gut krystallisirbar.

Das Baryumsalz ist wasserfrei. Das Ammoniumsalz krystallisirt in rhombischen Tafeln und schmilzt bei 135°; auf 210—220° erhitzt bildet es das Ammoniumsalz der Diisaethionsäure (Ber. 14. 65). Der Aethylester der Isaethionsäure $C_2H_4(OH).SO_3.C_2H_5$, eine gegen 120° siedende Flüssigkeit, scheint bei der Destillation des Schwefelsäurediaethylesters zu entstehen (S. 130) (v. Ber. 15, 947). Durch Chromsäure wird Isaethionsäure zu Sulfoessigsäure oxydirt.

Lässt man PCl_5 auf Isaethionsäure oder deren Salze einwirken, so entsteht das Chlorid $C_2H_4{<}^{Cl}_{SO_2Cl}$, eine bei 200° siedende Flüssigkeit, die beim Kochen mit Wasser Chloraethylsulfosäure $CH_2Cl.CH_2.SO_3H$ bildet (Ann. 223, 212).

Taurin $C_2H_7NSO_3$, Amidoaethylsulfosäure $C_2H_4\begin{matrix}NH_2\\SO_3H\end{matrix}$, findet sich in Verbindung mit Cholsäure als Taurocholsäure (siehe diese) in der Galle der Ochsen und vieler anderer Thiere, wie auch in verschiedenen anderen thierischen Secreten. Künstlich erhält man es durch Erhitzen der Chloraethylsulfosäure $CH_2Cl.CH_2.SO_3H$ (aus Isaethionsäure mittelst PCl_5) mit wässerigem Ammoniak.

Das Taurin krystallisirt in grossen monoklinen Prismen, die in Alkohol unlöslich, in heissem Wasser aber leicht löslich sind. Es schmilzt und zersetzt sich gegen 240°.

Das Taurin enthält die Gruppen NH_2 und SO_3H, ist daher zugleich Base und Sulfosäure; da aber beide Gruppen sich neutralisiren, so reagirt es neutral. Es vermag aber mit Alkalien Salze zu bilden. Aus der Lösung in Säuren scheidet es sich unverändert aus (vergl. Glycocoll).

Durch salpetrige Säure wird das Taurin in Isaethionsäure (S. 325) übergeführt. Beim Kochen mit Alkalien und Säuren wird es nicht verändert; beim Schmelzen mit Kalihydrat aber zersetzt es sich nach der Gleichung:

$$C_2H_4\begin{matrix}NH_2\\SO_3K\end{matrix} + 2KOH = C_2H_3KO_2 + SO_3K_2 + NH_3 + H_2.$$

Durch Methylirung von Taurin (mittelst Methyljodid und Aetzkali) entsteht das dem Betaïn (S. 323) analoge Taurobetaïn $(CH_3)_3\overset{v}{N}\begin{matrix}C_2H_4\\O\end{matrix}SO_2$.

Leitet man die Dämpfe von Schwefeltrioxyd in wasserfreien Alkohol, so entsteht das sog. Carbylsulfat $C_2H_4S_2O_6$ (v. Ann. 223, 210), welches als Anhydrid der Aethionsäure aufzufassen ist:

$CH_2\text{–}O\text{–}SO_2$	$CH_2\text{–}O\text{–}SO_2.OH$
$CH_2\text{–}SO_2\diagup O$	$CH_2\text{–}SO_2.OH$
Carbylsulfat	Aethionsäure.

Das Carbylsulfat entsteht ebenfalls durch directe Vereinigung von Aethylen mit $2SO_3$ und stellt eine zerfliessliche, krystallinische Masse dar, die bei 80° schmilzt. Mit Wasser bildet es sogleich die **Aethionsäure** $C_2H_4\begin{matrix}O.SO_3H\\SO_3H\end{matrix}$, die ihrer Constitution nach zugleich Sulfosäure und saurer Schwefelsäureester ist. Sie ist daher zweibasisch und zerfällt, entsprechend ihrer Constitution, beim Kochen mit Wasser leicht in Schwefelsäure und Isaethionsäure:

$$C_2H_4\begin{matrix}O.SO_3H\\SO_3H\end{matrix} + H_2O = C_2H_4\begin{matrix}OH\\SO_3H\end{matrix} + SO_4H_2.$$

Sulfosäuren des Aethylidens. Die Beziehungen der hierher gehörenden Sulfosäuren zu denen des Aethylens, wie auch zu den ent-

sprechenden Carbonsäuren, sind aus folgender Zusammenstellung ersichtlich:

$CH_2.OH$ $CH_2.CO_2H$ Aethylenmilchsäure	$CH_3.CH\begin{matrix}OH\\CO_2H\end{matrix}$ Aethylidenmilchsäure.
$CH_2.OH$ $CH_2.SO_3H$ Isaethionsäure	$CH_3.CH\begin{matrix}OH\\SO_3H\end{matrix}$ Aethylidenhydrinsulfosäure.
$CH_2.SO_3H$ $CH_2.SO_3H$ Aethylendisulfosäure	$CH_3.CH\begin{matrix}SO_3H\\SO_3H\end{matrix}$ Aethyliden-disulfosäure.
$CH_2.CO_2H$ $CH_2.CO_2H$ Aethylendicarbonsäure Bernsteinsäure	$CH_3.CH\begin{matrix}CO_2H\\CO_2H\end{matrix}$ Aethylidendicarbonsäure Isobernsteinsäure.

Als Salze der Aethylidenhydrinsulfosäure sind die Verbindungen zu betrachten, welche durch Vereinigung der Aldehyde mit sauren schwefligsauren Alkalien entstehen (vgl. S. 173):

$$CH_3.CHO + SO_3KH = CH_3.CH\begin{matrix}OH\\SO_3K.\end{matrix}$$

Das Kaliumsalz ist wasserfrei und krystallisirt in Nadeln; das Natriumsalz $C_2H_4(OH).SO_3Na + H_2O$ bildet glänzende Blättchen. Beim Erhitzen mit Wasser oder Säuren zerfallen sie in Aldehyd, Wasser und Sulfite.

Beim Erhitzen von Aethylidenchlorid mit wässerigem neutralem Natriumsulfit auf etwa 140° entsteht Aethylidenchlorsulfosäure $CH_3.CH\begin{matrix}Cl\\SO_3H\end{matrix}$, α-Chloraethylsulfosäure, welche ziemlich beständig ist und gut krystallinische Salze bildet. Das Natriumsalz krystallisirt in perlmutterglänzenden Blättchen.

Die Aethylidendisulfosäure $CH_3.CH(SO_3H)_2$ entsteht durch Oxydation von Thioaldehyd oder Thialdin mit MnO_4K und bildet sehr beständige Salze (Ber. 12, 682).

Aldehyd-alkohole.

Die Aldehydalkohole enthalten ausser einem Alkohol-hydroxyl noch eine Aldehydgruppe CHO und zeigen daher zugleich die Eigenschaften von Alkoholen und von Aldehyden (v. S. 251). Durch Addition von 2H können sie in Glycole, durch Oxydation in Oxysäuren übergeführt werden.

1. **Glycolylaldehyd** $CH_2(OH).CHO$ kann als erster Aldehyd des Glycols betrachtet werden, während das Glyoxal (S. 329) den zweiten oder Dialdehyd darstellt. Er entsteht aus Dichloraethylaether $CH_2Cl.CHCl.O.C_2H_5$ (S. 120) beim Erhitzen mit Wasser, und ist nur in wässeriger Lösung bekannt. Durch Silberoxyd wird er zu Glycolsäure $CH_2(OH).CO_2H$ oxydirt.

2. **Aldol** $C_4H_8O_2 = CH_3.CH(OH).CH_2.CHO$, β-Oxybutylaldehyd, entsteht aus Crotonaldehyd (S. 184) durch Einwirkung von verdünnter Salzsäure, und durch Condensation von Aethylaldehyd (s. S. 179):

$$CH_3.CHO + CH_3.CHO = CH_3.CH(OH).CH_2.CHO.$$

Man lässt ein in der Kälte bereitetes Gemenge von Aethylaldehyd mit verdünnter Salzsäure 2—3 Tage bei mittlerer Temperatur stehen, bis es sich gelb gefärbt. Hierauf neutralisirt man mit Soda, schüttelt mit Aether aus, verdunstet den Aether und destillirt das hinterbliebene Aldol im Vacuum (vgl. Ber. 14, 2069).

Das Aldol ist eine farblose, geruchlose Flüssigkeit, vom sp. Gew. 1,120 bei 0°, die sich mit Wasser mischt. Beim Stehen verwandelt es sich in eine zähe Flüssigkeit, die sich nicht ausgiessen lässt. In Vacuum destillirt das Aldol unzersetzt gegen 100°; unter Luftdruck destillirt, verliert es Wasser und bildet Crotonaldehyd:

$$CH_3.CH(OH).CH_2.CHO = CH_3.CH{:}CH.CHO + H_2O.$$

Als Aldehyd reducirt das Aldol Silber aus ammoniakalischer Silbernitratlösung. Mit Silberoxyd und Wasser erwärmt, bildet es β-Oxybuttersäure $CH_3.CH(OH).CH_2.CO_2H$.

Bei längerem Aufbewahren polymerisirt sich das Aldol und scheidet Krystalle von Paraldol $(C_4H_8O_2)_n$ aus, welche bei 80—90° schmelzen. Bleibt bei der Aldolbereitung das Gemenge von Aldehyd und Salzsäure längere Zeit stehen, so condensirt sich das Aldol unter Wasseraustritt zu sog. Dialdin $C_8H_{14}O_3$, einem krystallinischen Körper, der bei 139° schmilzt und ammoniak. Silberlösung reducirt.

Mit Ammoniakgas vereinigt sich Aldol in aetherischer Lösung zu Aldolammoniak $C_4H_8O_2.NH_3$, einem dicken, in Wasser löslichen Syrup. Beim Erhitzen mit Ammoniak entstehen die Basen $C_8H_{15}NO_2$, $C_8H_{13}NO$ (Oxytetraldin, p. 184) und $C_8H_{11}N$ (Collidin). Mit Anilin bildet Aldol Methylchinolin.

Keton-alkohole.

1) **Acetylcarbinol** $CH_3.CO.CH_2.OH$, **Acetonalkohol** oder **Acetol**, ist nur in wässeriger Lösung bekannt und entsteht aus Monobromaceton $CH_3.CO.CH_2Br$ durch Einwirkung von Silberoxyd oder Kaliumcarbonat und durch Schmelzen von Rohr- oder Traubenzucker mit Aetzkali (Ber. 16, 837). Ferner kann das Acetol, sein Aethylaether und seine Ester aus den entsprechenden Propargylverbindungen (S. 116) durch Hydratation mittelst $HgBr_2$ (s. S. 66) gewonnen werden:

$$CH{:}C.CH_2.OH + H_2O = CH_3.CO.CH_2.OH.$$

Die Lösung reducirt alkalische Kupferoxydlösungen schon in der Kälte (vgl. S. 172). Der Aethylaether $C_3H_5O.O.C_2H_5$ siedet bei 128°. Der Acetylester $C_3H_5O.O.C_2H_3O$ entsteht aus Chloraceton $CH_3.CO.CH_2Cl$ beim Erhitzen mit Kaliumacetat und Alkohol und bildet eine bei 172°

siedende Flüssigkeit, vom spec. Gew. 1.053 bei 11°, die in Wasser leicht löslich ist. Der Benzoylester $C_3H_5O.O.C_7H_5O$ schmilzt bei 24°. Die Ester reduciren alkalische Kupferoxydlösung beim Erwärmen, unter Bildung von α-Milchsäure (Ber. 13, 2344):

$$\underset{\text{Acetol}}{CH_3.CO.CH_2.OH} + O = \underset{\alpha\text{-Milchsäure.}}{CH_3.CH(OH).CO.OH}$$

2) **Acetopropylalkohol** $C_5H_{10}O_2 = CH_3.CO.CH_2.CH_2.CH_2.OH$ entsteht aus Bromaethylacetessigsäureester $CH_3.CO.CH\langle^{CH_2.CH_2Br}_{CO_2.C_2H_5}$ (aus Acetyltrimethylencarbonsäureester) durch Kochen mit conc. Salzsäure, und bildet ein in Wasser sehr leicht lösliches dickes Oel. Er reducirt ammoniak. Silberlösung, nicht aber die Fehling'sche Kupferlösung. Durch Natriumamalgam entsteht aus ihm γ-Pentylenglycol (S. 317). Das neben Acetopropylalkohol (s. o.) entstehende **Brompropylmethylketon** $CH_3.CO.CH_2.CH_2.CH_2Br$ giebt (ähnlich den γ-Diketonen, S. 333) beim Erhitzen mit Ammoniak ein Pyrrolderivat (Ber. 19, 2844).

3) **Acetobutylalkohol** $C_6H_{12}O_3 = CH_3.CO.C_3H_6.CH_2.OH$ entsteht aus Brompropylacetessigsäureester $CH_3.CO.CH\langle^{CH_2.CH_2.CH_2Br}_{CO_2.C_2H_5}$ beim Kochen mit Salzsäure (Ber. 18, 3277); ferner aus Acetyltetramethylencarbonsäureester (Ber. 19, 2558). Eine in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche Flüssigkeit, von kampherähnlichem Geruch, die gegen 155° siedet. Er reducirt weder ammoniak. Silber- noch Fehling'sche Kupferlösung. Durch Natriumamalgam entsteht aus ihm δ-Hexylenglycol (S. 318); durch Chromsäuremischung wird er zu γ-Acetobuttersäure (S. 267) oxydirt.

Beim Erhitzen mit HBr-Säure entsteht aus Acetobutylalkohol **Brombutylmethylketon** $CH_3.CO.C_3H_6.CH_2Br$, eine gegen 216° siedende Flüssigkeit; beim Erhitzen mit Ammoniak bildet es (ähnlich den δ-Diketonen) ein Pyridinderivat (Tetrahydropicolin) (Ber. 19, 2844).

4) **Diacetonalkohol** $C_6H_{12}O_2 = CH_3.CO.CH_2.C(CH_3)_2OH$ entsteht aus Diacetonamin (S. 192) durch Einwirkung von salpetriger Säure. Eine mit Wasser, Alkohol und Aether mischbare Flüssigkeit, vom spec. Gew. 0,930 bei 25°, welche bei 164° siedet. Mit Schwefelsäure gemengt, bildet er unter Abspaltung von Wasser Mesityloxyd (S. 191).

Dialdehyde.

Der einzig bekannte Dialdehyd der Fettklasse ist das

Glyoxal $C_2H_2O_2 = CHO.CHO$, der Dialdehyd des Aethylenglycols, während Glycolylaldehyd (S. 327) den ersten oder Halbaldehyd darstellt:

$CH_2.OH$	$CH_2.OH$	CHO
$CH_2.OH$	CHO	CHO
Glycol	Glycolylaldehyd	Glyoxal.

Es entsteht durch gemässigte Oxydation von Aethylenglycol, Aethylalkohol oder Aethylaldehyd mittelst Salpetersäure (neben Glycolsäure und Glyoxylsäure).

Zur Darstellung von Glyoxal schichtet man in engen Glascylindern Alkohol oder besser wässerigen Aldehyd mit rauchender Salpetersäure, indem man letztere durch eine lange Trichterröhre auf den Boden der Cylinder fliessen lässt, und lässt bei gewöhnlicher Temperatur 5—6 Tage stehen (Ber. 14, 2685). Der dann nach dem Eindampfen der Mischung zur Syrupconsistenz erhaltene Rückstand enthält hauptsächlich Glyoxal, neben wenig Glycolsäure und Glyoxylsäure, welche mittelst der Calciumsalze abgeschieden werden können. Zur Gewinnung des Glyoxals versetzt man denRückstand direct mit einer conc. Lösung von primärem Natriumsulfit, wobei die Doppelverbindung mit Glyoxal (s. unten) krystallinisch ausgeschieden wird (v. Ber. 17, 169).

Das Glyoxal bildet eine amorphe Masse, die an der Luft zerfliesst und auch in Alkohol und Aether leicht löslich ist. Durch Salpetersäure wird es zu Glyoxylsäure (S. 334) und Oxalsäure oxydirt. Durch Alkalien wird es schon in der Kälte in Glycolsäure übergeführt, wobei die eine CHO-Gruppe reducirt, die andere aber oxydirt wird:

$$\begin{matrix}\mathrm{CHO}\\|\\\mathrm{CHO}\end{matrix} + \mathrm{H_2O} = \begin{matrix}\mathrm{CH_2OH}\\|\\\mathrm{CO.OH}\end{matrix}$$

Es reducirt ammoniak. Silberlösung unter Spiegelbildung und vereinigt sich als Dialdehyd direct mit 2 Mol. primärem Natriumsulfit zu der krystallinischen Verbindung $C_2H_2O_2(SO_3HNa)_2 + H_2O$.

Mit Cyanammonium und Salzsäure bildet Glyoxal Diamidobernsteinsäure (v. S. 174). Ferner bildet es als Dialdehyd mit 2 Mol. Hydroxylamin ein Dioxim (v. S. 187 u. 190), das sog.

Glyoxim $C_2H_4N_2O_2 = \begin{matrix}\mathrm{CH{:}N.OH}\\|\\\mathrm{CH{:}N.OH}\end{matrix}$, das auch durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Trichlormilchsäure gebildet wird (Ber. 17, 2001). Es ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich, krystallisirt in rhombischen Tafeln, schmilzt bei 178° und sublimirt leicht. Es reagirt schwach sauer und vermag mit Basen Salze zu bilden.

Ueber das Verhalten anderer Dialdehyde gegen Hydroxylamin s. Ber. 20, 507.

Mit 2 Mol. Phenylhydrazin (s. S. 175) verbindet sich Glyoxal zu

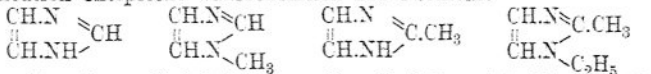
Glyoxaldiphenylhydrazin $\begin{matrix}\mathrm{CH{:}N_2H.C_6H_5}\\|\\\mathrm{CH{:}N_2H.C_6H_5}\end{matrix}$, das auch aus Trichlormilchsäure erhalten werden kann (Ber. 17, 2001). Es krystallisirt in Nadeln oder Blättchen, die bei 170° schmelzen und bildet mit Salzsäure ein gelbes Salz (Ber. 19, Ref. 303).

Mit Orthophenylendiaminen vereinigt sich das Glyoxal zu Chinoxalinderivaten (s. diese).

Mit conc. Ammoniak bildet Glyoxal zwei Basen: Glycosin $C_6H_6N_4$ und in grösserer Menge Glyoxalin $C_3H_4N_2$, welche auch aus Trichlormilchsäure erhalten werden können (Ber. 17, 2000).

Das **Glycosin** $C_6H_8N_4$ bildet ein in Wasser unlösliches, meistens krystallinisches Pulver, das ohne zu schmelzen sublimirt.

Glyoxalin $C_3H_4N_2$ ist die Stammsubstanz einer Reihe von Verbindungen, welche Glyoxaline oder Oxaline genannt werden. Ihre Constitution entspricht wahrscheinlich den Formeln:



Glyoxalin — Methylglyoxalin Oxalmethylin — Glyoxalaethylin — Aethylglyoxalaethylin Oxalaethylin

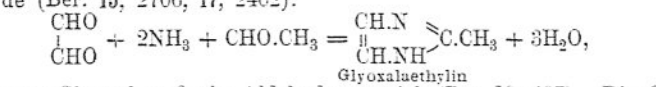
nach welchen sie in naher Beziehung zu den Amidinen (S. 301) und den Anhydrobasen und Lophinen der Benzolklasse stehen. Gleich allen diesen Amidinen geben sie mit Säurechloriden keine Acetylverbindungen (Ber. **16**, 285, 545, 748). Durch Oxydation mit Wasserstoffhyperoxyd geben alle Glyoxaline alkylirte Oxamide (Ber. **17**, 1289).

Das Glyoxalin, durch Einwirkung von Ammoniak auf Glyoxal entstehend (Ber. **10**, 1365; **15**, 645), ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich, krystallisirt in glänzenden Prismen, schmilzt bei 89° und siedet bei 255°. Es reagirt stark alkalisch, bildet mit 1 Aeq. der Säuren krystallinische Salze und stellt eine Imidbase dar. Durch Einwirkung von Alkyljodiden und Aetzkali wird in ihm der Imidwasserstoff durch Alkyle ersetzt unter Bildung von *Alkylglyoxímen* (Ann. **214**, 319). Dieselben bilden unzersetzt siedende Flüssigkeiten, von eigenthümlichem Geruch, und vereinigen sich mit Alkyljodiden zu Ammoniumjodiden.

Methylglyoxalin $C_3H_2N_2.CH_3$ siedet bei 199° und ist identisch mit dem aus Dimethyloxamid (s. dieses) erhaltenen sog. Oxalmethylin

Propylglyoxalin $C_3H_3N_2.C_3H_7$ siedet gegen 221°.

Isomer mit diesen Alkylglyoxalinen sind die Glyoxalaethyline (Homologe des Glyoxalins, s. oben). Dieselben entstehen durch Einwirkung von Ammoniak auf ein Gemenge von Glyoxal mit einem Aldehyde (Ber. **15**, 2706, **17**, 2402):



Glyoxalaethylin

oder von Glyoxal auf ein Aldehydammoniak (Ber. **16**, 487). Die Glyoxalaethyline sind feste krystallinische Körper, in ihrem Verhalten, gleich dem Glyoxalin, den Alkaloiden sehr ähnlich. Sie sind einsäurige Imidbasen, in denen der Imidwasserstoff, gleich wie im Glyoxalin, durch Alkyle ersetzt werden kann.

Glyoxalaethylin $C_3H_2(CH_3)N_2H$ krystallisirt in glänzenden Nadeln, schmilzt bei 137° und siedet bei 267°. Es ist identisch mit dem sog. **Paraoxalmethylin**, welches durch Destillation mit Kalk von Methylglyoxalin $C_3O_3N_2.CH_3$ (durch moleculare Umlagerung) und von Aethylglyoxalaethylin $C_3H_2(CH_3)N_2.C_2H_5$ (durch Abspaltung von Aethylen) erhalten worden ist (Ber. **14**, 424).

Das durch Methylirung (s. oben) von Glyoxalaethylin entstehende **Methylglyoxalaethylin** $C_3H_2(CH_3)N_2.CH_3$ ist eine bei 205° siedende Flüssigkeit. **Aethylglyoxalaethylin** $C_3H_2(CH_3)N_2.C_2H_5$ siedet bei 212° und ist identisch mit dem aus Diaethyloxamid $C_2O_2(NH.C_2H_5)_2$ (s. dieses) erhaltenen sog. Oxalaethylin.

Glyoxalpropylin $C_3H_2(C_2H_5)N_2H = C_2H_2\begin{matrix}\diagup N \diagdown \\ \diagdown NH \diagup\end{matrix}C.CH_2.CH_3$ schmilzt bei 89° und siedet bei 268° und ist identisch mit dem aus Dipropyloxamid entstehenden sog. Oxalpropylin (Ber. 16, 490).

Diketone.

Die Diketone, welche zwei Ketongruppen _CO_ enthalten, werden nach der relativen Stellung dieser Gruppen als α-, β-, δ-Diketone etc. unterschieden.

Die α-Diketone enthalten zwei benachbarte CO-Gruppen. R.CO.COR und werden in der Benzolklasse auch als Orthodiketone bezeichnet (s. diese). Es gehören zu ihnen die sog. freien Säureradicale, wie Dibutyryl $C_3H_7.CO.CO.C_3H_7$ (s. S. 235). Die α- oder Ortho-diketone charakterisiren sich durch ihre Fähigkeit, ebenso wie das Glyoxal (S. 300), sich mit Orthophenylendiaminen zu *Chinoxalinen* zu vereinigen (s. diese):

$$C_6H_4\begin{matrix}\diagup NH_2 \\ \diagdown NH_2\end{matrix} + \begin{matrix}CO.R \\ | \\ CO.R\end{matrix} = C_6H_4\begin{matrix}\diagup N{=}CR \\ | \\ \diagdown N{=}CR\end{matrix} + 2H_2O.$$

In gleicher Weise wie die α-Diketone reagiren mit den Orthophenylendiaminen alle Körper, welche die Gruppe CO.CO enthalten, wie Brenztraubensäure, Glyoxylsäure, Alloxan, Dioxyweinsäure etc. (Ber. 18, 1228). Mit Ammoniak und Aldehyden bilden die α-Diketone Glyoxaline (S. 331).

Die β-Diketone enthalten zwei durch ein C-Atom miteinander verbundene Carbonyle.

Acetylaceton $C_5H_8O_2 = CH_3.CO.CH_2.CO.CH_3$ entsteht aus Acetylchlorid $CH_3.COCl$ beim Erwärmen mit Aluminiumchlorid etc. (Ber. 20, Ref. 12) und bildet eine bei 137° siedende Flüssigkeit. Es verbindet sich mit Natriumbisulfit und wird durch Alkalien in Aceton und Essigsäure gespalten. Der Wasserstoff der CH_2-Gruppe kann in ihm durch Natrium und weiter durch Alkyle, unter Bildung von alkylirten Acetylacetonen, vertreten werden (Ber. 20, Ref. 285).

Ausser dem Acetylaceton sind noch verschiedene β-Diketone der Benzolklasse bekannt. Alle diese β-Diketone, wie auch alle anderen Körper mit der Atomgruppe $CO.CH_2.CO$ (wie Acetessigester), haben die Fähigkeit mit Phenylhydrazinen *Pyrazol-*(= Chinizin-)*verbindungen* zu bilden (s. diese u. Ann. 238, 137; Ber. 20, 1107).

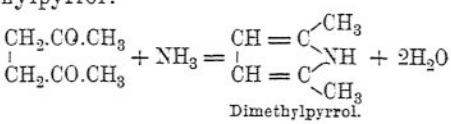
γ-Diketone $R.CO.CH_2.CH_2.CO.R$.

Dieselben entsprechen den Paradiketonen der Benzolklasse (s. diese).

Acetonylaceton $C_6H_{10}O_2 = CH_3.CO.CH_2.CH_2.CO.CH_3$ entsteht aus Pyrotritarsäure $C_7H_8O_3$ (s. d.) und aus Acetonylacetessigester

(S. 262) beim Erhitzen mit Wasser auf 160° (Ber. 18, 58); eine angenehm riechende, mit Wasser, Alkohol und Aether mischbare Flüssigkeit, die bei 188° siedet. Mit 2 Mol. Hydroxylamin verbindet es sich zu einem Dioxim, das in glänzenden Blättern krystallisirt und bei 135° schmilzt. Mit 2 Mol. Phenylhydrazin (S. 187) bildet es ein Dihydrazid, das bei 120° schmilzt.

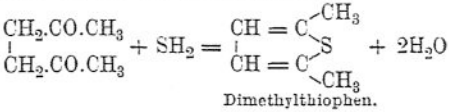
Beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak entsteht aus Acetonylaceton Dimethylpyrrol:



Dimethylpyrrol.

In analoger Weise reagiren alle Körper, welche 2 CO-Gruppen in der (1,4)-Stellung enthalten (wie Diacetbernsteinsäureester, S. 264, und Lävulinsäureester) mit Ammoniak und Aminen. Die hierbei entstehenden *Pyrrol*derivate zeigen alle die Eigenschaft beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren einen Fichtenspan intensiv roth zu färben; es kann daher diese Reaction zum Nachweis aller (1,4)-Diketonverbindungen dienen (Ber. 19, 46). In analoger Weise reagiren diese Verbindungen auch mit Amidophenolen und Amidosäuren (Ber. 19, 558).

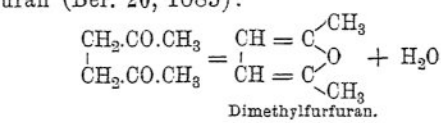
Beim Erhitzen mit Schwefelphosphor entsteht aus Acetonylaceton Dimethylthiophen (s. Ber. 18, 2251):



Dimethylthiophen.

In analoger Weise entstehen aus allen γ-Diketonen oder (1,4)-Dicarbonylverbindungen, wie die γ-Ketonsäuren (s. S. 266), die entsprechenden Thiophenderivate (s. Ber. 19, 551).

Durch directe Entziehung von 1 Mol. Wasser aus dem Acetonylaceton (beim Destilliren mit Zinkchlorid oder P_2O_5) entsteht Dimethylfurfuran (Ber. 20, 1085):



Dimethylfurfuran.

In gleicher Weise reagiren auch andere γ-Diketonverbindungen, (Ber. 17, 2756).

Bei allen diesen Umwandlungen des Acetonylacetons in Pyrrol-, Thiophen- und Furfuranderivate kann man annehmen, dass es zu-

nächst aus der Diketonform in die isomere oder tautomere Form des ungesättigten Dihydroxyls übergehe (s. S. 30 u. 114):

$$\begin{matrix} CH_2.CO.CH_3 \\ | \\ CH_2.CO.CH_3 \end{matrix} \quad \text{bildet} \quad \begin{matrix} CH = C\langle^{CH_3}_{OH} \\ | \\ CH = C\langle^{OH}_{CH_3} \end{matrix},$$

aus welchem dann durch Ersetzung der 2 OH-Gruppen durch O, S oder NH die entsprechenden Furfuran-, Thiophen- und Pyrrolverbindungen entstehen (s. Ber. 19, 551).

(1,5)- oder δ-Diketone.

Derivate solcher Diketone sind durch Einwirkung von Benzaldehyd auf Diazoessigsäureester (Ber. 18, 2372) und auf Acetessigester (Ber. 18, 2583) dargestellt worden; durch Ammoniak konnte aus ihnen kein Pyridinderivat erhalten werden.

Aldehydsäuren.

Als solche können die Verbindungen bezeichnet werden, welche zugleich die Aldehydgruppe CHO und die Carboxylgruppe CO_2H enthalten, und daher neben den Eigenschaften einer Säure auch die eines Aldehydes zeigen. Die einzige hierher gehörende bekannte Verbindung der Fettklasse ist die

Glyoxylsäure $C_2H_2O_3 = \begin{matrix} CHO \\ | \\ CO.OH \end{matrix}$ oder $C_2H_4O_4 = \begin{matrix} CH(OH)_2 \\ | \\ CO.OH \end{matrix}$ **= Glyoxalsäure.**

Dieselbe zeigt ein den Aldehyden analoges Verhalten, welche sich häufig mit 1 Mol. H_2O zu Hydraten oder Dihydroxylverbindungen (s. S. 171) zu verbinden vermögen (vergl. Chloralhydrat, S. 180). Die freie krystallinische Säure besitzt die Formel $C_2H_2O_3.H_2O = C_2H_4O_4$, von welcher sich auch alle ihre Salze ableiten. Sie ist daher als eine Dihydroxylverbindung aufzufassen und kann als Dioxyessigsäure bezeichnet werden. Durch Abspaltung von Wasser wird aber in der Glyoxylsäure leicht die Aldehydgruppe CHO gebildet und verhält sie sich daher wie eine wahre Aldehydsäure.

Die Glyoxylsäure entsteht durch Oxydation von Glycol, Alkohol, Aldehyd (S. 329), und wird am leichtesten aus Dichlor- oder Dibromessigsäure beim Erhitzen mit Wasser auf 220° gewonnen:

$$CHCl_2.CO_2H + 2H_2O = CH(OH)_2.CO_2H + 2HCl.$$

Sie bildet eine dicke, in Wasser leicht lösliche Flüssigkeit, welche bei längerem Stehen über Schwefelsäure in rhombischen Prismen, von der Formel $C_2H_4O_4$ (s. o.) krystallisirt. Mit Wasserdampf ist sie unzersetzt destillirbar. Als einbasische Säure bildet sie mit 1 Aeq. der Basen Salze, welche bei 100° getrocknet der

Formel $C_2H_3MeO_4$ entsprechen; nur dem Ammoniumsalz scheint die Formel $C_2H(NH_4)O_3$ zuzukommen. Das Calciumsalz $(C_2H_2O_4)_2Ca$ krystallisirt mit 1 und 2 Mol. Wasser (Ber. 14, 585) und ist in Wasser schwer löslich (in 140 Th. bei 18°); durch Kalkwasser wird aus der Lösung ein unlösliches basisches Salz gefällt. Das Silbersalz $C_2H_3AgO_4$ wird als weisser krystallinischer Niederschlag erhalten.

Andererseits zeigt die Glyoxylsäure alle Eigenschaften eines Aldehydes. Sie reducirt ammoniakalische Silberlösung unter Spiegelbildung und verbindet sich mit den primären Sulfiten zu krystallinischen Verbindungen. Durch Oxydation (Silberoxyd) bildet sie Oxalsäure, durch Reduction (Zink und Wasser) entsteht Glycolsäure: $CHO.CO_2H + H_2 = CH_2(OH).CO_2H$. Beim Kochen der Säure oder ihrer Salze mit Kalkwasser oder Alkalien entstehen, analog der Umwandlung der Aldehyde in Alkohol und Säure (v. S. 173), Glycolsäure und Oxalsäure (Ber. 13, 1392):

$$2\,\begin{matrix}CHO\\|\\CO.OH\end{matrix} + H_2O = \begin{matrix}CH_2.OH\\|\\CO.OH\end{matrix} + \begin{matrix}CO.OH\\|\\CO.OH\end{matrix}$$

Die gleiche Umsetzung erfolgt beim Zusammenwirken der Glycolsäure mit CNH-Säure und Salzsäure.

Zweiwerthige Alkoholsäuren.

Oxyfettsäuren.

$$C_nH_{2n}\begin{matrix}OH\\CO_2H\end{matrix}.$$

Die Säuren dieser Reihe, von der empirischen Formel $C_nH_{2n}O_3$, zeigen in ihrem ganzen Verhalten einen zweifachen Charakter. Da sie eine Carboxylgruppe enthalten, sind sie einbasische Säuren, mit allen den letzteren zukommenden Eigenschaften und Umwandlungsweisen; die mit dem Radical verbundene Gruppe OH verleiht ihnen ferner alle Eigenschaften der einwerthigen Alkohole. Sie können daher als Alkoholsäuren (entsprechend den Ketonsäuren, S. 251 und den Aldehydsäuren, S. 334) bezeichnet werden. Früher nannte man sie zweiwerthige oder dihydrische (zweiatomige) Säuren, da sie zwei Hydroxyle enthalten (ein alkoholisches und ein säureartiges) und durch Oxydation der zweiwerthigen Alkohole entstehen können (v. S. 305). Gegenwärtig werden sie meist als Oxy- oder Hydroxyfettsäuren bezeichnet, da sie aus den Fettsäuren durch Ersetzung eines Wasserstoffatomes durch Hydroxyl deriviren:

$C_2H_5.CO_2H$	$C_2H_4\begin{matrix}OH\\CO_2H\end{matrix}$
Propionsäure	Oxypropionsäuren.

Diese Auffassungsweise ist namentlich für die Nomenclatur der Säuren sehr geeignet (s. S. 339).

Die wichtigsten allgemeinen Bildungsweisen der Oxyfettsäuren sind folgende:

1) Umwandlung der Monohalogenfettsäuren durch Einwirkung von Silberoxyd, oder durch Kochen mit wässerigen Alkalien oder auch mit Wasser:

$$\underset{\text{Monochloressigsäure}}{CH_2Cl.CO_2H} + KOH = \underset{\text{Oxyessigsäure.}}{CH_2\begin{matrix}OH\\ CO_2H\end{matrix}} + KCl$$

Die Reactionsverhältnisse sind hierbei ganz ähnliche, wie bei der Umwandlung der Alkylhaloide in Alkohole (S. 98). Die α-Derivate bilden α-Oxysäuren, die β-Derivate werden zuweilen, durch Abspaltung von Halogenwasserstoff, in ungesättigte Säuren übergeführt (v. S. 210 u. 222), während die γ-Derivate γ-Oxysäuren bilden, die sehr leicht in Lactone übergehen. Durch Alkalicarbonate entstehen aus den γ-Halogensäuren direct Lactone (s. S. 342).

Umgekehrt können alle Oxysäuren wieder in die Fettsäuren übergeführt werden, indem man sie mit HJ-Säure erhizt (v. S. 74):

$$CH_2(OH).CO_2H + 2HJ = CH_3.CO_2H + H_2O + J_2,$$

oder zunächst durch Erhitzen mit HBr-Säure in Monobromsäuren verwandelt:

$$CH_2(OH).CO_2H + HBr = CH_2Br.CO_2H + H_2O$$

und dann mit nascirendem Wasserstoff einwirkt.

2) Einige Fettsäuren können direct hydroxylirt werden, indem man sie mit Kaliumpermanganat MnO_4K in alkalischer Lösung oxydirt:

$$\underset{\text{Isobuttersäure}}{(CH_3)_2CH.CO_2H} + O = \underset{\alpha\text{-Oxyisobuttersäure.}}{(CH_3)_2C(OH).CO_2H}$$

Zu dieser Umwandlung sind nur solche Säuren befähigt, welche eine tertiäre CH-Gruppe (ein sog. tertiäres H-Atom) enthalten (Ann. **208**, 60, **220**, 56). In analoger Weise wie MnO_4K wirkt auch Salpetersäure (Ber. **14**, 1782; **15**, 2318).

3) Einwirkung von nascirendem Wasserstoff (Natriumamalgam, Zink und Salzsäure) auf die Ketonsäuren und deren Ester (v. S. 252):

$$\underset{\text{Brenztraubensäure}}{CH_3.CO.CO_2H} + H_2 = \underset{\alpha\text{-Oxypropionsäure.}}{CH_3.CH(OH).CO_2H}$$

4) Einwirkung von salpetriger Säure auf Amidosäuren:

$$\underset{\text{Amidoessigsäure}}{CH_2(NH_2).CO_2H} + NO_2H = \underset{\text{Oxyessigsäure.}}{CH_2(OH).CO_2H} + N_2 + H_2O$$

Die Reaction ist der Umwandlung der Amine in Alkohole ganz analog (s. S. 143). Aus der intermediär entstehenden Diazofett-

säuren können die Oxysäuren durch Kochen mit Wasser oder verdünnten Säuren erhalten werden (s. S. 208).

5) Gemässigte Oxydation der Glycole mit verdünnter Salpetersäure oder mittelst Platinschwamm:

$$\underset{\text{Glycol}}{\begin{matrix}CH_2.OH\\ |\\ CH_2.OH\end{matrix}} + O_2 = \underset{\text{Glycolsäure.}}{\begin{matrix}CH_2.OH\\ |\\ CO.OH\end{matrix}} + H_2O$$

$$\underset{\alpha\text{-Propylenglycol}}{\begin{matrix}CH_3.CH.OH\\ |\\ CH_2.OH\end{matrix}} + O_2 = \underset{\alpha\text{-Milchsäure.}}{\begin{matrix}CH_3.CH.OH\\ |\\ CO.OH\end{matrix}} + H_2O$$

6) Einwirkung von Cyanwasserstoffsäure und Salzsäure auf Aldehyde und Ketone. Es entstehen hierbei zunächst Oxycyanide (S. 173), in welchen dann durch die Salzsäure die Cyangruppe in die Carboxylgruppe verwandelt wird:

$$CH_3.CHO + CNH = CH_3.CH\begin{matrix}\diagup OH\\ \diagdown CN\end{matrix} \text{ und}$$

$$CH_3.CH\begin{matrix}\diagup OH\\ \diagdown CN\end{matrix} + 2H_2O = \underset{\alpha\text{-Oxypropionsäure.}}{CH_3.CH\begin{matrix}\diagup OH\\ \diagdown CO_2H\end{matrix}} + NH_3$$

Zur Darstellung der Oxycyanide erwärmt man die Aldehyde oder Ketone mit der aequivalenten Menge Blausäure (von 20—30%) unter Druck. Oder man fügt zu der aetherischen Lösung des Ketons gepulvertes Cyankalium und allmählich conc. Salzsäure hinzu (s. Ber. 14, 1965, 15, 2318). Die Umwandlung der Cyanide in Säuren geschieht mittelst conc. Salzsäure, wobei in der Kälte zunächst Säureamide entstehen, welche weiter beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure die Säuren bilden. Zuweilen findet die Umwandlung leichter beim Erhitzen mit etwas verdünnter Schwefelsäure statt.

In ähnlicher Weise wie die Aldehyde und Ketone werden auch die Glycolchlorhydrine (S. 308) durch Einwirkung von Cyankalium und Säuren in Oxysäuren verwandelt:

$$CH_2(OH).CH_2Cl + CNK = CH_2(OH).CH_2.CN + KCl \text{ und}$$
$$CH_2(OH).CH_2.CN + 2H_2O = \underset{\beta\text{-Oxypropionsäure.}}{CH_2(OH).CH_2.CO_2H} + NH_3$$

7) Eine sehr allgemein anwendbare Methode zur Synthese der Oxysäuren besteht in der Einwirkung von Zn und Alkyljodiden auf Oxalsäurediaethylester (*Frankland und Duppa*). Die Reaction ist der Bildung der tertiären Alkohole aus den Säurechloriden mittelst Zinkaethyl oder der secundären Alkohole aus Ameisensäureestern ganz analog (s. S. 100), — es werden 1 und 2 Alkyle in eine Carboxylgruppe eingeführt (vergl. Ann. 185, 184):

$$\underset{\text{Oxalsäureester}}{\begin{matrix}CO.O.C_2H_5\\ |\\ CO.O.C_2H_5\end{matrix}} \text{ giebt } \underset{\text{Dimethyloxalsäureester.}}{\begin{matrix}C(CH_3)_2.OH\\ |\\ CO.O.C_2H_5\end{matrix}} = \begin{matrix}CH_3\diagdown\\ CH_3\diagup\end{matrix}C\begin{matrix}\diagup OH\\ \diagdown CO_2.C_2H_5\end{matrix}$$

Auch bei dieser Reaction lassen sich, bei Anwendung von zwei Alkyljodiden, zwei verschiedene Alkyle einführen.

Die Benennungen der so entstehenden Säuren wurden, ihrer Bildung entsprechend, von der Oxalsäure abgeleitet; richtiger ist es, sie als Derivate der Oxyessigsäure oder Glycolsäure $CH_2(OH).CO_2H$ aufzufassen, und z. B. die Dimethyloxalsäure als Dimethyloxyessigsäure zu bezeichnen.

8) In ähnlicher Weise wie die Fettsäuren aus den alkylirten Malonsäuren $CRR'(CO_2H)_2$ durch Abspaltung einer Carboxylgruppe entstehen (v. S. 196), werden aus den alkylirten Oxymalonsäuren oder Tartronsäuren Oxyfettsäuren gebildet:

$$\underset{\text{Alkyl-tartronsäure}}{CR(OH)\begin{smallmatrix}\diagup CO_2H\\ \diagdown CO_2H\end{smallmatrix}} = \underset{\text{Alkyl-oxyessigsäure.}}{CRH(OH).CO_2H}$$

Man gewinnt diese alkylirten Tartronsäuren synthetisch aus den Malonsäureestern, wie $CH_2\begin{smallmatrix}\diagup CO_2.C_2H_5\\ \diagdown CO_2.C_2H_5\end{smallmatrix}$, indem man zunächst eine Alkylgruppe einführt (siehe Malonsäure), dann das zweite H-Atom der Gruppe CH_2 durch Chlor ersetzt, und schliesslich diese alkylirten Monochlor-malonsäureester durch Barytwasser verseift (Ber. 14, 619). Diese successive Umwandlung entspricht den Formeln:

$$CH_2\begin{smallmatrix}\diagup CO_2.CH_3\\ \diagdown CO_2.CH_3\end{smallmatrix} \quad CHR\begin{smallmatrix}\diagup CO_2.CH_3\\ \diagdown CO_2.CH_3\end{smallmatrix} \quad CRCl\begin{smallmatrix}\diagup CO_2.CH_3\\ \diagdown CO_2.CH_3\end{smallmatrix} \quad \text{u.} \quad CR(OH)\begin{smallmatrix}\diagup CO_2H\\ \diagdown CO_2H\end{smallmatrix}.$$

Die möglichen Isomerien der zweiwertigen Säuren lassen sich am besten von den entsprechenden einbasischen Säuren ableiten, indem man in letzteren ein H-Atom durch OH substituirt.

Von der Essigsäure $CH_3.CO_2H$ leitet sich nur eine Oxysäure, die Glycolsäure $CH_2(OH).CO_2H$ ab. Von der Propionsäure $CH_3.CH_2.CO_2H$ deriviren 2 Oxypropionsäuren. Der Formel $C_4H_8O_3 = C_3H_6\begin{smallmatrix}\diagup OH\\ \diagdown CO_2H\end{smallmatrix}$ entsprechen 5 Isomere, drei die sich von der normalen Buttersäure $CH_3.CH_2.CH_2.CO_2H$, und zwei die sich von der Isobuttersäure $(CH_3)_2CH.CO_2H$ ableiten etc.

Man bezeichnet diese Isomeren, ähnlich wie die substituirten Fettsäuren (s. S. 209), als α-, β-, γ- etc. Oxysäuren:

$$\underset{\alpha\text{-Oxypropionsäure}}{CH_3.CH(OH).CO_2H} \qquad \underset{\beta\text{-Oxypropionsäure}}{CH_2(OH).CH_2.CO_2H}$$

$$\underset{\gamma\text{-Oxybuttersäure}}{CH_2(OH).CH_2.CH_2.CO_2H}$$

$$\underset{\alpha\text{-Oxyisobuttersäure}}{\begin{smallmatrix}CH_3\\ CH_3\end{smallmatrix}\!\!>C(OH).CO_2H} \qquad \underset{\beta\text{-Oxyisobuttersäure.}}{\begin{smallmatrix}CH_3\\ CH_2(OH)\end{smallmatrix}\!\!>CH.CO_2H}$$

Die α- und β-Oxysäuren existiren im freien Zustande, während die γ-Säuren nur in ihren Salzen und Estern bestehen

und beim Ausscheiden aus letzteren sogleich, durch Abspaltung von Wasser, in ihre Anhydride, die Lactone (s. S. 342), übergehen. Ferner unterscheiden sich die α-, β- und γ-Oxysäuren durch verschiedene andere Eigenthümlichkeiten (s. S. 340).

Die Oxyfettsäuren sind, da sie noch ein Hydroxyl enthalten, in Wasser leichter, in Aether aber schwerer löslich als die entsprechenden Fettsäuren (v. S. 307). Ferner sind sie weit weniger flüchtig und können meist nicht unzersetzt destillirt werden.

Ihren chemischen Eigenschaften nach verhalten sie sich, ihrer Structur entsprechend, zugleich wie Säuren und Alkohole. Der Säurewasserstoff (der Carboxylgruppe) kann leicht durch Metalle und Alkyle ersetzt werden, wobei normale Salze und Ester entstehen (v. S. 126):

$$\begin{matrix} CH_2.OH \\ | \\ CO.OK \end{matrix} \quad \text{und} \quad \begin{matrix} CH_2.OH \\ | \\ CO.O.C_2H_5. \end{matrix}$$

Die andere Hydroxylgruppe verhält sich ganz wie die der Alkohole. Ihr Wasserstoff kann durch Alkalimetalle und durch Alkyle ersetzt werden. Bei der Einwirkung von Chloriden der einbasischen Säureradicale (wie $C_2H_3O.Cl$) wird er durch Säureradicale, bei der Einwirkung eines Gemenges von conc. Salpetersäure und Schwefelsäure durch die Nitrogruppe NO_2 ersetzt:

$C_2H_4\begin{matrix}O.C_2H_3O \\ CO_2H\end{matrix}$ Acetylmilchsäure; $C_2H_4\begin{matrix}O.NO_2 \\ CO_2H\end{matrix}$ Salpetersäure-Milchsäure;

beide Reactionen sind für Alkoholhydroxylgruppen charakteristisch (vergl. S. 311).

Bei der Einwirkung von PCl_5 auf die zweiwerthigen Säuren werden beide Hydroxyle durch Chlor ersetzt:

$$CH_2\begin{matrix}OH \\ CO.OH\end{matrix} + 2PCl_5 = CH_2\begin{matrix}Cl \\ CO.Cl\end{matrix} + 2POCl_3 + 2HCl$$

Glycolsäure — Glycolylchlorid od. Chloracetylchlorid.

Das mit CO verbundene Chlor reagirt leicht mit Wasser und Alkoholen unter Bildung von freien Säuren resp. deren Estern; im gegebenen Falle entstehen Monochloressigsäure $CH_2Cl.CO_2H$ und deren Ester. Das andere Chloratom ist dagegen fest gebunden, ähnlich wie im Aethylchlorid.

Ganz ähnliche Beziehungen zeigen auch die verschiedenen Ester der zweiwerthigen Säuren:

$CH_2\begin{matrix}OH \\ CO_2.C_2H_5\end{matrix}$ Glycolsäure-aethylester; $CH_2\begin{matrix}O.C_2H_5 \\ CO_2H\end{matrix}$ Acetylglycolsäure; $CH_2\begin{matrix}O.C_2H_5 \\ CO_2.C_2H_5\end{matrix}$ Acetylglycolsäure-aethylester.

Durch Einwirkung von Alkalien wird aus den Aethylglycolsäureestern nur das mit CO_2 verbundene Alkyl abgespalten, unter Bildung von Aethylglycolsäure $CH_2{<}^{O.C_2H_5}_{CO_2H}$.

Ueber die Esterificirung der Oxysäuren s. Ber. 15, 162.

Während bei den vorstehenden Umwandlungen alle Oxysäuren sich ganz analog verhalten, weisen sie bei den folgenden Reactionen Verschiedenheiten auf, die durch die Stellung der Hydroxylgruppe bedingt sind.

Sehr charakteristisch ist ihr verschiedenes Verhalten bei der Oxydation, namentlich mittelst Chromsäuremischung (v. S. 187). Die primären Oxysäuren, welche die primäre Alkoholgruppe $-CH_2.OH$ enthalten, können durch Umwandlung derselben in die Aldehyd- und Carboxylgruppe Aldehydsäuren und Dicarbonsäuren bilden. So entstehen aus der Glycolsäure: Glyoxylsäure und Oxalsäure:

$CH_2.OH$	giebt	CHO	$CO.OH$
$CO.OH$		$CO.OH$	$CO.OH$
Glycolsäure		Glyoxylsäure	Oxalsäure.

Die secundären Oxysäuren, mit der secundären Alkoholgruppe $>CH.OH$, können Ketonsäuren bilden, welche indessen leicht weiter gespalten werden (v. S. 255). Aehnlich werden auch die α-Oxysäuren (in denen die Gruppen CO_2H und OH mit *einem* C-Atom verbunden sind) beim Kochen mit Chromsäuremischung durch Abspaltung der Carboxylgruppe zersetzt; ist in ihnen nun dieses C-Atom mit zwei Alkylen verbunden, so entstehen neben CO_2 Ketone:

$$\underset{\text{α-Oxyisobuttersäure}}{(CH_3)_2C(OH).CO_2H} + O = \underset{\text{Aceton}}{(CH_3)_2CO} + CO_2 + H_2O;$$

während bei der Bindung des C-Atoms an nur eine Alkylgruppe zunächst Aldehyde gebildet werden:

$$\underset{\text{α-Oxypropionsäure}}{CH_3.CH(OH).CO_2H} + O = \underset{\text{Aldehyd}}{CH_3.CHO} + CO_2 + H_2O.$$

welche weiter zu Fettsäuren oxydirt werden können.

Eine ähnliche Spaltung erleiden die α-Oxysäuren auch beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure (oder bei Einwirkung von conc. Schwefelsäure), indem die Carboxylgruppe als Ameisensäure abgetrennt wird (bei Anwendung von conc. Schwefelsäure zerfällt letztere in CO und H_2O):

$$(CH_3)_2C(OH).CO_2H + H_2O = (CH_3)_2CO + HCO_2H$$
$$CH_3.CH(OH).CO_2H + H_2O = CH_3.CHO + HCO_2H.$$

Zugleich erleiden die α-Oxysäuren, obgleich in weit geringerem Masse, eine andere Umwandlung, indem sie Wasser ausscheiden und in ungesättigte Säuren übergehen. Sehr leicht findet diese Umwandlung bei Einwirkung von PCl_5 auf die Ester der α-Oxysäuren statt (vgl. S. 222).

Bei den β-Oxysäuren findet dagegen, beim Erhitzen für sich oder mit Säuren, fast ausschliesslich Wasserabspaltung und Bildung ungesättigter Säuren statt (v. S. 336):

$$\underset{\text{β-Oxypropionsäure}}{CH_2(OH).CH_2.CO_2H} = \underset{\text{Acrylsäure.}}{CH_2{:}CH.CO_2H} + H_2O$$

Anhydride der Oxyfettsäuren. Die Anhydridbildung kann bei den Oxyfettsäuren in dreierlei Weise erfolgen. Treten zwei Molecüle der Säuren in der Weise zusammen, dass das Wasser den Carboxylgruppen entnommen wird, so entstehen die wahren Säureanhydride, welche ganz den Anhydriden der Fettsäuren (s. S. 236) entsprechen; wenn dagegen das Wasser den Alkohol-hydroxylen entstammt, so werden die Alkohol-anhydride oder Anhydridsäuren gebildet:

$$\underset{\substack{\text{Säureanhydrid}\\\text{Glycolsäureanhydrid}}}{\begin{matrix}CH_2.OH\\|\\CO\\|\\CH_2.OH\end{matrix}} \quad \text{und} \quad \underset{\substack{\text{Alkoholanhydrid}\\\text{Diglycolsäure.}}}{\begin{matrix}CH_2\\|\\CO.OH\\|\\CH_2.OH\end{matrix}}$$

Die Säureanhydride der Oxyfettsäuren sind bis jetzt noch nicht erhalten worden. Die Alkoholanhydride, wie Diglycolsäure, welche ganz den Aethern (S. 117) entsprechen, scheinen zuweilen beim Erhitzen der Oxysäuren zu entstehen. Man gewinnt sie gewöhnlich nach ähnlichen Methoden wie die Aether (Anhydride) der Alkohole. So entsteht die Diglycolsäure (neben Glycolsäure) aus Monochloressigsäure $CH_2Cl.CO_2H$ bei der Einwirkung von Basen (Kalkhydrat oder Bleioxyd); ferner wird die Dimilchsäure (ihre Ester) aus α-Chlorpropionsäureester und Natriummilchsäureester gebildet:

$$\underset{\substack{\text{α-Chlorpropions.ester}\\\text{Natrium-milchs.-ester}}}{\begin{matrix}CH_3.CHCl\\|\\CO_2R\end{matrix} + \begin{matrix}CH(ONa).CH_3\\|\\CO_2R\end{matrix}} = \underset{\text{Dimilchsäureester.}}{\begin{matrix}CH_3.CH\\|\\CO_2R\end{matrix}\!\!-\!O\!-\!\begin{matrix}CH.CH_3\\|\\CO_2R\end{matrix}}$$

Diese Aethersäuren (Anhydridsäuren) werden, ähnlich den Aethern der Alkohole, erst beim Erhitzen mit Salzsäure über 100° in die Oxysäuren gespalten.

Bei der dritten Art der Anhydride, den Esteranhydriden, findet die Anhydridbildung zwischen der Carboxyl- und der Alkohol-hydroxylgruppe statt, in ähnlicher Weise wie die Ester aus Säuren und Alkoholen gebildet werden (vgl. S. 239). Treten hierbei zwei Molecüle der Oxysäuren zusammen, so kann einmalige und doppelte Esterbildung stattfinden. So entstehen aus der Glycolsäure ein erstes und ein zweites Esteranhydrid:

$$\underset{\text{2 Mol. Glycolsäure}}{\begin{matrix}CH_2.OH\\|\\CO.OH\end{matrix} + \begin{matrix}CO.OH\\|\\CH_2.OH\end{matrix}} \text{ geben } \underset{\substack{\text{1stes Esteranhydrid}\\\text{Glycolsäureanhydrid}}}{\begin{matrix}CH_2\!-\!O\!-\!CO\\|\quad\quad|\\CO.OH\ CH_2.OH\end{matrix}} \text{ u. } \underset{\substack{\text{2tes Esteranhydrid}\\\text{Glycolid.}}}{\begin{matrix}CH_2\!-\!O\!-\!CO\\|\quad\quad|\\CO\!-\!O\!-\!CH_2\end{matrix}}$$

Aehnlich entstehen aus der Milchsäure (α-Oxypropionsäure) $C_3H_6O_3$: Milchsäureanhydrid $C_6H_{10}O_5$ und sog. Lactid $C_6H_8O_4$ (s. S. 350). Diese einfache und doppelte Esteranhydridbildung durch Zusammentritt von zwei Molecülen, zu welcher nur die α-Oxysäuren befähigt sind, findet leicht beim Erhitzen derselben statt (allmählich schon beim Stehen im Exsiccator). Umgekehrt werden die Esteranhydride beim Erhitzen mit Wasser, durch Aufnahme von Wasser, wieder in die Oxysäuren gespalten.

Erfolgt die Anhydridbildung innerhalb ein und desselben Molecüles der Oxysäuren, so entstehen innere Esteranhydride, welche als Lactone bezeichnet werden (Fittig, Ann. 208, 111; 216, 27; 226, 322):

$$\underset{\gamma\text{-Oxybuttersäure}}{\begin{matrix}CH_2.CH_2.OH\\ |\\ CH_2.CO.OH\end{matrix}} - H_2O = \underset{\gamma\text{-Butyrolacton.}}{\begin{matrix}CH_2.CH_2\\ |\\ CH_2.CO\end{matrix}}\!\!>O$$

Zu dieser Lactonbildung sind namentlich die γ- und δ-Oxysäuren (von Mono- und Dicarbonsäuren) befähigt und unterscheidet man demnach γ- und δ-Lactone (Ann. 216, 127); in den ersteren ist eine Kette von 4, in letzteren von 5 C-Atomen durch Sauerstoff geschlossen, ähnlich wie in den Anhydriden der zweibasischen Säuren. Die Lactone sind meist flüssige Körper, in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich, reagiren neutral, besitzen einen schwachen aromatischen Geruch und sind unzersetzt destillirbar. Aus der wässerigen Lösung werden sie durch Alkalicarbonate als Oele abgeschieden.

Die γ-Lactone zeichnen sich durch grosse Beständigkeit aus; durch Wasser werden sie nur bei längerem Kochen theilweise in die Oxysäuren übergeführt, während die δ-Lactone schon bei gew. Temperatur allmählich Wasser aufnehmen und daher bald sauer reagiren (v. Ber. 16, 373). Durch Alkalicarbonate werden die Lactone erst beim Kochen in Salze der Oxysäuren übergeführt; leichter geschieht das durch Aetzalkalien. Scheidet man aus ihren Salzen die γ-Oxysäuren mittelst Mineralsäuren ab, so zerfallen sie meist sogleich, namentlich beim Erwärmen, in Wasser und Lactone.

Man gewinnt die γ-Lactone:

1) Aus den γ-Halogenfettsäuren durch Kochen mit Wasser, oder Einwirken mit Aetzalkalien und Ausscheiden mit Mineralsäuren; durch kohlensaure Alkalien werden schon in der Kälte Lactone gebildet (v. S. 336).

Manche γ-Derivate, wie γ-Chlorbuttersäure (S. 213), zerfallen direct beim Destilliren in HCl und Lacton (Ber. 19, Ref. 13).

2) Aus ungesättigten Säuren, in denen die doppelte Bindung

die ($\beta:\gamma$)- oder ($\gamma:\delta$)-Stellung einnimmt, beim Erwärmen mit HBr-Säure oder Erwärmen mit Schwefelsäure (mit 1 Volum Wasser verdünnt), oder beim Destilliren (Ber. 16, 373; 18, Ref. 229):

$$\underset{\text{Allylessigsäure}}{CH_2{:}CH.CH_2.CH_2.CO_2H} = \underset{\text{Valerolacton.}}{\begin{array}{l} CH_3.CH.CH_2.CH_2 \\ \quad\;\; | \qquad\quad\;\; | \\ \quad\;\; O\text{———}CO \end{array}}$$

3) Aus γ-Ketonsäuren durch Einwirkung von Natriumamalgam und Ausscheiden mit Mineralsäuren (s. o.). Durch Destillation der γ-Ketonsäuren entstehen ungesättigte Lactone (Ber. 18, 2263) — so aus Lävulinsäure zwei Angelicalactone (s. S. 266):

$$\underset{\gamma\text{-Ketovaleriansäure}}{CH_3.CO.CH_2.CH_2.CO.OH} \text{ bildet } \begin{array}{l} CH_3.C{:}CH.CH_2 \\ \quad\;\; | \qquad\quad\;\; | \\ \quad\;\; O\text{———}CO \end{array} \text{ u. } \begin{array}{l} CH_2{:}C.CH_2.CH_2. \\ \quad\;\; | \qquad\quad\;\; | \\ \quad\;\; O\text{———}CO \end{array}$$

4) Schliesslich können die Lactone aus Lactoncarbonsäuren durch Destillation (Abspaltung von CO_2) gebildet werden, wobei zugleich durch Umlagerung auch die isomeren ungesättigten Säuren entstehen.

Durch Einwirkung von HJ-Säure oder Erhitzen mit HCl- oder BrH-Säure werden einige Lactone, durch Lösung der Lactonbindung und Addition von Halogenwasserstoff, in γ-Halogenfettsäuren übergeführt (Ber. 19, Ref. 165):

$$\begin{array}{l} CH_2.CH_2.CH_2 \\ \;\; | \qquad\quad\;\; | \\ \;\; O\text{———}CO \end{array} + HJ = CH_2J.CH_2.CH_2.CO_2H.$$

Bei anderen Lactonen findet diese Umwandlung nur bei Gegenwart von Alkohol statt, wobei die Ester der Halogenfettsäuren gebildet werden (Ber. 19, 513). Durch Erhitzen mit HJ-Säure werden die Lactone zu Fettsäuren reducirt. Durch Ammoniak werden sie in Amide der γ-Oxysäuren übergeführt, die leicht die Lactone regeneriren. Mit Cyankalium verbindet sich z. B. Valerolacton zu γ-Cyanvaleriansäure $CH_3.CH(CN).CH_2.CH_2.CO_2H$ (v. S. 267 u. Ber. 19, Ref. 439). Mit Phenylhydrazin vermögen die Lactone nicht zu reagiren.

Von δ-Lactonen ist nur das δ-Caprolacton bekannt (s. S. 356).

Ausser den γ- und δ-Oxysäuren vermögen auch einige β-Oxysäuren (der Benzolklasse) entsprechende Lactone zu bilden (Ber. 16, 3001, 17, 415). Diese β-Lactone sind weit weniger beständig, gehen leicht in die Oxysäuren über und spalten leicht Kohlendioxyd ab. Auch die Existenz eines α-Lactons scheint erwiesen zu sein (Ber. 15, 579).

Die zweiwerthigen Gruppen, welche in den Oxysäuren mit den zwei Hydroxylen verbunden sind, bezeichnet man häufig als Radicale derselben:

CH_2–
|
CO–
Glycolyl

$CH_3.CH$–
|
CO–
Lactyl.

Oxysäuren $C_nH_{2n}O_3$.

Kohlensäure	CH_2O_3	$= CO\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}$
Glycolsäure od. Oxyessigsäure	$C_2H_4O_3$	$= CH_2\begin{matrix}OH\\CO_2H\end{matrix}$
Milchsäuren od. Oxypropionsäuren	$C_3H_6O_3$	$= C_2H_4\begin{matrix}OH\\CO_2H\end{matrix}$
Oxybuttersäuren	$C_4H_8O_3$	$= C_3H_6\begin{matrix}OH\\CO_2H\end{matrix}$
Oxyvaleriansäuren	$C_5H_{10}O_3$	$= C_4H_8\begin{matrix}OH\\CO_2H\end{matrix}$

u. s. w.

1) Das niedrigste Glied dieser Reihe, die **Kohlensäure** CH_2O_3 oder Oxyameisensäure, welche in freiem Zustande nicht existenzfähig ist, besitzt einen von den andern Gliedern abweichenden Charakter. Wegen ihrer symmetrischen Structur $CO\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}$, in welcher keine Verschiedenheit zwischen den zwei Hydroxylen hervortritt, ist die Kohlensäure eine wenn auch nur schwache zweibasische Säure. Wir werden daher die Kohlensäure und ihre zahlreichen Derivate später nach den andern zweiwerthigen Säuren abhandeln.

2) **Glycolsäure** $C_2H_4O_3 = CH_2(OH).CO_2H$.

Die Glycolsäure oder Oxyessigsäure entsteht nach den angeführten allgemeinen Bildungsweisen: aus Aethylenglycol, aus Monochlor- oder Bromessigsäure, aus Amidoessigsäure $CH_2(NH_2).CO_2H$ mittelst salpetriger Säure. Ferner bildet sie sich bei der Einwirkung von nascirendem Wasserstoff (Zink und Schwefelsäure) auf Oxalsäure:

$$\underset{\text{Oxalsäure}}{\begin{matrix}CO.OH\\|\\CO.OH\end{matrix}} + 2H_2 = \underset{\text{Glycolsäure}}{\begin{matrix}CH_2.OH\\|\\CO.OH\end{matrix}} + H_2O;$$

durch Oxydation von Aethylalkohol mittelst Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur (neben Glyoxal und Glyoxylsäure, S. 329), von Glycosen und Derivaten derselben, wie auch von Glycerin mittelst Silberoxyd (Ber. 16, 2414).

Man gewinnt die Glycolsäure am Besten aus Chloressigsäure durch

Kochen mit Alkalien oder Calciumcarbonat; das zunächst gebildete Calciumsalz wird mit der aeq. Menge Oxalsäure zerlegt und das Filtrat eingedampft (Ber. 16, 2954).

Die Glycolsäure wird als dicker Syrup erhalten, der über Schwefelsäure allmählich krystallisirt; die Krystalle schmelzen bei 80° und zerfliessen an der Luft. In Wasser, Alkohol und Aether ist sie leicht löslich; beim Destilliren zersetzt sie sich unter Bildung von Trioxymethylen (v. S. 176).

Ihre Alkalisalze sind leicht zerfliesslich. Das Calciumsalz $(C_2H_3O_3)_2Ca$, mit 3 und 4 Mol. H_2O, ist in kaltem Wasser schwer löslich (1 Th. in 80 Th. Wasser von 10°) und krystallisirt in Nadeln. Das Silbersalz $(C_2H_3O_3Ag)_2 + H_2O$ ist ebenfalls schwer löslich. Der Aethylester $CH_2(OH).CO_2.C_2H_5$ ist eine Flüssigkeit, vom sp. Gew. 1,03, die bei 150° siedet.

Der Wasserstoff des Alkohol-hydroxyls der Glycolsäure kann durch Alkohol- und Säure-radicale ersetzt werden. Die *Säurederivate* entstehen: 1) beim Erhitzen von Glycolsäure mit einbasischen Säuren:

$$CH_2\begin{matrix}OH\\CO_2H\end{matrix} + C_2H_3O.OH = CH_2\underset{\text{Acetylglycolsäure}}{\begin{matrix}O.C_2H_3O\\CO_2H\end{matrix}} + H_2O;$$

oder durch Einwirkung von Säurechloriden auf Glycolsäureester

$$CH_2\begin{matrix}OH\\CO_2.C_2H_5\end{matrix} + C_2H_3OCl = CH_2\begin{matrix}O.C_2H_3O\\CO_2.C_2H_5\end{matrix} + HCl;$$

2) durch Einwirkung der Alkalisalze von Säuren auf Monochloressigsäureester:

$$CH_2Cl.CO_2.C_2H_5 + \underset{\text{Benzoës. Salz}}{C_7H_5O.OK} = CH_2\underset{\text{Benzoylglycolsäureester.}}{\begin{matrix}O.C_7H_5O\\CO_2.C_2H_5\end{matrix}} + KCl$$

Die *Alkoholderivate* entstehen durch Einwirkung der Natriumalkoholate auf Monochloressigsäure:

$$CH_2Cl.CO_2Na + C_2H_5.ONa = CH_2\underset{\text{Aethylglycolsäure.}}{\begin{matrix}O.C_2H_5\\CO_2Na\end{matrix}} + NaCl$$

Die **Methylglycolsäure** $CH_2\begin{matrix}O.CH_3\\CO_2H\end{matrix}$ siedet bei 198°; die **Aethylglycolsäure** $CH_2(O.C_2H_5).CO_2H$ bei 206°. Beide sind sehr beständig und werden durch Kochen mit Alkalien nicht zerlegt.

Die *Aether-ester* der Glycolsäure, wie $CH_2\begin{matrix}O.CH_3\\CO_2.CH_3\end{matrix}$, entstehen aus den Chloressigsäureestern durch Einwirkung von Natriumalkoholaten. Ueber ihre Siedepunkte s. Ber. 17, 486.

Thioglycolsäure $CH_2{<}^{SH}_{CO_2H}$, welche zugleich eine Säure und ein Mercaptan darstellt, entsteht aus Monochloressigsäure und Kaliumsulfhydrat KSH: ferner aus Thiohydantoin (s. dieses), wie auch aus dessen Phenylderivaten beim Erhitzen mit Alkalien (Ann. **207**, 124). Sie bildet ein in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliches Oel, das beim Erhitzen zersetzt wird. Fügt man zu der Lösung der Säure etwas Eisenchlorid, so entsteht eine indigoblaue Färbung, die durch Zusatz von Ammoniak dunkelroth wird. Die Thioglycolsäure verhält sich wie eine zweibasische Säure (da die Sulfhydrylgruppe ihr den Charakter der Mercaptane verleiht) und bildet primäre und secundäre Salze. Das *Baryumsalz* $CH_2{<}^{S}_{CO_2}{>}Ba + 3H_2O$ ist in Wasser sehr schwer löslich.

An der Luft oxydirt sich die Thioglycolsäure (ihre Alkalisalze) zu **Dithiodiglycolsäure** $S_2{<}^{CH_2.CO_2H}_{CH_2.CO_2H}$, die auch durch Oxydation mit Eisenchlorid oder durch Einwirkung von Jod auf thioglycolsaures Kalium erhalten werden kann (s. Ber. **19**, 114). Sie ist krystallinisch und schmilzt bei 100°.

Thiodiglycolsäure $S{<}^{CH_2.CO_2H}_{CH_2.CO_2H}$ entsteht durch Einwirkung von Chloressigsäure auf Schwefelkalium, krystallisirt in Tafeln und schmilzt bei 129°. Durch Chamäleon wird sie zu **Sulfodiessigsäure** $SO_2{<}^{CH_2.CO_2H}_{CH_2.CO_2H}$ oxydirt (Ber. **17**, 2818). Letztere zeigt ein der Acetessigsäure analoges Verhalten, indem die CH_2-Gruppe in ihr leicht reactionsfähig ist (Ber. **18**, 3241).

Aehnlich den Mercaptanen (s. S. 315) verbindet sich die Thioglycolsäure, wie auch die Thioessigsäure (S. 238) mit Aldehyden und Ketonen zu Verbindungen der Form $R_2.C{<}^{S.CH_2.CO_2H}_{S.CH_2.CO_2H}$ (Ber. **19**, 1931).

Thiocyanessigsäure $CH_2{<}^{S.CN}_{CO_2H}$, **Rhodanessigsäure**, entsteht aus Chloressigsäure mit Rhodankalium und bildet ein dickes Oel; der Aethylester, aus Chloressigsäureester, siedet gegen 220°.

Beim Kochen des Esters (oder von Thiohydantoin) mit conc. Salzsäure entsteht die sog. **Senfölessigsäure** $CH_2{<}^{N:CS}_{CO_2H}$ oder $CH_2{<}^{S.CO}_{CO.HN}{>}$; grosse Blätter, die bei 128° schmelzen (Ann. **207**, 121).

Rhodaninsäure $CH_2{<}^{SH}_{CO.S.CN}$, das gemischte Anhydrid der Thioglycolsäure (s. o.) und Rhodanwasserstoffsäure, entsteht aus Chloressigsäure mit Rhodanammonium, bildet gelbe Prismen oder Tafeln und schmilzt gegen 169° unter Zersetzung. Durch Erwärmen mit Barytwasser wird sie in Thioglycolsäure und Rhodanwasserstoff gespalten (Ber. **19**, 114). Durch Eisenchlorid und andere Oxydationsmittel wird aus ihr *Rhodaninroth* gebildet.

Anhydride der Glycolsäure.

Glycolsäureanhydrid $C_4H_6O_5 = CH_2(OH).CO.O.CH_2.CO_2H$, das erste Esteranhydrid der Glycolsäure (S. 341), entsteht beim Erhitzen der

Glycolsäure auf 100°. Ein in Wasser, Alkohol und Aether unlöslicher fester Körper, der bei 128—130° schmilzt. Beim Kochen mit Wasser wird er zu Glycolsäure gelöst.

Glycolid $C_4H_4O_4 = \begin{matrix} CH_2\text{-}O\text{-}CO \\ CO\text{-}O\text{-}CH_2 \end{matrix}$, das zweite Esteranhydrid der Glycolsäure (S. 341), entsteht beim stärkeren Erhitzen von Glycolsäure (auf 250°) oder Tartronsäure, und wird aus glycolsaurem Kalium oder Silber durch Erhitzen gewonnen (Ber. 14, 577). Ein in Wasser fast unlösliches Pulver, das bei 220° schmilzt. Beim Kochen mit Wasser löst es sich zu Glycolsäure. Mit Ammoniak erwärmt bildet es Glycolamid $CH_2\begin{matrix}OH \\ CO.NH_2\end{matrix}$, das bei 120° schmilzt. Während man früher das Glycolid als inneres Esteranhydrid (s. S. 342) $CH_2\begin{matrix}O \\ CO\end{matrix}>$ auffasste, ist die jetzige verdoppelte Formel aus der Analogie mit dem Lactid (S. 350) erschlossen.

Diglycolsäure $C_4H_6O_5$, das Alkoholanhydrid der Glycolsäure (s. S. 341), entsteht aus Monochloressigsäure beim Kochen mit Aetzkalk, Aetzbaryt, oder mit MgO und PbO (neben Glycolsäure); ferner durch Oxydation von Diaethylenglycol $O\begin{matrix}CH_2.CH_2.OH \\ CH_2.CH_2.OH\end{matrix}$ (S. 313) mittelst Salpetersäure oder Platinmohr. Durch Schwefelsäure aus dem schwer löslichen Ca-Salz abgeschieden, krystallisirt die Diglycolsäure in grossen rhombischen Prismen und schmilzt bei 148°. Beim Kochen mit Alkalien wird sie, ähnlich den Aethern, nicht verändert, sondern erst beim Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 120° in Glycolsäure zerlegt. Sie ist zweibasisch und bildet primäre und secundäre Salze.

---

3) Milchsäuren oder Oxypropionsäuren $C_3H_6O_3$.

Es sind deren zwei Isomere möglich:

$CH_3.CH(OH).CO_2H$	und	$CH_2(OH).CH_2.CO_2H$
α-Oxypropionsäure		β-Oxypropionsäure
Aethylidenmilchsäure		Aethylenmilchsäure.

1) Die gew. **Gährungsmilchsäure** oder **Aethylidenmilchsäure** $CH_3.CH(OH).CO_2H$ entsteht durch eine besondere Gährung von Zucker (Milchzucker, Rohrzucker), Gummi und Stärke, bei Gegenwart von Eiweissstoffen (namentlich Caseïn). Sie ist daher in vielen sauer gewordenen Substanzen enthalten, so in der sauren Milch, im Sauerkraut, in sauren Gurken — ferner im Magensaft. Die Milchsäuregährung findet durch die Einwirkung eines besonderen organisirten Fermentes statt, bei Temperaturen von 35—45°; durch viel freie Säure wird sie aufgehoben, geht aber weiter, wenn die Säure durch Alkalien neutralisirt wird.

Künstlich erhält man die Gährungsmilchsäure nach den S. 336 erwähnten allgemeinen Methoden: aus α-Chlor- oder Brompropionsäure beim Kochen mit Alkalien; aus α-Propylenglycol

durch Oxydation mit Salpetersäure; aus Alanin $CH_2.CH(NH_2).CO_2H$ mittelst salpetriger Säure; durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf Brenztraubensäure. Ferner beim Erhitzen von Traubenzucker und Rohrzucker mit Wasser und 2—3 Th. Baryumhydrat auf 160°, und von α-Dichloraceton $CH_3.CO.CHCl_2$ mit Wasser auf 200°.

Man gewinnt die Milchsäure gewöhnlich durch Gährung von Rohrzucker. 3 Kilogr. Rohrzucker und 15 Grm. Weinsäure werden in 17 Liter Wasser gelöst und die Lösung einige Tage stehen gelassen. Hierauf fügt man 100 Gr. faulenden Käse, welche in 4 Litern saurer Milch zerrieben sind, und 1200 Gr. Zinkweiss hinzu und lässt 8—10 Tage bei 40—50° gähren (bei längerer Gährung geht die Milchsäure in Buttersäure über). Hierauf wird die ganze Masse zum Sieden erhitzt, filtrirt und das Filtrat zur Krystallisation eingedampft. Das abgeschiedene milchsaure Zink wird mit H_2S zersetzt, die vom Schwefelzink abfiltrirte Milchsäurelösung auf dem Wasserbade eingedampft. Um die so erhaltene Milchsäure von dem in ihr gelösten Mannit (der zugleich entsteht) zu trennen, schüttelt man den Rückstand mit Aether aus, wobei der Mannit ungelöst bleibt.

Die Gährungsmilchsäure bildet einen dicken Syrup, vom sp. Gew. 1,215, der nicht krystallisirt werden konnte. Sie mischt sich mit Wasser, Alkohol und Aether und absorbirt an der Luft Wasser. Ueber Schwefelsäure (im Exsiccator) spaltet sie sich theilweise in Wasser und ihr Anhydrid. Beim Destilliren zerfällt sie in Lactid, Aldehyd, CO und Wasser.

Beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure auf 130° zerfällt sie in Aldehyd und Ameisensäure (s. S. 340); bei der Oxydation mittelst Chromsäuremischung entstehen Essigsäure und CO_2. Durch Bromwasserstoffsäure wird sie beim Erhitzen in α-Brompropionsäure übergeführt:

$$CH_3.CH(OH).CO_2H + HBr = CH_3.CHBr.CO_2H + H_2O.$$

Durch HJ-Säure wird sie direct zu Propionsäure reducirt.

Das Natriumsalz $C_3H_5O_3Na$ bildet eine amorphe Masse; erhitzt man es mit metallischem Natrium, so wird auch der Alkoholwasserstoff ersetzt und es entsteht die Dinatriumverbindung

$$C_3H_4O_3Na_2 = CH_3.CH\begin{matrix}ONa\\CO_2Na\end{matrix}.$$

Das Calciumsalz $(C_3H_5O_3)_2Ca + 5H_2O$ krystallisirt in harten Warzen, die aus concentrisch gruppirten Nadeln bestehen. Es löst sich in 10 Th. kalten Wassers, sehr leicht in heissem Wasser und Alkohol.

Das Zinksalz $(C_3H_5O_3)_2Zn + 3H_2O$ krystallisirt in glänzenden feinen Nadeln und löst sich in 58 Th. kalten und in 6 Th. heissen Wassers. Das Eisenoxydulsalz $(C_3H_5O_3)_2Fe + 3H_2O$ ist in Wasser

sehr schwer löslich und bildet Krusten, die aus feinen Nadeln bestehen. Man gewinnt es auch aus Molken durch Kochen mit Eisenfeile.

Die Salze der Milchsäure werden auch Lactate genannt.

Milchsäure-aethylester $CH_3.CH(OH).CO_2.C_2H_5$ bildet sich beim Erhitzen von Milchsäure mit wasserfreiem Alkohol auf 170°. Eine neutrale Flüssigkeit, die bei 156° siedet; löst sich in Wasser und zersetzt sich rasch in Milchsäure und Alkohol. Kalium und Natrium ersetzen, bei der Einwirkung auf den Ester, den Alkoholwasserstoff; lässt man auf die so erhaltenen Metallverbindungen Aethyljodid einwirken, so entsteht

Aethylmilchsäure-aethylester $CH_3.CH\begin{smallmatrix}O.C_2H_5\\CO_2.C_2H_5\end{smallmatrix}$, welcher ebenfalls durch Erhitzen von α-Chlorpropionsäureester (oder von Lactylchlorid) mit Natriumalkoholat gebildet wird:

$$CH_3.CHCl.CO_2.C_2H_5 + C_2H_5.ONa = CH_3.CH\begin{smallmatrix}O.C_2H_5\\CO_2C_2H_5\end{smallmatrix} + NaCl.$$

Eine in Wasser unlösliche Flüssigkeit, die bei 156° siedet. Kocht man den Ester mit Natronlauge, so entsteht Aethylmilchsäure.

Aethylmilchsäure $CH_3.CH\begin{smallmatrix}O.C_2H_5\\CO_2H\end{smallmatrix}$ bildet einen stark sauren Syrup und giebt krystallinische Salze, aus welchen man durch Einwirkung von Aethyljodid wieder den Diaethylester gewinnt. Durch HJ-Säure wird sie in Milchsäure und Aethyljodid gespalten:

$$CH_3.CH\begin{smallmatrix}O.C_2H_5\\CO_2H\end{smallmatrix} + HJ = CH_3.CH\begin{smallmatrix}OH\\CO_2H\end{smallmatrix} + C_2H_5J.$$

Fügt man Milchsäure zu einem Gemenge von Salpetersäure mit Schwefelsäure (vgl. S. 339), so löst sie sich zu Salpetersäure-milchsäure $CH_3.CH\begin{smallmatrix}O.NO_2\\CO_2H\end{smallmatrix}$, einer in Wasser wenig löslichen gelblichen Flüssigkeit, die sich leicht zersetzt; sp. Gew. 1,35.

Lactylchlorid $CH_3.CH\begin{smallmatrix}Cl\\CO.Cl\end{smallmatrix}$, α-Chlorpropionylchlorid, wird durch Destillation eines Gemenges von trockenem milchsaurem Kalk (1 Th.) mit PCl_5 (2 Th.) gewonnen; von dem zugleich gebildeten PCl_3O lässt es sich nur unvollständig durch fractionirte Destillation trennen. Mit Wasser bildet es α-Chlorpropionsäure; mit Alkohol α-Chlorpropionsäureester. Beim Erhitzen mit Alkalien entsteht wieder Milchsäure.

Anhydride der Milchsäure.

Milchsäureanhydrid $C_6H_{10}O_5$, das erste Esteranhydrid der Milchsäure- (s. S. 341), entsteht beim Erhitzen von Milchsäure auf 130° oder beim Stehen derselben über Schwefelsäure; ferner durch Einwirkung von Kaliumlactat auf α-Brompropionsäure:

$$\begin{smallmatrix}CH_3.CH.OH\\|\\CO.OK\end{smallmatrix} + \begin{smallmatrix}CO_2H\\|\\CHBr.CH_3\end{smallmatrix} = \begin{smallmatrix}CH_3.CH.OH\ CO_2H\\|\quad\quad|\\CO\_O\_CH.CH_3\end{smallmatrix} + KBr.$$

Eine in Wasser fast unlösliche amorphe Masse, die durch Alkalien sogleich in Milchsäure übergeführt wird.

Lactid $C_6H_8O_4 = \begin{matrix} CH_3.CH\_O\_CO \\ CO\_O\_CH.CH_3 \end{matrix}$, das zweite Esteranhydrid, wird durch Destillation von Milchsäure erhalten, oder wenn man trockene Luft durch Milchsäure leitet, die auf 150° erhitzt ist. Es krystallisirt aus heissem Alkohol in rhombischen Tafeln, schmilzt bei 124,5° und siedet bei 255°. In Wasser löst es sich sehr allmählich zu Milchsäure. Die Dampfdichte bestätigt die auch den physikalischen Eigenschaften entsprechende Formel $C_6H_8O_4$ des Lactides (Ber. 7, 755), während man früher annahm, dass es ein inneres Anhydrid $\begin{matrix} CH_3CH \\ CO \end{matrix}\!\!>\!O$ darstellt (vgl. S. 347).

Dimilchsäure $C_6H_{10}O_5 = \begin{matrix} CH_3.CH\_O\_CH.CH_3 \\ CO_2H \quad CO_2H \end{matrix}$. Ihr Diaethylester entsteht beim Erhitzen von α-Brompropionsäureester mit Natriummilchsäureester (vgl. S. 341) in alkoh. Lösung. Er siedet gegen 235° und zerfällt mit Wasser über 100° erhitzt in Milchsäure und Alkohol.

Substituirte Milchsäuren.

β-Chlormilchsäure $CH_2Cl.CH(OH).CO_2H = C_3H_5ClO_3$ entsteht: durch Oxydation von Epichlorhydrin und α-Chlorhydrin $CH_2Cl.CH(OH).CH_2.OH$ mit conc. Salpetersäure; durch Addition von unterchloriger Säure ClOH zu Acrylsäure (neben α-Chlorhydracrylsäure, S. 353):

$\underset{\text{Acrylsäure}}{CH_2:CH.CO_2H}$ giebt $\underset{\beta\text{-Chlormilchsäure}}{CH_2Cl.CH(OH).CO_2H}$ und $\underset{\alpha\text{-Chlorhydracrylsäure}}{CH_2(OH).CHCl.CO_2H}$;

durch Addition von Chlorwasserstoff zu Epihydrinsäure (Glycidsäure):

$$\begin{matrix} CH_2.CH.CO_2H \\ \diagdown O \diagup \end{matrix} + HCl = CH_2Cl.CH(OH).CO_2H.$$

In gleicher Weise entstehen mit HBr und HJ Brom- und Jodmilchsäure (Ber. **14**, 937); erstere schmilzt bei 89—90°, letztere bei 100—101°. Ferner entsteht β-Chlormilchsäure aus Monochloraldehyd mittelst CNH und Salzsäure (s. S. 339).

Die β-Chlormilchsäure krystallisirt aus Wasser in grossen durchsichtigen Tafeln oder Prismen und schmilzt bei 78—79°. Durch Silberoxyd wird sie in Glycerinsäure übergeführt; durch Reduction mit HJ-Säure entsteht β-Jodpropionsäure. Beim Erhitzen mit alkoh. Kalilösung wird sie wieder in Epihydrinsäure übergeführt (s. oben), ähnlich wie aus Glycolchlorhydrin Aethylenoxyd entsteht (s. S. 309).

Dichlormilchsäure $CHCl_2.CH(OH).CO_2H$ entsteht aus Dichloraldehyd mittelst des Cyanides (s. S. 337) und bildet zerfliessliche Tafeln, die bei 77° schmelzen. Reducirt ammoniak. Silberlösung.

Trichlormilchsäure $CCl_3.CH(OH).CO_2H$ entsteht aus Chloralcyanhydrin $CCl_3.CH\begin{matrix}\diagup OH \\ \diagdown CN\end{matrix}$ (S. 180) beim Erwärmen mit conc. Salz-

säure (Ber. 17, 1997). Eine in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche krystallinische Masse, die bei 105—110° schmilzt. Wird durch Alkalien leicht in Chloral, Chloroform und Ameisensäure zerlegt. Durch Zink und Salzsäure wird sie zu Dichlor- und Monochloracrylsäure reducirt (S. 224). Ihr Aethylester schmilzt bei 66—67° und siedet gegen 235°, und wird am besten durch Erhitzen von Chloralcyanhydrin mit Alkohol und Schwefelsäure (oder HCl, Ber. 18, 754) erhalten.

Da die Trichlormilchsäure leicht Chloral bildet, so giebt sie auch bei verschiedenen Reactionen leicht Derivate des Chlorals und Glyoxals; so entsteht mit Hydroxylamin Glyoxim, mit Ammoniak Glycosin (s. S. 330 und Ber. 17, 1997).

Erhitzt man Trichlormilchsäure mit überschüssigem Chloral auf 150°, so entsteht Trichlormilchsäure-trichloraethylidenester:

$$CCl_3.CH\begin{matrix}OH\\CO.OH\end{matrix} + CHO.CCl_3 = CCl_3.CH\begin{matrix}O\\CO_2\end{matrix}CH.CCl_3 + H_2O.$$

Derselbe Körper $C_5H_2Cl_6O_3$, **Chloralid** genannt, ist zuerst durch Erhitzen von Chloral (1 Th.) mit rauchender Schwefelsäure (3 Th.) bis auf 105° erhalten worden. Er krystallisirt aus Alkohol und Aether in grossen Prismen, ist in Wasser unlöslich, schmilzt bei 114—115° und siedet bei 272—273°. Mit Alkohol auf 140° erhitzt zerfällt er in Trichlormilchsäureester und Chloralalkoholat.

Aehnlich wie mit Trichlormilchsäure verbindet sich Chloral auch mit Milchsäure und andern Oxysäuren, wie Glycolsäure, Aepfelsäure, Salicylsäure etc. — zu ganz ähnlich constituirten Verbindungen, die man als Chloralide derselben bezeichnet (Ann. 193, 1).

Tribrommilchsäure $CBr_3.CH(OH).CO_2H$, aus Bromalcyanhydrin, schmilzt bei 141—143° und bildet mit Chloral und Bromal entsprechende Chloralide und Bromalide.

α-Thiomilchsäure $CH_3.CH(SH).CO_2H$, **Thiodimilchsäure** $S\begin{matrix}CH(CH_3).CO_2H\\CH(CH_3).CO_2H\end{matrix}$ und **Dithiodimilchsäure** $S_2\begin{matrix}CH(CH_3).CO_2H\\CH(CH_3).CO_2H\end{matrix}$ werden aus α-Chlorpropionsäure in analoger Weise wie die Thioglycolsäuren (S. 346) erhalten. Dieselben werden auch aus Brenztraubensäure durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff gebildet. Mit den Mercaptanen verbindet sich Brenztraubensäure zu **Alkyl-thiooxypropionsäuren**

$$CH_3.\underset{CO_2H}{CO} + C_6H_5SH = CH_3.\underset{CO_2H}{C}\begin{matrix}OH\\S.C_6H_5\end{matrix}$$

oder Alkyl-thiomilchsäuren (Ber. 18, 262).

Als **Amidothiomilchsäure** $CH_3.C\begin{pmatrix}SH\\NH_2\end{pmatrix}.CO_2H$ ist wahrscheinlich das

sog. **Cystein** zu betrachten, das aus Cystin durch Reduction mit Zinn und Salzsäure erhalten wird. Ein in Wasser leicht lösliches Krystallpulver, das durch Eisenchlorid indigoblau gefärbt wird. An der Luft oxydirt es sich leicht zu Cystin (Ber. 18, 258 und 19, 125).

Cystin $C_6H_{12}N_2O_4S_2$, wahrscheinlich Dithio-diamidodimilchsäure $S_2{<}^{C(CH_3)(NH)_2.CO_2H}_{C(CH_3)(NH)_2.CO_2H}$, kommt in einigen Harnsteinen und Harnsedimenten vor. Es krystallisirt in farblosen Blättern, ist in Wasser und Alkohol unlöslich und löst sich in Säuren und Alkalien.

Acetylverbindungen von Alkyl-thiomilchsäuren sind wahrscheinlich die sog. **Mercaptursäuren** (s. Ber. 18, 258).

Eine besondere Modification der Gährungs- oder Aethylidenmilchsäure ist die sog. **Fleisch-** oder **Para-milchsäure**, welche in verschiedenen thierischen Organen, namentlich in der Fleischflüssigkeit enthalten ist. Man gewinnt sie am besten aus dem Liebig'schen Fleischextract. Da sie bei allen Umwandlungen sich ganz wie die gew. Gährungsmilchsäure verhält, so muss für sie dieselbe chemische Structur angenommen werden; man erklärt die Existenz der zwei Modificationen aus der Asymmetrie eines C-Atoms in der Milchsäure (v. S. 44). Die Fleischmilchsäure unterscheidet sich von der gew. Milchsäure wesentlich durch ihr optisches Verhalten, indem sie die Polarisationsebene nach rechts ablenkt, während die gew. Milchsäure inactiv ist; ferner zeigen auch ihre Salze einige Verschiedenheiten. Beim Erhitzen auf 130° bildet sie Milchsäureanhydrid (S. 349), das durch Wasser in gew. Milchsäure übergeführt wird.

Ihr Calciumsalz $(C_3H_5O_3)_2Ca$ krystallisirt mit nur $4H_2O$ und ist in Wasser etwas schwerer löslich als das der gew. Milchsäure. Das Zinksalz enthält $2H_2O$, bildet glänzende dicke Prismen und ist in Wasser viel leichter löslich (1 Th. in 17 Th. Wasser von 15°) als das Zinksalz der gew. Milchsäure.

---

2) **Aethylenmilchsäure** oder **Hydracrylsäure** $CH_2(OH).CH_2.CO_2H$, β-Oxypropionsäure, entsteht: aus β-Jodpropionsäure beim Erwärmen mit feuchtem Silberoxyd oder beim Kochen mit Wasser.

$$\underset{\beta\text{-Jodpropionsäure}}{CH_2J.CH_2.CO_2H} + AgOH = \underset{\beta\text{-Oxypropionsäure}}{CH_2(OH).CH_2.CO_2H} + AgJ;$$

aus β-Propylenglycol (S. 316) durch gemässigte Oxydation, oder durch Ueberführung desselben in das Chlorhydrin und in β-Chlorpropionsäure:

$$\begin{array}{llll} CH_2.OH & CH_2Cl & CH_2Cl & CH_2.OH \\ | & | & | & | \\ CH_2 & CH_2 & CH_2 \text{ u.} & CH_2 \text{ ;} \\ | & | & | & | \\ CH_2.OH & CH_2.OH & CO.OH & CO.OH \end{array}$$

ferner aus Aethylenchlorhydrin durch Einwirkung von Cyankalium und Salzsäure:

$$\begin{array}{l} CH_2.OH \\ | \\ CH_2.Cl \end{array} \text{ giebt } \begin{array}{l} CH_2.OH \\ | \\ CH_2.CN \end{array} \text{ und } \begin{array}{l} CH_2.OH \\ | \\ CH_2.CO_2H \end{array}$$

und aus Aethylenoxyd mittelst CNH und HCl. Bemerkenswerth ist ferner die Bildung der Aethylenmilchsäure aus Acrylsäure beim Erhitzen mit wässeriger Natronlauge auf 100°.

Die freie Säure bildet einen nicht krystallisirbaren dicken Syrup. Beim Erhitzen für sich oder beim Kochen mit Schwefelsäure (mit 1 Th. Wasser verdünnt) verliert sie Wasser und bildet Acrylsäure (daher der Name Hydracrylsäure) (s. S. 341):

$$CH_2(OH).CH_2.CO_2H = CH_2{:}CH.CO_2H + H_2O.$$

Beim Erhitzen mit HJ-Säure wird sie wieder in β-Jodpropionsäure übergeführt. Mit Chromsäuremischung oder Salpetersäure oxydirt, bildet sie Oxalsäure und CO_2.

Das Natriumsalz $C_3H_5O_3Na$ ist undeutlich krystallinisch und schmilzt unverändert bei 142—143°. Bei 150° verliert es Wasser und bildet acrylsaures Natrium. Das Calciumsalz $(C_3H_5O_3)_2Ca + 2H_2O$ bildet grosse rhombische Prismen, verliert bei 100° sein Krystallwasser und schmilzt unzersetzt bei 140—150°; beim weiteren Erhitzen auf 190° verliert es Wasser und geht in acrylsaures Calcium über. Das Zinksalz $(C_3H_5O_3)_2Zn + 4H_2O$ krystallisirt aus einer mässig concentrirten Lösung in grossen glänzenden Prismen und löst sich im gleichen Theil Wasser von 15°; ist die Lösung zu sehr concentrirt, so krystallisirt es nur sehr schwierig. In Alkohol ist das Zinksalz löslich, während α-milchsaures und paramilchsaures Zink durch Alkohol gefällt werden.

α-Chlorhydracrylsäure $CH_2(OH).CHCl.CO_2H$, aus Acrylsäure (s. S. 350) ist flüssig und wird durch nascirenden Wasserstoff wieder in Hydracrylsäure übergeführt; mit Alkalien bildet sie Glycidsäure.

---

4) **Oxybuttersäuren** $C_4H_8O_3 = C_3H_6(OH).CO_2H$.

Von den 5 möglichen Oxybuttersäuren sind 4 bekannt.

1) **α-Oxybuttersäure** $CH_3.CH_2.CH(OH).CO_2H$ entsteht aus der α-Brombuttersäure beim Kochen mit feuchtem Silberoxyd oder mit Kalilauge; ferner aus Propylaldehyd mittelst CNH und Salzsäure. Sie ist krystallinisch und leicht an der Luft zerfliesslich; schmilzt bei 43—44°. Das Zinksalz $(C_4H_7O_3)_2Zn + 2H_2O$ kry-

stallisirt aus heissem Wasser in weissen Blättchen, die in kaltem Wasser schwer löslich sind. Mit Chromsäuremischung oxydirt, zerfällt die Säure in CO_2 und Propionsäure.

2) **β-Oxybuttersäure** $CH_3.CH(OH).CH_2.CO_2H$ entsteht durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Acetessigsäureester (S. 260) und durch Oxydation von Aldol (S. 327) mittelst Silberoxyd; ferner aus α-Propylenchlorhydrin $CH_3.CH(OH).CH_2Cl$ (S. 316) durch Einwirkung von Cyankalium und Verseifen des Cyanides. Sie bildet einen dicken, nicht krystallisirbaren Syrup und ist mit Wasserdämpfen flüchtig. Ihr Ca- und ihr Zn-Salz sind amorph und in Wasser leicht löslich. Beim Erhitzen zersetzt sie sich (analog allen β-Oxysäuren, s. S. 341) in Wasser und Crotonsäure $CH_3.CH:CH.CO_2H$. Eine optisch active β-Oxybuttersäure ist aus diabetischem Harn erhalten worden (Ber. 18, Ref. 451).

3) **γ-Oxybuttersäure** $CH_2(OH).CH_2.CH_2.CO_2H$ ist in freiem Zustande nur wenig beständig, indem sie, gleich allen γ-Oxysäuren (s. S. 342), leicht in Wasser und ihr inneres Anhydrid, **Butyrolacton** $C_4H_6O_2$ zerfällt. Man gewinnt sie (ihre Salze oder ihr Lacton); durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Bernsteinsäurechlorid $C_2H_4(COCl)_2$; aus dem Bromhydrin des β-Propylenglycols (S. 316) mittelst Cyankalium und Verseifen des Cyanides; aus Butyrolactoncarbonsäure (s. diese) durch Abspaltung von CO_2 (Ber. 16, 2592); durch Destillation von γ-Chlorbuttersäure (S. 342); aus dem Einwirkungsprodukt von Aethylenchlorhydrin auf Acetessigester, durch Spaltung mittelst Baryt (Ber. 18, Ref. 26). Das aus den Salzen abgeschiedene Butyrolacton bildet eine neutral reagirende dicke Flüssigkeit, die bei 203° siedet; sp. Gew. 1,130 bei 20°. Es mischt sich mit Wasser und wird durch Soda wieder ausgefällt.

4) **α-Oxyisobuttersäure** $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C(OH).CO_2H$ ist zuerst durch Einwirkung von CNH und Salzsäure auf Aceton erhalten (v. S. 186) und daher Acetonsäure genannt worden:

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CO \quad \text{giebt} \quad \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix}OH\\CO_2H.\end{matrix}$$

Sie entsteht ferner: aus Oxalsäureester bei der Einwirkung von CH_3J und Zn (v. S. 337), daher Dimethyloxalsäure oder besser Dimethyloxyessigsäure genannt; aus α-Bromisobuttersäure beim Kochen mit Barytwasser:

$$(CH_3)_2CBr.CO_2H + H_2O = (CH_3)_2C(OH).CO_2H + HBr;$$

aus β-Isoamylenglycol durch Oxydation mit Salpetersäure (S. 317)

(daher Butylactinsäure genannt); aus Isobuttersäure $C_4H_8O_2$ durch Oxydation mittelst MnO_4K (s. S. 336); aus Acetonchloroform (S. 186) mittelst Alkalien. Die Oxyisobuttersäure krystallisirt in feinen Prismen und ist in Wasser und Aether leicht löslich. Sie sublimirt schon bei 50° in langen Nadeln, schmilzt bei 79° und destillirt bei 212°. Durch Einwirkung von PCl_3 auf ihre Ester entsteht Methylacrylsäure (S. 226). Mit Chromsäuremischung oxydirt, zerfällt sie in Aceton und CO_2.

Ihr Baryumsalz $(C_4H_7O_3)_2Ba$ bildet in Wasser leicht lösliche glänzende Nadeln. Das Zinksalz $(C_4H_7O_3)_2Zn + 2H_2O$ krystallisirt in mikrosk. sechsseitigen Tafeln und ist in Wasser schwer löslich.

5) **β-Oxyisobuttersäure** $CH_2(OH).CH(CH_3).CO_2H$ ist noch nicht erhalten worden.

---

5) Oxyvaleriansäuren $C_5H_{10}O_3 = C_4H_8(OH).CO_2H$.

1) **α-Oxyvaleriansäure** $CH_3.CH_2.CH_2.CH(OH).CO_2H$ ist aus normaler α-Bromvaleriansäure und aus normalem Butylaldehyd erhalten worden. Sie bildet tafelförmige Krystalle und schmilzt bei 28—29° (Ber. 18, Ref. 79).

2) **γ-Oxyvaleriansäure** $CH_3.CH(OH).CH_2.CH_2.CO_2H$ zerfällt, wie alle γ-Oxysäuren, wenn sie aus ihren Salzen abgeschieden wird, in Wasser und ihr inneres Anhydrid, Valerolacton $C_5H_8O_2$ (v. S. 342). Letzteres entsteht direkt aus γ-Bromvaleriansäure (aus Allylessigsäure s. S. 228) beim Erhitzen mit Wasser über 100°. Leichter gewinnt man es aus β-Acetopropionsäure (Lävulinsäure, S. 266) durch Reduction mittelst Natriumamalgam; die Lösung wird mit Schwefelsäure versetzt und mit Aether ausgeschüttelt. Ferner entsteht das Lacton aus Allylessigsäure durch Kochen mit Schwefelsäure (s. S. 343). Das Valerolacton bildet eine farblose Flüssigkeit, die bei —18° nicht erstarrt und bei 206—207° siedet. Mischt sich mit Wasser zu einer neutralen Lösung, aus der es durch Alkalicarbonate wieder abgeschieden wird. Beim Kochen mit Alkalien, Baryt oder Kalk bildet es Salze der γ-Oxyvaleriansäure. Durch Oxydation mit Salpetersäure entsteht Bernsteinsäure (Ann. 208, 104).

3) **α-Oxyisovaleriansäure** $(CH_3)_2CH.CH(OH).CO_2H$, aus α-Bromisovaleriansäure und aus Isobutylaldehyd $(CH_3)_2CH.CH.CHO$ mittelst CNH und Salzsäure, krystallisirt in grossen rhombischen Tafeln, schmilzt bei 86° und verflüchtigt sich schon gegen 100°. Ihr Aethylester, bei 175° siedend, entsteht auch aus Oxalsäureester mittelst Zn und Isopropyljodid. Mit Schwefelsäure erhitzt zerfällt sie in Isobutylaldehyd und Ameisensäure, durch Oxydation mit Chromsäuremischung in Isobuttersäure und CO_2. Auf 200° erhitzt, bildet sie ein lactidähnliches Anhydrid $(C_5H_8O_2)_2$(?) (v. S. 350), das bei 136° schmilzt.

4) **β-Oxyisovaleriansäure** $(CH_3)_2C(OH).CH_2.CO_2H$ entsteht durch Oxydation von Dimethylallylcarbinol (s. S. 101) mittelst Chromsäure und von Isopropylessigsäure $(CH_3)_2CH.CH_2.CO_2H$ mittelst alkalischer Chamäleonlösung (v. S. 336). Sie ist flüssig und mit Wasserdämpfen nicht

flüchtig. Durch Chromsäure wird sie zu Aceton, Essigsäure und CO_2 oxydirt.

5) **Methylaethyloxyessigsäure** $\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\!\!>\!C(OH).CO_2H$, α-Methyl-α-Oxybuttersäure, entsteht aus Methylaethylessigsäure (S. 215) durch Oxydation mit Chamäleonlösung, aus Oxalsäureester mittelst CH_3J, C_2H_5J und Zink, aus Methylaethylketon mittelst CNH und Salzsäure. Sie ist krystallinisch, schmilzt bei 68° und sublimirt bei 100°. Durch HJ wird sie zu Methylaethylessigsäure reducirt, durch Chromsäure zu Methylaethylketon und CO_2 oxydirt. Ihr Aethylester siedet bei 165°.

6) **α-Methyl-β-oxybuttersäure** $CH_3.CH(OH)\!>\!\begin{matrix}CH_3\\CH\end{matrix}.CO_2H$, aus Methylacetessigsäureester $CH_3.CO.CH(CH_3).CO_2H$ (S. 261), ist flüssig und zerfällt als β-Oxysäure beim Destilliren oder Erhitzen mit HJ in Wasser und Methylcrotonsäure.

---

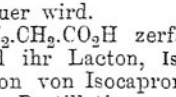
6) Oxycapronsäuren $C_6H_{12}O_3 = C_5H_{10}(OH).CO_2H$.

1) **α-Oxycapronsäure** $CH_3(CH_2)_3.CH(OH).CO_2H$ ist wahrscheinlich die sog. **Leucinsäure**, welche aus Leucin (S. 364) durch Einwirkung von salpetriger Säure entsteht. Sie ist krystallinisch, schmilzt bei 73° und sublimirt schon gegen 100°. Von ihr verschieden scheint die aus Bromcapronsäure erhaltene Oxycapronsäure zu sein, welche bei 60—62° schmilzt (Ber. 14, 1401).

2) **γ-Oxycapronsäure** $CH_3.CH_2.CH(OH).CH_2.CH_2.CO_2H$ zerfällt als γ-Oxysäure im freien Zustande in H_2O und ihr Lacton, **Caprolacton** $C_6H_{10}O_2$. Letzteres entsteht aus Bromcapronsäure (aus Hydrosorbinsäure und HBr, S. 232) beim Erhitzen mit Wasser (Ann. 208, 66); ferner aus Arabinose-carbonsäure $C_6H_{12}O_7$ durch Reduction mit HJ-Säure (Ber. 20, 339). Es bildet eine bei 200° siedende Flüssigkeit und löst sich in 5—6 Vol. Wasser von 0°; beim Erwärmen scheidet sich das Caprolacton wieder aus. Durch Salpetersäure wird es zu Bernsteinsäure oxydirt.

3) **δ-Oxycapronsäure** $CH_3.CH(OH).(CH_2)_3.CO_2H$ entsteht aus γ-Acetylbuttersäure (S. 267) und bildet ein δ-Lacton (s. S. 347), das bei 18° schmilzt und bei 230° siedet. Es mischt sich mit Wasser zu einer neutralen Lösung, die nach einiger Zeit sauer wird.

4) **γ-Oxyisocapronsäure** $(CH_3)_2C(OH).CH_2.CH_2.CO_2H$ zerfällt als γ-Oxysäure im freien Zustande in H_2O und ihr Lacton, **Isocaprolacton** $C_6H_{10}O_2$. Letzteres entsteht durch Oxydation von Isocapronsäure mittelst Chamäleon oder Salpetersäure, durch Destillation von Terebinsäure (s. diese), und durch Umlagerung von Brenzterebinsäure (S. 228) beim Erhitzen für sich oder mit HBr-Säure (Ann. 208, 55).

$(CH_3)_2C{:}CH.CH_2.CO.OH$ (Brenzterebinsäure) bildet 

Isocaprolacton

Das Isocaprolacton schmilzt gegen 7°, siedet bei 206—207° und löst sich im doppelten Volum Wasser von 0° auf; beim Erwärmen trübt sich die Lösung unter Abscheidung des Lactons. Durch verdünnte

Salpetersäure wird im Caprolacton (wie auch im Valerolacton) eine CH_2-Gruppe zu Carboxyl oxydirt (Ber. 15, 2324).

5) **γ-Oxy-α-Methylvaleriansäure** $CH_3.CH(OH).CH_2.CH\begin{matrix}CH_3\\CO_2H\end{matrix}$ und ihr Lacton, das **α-Methylvalerolacton** oder symmetrische **Caprolacton** $\begin{matrix}CH_3.CH.CH_2.CH.CH_3\\O\text{——}CO\end{matrix}$, entsteht aus β-Acetylisobuttersäure (S. 267) mittelst nascirendem Wasserstoff und aus Saccharin $C_6H_{10}O_5$ durch Reduction mit HJ-Säure (Ber. 16, 1821). Das Lacton siedet bei 206° und löst sich in 20 Vol. Wasser. Durch weiteres Erhitzen mit HJ-Säure wird es zu Methylpropylessigsäure (S. 216) reducirt.

6) **γ-Oxy-β-Methylvaleriansäure** $CH_3.CH(OH).CH(CH_3).CH_2.CO_2H$ und ihr Lacton, das β-Methylvalerolacton, entsteht aus der β-Acetylbuttersäure (S. 267); das Lacton siedet gegen 210°.

7) Oxyheptylsäuren $C_7H_{14}O_3$.

Das der γ-Oxyheptylsäure entsprechende Heptolacton $C_7H_{12}O_2$ entsteht aus Teracrylsäure ($C_7H_{12}O_2$, S. 228) durch Einwirkung von HBr-Säure, ähnlich wie Isocaprolacton aus Brenzterebinsäure gebildet wird (s. oben). Das Heptolacton ist krystallinisch, schmilzt bei 11° und siedet bei 220°; löst sich in 12 Vol. Wasser von 0°.

Verschiedene höhere Oxyfettsäuren sind aus Oxalsäureester mittelst Propyljodid, Amyljodid etc. und Zink, wie auch aus höhern Acetessigsäureestern mittelst Natriumamalgam erhalten worden. In gleicher Weise entstehen auch die ungesättigten Säuren Allyloxyessigsäure $C_3H_5.CH(OH).CO_2H$ und Diallyloxyessigsäure $(C_3H_5)_2C(OH).CO_2H$.

Ungesättigte Oxysäuren $C_nH_{2n-2}O_3$.

Es sind deren nur wenige bekannt.

1) **Oxyacrylsäure** $C_3H_4O_3 = CH(OH):CH.CO_2H$ scheint aus β-Chloracrylsäureester durch Kochen mit Baryt zu entstehen. Sie ist sehr unbeständig und geht leicht in Malonsäure über.

2) **Oxycrotonsäure** $C_4H_6O_3$ ist nicht in freiem Zustande bekannt. Die alkylirten β-Oxycrotonsäuren

$CH_3.C(O.CH_3):CH.CO_2H$ (Methyloxycrotonsäure) und $CH_3.C(O.C_2H_5):CH.CO_2H$ (Aethyloxycrotonsäure)

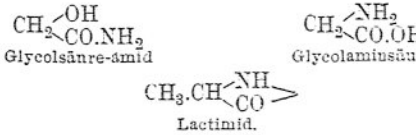
sind aus β-Chlorcrotonsäure und aus Chlorisocrotonsäure (S. 226) mittelst Natriummethylat und -aethylat erhalten worden. Beide sind krystallinisch, in Wasser unlöslich und leicht sublimirbar. Erstere schmilzt bei 128°, letztere bei 137°.

3) **Oxyangelicasäure** $C_5H_8O_3$. Die Lactone der γ- und δ-Oxysäure sind durch Destillation von Lävulinsäure erhalten worden (s. S. 343).

Amide der zweiwerthigen Säuren.

In den zweiwerthigen Säuren kann sowohl die alkoholische als auch die Säure-hydroxylgruppe durch die Amidgruppe NH_2 ersetzt werden; im ersteren Falle entstehen die Aminsäuren

oder Amidosäuren — im letzteren die isomeren Säureamide (v. S. 244). Durch Ersetzung von 2 Atomen Wasserstoff im Ammoniak durch die zweiwerthigen Säureradicale (S. 342) deriviren die Imide:



1) Säureamide.

Glycolsäureamid $C_2H_5NO_2 = CH_2\begin{matrix}OH\\CO.NH_2\end{matrix}$ entsteht durch direkte Vereinigung von Glycolid (S. 347) mit trockenem Ammoniak beim Erwärmen, und durch Erhitzen von saurem tartronsaurem Ammonium auf 150°. Es krystallisirt in Nadeln, die bei 120° schmelzen, besitzt einen süsslichen Geschmack und löst sich leicht in Wasser, schwer in Alkohol. Beim Kochen mit Alkalien zerfällt es in Glycolsäure und Ammoniak.

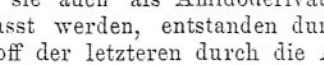
Milchsäureamid, Lactamid $C_3H_7NO_2 = CH_3.CH\begin{matrix}OH\\CO.NH_2\end{matrix}$ entsteht durch Vereinigung von Lactid mit Ammoniak, und beim Erwärmen von Milchsäure-aethylester mit Ammoniak. Es bildet in Wasser und Alkohol leicht lösliche Krystalle, die bei 74° schmelzen. Beim Kochen mit Alkalien zerfällt es in Milchsäure und Ammoniak.

Milchsäureimid, Lactimid $C_3H_5NO = C_3H_4O{:}NH$ entsteht beim Erhitzen von Alanin $CH_3.CH\begin{matrix}NH_2\\CO_2H\end{matrix}$ in einem Strom von Chlorwasserstoff bei 180—200°. Farblose Blättchen oder Nadeln, die bei 275° schmelzen und in Wasser und Alkohol leicht löslich sind.

2) Aminsäuren oder Amidosäuren.

In den Aminsäuren ist das alkoholische Hydroxyl der zweiwerthigen Säuren durch die Amidgruppe NH_2 vertreten:

Einfacher können sie auch als Amidoderivate der einbasischen Fettsäuren aufgefasst werden, entstanden durch Vertretung von 1 Atom Wasserstoff der letzteren durch die Amidgruppe:



Sie werden daher gewöhnlich als Amidofettsäuren bezeichnet. Von den isomeren Säureamiden unterscheiden sie sich wesentlich

durch die feste Bindung der Amidogruppe, welche durch Kochen mit Alkalien nicht abgespalten werden kann (ähnlich wie in den Aminen). Natürlich gebildet finden sich mehrere dieser Amidosäuren in thierischen Organismen, in welchen ihnen eine wichtige physiologische Bedeutung zukommt. Sie können aus den Eiweissstoffen durch Spaltung beim Erhitzen mit Salzsäure oder Barytwasser erhalten werden. Nach ihren wichtigsten Repräsentanten bezeichnet man sie auch als Alanine oder Glycocolle.

Die wichtigsten allgemeinen Bildungsmethoden der Amidosäuren sind folgende:

1) Umwandlung der Monohalogenfettsäuren beim Erhitzen mit Ammoniak, ähnlich wie aus den Alkylhaloiden die Amine gebildet werden (v. S. 139):

$$\underset{\text{Monochloressigsäure}}{CH_2Cl.CO_2H} + 2NH_3 = \underset{\text{Amidoessigsäure}}{CH_2(NH_2).CO_2H} + NH_4Cl$$

2) Reduction der Nitro- und Isonitroso-säuren (S. 198) mittelst nascirendem Wasserstoff (Zink und Salzsäure):

$$\underset{\text{β-Nitropropionsäure}}{CH_2(NO_2).CH_2.CO_2H} + 3H_2 = \underset{\text{β-Amidopropionsäure.}}{CH_2(NH_2).CH_2CO_2H} + 2H_2O.$$

3) Umwandlung der Cyanfettsäuren (S. 250) mittelst nascirendem Wasserstoff (Zink und Salzsäure, oder beim Erhitzen mit HJ-Säure), ähnlich wie die Amine aus den Alkylcyaniden entstehen (s. S. 141):

$$\underset{\text{Cyanameisensäure}}{CN.CO.OH} + 2H_2 = \underset{\text{Amidoessigsäure.}}{CH_2(NH_2).CO_2H}$$

Aehnlich entsteht auch aus Dicyan CN.CN zunächst Cyanameisensäure und dann Glycocoll.

4) Synthetisch können die Amidosäuren aus den Aldehydammoniaken beim Erhitzen mit CNH-Säure und Salzsäure gewonnen werden. Es entstehen zunächst Cyanide (vgl. S. 178 u. 337):

$$CH_3.CH\langle^{NH_2}_{OH} + CNH = CH_3.CH\langle^{NH_2}_{CN} + H_2O,$$

aus denen dann beim Kochen mit Salzsäure die Amidosäuren gebildet werden.

Vortheilhafter geht man von den Cyaniden der Aldehyde (S. 173) aus, führt letztere mittelst alkoh. Ammoniak (in aequiv. Menge) in die Amidocyanide über:

$$CH_3.CH\langle^{CN}_{OH} + NH_3 = CH_3.CH\langle^{CN}_{NH_2} + H_2O$$

und verseift dann mit Salzsäure (Ber. 14, 1965). Nach diesem Verfahren können auch die Ketone mittelst der Cyanide in Amidosäuren übergeführt werden.

$(CH_3)_2CO$ bildet $(CH_3)_2C\langle^{NH_2}_{CO_2H}$.

In gleicher Weise können die Aldehyde auch mittelst Cyanammonium in Amidosäuren übergeführt werden (Ber. 14, 2686), (v. S. 174).

Da die Amidosäuren eine Carboxyl- und eine Amidogruppe enthalten, so sind sie zugleich Säuren und Basen (Amine). Sie bilden daher sowohl mit Metalloxyden als auch mit Säuren salzähnliche Verbindungen; ferner vermögen sie auch mit einigen Salzen sich direct zu vereinigen. Da aber die Carboxyl- und die Amidogruppe sich gegenseitig neutralisiren, so sind die Amidosäuren neutral reagirende Körper, und es ist sehr wahrscheinlich, dass beide Gruppen zu einem Ammoniumsalze zusammentreten:

$$CH_3.CH\langle^{NH_2}_{CO.OH} = CH_3.CH\langle^{\overset{V}{N}H_3}_{CO}\rangle O$$

Es spricht hierfür die Existenz und Bildungsweise des Trimethylglycocolls oder Betaïns (v. S. 323). Bei der Bildung der Salze findet dann wieder eine Trennung der beiden Gruppen statt.

Wie durch Metalle kann der Wasserstoff der Carboxylgruppe auch durch Alkoholradicale unter Bildung von Estern vertreten werden, die jedoch nur wenig beständig sind. Andererseits kann der Wasserstoff der Amidgruppe durch Säure- und Alkoholradicale ersetzt werden. Man gewinnt die Säurederivate durch Einwirkung der Säurechloride auf die Amidosäuren oder ihre Ester:

$$CH_2\langle^{NH_2}_{CO_2H} + C_2H_3OCl = \underset{\text{Acetylamidoessigsäure}}{CH_2\langle^{NH.C_2H_3O}_{CO_2H}} + HCl;$$

während die Alkoholderivate aus den substituirten Fettsäuren bei der Einwirkung der Amine entstehen:

$$CH_2Cl.CO_2H + NH(CH_3)_2 = \underset{\text{Dimethylglycocoll.}}{CH_2\langle^{N(CH_3)_2}_{CO_2H}} + HCl$$

Die Amidosäuren sind krystallinische Körper, von meist süsslichem Geschmack, die sich in Wasser leicht lösen; in Alkohol und Aether sind sie meist unlöslich. Ueber active und inactive Amidosäuren s. Ber. 18, 388. Beim Kochen mit Alkalien werden sie nicht verändert; beim Schmelzen aber zerfallen sie in Salze der Fettsäuren und in Ammoniak oder Amine. Bei der trockenen Destillation (namentlich mit Baryt) werden sie in Amine und Kohlendioxyd zerlegt:

$$CH_3.CH\langle^{NH_2}_{CO_2H} = \underset{\text{Aethylamin.}}{CH_3.CH_2.NH_2} + CO_2$$

Durch Einwirkung von salpetriger Säure werden die Amidosäuren in Oxysäuren übergeführt:

$$CH_2\begin{matrix}NH_2\\CO_2H\end{matrix} + NO_2H = CH_2\begin{matrix}OH\\CO_2H\end{matrix} + N_2 + H_2O$$

Glycolsäure.

Die HCl-Salze der Amidosäureester bilden bei der Einwirkung von Kaliumnitrit Diazofettsäureester (s. S. 207), deren Entstehung zum Nachweis selbst geringer Mengen von Amidosäuren dienen kann (Ber. 17, 959). Mit Eisenchlorid geben alle Amidosäuren rothe Färbungen, die durch Säuren aufgehoben werden.

Zu den Amidosäuren gehört auch das S. 325 beschriebene Taurin.

Glycocoll	$C_2H_5NO_2$
Alanine	$C_3H_7NO_2$
Propalanine	$C_4H_9NO_2$
Butalanine	$C_5H_{11}NO_2$
Leucine	$C_6H_{13}NO_2$.

1) **Glycocoll** $C_2H_5NO_2 = CH_2(NH_2).CO_2H$, **Amidoessigsäure**, bildet sich bei der Zersetzung verschiedener thierischer Substanzen, wie Hippursäure, Glycocholsäure oder Leim (daher der Name Glycocoll, Leimsüss) beim Kochen mit Alkalien oder Säuren. Synthetisch erhält man es: durch Erwärmen von Monochloressigsäure mit Ammoniak; durch Einleiten von Cyangas in kochende Jodwasserstoffsäure:

$$\begin{matrix}CN\\|\\CN\end{matrix} + 2H_2O + 2H_2 = \begin{matrix}CH_2.NH_2\\|\\CO.OH\end{matrix} + NH_3;$$

ferner durch Einwirkung von Zink und Salzsäure auf Cyankohlensäureester (S. 367) in alkoholischer Lösung:

$$\begin{matrix}CN\\|\\CO_2.C_2H_5\end{matrix} + 2H_2 + H_2O = \begin{matrix}CH_2.NH_2\\|\\CO_2H\end{matrix} + C_2H_5.OH$$

und von Cyanammonium und Schwefelsäure auf Glyoxal CHO. CHO (v. S. 330), indem letzteres wahrscheinlich zunächst Formaldehyd CH_2O bildet (Ber. 15, 3087). In analoger Weise entsteht aus Aethylaldehyd mit Cyanammonium Alanin.

Zur Darstellung des Glycocolls aus Leim übergiesst man zerkleinerten Leim (1 Th.) mit conc. Schwefelsäure (2 Th.), lässt einen Tag stehen, fügt dann 8 Th. Wasser hinzu und kocht einige Zeit unter Erneuerung des verdampften Wassers. Hierauf neutralisirt man mit Kreide, filtrirt und verdampft das Filtrat. Das so erhaltene Glycocoll krystallisirt man aus verdünntem heissem Alkohol um, zur Trennung von etwas mitgebildetem Leucin.

Leichter gewinnt man das Glycocoll aus der Hippursäure (Benzoylglycocoll $CH_2{<}^{NH.C_7H_5O}_{CO_2H}$). Man kocht letztere mit concentrirter Salzsäure (4 Th.) etwa 1 Stunde, lässt erkalten, filtrirt die ausgeschiedene Benzoësäure ab und verdampft die Lösung. Das erhaltene HCl-Glycocoll wird mit Wasser- und Bleioxyd gekocht, das Bleichlorid abfiltrirt und das gelöste Blei durch Schwefelwasserstoff gefällt. Beim Verdampfen der filtrirten Lösung scheidet sich Glycocoll krystallinisch ab.

Ferner kann das Glycocoll aus Monochloressigsäure durch Erwärmen mit trockenem Ammoniumcarbonat gewonnen werden (Ber. **16**, 2827).

Das Glycocoll krystallisirt aus Wasser in grossen rhombischen Säulen, die in 4 Th. kalten Wassers löslich sind; in absolutem Alkohol und in Aether ist es unlöslich. Es besitzt einen süsslichen Geschmack, schmilzt gegen 232—236° unter Zersetzung. Beim Erhitzen mit Baryt zerfällt es in Methylamin und CO_2; durch Einwirkung von salpetriger Säure entsteht Glycolsäure. Mit Eisenchlorid giebt das Glycocoll eine intensiv rothe Färbung, die durch Säuren aufgehoben, durch Ammoniak aber wiederhergestellt wird.

Mit Salzsäure bildet Glycocoll die Verbindungen: $C_2H_5NO_2.HCl$ und $2(C_2H_5NO_2).HCl$; die erstere entsteht bei überschüssiger Salzsäure und krystallisirt in langen Prismen. Das salpetersaure Salz $C_2H_5NO_2.HNO_3$ bildet grosse Prismen.

Die wässerige Lösung des Glycocolls löst viele Metalloxyde zu Salzen. Besonders charakteristisch ist das Kupfersalz $(C_2H_4NO_2)_2Cu + H_2O$, das aus der heissen Lösung von Kupferoxyd in Glycocoll in dunkelblauen Nadeln krystallisirt. Das Silbersalz $C_2H_4NO_2Ag$ krystallisirt über Schwefelsäure. Die Verbindungen des Glycocolls mit Salzen, wie $C_2H_5NO_2.NO_3K$, $C_2H_5NO_2.NO_3Ag$, sind meist krystallinisch.

Der Aethylester des Glycocolls $CH_2{<}^{NH_2}_{CO_2.C_2H_5}$, aus dem HCl-Salz mittelst Silbersalz abgeschieden (Ber. **17**, 957), bildet ein nach Cacao riechendes Oel, das bei 149° siedet. Er ist sehr unbeständig und geht leicht in das Anhydrid $(CH_2(NH)CO)_2$ über (Ber. **16**, 755). Sein HCl-Salz entsteht durch Einleiten von HCl-Gas in ein Gemenge von Glycocoll mit absolutem Alkohol; es schmilzt bei 144°.

Das Glycocollamid $CH_2{<}^{NH_2}_{CO.NH_2}$, Amidoessigsäureamid, entsteht durch Erwärmen von Glycocoll mit alkoholischem Ammoniak auf 160°. Eine weisse Masse, in Wasser leicht löslich, die stark alkalisch reagirt. Das HCl-Salz entsteht auch durch Erhitzen von Chloressigsäureester mit alkoh. Ammoniak auf 70°.

Methylglycocoll $C_3H_7NO_2 = CH_2\langle^{NH.CH_3}_{CO_2H}$, **Sarkosin**, wird durch Einwirkung von Methylamin auf Monochloressigsäure erhalten (S. 360) und entsteht ebenfalls aus Kreatin und Caffeïn beim Erhitzen mit Barythydrat. Es krystallisirt in rhombischen Säulen, die leicht in Wasser, schwer in Alkohol löslich sind. Schmilzt bei 210—220° unter Zersetzung in CO_2 und Dimethylamin, und Bildung eines Anhydrides $(C_3H_5NO)_2$, das bei 150° schmilzt und gegen 350° siedet (Ber. 17, 286). Mit Säuren bildet es sauer reagirende Salze. Mit Natronkalk geglüht entwickelt es Methylamin. Durch Einwirkung von salpetriger Säure entsteht die Nitrosoverbindung $CH_2\langle^{N(NO).CH_3}_{CO_2H}$. Mit Chlorcyan bildet Sarkosin Methylhydantoïn.

Als **Trimethylglycocoll** $CH_2\langle^{N(CH_3)_3}_{CO.O}\rangle$, ist das S. 320 beschriebene Betaïn aufzufassen.

Aethylglycocoll $C_4H_9NO_2 = CH_2\langle^{NH.C_2H_5}_{CO_2H}$, durch Erwärmen von Monochloressigsäure mit Aethylamin erhalten, bildet zerfliessliche Blätter; es vereinigt sich mit Säuren, Basen und Salzen.

Diaethylglycocoll $CH_2\langle^{N(C_2H_5)_2}_{CO_2H}$, aus Monochloressigsäure und Diaethylamin, bildet zerfliessliche Krystalle und sublimirt schon unter 100°.

Acetylglycocoll $CH_2\langle^{NH.C_2H_3O}_{CO_2H}$, Acetursäure, entsteht durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Glycocollsilber und von Acetamid auf Monochloressigsäure. Krystallisirt in kleinen Nadeln, ist in Wasser und Alkohol leicht löslich und bräunt sich bei 130°. Es verhält sich wie eine einbasische Säure.

Das Glycocoll kann als Ammoniak aufgefasst werden, in welchem 1 H durch die einwerthige Gruppe $-CH_2.CO_2H$ vertreten ist. Es ist hieraus ersichtlich, dass auch 2 und 3 Atome Wasserstoff im Ammoniak durch diese Gruppe ersetzt werden können:

$NH_2.CH_2.CO_2H$	$NH\langle^{CH_2.CO_2H}_{CH_2.CO_2H}$	$N\langle^{CH_2.CO_2H}_{CH_2.CO_2H}_{CH_2.CO_2H}$
Glycolaminsäure	Diglycolaminsäure	Triglycolaminsäure.

Es entstehen diese Verbindungen neben Glycocoll, beim Kochen von Monochloressigsäure mit conc. wässrigem Ammoniak. Die Lösung wird concentrirt, vom ausgeschiedenen Salmiak abfiltrirt und mit Bleioxyd gekocht. Beim Abkühlen scheidet sich das Bleisalz der Triglycolaminsäure aus, während Glycocoll und diglycolaminsaures Blei in Lösung bleiben. Zur Abscheidung der letzteren Säure fällt man mit Schwefelwasserstoff und kocht die filtrirte Lösung mit Zinkcarbonat; es scheidet sich dann das schwerlösliche diglycolaminsaure Zink aus, während Glycocoll in Lösung bleibt.

Die Diglycolaminsäure und Triglycolaminsäure sind krystallinische Körper und bilden mit Säuren oder Basen Salze; erstere ist zweibasisch, letztere dreibasisch. Die Diglycolaminsäure bildet mit salpetriger Säure eine Nitrosoverbindung.

2) Amidopropionsäuren $C_3H_7NO_2 = C_3H_5(NH_2)O_2$.

1) **α-Amidopropionsäure** $CH_3.CH(NH_2)CO_2H$, **Alanin**, entsteht aus α-Chlor- und Brompropionsäure mittelst Ammoniak, und aus Aldehydammoniak mit CNH und Salzsäure (vgl. S. 359). Es krystallisirt in büschelförmig vereinigten harten Nadeln und besitzt einen süsslichen Geschmack. Es löst sich in 5 Th. kalten Wassers, schwieriger in Alkohol: in Aether ist es unlöslich. Bei vorsichtigem Erhitzen schmilzt es und sublimirt unzersetzt; bei raschem Erhitzen zerfällt es in Aethylamin und Kohlendioxyd. Durch salpetrige Säure wird es in α-Milchsäure übergeführt.

2) **β-Amidopropionsäure** $CH_2(NH_2).CH_2.CO_2H$, aus β-Jodpropionsäure und aus β-Nitropropionsäure (S. 210), krystallisirt in rhombischen Prismen und ist in Wasser leicht löslich. Beim Erhitzen sublimirt es unter theilweiser Zersetzung. Seine Kupferverbindung ist weit löslicher als die des isomeren Alanins.

3) Amidobuttersäuren $C_4H_7(NH_2)O_2$.

α-Amidobuttersäure $CH_3.CH_2.CH(NH_2).CO_2H$, **Propalanin**, aus Brombuttersäure, krystallisirt in kleinen Blättchen oder Nadeln und ist in Wasser leicht löslich.

α-Amidoisobuttersäure $(CH_3)_2C(NH_2).CO_2H$ entsteht aus Acetonylharnstoff beim Erhitzen mit Salzsäure, und aus Aceton mittelst CHN, NH_3 und Salzsäure (S. 337). Ferner durch Oxydation von Diacetonamin mit Chromsäure (neben Amidoisovaleriansäure, s. S. 192). Sie krystallisirt in grossen rhombischen Tafeln und sublimirt gegen 220° ohne zu schmelzen.

4) Amidovaleriansäuren $C_5H_9(NH_2)O_2$.

γ-Amidovaleriansäure $CH_3.CH(NH_2).CH_2.CH_2.CO_2H$ entsteht aus Phenylhydrazinlävulinsäure (S. 266) durch Spaltung mittelst Natriumamalgam (v. S. 142). Sie ist krystallinisch, schmilzt gegen 193° und bildet ein Anhydrid, das ein Pyrrolinderivat darstellt (Ber. 19, 2414 u. 20, 250).

α-Amido-isovaleriansäure $(CH_3)_2CH.CH(NH_2).CO_2H$, **Butalanin**, findet sich in der Bauchspeicheldrüse der Ochsen und entsteht durch Einwirkung von Ammoniak auf Bromisovaleriansäure. Es bildet glänzende Prismen und sublimirt ohne zu schmelzen; in Wasser und Alkohol ist es schwerer löslich als Leucin.

β-Amidoisovaleriansäure $(CH_3)_2C(NH_2).CH_2.CO_2H$, durch Reduction der Nitrosäure (S. 215) erhalten, schmilzt und sublimirt gegen 215°.

5) **α-Amido-capronsäure** $CH_3.(CH_2)_3.CH(NH_2).CO_2H$, **Leucin**, findet sich in verschiedenen thierischen Säften, namentlich in der

Bauchspeicheldrüse, und entsteht aus den Eiweisskörpern beim Verwesen oder beim Kochen mit Alkalien oder Säuren. Das künstlich aus Bromcapronsäure und aus Valeraldehyd erhaltene Leucin scheint ein isomeres darzustellen.

Das Leucin krystallisirt in glänzenden Krystallblättchen, die sich fettig anfühlen, schmilzt bei 170° und sublimirt beim vorsichtigen Erhitzen unzersetzt; rasch erhitzt zerfällt es in Amylamin und CO_2. Es löst sich in 27 Th. kalten Wassers und in heissem Alkohol.

Das gew. Leucin ist linksdrehend; das inactive Leucin kann durch Spaltpilzgährung in rechtsdrehendes Leucin umgewandelt werden (s. S. 45 u. Ber. 18, 388).

Bei der Einwirkung von salpetriger Säure entsteht Leucinsäure (S. 356). Mit Kalihydrat geschmolzen zerfällt Leucin in Ammoniak und valeriansaures Kalium. Bei der Oxydation mit Bleihyperoxyd entsteht Valeronitril $C_5H_{11}.CN$.

Kohlensäure und deren Derivate.

Die nur in ihren Derivaten bestehende Kohlensäure CO_3H_2 (S. 344) kann als Oxyameisensäure HO.CO.OH aufgefasst werden. Ihrer symmetrischen Structur wegen zeigt sie aber ein von den anderen Oxysäuren mit 3 Atomen Sauerstoff abweichendes Verhalten; sie ist eine schwache zweibasische Säure und bildet den Uebergang zu den wahren zweibasischen Dicarbonsäuren — weshalb wir sie auch getrennt abhandeln.

Kohlenoxyd CO und **Kohlendioxyd** CO_2, das Anhydrid der Kohlensäure, sind schon in der anorganischen Chemie abgehandelt worden. Als empfindlichstes Reagens auf CO dient mit Palladiumchlorürlösung befeuchtetes Papier, das dadurch geschwärzt wird.

Carbonylchlorid $COCl_2$, Phosgengas, Chlorkohlenoxyd, entsteht durch directe Vereinigung von CO mit Cl_2 im Sonnenlicht (im zerstreuten Licht vereinigen sie sich nur langsam); ferner beim Durchleiten von CO durch kochendes $SbCl_5$ und bei der Oxydation von Chloroform (2 Th.) mit einem Gemenge von concentr. Schwefelsäure (50 Th.) und $Cr_2O_7K_2$ (5 Th.):

$$2CHCl_3 + 3O = 2COCl_2 + H_2O + Cl_2.$$

Am leichtesten gewinnt man es durch Leiten von CO und Cl_2 über gepulverte Knochenkohle unter Abkühlen (Paterno). Anstatt das Gas zu condensiren, fängt man es in abgekühltem Benzol auf. Zur Befreiung von überschüssigem Chlor leitet man das Gas über erwärmtes Antimon.

Es ist ein farbloses, erstickend riechendes Gas, das sich in einer Kältemischung zu einer Flüssigkeit verdichtet, die bei + 8° siedet. Mit Wasser zersetzt es sich sogleich in CO_2 und 2HCl.

Lässt man Chlorkohlenoxyd auf wasserfreie Alkohole einwirken, so entstehen die Ester der **Chlorkohlensäure**:

$$COCl_2 + C_2H_5.OH = CO\begin{matrix}Cl\\O.C_2H_5\end{matrix} + HCl,$$

welche richtiger als Ester der **Chlorameisensäure** CClO.OH bezeichnet werden (S. 202). Man gewinnt sie am Besten durch Eintragen des Alkohols in flüssiges, stark gekühltes Phosgen (Ber. 18, 1177). Es sind flüchtige, heftig riechende Flüssigkeiten, die durch Wasser zersetzt werden. Mit wasserfreien Alkoholen erhitzt, bilden sie die neutralen Kohlensäureester.

Der **Methylester** $CClO.O.CH_3$ siedet bei 71,4°, der **Aethylester** $CClO_2.C_2H_5$ bei 94°, der **Propylester** bei 115°, der **Isobutylester** bei 128,8, der **Isoamylester** bei 154° (Ber. 13, 2417).

Das Amid der Chlorkohlensäure $CO\begin{matrix}NH_2\\Cl\end{matrix}$, **Harnstoffchlorid** genannt, entsteht durch Einwirkung von Phosgen auf Salmiak bei 400° (Ber. 20, 858):

$$COCl_2 + NH_3.HCl = CO\begin{matrix}Cl\\NH_2\end{matrix} + 2HCl,$$

als eine stechend riechende Flüssigkeit, die zu langen Nadeln erstarrt. Es schmilzt bei 50° und siedet bei 61—62°, wobei es in HCl und Isocyansäure CONH dissociirt wird, die sich theilweise zu Cyamelid polymerisirt. Dieselbe Veränderung erleidet Harnstoffchlorid beim Stehen. Durch Wasser oder feuchte Luft wird es in CO_2 und Chlorammonium zerlegt; mit Aminen reagirt es sehr heftig unter Bildung von substituirten Harnstoffen:

$$CO\begin{matrix}Cl\\NH_2\end{matrix} + C_2H_5.NH_2 = CO\begin{matrix}NH.C_2H_5\\NH_2\end{matrix} + HCl.$$

Mit Benzolen und Phenolaethern reagirt es unter Bildung von Säureamiden (Ber. 20, 859).

Alkylderivate des Chlorkohlensäureamids, **Alkylharnstoffchloride** $CO\begin{matrix}Cl\\NHR\end{matrix}$ entstehen durch Einwirkung von Phosgen auf die HCl-Amine bei 250—270° (Ber. 20, 118):

$$COCl_2 + NH_2.C_2H_5.HCl = CO\begin{matrix}Cl\\NH.C_2H_5\end{matrix} + 2ClH.$$

Es sind sehr stechend riechende Körper, die scheinbar unzersetzt sieden; sie erleiden hierbei jedoch eine Dissociation in HCl und Isocyansäureester CO:NR, die sich beim Abkühlen wieder miteinander verbinden:

$$CO{:}NR + HCl = CO\begin{matrix}Cl\\ \diagup\\ \diagdown\\ NHR\end{matrix}.$$

Die Reactionen der Alkylharnstoffchloride sind denen des Harnstoffchlorides (s. o.) ganz ähnlich. Durch Wasser werden sie in CO_2 und HCl-Amine zerlegt; mit Aminen entstehen alkylirte Harnstoffe. Mit Benzolen werden Alkylamide von Carbonsäuren (s. o.) gebildet. Beim Destilliren mit Kalk geben die Alkylharnstoffchloride Isocyansäureester (s. o.).

Aethylharnstoffchlorid $CO\begin{matrix}Cl\\ \diagup\\ \diagdown\\ NH.C_2H_5\end{matrix}$, auch aus Aethylisocyanat mit HCl entstehend, siedet bei 60—61°. **Methylharnstoffchlorid** $CO\begin{matrix}Cl\\ \diagup\\ \diagdown\\ NH.CH_3\end{matrix}$ krystallisirt in grossen Blättchen, schmilzt gegen 90° und siedet bei 93—94° unter Dissociation (s. o.).

Dimethylharnstoffchlorid $CO\begin{matrix}N(CH_3)_2\\ \diagup\\ \diagdown\\ Cl\end{matrix}$, Dimethylcarbaminsäurechlorid (s. S. 374), entsteht durch Einwirkung von Dimethylamin auf in Benzol gelöstes Phosgen $COCl_2$. Es bildet eine bei 150° siedende Flüssigkeit, die durch Wasser in CO_2 und HCl-Dimethylamin zerlegt wird.

Diaethylharnstoffchlorid $CO\begin{matrix}N(C_2H_5)_2\\ \diagup\\ \diagdown\\ Cl\end{matrix}$ entsteht aus Diaethyloxaminsäure $(C_2H_5)_2N.CO.CO_2H$ mittelst PCl_5 und siedet bei 190—195°.

Cyankohlensäureaethylester $CO\begin{matrix}CN\\ \diagup\\ \diagdown\\ O.C_2H_5\end{matrix}$, oder Cyanameisensäureester, entsteht durch Destillation von Oxaminsäureester mit Phosphorsäureanhydrid oder besser mit PCl_5:

$$\begin{matrix}CO.NH_2\\ |\\ CO.O.C_2H_5\end{matrix} - H_2O = \begin{matrix}CN\\ |\\ CO.O.C_2H_5\end{matrix}.$$

Eine scharf riechende, bei 115—116° siedende Flüssigkeit, die in Wasser unlöslich ist, aber dadurch allmählich in CO_2, CNH und Alkohol zersetzt wird. Durch Zink und Salzsäure wird er in Glycocoll (S. 361) übergeführt. Mit concentrirter Salzsäure zerfällt er in Oxalsäure und Ammoniumchlorid. Durch Brom oder wasserfreie HCl bei 100° wird er in eine polymere krystallinische Verbindung verwandelt, die bei 165° schmilzt und durch Einwirkung von Alkalien in der Kälte Salze der Paracyankohlensäure, wie $(CN.CO_2K)n$, bildet.

Der Methylester $CN.CO_2.CH_3$ siedet bei 100—101°.

Die primären Ester der Kohlensäure sind in freiem Zustande nicht beständig. Das Kaliumsalz der **Aethylkohlensäure** $CO\begin{matrix}O.C_2H_5\\ \diagup\\ \diagdown\\ OK\end{matrix}$ scheidet sich beim Einleiten von CO_2 in die alko-

holische Lösung von Kaliumalkoholat in perlmutterglänzenden Blättchen aus. Durch Wasser wird es in Kaliumcarbonat und Alkohol zerlegt.

Die neutralen Ester entstehen bei der Einwirkung von Alkyljodiden auf kohlensaures Silber:

$$CO_3Ag_2 + 2C_2H_5J = CO_3(C_2H_5)_2 + 2AgJ;$$

ferner durch Einwirkung der Chlorameisensäureester auf Alkohole, wobei auch *gemischte Ester erhalten werden können:*

$$CO\begin{matrix}Cl\\O.CH_3\end{matrix} + C_2H_5.OH = CO\begin{matrix}O.C_2H_5\\O.CH_3\end{matrix} + HCl$$

Methylaethylcarbonat.

Hierbei zeigt es sich, dass beim Erwärmen die höheren Alkohole aus den gemischten Estern die niederen Alkohole zu verdrängen vermögen:

$$CO\begin{matrix}O.C_2H_5\\O.CH_3\end{matrix} + C_2H_5.OH = CO\begin{matrix}O.C_2H_5\\O.C_2H_5\end{matrix} + CH_3.OH.$$

Methylaethylester — *Diaethylester.*

Die Reaction muss daher, zur Gewinnung der gemischten Ester, bei niedriger Temperatur ausgeführt werden.

Für die Natur der entstehenden Körper ist es gleichgültig, in welcher Reihenfolge die Alkylgruppen eingeführt werden, ob man z. B. vom Chlorameisensäure-methylester ausgehend Aethylalkohol einwirken lässt, oder umgekehrt auf Chlorameisensäure-aethylester mit Methylalkohol reagirt; in beiden Fällen resultirt derselbe Kohlensäure-methylaethylester (Ber. 13, 2417). Es findet hierdurch die *Gleichwerthigkeit* der Kohlenstoffaffinitäten, welche schon früher vielfach durch directe Versuche (so an den gemischten Ketonen) erwiesen war, eine weitere Bestätigung (vgl. S. 20).

Die neutralen Kohlensäureester sind aetherisch riechende Flüssigkeiten, die sich in Wasser nicht lösen. Mit Ausnahme des Dimethyl- und des Methylaethylesters sind alle leichter als Wasser. Mit Ammoniak bilden sie zunächst die Carbaminsäureester (S. 374) und dann Harnstoff. Durch Erhitzen mit PCl_5 *wird in ihnen eine Alkylgruppe, und zwar bei den gemischten* Estern stets die niedere, unter Bildung von Chlorameisensäureestern eliminirt:

$$CO\begin{matrix}O.CH_3\\O.C_2H_5\end{matrix} + PCl_5 = CO\begin{matrix}Cl\\O.C_2H_5\end{matrix} + PCl_3O + CH_3Cl.$$

Kohlensäuremethylester $CO_3(CH_3)_2$, entsteht auch aus Chlorameisensäureester beim Erhitzen mit Bleioxyd und siedet gegen 91°. Der **Methylaethylester** $CO_3\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}$ siedet bei 109°. Der **Aethylester** $CO_3(C_2H_5)_2$ entsteht auch aus Oxalsäureaethylester $C_2O_4(C_2H_5)_2$ beim Erwärmen mit Natrium oder Natriumalkoholat (unter Entwickelung von CO); er

siedet bei 126°. Der Methylpropylester $CO_3(CH_3(C_3H_7)$ siedet bei 130°.

Der Aethylenester $CO_3C_2H_4$, Glycolcarbonat, aus Glycol und $COCl_2$, schmilzt bei 39° und siedet bei 236°.

Das dem Kohlenoxyd entsprechende Kohlensulfür CS ist nicht bekannt.

Kohlenoxysulfid COS findet sich in einigen Mineralquellen und entsteht auf sehr verschiedene Weise, so beim Durchleiten von Schwefeldampf und Kohlenoxyd durch glühende Röhren. Am leichtesten gewinnt man es durch Erwärmen von Schwefelcyankalium mit Schwefelsäure, die mit wenig Wasser verdünnt ist:

$$CN.SH + H_2O = COS + NH_3.$$

Um es zu reinigen, leitet man es in alkoholische Kalilösung und zerlegt das ausgeschiedene Kaliumsalz der Aethylthiokohlensäure $CO\begin{matrix}O.C_2H_5\\SK\end{matrix}$ (S. 373) mit verdünnter Salzsäure.

Das Kohlenoxysulfid ist ein farbloses Gas, von schwachem eigenthümlichem Geruch, das sich leicht entzündet und mit L explosive Gemenge bildet. Es löst sich im gleichen Vo Wasser; durch Alkalien wird es zersetzt, nach der Gleichun

$$COS + 4KOH = CO_3K_2 + K_2S + 2H_2O.$$

Thiocarbonylchlorid $CSCl_2$ entsteht durch Einwirkung von Chlor a CS_2 und beim Erhitzen von CS_2 mit PCl_5 im zugeschmolzenen Rohr auf 200°: $CS_2 + PCl_5 = CSCl_2 + PCl_3S$. Es bildet eine stechend riechende, rothe Flüssigkeit, die in Wasser unlöslich ist und bei 70° siedet. Beim Stehen im Sonnenlicht verwandelt es sich in eine polymere krystallinische Verbindung, die bei 112° schmilzt und bei 180° wieder in den flüssigen Körper übergeht.

Kohlendisulfid CS_2, Schwefelkohlenstoff, wird durch Leiten von Schwefeldampf über glühende Kohlen erhalten. Es ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, vom sp. Gew. 1,297 bei 0°, die bei 47° siedet. Um es zu reinigen, destillirt man den käuflichen Schwefelkohlenstoff über Quecksilber oder Quecksilberchlorid; es besitzt alsdann nur einen sehr schwachen Geruch. In Wasser nahezu unlöslich, mischt es sich mit Alkohol und Aether. Es dient als vorzügliches Lösungsmittel für Jod, Schwefel, Phosphor, fette Oele und Harze. Mit Wasser bildet es in der Kälte ein Hydrat $2CS_2 + H_2O$, das bei —3° wieder zerfällt.

Zur Nachweisung geringer Mengen von Schwefelkohlenstoff führt man ihn mittelst alkoholischer Kalilösung in xanthogensaures Kalium und dann in das Kupfersalz über (S. 372). Noch empfindlicher ist die

Bildung der hellrothen Verbindung von CS_2 mit Triaethylphosphin (s. S. 152 u. Ber. 13, 1732).

Durch trockenes Chlorgas entstehen aus CS_2 Schwefelchlorür und Thiocarbonylchlorid $CSCl_2$. Durch Chlormischungen entsteht der Körper $CSCl_4 = CCl_3.SCl$, sog. **Perchlormethylmercaptan**, eine gelbe, bei 146° siedende Flüssigkeit, die durch Oxydationsmittel in $CCl_3.SO_2Cl$ (S. 134) übergeführt wird. Durch Einwirkung von Zink und Salzsäure wird Schwefelkohlenstoff in Trithiomethylen (S. 176) übergeführt.

Das Kohlendisulfid kann als das Sulfanhydrid der Trithiokohlensäure CS_3H_2 bezeichnet werden und entspricht ganz dem Kohlendioxyd. Es vereinigt sich direct mit Schwefelmetallen zu Trithiokohlensäure-Salzen.

Trithiokohlensäure $CS_3H_2 = CS\begin{matrix}SH\\SH\end{matrix}$, wird aus ihren Alkalisalzen durch Salzsäure als rothbraune ölige Flüssigkeit gefällt, die in Wasser unlöslich und sehr unbeständig ist. Das Natriumsalz CS_3Na_2 wird durch Zusatz von Alkohol und Aether aus der Lösung von Schwefelkohlenstoff in Schwefelnatrium als dicke rothe Flüssigkeit ausgeschieden, die in Wasser leicht löslich ist. Das Bariumsalz CS_3Ba scheidet sich als gelbes kryst. Pulver aus, wenn man wässerige BaS-Lösung mit CS_2 schüttelt.

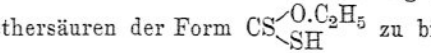
Der Aethylester der Trithiokohlensäure $CS\begin{matrix}S.C_2H_5\\S.C_2H_5\end{matrix}$, entsteht durch Einwirkung von Aethyljodid in alkoholischer Lösung auf das Natriumsalz der Trithiokohlensäure. Es bildet ein in Wasser unlösliches gelbes Oel, das bei 240° siedet. Mit 2 Atomen Chlor oder Brom vereinigt es sich zu rothen krystallinischen Verbindungen, welche mit Wasser wieder den Ester regeneriren. Der Methylester $CS(S.CH_3)_2$ siedet bei 204—205°. Der Aethylenester $CS\begin{matrix}S\\S\end{matrix}C_2H_4$ wird durch Einwirkung von Aethylenbromid auf das Natriumsalz erhalten und bildet grosse gelbe Krystalle, die bei 36,5° schmelzen; in Aether ist er leicht löslich, schwerer in Alkohol. Mit verdünnter Salpetersäure oxydirt, verwandelt er sich in Dithiokohlensäure-aethylenester $CO\begin{matrix}S\\S\end{matrix}C_2H_4$, der in Tafeln krystallisirt und bei 31° schmilzt.

Die Aethyltrithiokohlensäure $CS\begin{matrix}S.C_2H_5\\SH\end{matrix}$ ist in freiem Zustande nicht bekannt. Ihr Kaliumsalz $CS\begin{matrix}S.C_2H_5\\SK\end{matrix}$ entsteht durch directe Vereinigung von CS_2 mit Kaliummercaptid $C_2H_5.SK$.

Der Formel der zweifach geschwefelten Kohlensäure COS_2H_2 entsprechen zwei Structurfälle:

Dithiokohlensäure — Thiosulfkohlensäure.*)

Die freien Säuren sind nicht bekannt, es existiren aber Dialkylester derselben. Die Thiosulfkohlensäure vermag auch primäre Ester oder Aethersäuren der Form $CS\langle^{O.C_2H_5}_{SH}$ zu bilden, welche man als Xanthogensäuren bezeichnet:



Methylxanthogensäure — Aethylxanthogensäure.

Die Ester der **Dithiokohlensäure** $CO(SH)_2$ entstehen bei der Einwirkung von Carbonylchlorid $COCl_2$ auf Mercaptide:

$$COCl_2 + 2C_2H_5.SK = CO(S.C_2H_5)_2 + 2KCl;$$

ferner aus den Thiocyansäureestern (den Rhodanalkylen, S. 286) beim Erhitzen mit conc. Schwefelsäure:

$$2CN.S.CH_3 + 3H_2O = CO(S.CH_3)_2 + CO_2 + 2NH_3.$$

Sie bilden knoblauchartig riechende Flüssigkeiten. Durch alkoh. Ammoniak werden sie ähnlich den Kohlensäureestern gespalten, unter Bildung von Harnstoff und Mercaptanen:

$$CO(S.C_2H_5)_2 + 2NH_3 = CO\langle^{NH_2}_{NH_2} + 2C_2H_5.SH.$$

Der Methylester $CO(S.CH_3)_2$ siedet bei 169°, der Aethylester $CO(S.C_2H_5)_2$ bei 196°.

Die Salze der **Xanthogensäuren** $R.O.CS.SM'$ entstehen durch Zusammenwirkung von CS_2 mit Aetzalkalien in einer Lösung der Alkohole:

$$CS_2 + KOH + CH_3.OH = CS\langle^{O.CH_3}_{SK} + H_2O$$

Methylxanthogens. Kalium.

Aus den Lösungen der Alkalisalze werden durch Kupferoxydsalze gelbe Kupfersalze der Xanthogensäuren gefällt. Durch Einwirkung von Alkyljodiden auf die Salze entstehen Ester der Xanthogensäuren:

$$CS\langle^{O.CH_3}_{SK} + C_2H_5J = CS\langle^{O.CH_3}_{S.C_2H_5} + KJ$$

Methylxanthogens. Aethylester.

Die Ester sind in Wasser unlösliche, knoblauchähnlich

*) Zur Unterscheidung isomerer Verbindungen ist der zweiwerthig an Kohlenstoff gebundene Schwefel mit Sulf, der einwerthig gebundene (wie in der Thioessigsäure) mit Thio bezeichnet.

riechende Flüssigkeiten. Durch Ammoniak werden sie in Mercaptane und Sulfcarbaminsäureester (S. 377) gespalten:

$$CS\begin{matrix}O.C_2H_5\\S.C_2H_5\end{matrix} + NH_3 = CS\begin{matrix}O.C_2H_5\\NH_2\end{matrix} + C_2H_5.SH.$$

Durch Alkali-alkoholate werden, unter Abspaltung von Mercaptan und Alkohol, Salze der Alkylthiokohlensäuren (S. 373) gebildet (v. Ber. 13, 530):

$$CS\begin{matrix}O.C_2H_5\\S.C_2H_5\end{matrix} + CH_3.OK + H_2O = \begin{matrix}C_2H_5.OH\\C_2H_5.SH\end{matrix} + CO\begin{matrix}O.CH_3\\SK\end{matrix}.$$

Aethylxanthogensäure $C_2H_5.O.CS.SH$ wird aus ihren Salzen durch verdünnte Schwefelsäure als eine schwere, in Wasser unlösliche Flüssigkeit abgeschieden, welche schon gegen 25° sich in Alkohol und CS_2 zersetzt.

Das Kaliumsalz der Xanthogensäure $C_2H_5.O.CS.SK$ scheidet sich beim Mengen von alkoh. Kalilösung mit Schwefelkohlenstoff in seideglänzenden gelben Nadeln aus, die in Wasser leicht, in Alkohol aber wenig löslich sind. Die Salze der Schwermetalle sind in Wasser unlöslich, und werden aus dem Kaliumsalz durch doppelte Umsetzung erhalten; das Kupfersalz fällt als gelber Niederschlag aus, der sich beim Trocknen zersetzt.

Fügt man zu dem Kaliumsalz alkoh. Jodlösung, so entsteht die Verbindung $\begin{matrix}S.CS.O.C_2H_5\\|\\S.CS.O.C_2H_5\end{matrix}$, ähnlich wie aus Thioessigsäure Acetyldisulfid gebildet wird (s. S. 238). Sie bildet in Wasser unlösliche glänzende Krystalle, die bei 28° schmelzen.

Der Aethylester der Aethylxanthogensäure $C_2H_5.O.CS.S.C_2H_5$ wird aus dem Kaliumsalz durch Einwirkung von Aethylchlorid erhalten und bildet ein farbloses Oel, das bei 200° siedet.

Die anderen Alkylxanthogensäuren sind der Aethylxanthogensäure ganz ähnlich. Methylxanthogensäure-aethylester $CH_3.O.CS.S.C_2H_5$ und Aethylxanthogensäure-methylester $C_2H_5.O.CS.S.CH_3$ sieden beide bei 184°; sie unterscheiden sich durch ihr Verhalten gegen Ammoniak und Natriumalkoholat (s. oben).

Wie die zweifach geschwefelte Kohlensäure, so existirt auch die einfach geschwefelte Kohlensäure in 2 isomeren Formen (vgl. S. 371):

$CS\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}$ Sulfokohlensäure. und $CS\begin{matrix}OH\\SH\end{matrix}$ Thiokohlensäure.

Beide Säuren sind in freiem Zustande nicht beständig, geben aber isomere Dialkylester. Die Thiokohlensäure vermag auch, ähnlich der Xanthogensäure, aetherthiokohlensaure Salze der Formel $CO\begin{matrix}O.C_2H_5\\SK\end{matrix}$ zu bilden.

Sulfkohlensäure. Ihr Aethylester $CS(O.C_2H_5)_2$ entsteht aus Schwefelcarbonylchlorid $CSCl_2$ und Natriumalkoholat; ferner durch Destillation von $S_2(CS.O.C_2H_5)_2$ (s. oben). Eine ätherisch riechende Flüssigkeit, die bei 161—162° siedet. Mit alkoholischem Ammoniak zerfällt der Ester in Alkohol und Rhodanammonium $CN.S.NH_4$; mit alkoh. Kalilauge entsteht neben Alkohol aethylthiokohlensaures Kalium.

Aethylthiokohlensäure. Ihr Kaliumsalz $CO\begin{matrix}O.C_2H_5\\SK\end{matrix}$ entsteht aus den Aethylxanthogensäure-estern mittelst alkoholischem Kali (s. S. 372), ferner durch Vereinigung von CO_2 mit Kaliummercaptid $C_2H_5.SK$. Es krystallisirt in Nadeln und Prismen, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind. Mit Aethyljodid entsteht aus dem Kaliumsalz Aethylthiokohlensäure-aethylester $CO\begin{matrix}O.C_2H_5\\S.C_2H_5\end{matrix}$, welcher auch als Chlorkohlensäureester $COCl.O.C_2H_5$ und Natriummercaptid gebildet wird. Eine bei 156° siedende Flüssigkeit. Durch Alkalien zerfällt er in Carbonat, Alkohol und Mercaptan. Solche Ester können auch durch Einwirkung von Chlorkohlensäureester auf Zinkmercaptide erhalten werden (Ber. 19, 1228).

Amidderivate der Kohlensäure.

Als zweibasische Säure bildet die Kohlensäure ganz ähnliche Amidderivate wie die zweibasischen Dicarbonsäuren:

$CO\begin{matrix}NH_2\\OH\end{matrix}$	$CO\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}$
Carbaminsäure	Carbamid
$HN{:}C\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}$	$CO{=}NH$
Imidokohlensäure	Carbimid.

Die **Carbaminsäure** $H_2N.CO.OH$, Amidoameisensäure, ist in freiem Zustande nicht darstellbar. Ihr Ammoniumsalz $H_2N.CO_2.NH_4$ scheint im käuflichen Ammoniumcarbonat enthalten zu sein, und entsteht durch directe Vereinigung von $2NH_3$ mit CO_2. Es bildet eine weisse Masse, die bei 60° in $2NH_3$ und CO_2 zerfällt, welche beim Abkühlen sich wieder vereinigen. Die wässerige Lösung wird durch Salze der Erd- und Schwermetalle nicht gefällt; erst beim Erhitzen werden Carbonate ausgeschieden, indem das carbaminsaure Ammonium durch Aufnahme von Wasser in kohlensaures Ammonium übergeht. Erhitzt man carbaminsaures Ammonium im zugeschmolzenen Rohr auf 130—140°, so entsteht durch Abspaltung von Wasser Harnstoff $CO(NH_2)_2$.

Die Ester der Carbaminsäure, Urethane genannt, entstehen: bei der Einwirkung von Ammoniak bei gew. Temperatur auf Kohlensäureester:

$$CO\begin{matrix}O.C_2H_5\\O.C_2H_5\end{matrix} + NH_3 = CO\begin{matrix}NH_2\\O.C_2H_5\end{matrix} + C_2H_5.OH,$$

und auf die Ester der Chlorkohlensäure und der Cyankohlensäure (S. 367):

$$CO\begin{matrix}Cl\\O.C_2H_5\end{matrix} + NH_3 = CO\begin{matrix}NH_2\\O.C_2H_5\end{matrix} + HCl,$$

$$CO\begin{matrix}CN\\O.C_2H_5\end{matrix} + 2NH_3 = CO\begin{matrix}NH_2\\O.C_2H_5\end{matrix} + CN.NH_4.$$

Ferner beim Einleiten von Cyanchlorid in Alkohole:

$$CNCl + 2C_2H_5.OH = CO\begin{matrix}NH_2\\O.C_2H_5\end{matrix} + C_2H_5Cl,$$

und durch directe Vereinigung von Cyansäure mit Alkoholen:

$$CO.NH + C_2H_5.OH = CO\begin{matrix}NH_2\\O.C_2H_5\end{matrix}.$$

Bei überschüssiger Cyansäure bilden sich hierbei zugleich Allophansäure-ester.

Die Urethane sind krystallinische, flüchtige Körper, die sich in Alkohol, Aether und Wasser lösen. Durch Alkalien werden sie in Kohlensäure, Ammoniak und Alkohole zerlegt. Beim Erhitzen mit Ammoniak bilden sie Harnstoff:

$$CO\begin{matrix}NH_2\\O.C_2H_5\end{matrix} + NH_3 = CO\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix} + C_2H_5.OH.$$

Umgekehrt entstehen beim Erhitzen von Harnstoff, oder leichter von salpetersaurem Harnstoff mit Alkoholen wieder Urethane.

Carbaminsäure-methylester $CO\begin{matrix}NH_2\\O.CH_3\end{matrix}$, Methylurethan, krystallisirt in Tafeln, schmilzt bei 52° und siedet bei 177°. Der Aethylester $CO(NH_2)O.C_2H_5$, auch Urethan genannt, bildet grosse Tafeln, schmilzt bei 47—50° und siedet bei 180°. Der Propylester schmilzt gegen 53° und siedet bei 195°. Der Isoamylester krystallisirt aus heissem Wasser in seideglänzenden Nadeln, schmilzt bei 60° und siedet bei 220°.

Ferner kann in der Carbaminsäure auch der Wasserstoff der Gruppe NH_2 durch Alkoholradicale ersetzt werden. Die Ester dieser Alkylcarbaminsäuren entstehen, ähnlich den Urethanen, bei der Einwirkung der Kohlensäure- oder Chlorkohlensäureester auf Amine; ferner beim Erhitzen der Isocyansäureester (S. 281) mit Alkoholen auf 100°:

$$CO{:}N.C_2H_5 + C_2H_5.OH = CO\begin{matrix}NH.C_2H_5\\O.C_2H_5\end{matrix}.$$

Methylcarbaminsäure-aethylester $CH_3.HN.CO.O.C_2H_5$ siedet bei 170°. **Aethylcarbaminsäure-aethylester** siedet bei 175°.

Derivate der Carbaminsäure mit *zweiwerthigen* Radicalen entstehen durch Vereinigung der Carbaminsäureester mit Aldehyden:

Aethylidenurethan $CH_3.CH(HN.CO.O.C_2H_5)_2$, aus Urethan und Acetaldehyd, krystallisirt in glänzenden Nadeln, die bei 126° schmelzen.

Chloralurethan $CCl_3.CH\begin{matrix}OH\\HN.CO.O.C_2H_5\end{matrix}$, aus Urethan und Chloral, schmilzt bei 103°.

Cyanamidokohlensäure $CO\begin{matrix}NH.CN\\OH\end{matrix}$, Cyancarbaminsäure. Salze derselben entstehen durch Addition von Kohlendioxyd zu Salzen des Cyanamids (S. 296):

$$2CN.NHNa + CO_2 = CO\begin{matrix}N(Na).CN\\ONa\end{matrix} + CN.NH_2.$$

Die *Ester* der Cyanamidokohlensäure, wie $CO\begin{matrix}NH.CN\\O.C_2H_5\end{matrix}$, entstehen aus den **Cyanamido-dikohlensäureestern** $CN.N\begin{matrix}CO.C_2H_5\\CO.C_2H_5\end{matrix}$ durch Einwirkung von alkoh. Kalilauge.

Letztere entstehen bei der Einwirkung von Chlorkohlensäureestern auf Natriumcyanamid (Jour. pr. Chem. 16, 146).

Das Chlorid der Carbaminsäure $CO\begin{matrix}NH_2\\Cl\end{matrix}$ ist als Amid der Chlorkohlensäure (S. 366) beschrieben worden. Die alkylirten Chlorkohlensäureamide oder Alkylharnstoffchloride (S. 367) können auch als Alkylcarbaminsäurechloride bezeichnet werden.

Imidokohlensäure $HN{:}C\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}$.

Die Ester der **Imidokohlensäure**, $HN{:}C(O.C_2H_5)_2$, entstehen aus den Estern der Chlorimidokohlensäure $ClN{:}C(O.C_2H_5)_2$ (s. u.) durch Reduction mit arsenigsaurem Kali. Sie bilden alkalische, nach Ammoniak riechende Flüssigkeiten, die sich mit Wasser mischen und durch Aetzalkalien wieder ausgeschieden werden. Sie sind sehr unbeständig, nicht unzersetzt destillirbar und werden durch Säuren in Ammoniak und Kohlensäureester zerlegt. Mit Zinkstaub erhitzt geben sie den Geruch von Carbylamin $CN.C_2H_5$. Mit Amidderivaten vereinigen sich die Imidokohlensäureester unter Abspaltung der Imidgruppe. Bemerkenswerth sind ihre Verbindungen mit Orthophenylendiaminen und Orthoamidophenolen (Ber. 19, 862 u. 2650).

Die **Chlorimidokohlensäure**-ester $ClN{:}C\begin{matrix}O.C_2H_5\\O.C_2H_5\end{matrix}$ entstehen durch Einwirkung von Unterchlorigsäureestern (S. 137) auf conc. Cyankaliumlösung. Sie sind fest, besitzen einen eigenthümlichen stechenden Geruch und sind nicht unzersetzt destillirbar. Gegen Alkalien sind sie sehr beständig,

durch Säuren werden sie leicht zersetzt, unter Bildung von Ammoniak, Kohlensäureestern und Chlorstickstoff.

Der Aethylester $ClN{:}C(O.C_2H_5)_2$ schmilzt bei 39°, der Methylester $ClN{:}C(O.CH_3)_2$ schmilzt bei 20°.

Das Imid der Kohlensäure, **Carbimid** $CO{:}NH$, ist wahrscheinlich die Cyansäure (s. S. 277).

Ganz ähnliche Amidderivate, wie von der Kohlensäure, leiten sich auch von den Thiokohlensäuren ab.

Dithiocarbaminsäure $CS\begin{matrix}NH_2\\SH\end{matrix}$ wird durch Zerlegung des Ammoniumsalzes mittelst verdünnter Schwefelsäure als röthliches Oel erhalten. Sie zersetzt sich leicht in Schwefelcyansäure und Schwefelwasserstoff:

$$CS\begin{matrix}NH_2\\SH\end{matrix} = CN.SH + SH_2.$$

Mit Wasser zerfällt sie in Cyansäure und $2SH_2$. Ihr Ammoniumsalz $CS\begin{matrix}NH_2\\S.NH_4\end{matrix}$ entsteht bei der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Schwefelkohlenstoff und bildet gelbliche Nadeln oder Prismen.

Erhitzt man das Ammoniumsalz mit Aldehyd, so entsteht die Verbindung $H_2N.CS.S.N(CH_3.CH)_2 = C_5H_{10}S_2N_2$, Carbothialdin genannt, welche auch beim Vermengen von CS_2 mit alkoh. Aldehydammoniak gebildet wird (Ber. 11, 1384). Sie bildet grosse glänzende Krystalle und zerfällt beim Kochen mit Säuren in NH_3, CS_2 und Aldehyd.

Die Ester der Dithiocarbaminsäure, **Dithiourethane** genannt, entstehen beim Erhitzen der Thiocyansäureester mit H_2S (vergl. Phenyldithiocarbaminsäure):

$$CN.S.C_2H_5 + H_2S = CS\begin{matrix}NH_2\\S.C_2H_5\end{matrix}.$$

Es sind krystallinische, in Alkohol und Aether lösliche Körper, die durch alkoh. Ammoniak in Rhodanammonium und Mercaptane gespalten werden. Der Aethylester schmilzt bei 41—42°, der Propylester bei 97°; beide krystallisiren in glänzenden Blättern.

Der Wasserstoff der Gruppe NH_2 kann in der Dithiocarbaminsäure durch Alkyle vertreten werden. Die Aminsalze dieser Verbindungen entstehen beim Erwärmen von Schwefelkohlenstoff mit primären und secundären Aminen in alkoholischer Lösung:

$$CS_2 + 2C_2H_5.NH_2 = CS\begin{matrix}NH.C_2H_5\\S(NH_3.C_2H_5)\end{matrix}.$$

Erwärmt man dieses Salz mit wässerigem Natron, so wird Aethylamin abgespalten und es entsteht das Natriumsalz der Aethyldithiocarbaminsäure $CS\begin{matrix}NH.C_2H_5\\SNa\end{matrix}$, aus welchem durch Salzsäure die freie Aethyldithiocarbaminsäure $CS\begin{matrix}NH.C_2H_5\\SH\end{matrix}$ ausgeschieden wird, als ein

krystallinisch erstarrendes Oel. Erhitzt man die Aminsalze der Aethyldithiocarbaminsäure auf 110°, so entstehen dialkylirte Thioharnstoffe (vgl. S. 387):

$$CS\begin{matrix}\diagup NH.C_2H_5\\ \diagdown S(NH_3.C_2H_5)\end{matrix} = \underset{\text{Diaethylthioharnstoff.}}{CS\begin{matrix}\diagup NH.C_2H_5\\ \diagdown NH.C_2H_5\end{matrix}} + H_2S$$

Erwärmt man die wässerige Lösung der mit primären Aminen gebildeten Salze mit Metallsalzen, wie $AgNO_3$, $FeCl_3$ oder $HgCl_2$, so werden Salze der Aethyldithiocarbaminsäure gefällt:

$$CS\begin{matrix}\diagup NH.C_2H_5\\ \diagdown S(NH_3.C_2H_5)\end{matrix} + AgNO_3 = CS\begin{matrix}\diagup NH.C_2H_5\\ \diagdown SAg\end{matrix} + (NH_3.C_2H_5)NO_3,$$

welche beim Kochen mit Wasser die Senföle bilden (s. S. 287):

$$2CS\begin{matrix}\diagup NH.C_2H_5\\ \diagdown SAg\end{matrix} = 2CS{:}N.C_2H_5 + Ag_2S + SH_2.$$

Die mit secundären Aminen gebildeten Salze geben keine Senföle (Ber. 8, 107).

Die einfach geschwefelte Carbaminsäure kann in ihren Estern, ähnlich wie die geschwefelte Kohlensäure (S. 372), in 2 isomeren Formen auftreten:

$$\underset{\text{Sulfcarbaminsäureester}}{CS\begin{matrix}\diagup NH_2\\ \diagdown O.C_2H_5\end{matrix}} \quad \text{und} \quad \underset{\text{Thiocarbaminsäureester.*)}}{CO\begin{matrix}\diagup NH_2\\ \diagdown S.C_2H_5\end{matrix}}$$

1) Die Ester der **Sulfcarbaminsäure**, auch Sulf- oder Thiourethane (oder Xanthogenamide) genannt, entstehen durch Einwirkung von alkoh. Ammoniak auf die Xanthogensäureester (S. 372):

$$CS\begin{matrix}\diagup S.C_2H_5\\ \diagdown O.C_2H_5\end{matrix} + NH_3 = CS\begin{matrix}\diagup NH_2\\ \diagdown O.C_2H_5\end{matrix} + C_2H_5.SH.$$

Sie bilden krystallinische Körper, die beim Erhitzen sich in Mercaptane, Cyansäure und Cyanursäure zersetzen. Durch alkoh. Alkalien werden sie in Alkohole und Rhodansalze CNSK zerlegt.

Der Aethylester der Sulfcarbaminsäure ist in Wasser wenig löslich und schmilzt bei 38°. Der Methylester schmilzt bei 43°.

Die Ester von *alkylirten* Sulfcarbaminsäuren entstehen aus den Senfölen beim Erhitzen mit wasserfreien Alkoholen auf 110°:

$$CS{:}N.C_2H_5 + C_2H_5.OH = CS\begin{matrix}\diagup NH.C_2H_5\\ \diagdown O.C_2H_5\end{matrix}.$$

Sie bilden lauchartig riechende, unzersetzt siedende Flüssigkeiten, welche durch Alkalien oder Säuren in Alkohole, CO_2, H_2S und Alkylamine zerlegt werden.

---

*) Isomer mit Sulf- und Thio-carbaminsäure ist die hypoth. Imidothiocarbonsäure $HN{:}C\begin{matrix}\diagup OH\\ \diagdown SH\end{matrix}$, welche nur in ihren Phenylderivaten bekannt ist (siehe Phenylisothiourethan).

Aethylsulfcarbaminsäure-aethylester $C_2H_5.NH.CS.O.C_2H_5$ siedet bei 204—208°. Allylsulfcarbaminsäure-aethylester $C_3H_5.NH.CS.O.C_2H_5$, aus Allylsenföl, siedet bei 210—215°.

2) Die Ester der **Thiocarbaminsäure** entstehen beim Einleiten von HCl in die Lösung von Rhodankalium (oder von Rhodanalkylen Ber. 14, 1083) in Alkoholen (neben Estern der Sulfcarbaminsäure — Journ. pract. Chem. 16, 358); ferner durch Einwirkung von Ammoniak auf die Dithiokohlensäureester $CO(S.C_2H_5)_2$ und Chlorthioameisensäureester:

$$CO\begin{matrix}Cl\\S.C_2H_5\end{matrix} + 2NH_3 = CO\begin{matrix}NH_2\\S.C_2H_5\end{matrix} + NH_4Cl.$$

Es sind krystallinische, in Wasser schwer lösliche Körper, die sich beim Erhitzen zersetzen.

Der Methylester $NH_2.CO.S.CH_3$ schmilzt bei 95—98°. Der Aethylester bei 108° (102°).

Das Ammoniumsalz der Thiocarbaminsäure $CO\begin{matrix}NH_2\\S.NH_4\end{matrix}$ entsteht beim Einleiten von Kohlenoxysulfid COS in alkoh. Ammoniak. Eine farblose Krystallmasse, die sich an der Luft unter Bildung von Schwefelammonium gelb färbt. Auf 130° erhitzt zerfällt es in H_2S und Harnstoff.

Carbamid, Harnstoff $CH_4N_2O = CO\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}$.

Der Harnstoff wurde 1773 im Harne entdeckt und zuerst 1828 durch Wöhler synthetisch dargestellt. Er findet sich in verschiedenen Säften der thierischen Organismen, namentlich im Harn der Säugethiere, der Vögel und einiger Reptilien. Künstlich entsteht er auf sehr verschiedene Weise: beim Verdunsten der wässerigen Lösung von isocyansaurem Ammonium, wobei eine Atomumlagerung stattfindet (Wöhler):

$$CO{:}N.NH_4 \text{ giebt } CO\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix};$$

bei der Einwirkung von Ammoniak auf Carbonylchlorid oder Kohlensäureester:

$$COCl_2 + 2NH_3 = CO\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix} + 2HCl.$$

$$CO\begin{matrix}O.C_2H_5\\O.C_2H_5\end{matrix} + 2NH_3 = CO\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix} + 2C_2H_5.OH;$$

beim Erhitzen von carbaminsaurem oder thiocarbaminsaurem Ammonium auf 130—140°:

$$CO\begin{matrix}NH_2\\O.NH_4\end{matrix} = CO\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix} + H_2O;$$

beim Erhitzen von Oxamid mit Quecksilberoxyd:

$$C_2O_2\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix} + HgO = CO\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix} + CO_2 + Hg.^*)$$

---

*) Diese von Williamson mitgetheilte Bildungsweise bedarf noch der Bestätigung.

Ferner entsteht Harnstoff durch Einwirkung der Alkalien auf Kreatin und Allantoïn; bei der Oxydation von Harnsäure, Guanin und Xanthin; bei der Einwirkung geringer Mengen von Säuren auf Cyanamid (vgl. S. 296):

$$CN.NH_2 + H_2O = CO\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}.$$

Darstellung aus Harn. Man verdampft Harn zu einem dünnen Syrup und fügt nach dem Erkalten concentrirte Salpetersäure (oder besser Oxalsäure) hinzu. Das ausgeschiedene braungefärbte salpetersaure Salz wird zur Reinigung wiederholt aus etwas verdünnter Salpetersäure umkrystallisirt. Hierauf löst man das Salz in Wasser, erwärmt mit Baryumcarbonat, verdunstet das Filtrat zur Trockne und entzieht dem Rückstand den Harnstoff mittelst starkem Alkohol.

Synthetisch erhält man Harnstoff am besten aus cyansaurem Ammonium. Man verdampft ein Gemenge der wässerigen Lösungen von cyansaurem Kalium und Ammoniumsulfat (in aequivalenten Mengen); aus der concentrirten Lösung krystallisirt beim Erkalten Kaliumsulfat. Dasselbe wird abfiltrirt, die Lösung verdampft und dem Rückstand der Harnstoff durch heissen Alkohol entzogen. Practisch empfiehlt sich folgendes Recept: 28 Th. wasserfreies gelbes Blutlaugensalz werden mit 14 Th. MnO_2 geschmolzen; die Schmelze wird in Wasser gelöst, $20^1/_2$ Th. Ammoniumsulfat hinzugefügt, zur Trockne verdampft und mit Alkohol extrahirt.

Am leichtesten gewinnt man Harnstoff durch Einleiten von Ammoniak in geschmolzenes Phenylcarbonat $CO(O.C_6H_5)_2$ (Ber. 17, 1286).

Der Harnstoff krystallisirt in langen rhombischen Prismen oder Nadeln und besitzt einen kühlenden, dem Salpeter ähnlichen Geschmack. Er löst sich in 1 Th. kalten Wassers und in 5 Th. Alkohol; in Aether ist er fast unlöslich. Schmilzt bei 132° und zersetzt sich bei höherem Erhitzen in Ammoniak, Ammelid, Biuret und Cyanursäure. Beim Erhitzen mit Wasser über 100°, beim Kochen mit Alkalien oder Säuren zersetzt sich der Harnstoff in seine Componenten:

$$CO.N_2H_4 + H_2O = CO_2 + 2NH_3.$$

Durch salpetrige Säure wird Harnstoff ähnlich allen andern Amiden zerlegt:

$$CO\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix} + N_2O_3 = CO_2 + 2N_2 + 2H_2O.$$

Aehnlich dem Glycocoll bildet der Harnstoff mit Säuren, Basen und Salzen krystallinische Verbindungen. Obgleich ein Diamid, vereinigt er sich doch nur mit 1 Aeq. der Säuren (eine Amidgruppe ist durch die Carbonylgruppe neutralisirt).

Das salpetersaure Salz $CH_4N_2O.HNO_3$ wird aus der wässerigen Lösung durch Salpetersäure gefällt; es krystallisirt in glänzenden Blättchen, die in Salpetersäure schwer löslich sind. Das HCl-Salz $CH_4N_2O.HCl$ entsteht beim Ueberleiten von trockenem HCl über Harnstoff als ein

gelbes erstarrendes Oel, das sich an der Luft zersetzt. Das oxalsaure Salz $(CH_4N_2O)_2C_2H_2O_4 + 2H_2O$ wird durch Oxalsäure aus der wässerigen Lösung von Harnstoff in dünnen Blättchen gefällt, die in kaltem Wasser schwer löslich sind.

Die Verbindung mit Quecksilberoxyd $CH_4N_2O.2HgO$ fällt als weisser Niederschlag nieder, wenn man zu der Lösung von Harnstoff Kalilauge und Quecksilbernitrat $Hg(NO_3)_2$ hinzufügt. Quecksilberchlorid giebt einen weissen Niederschlag, der mit heissem Wasser gewaschen sich gelb färbt und in $CH_4N_2O.3HgO$ übergeht. Silberoxyd giebt mit Harnstoff eine krystallinische graue Verbindung $(CH_4N_2O)_2.3Ag_2O$.

Die Verbindung von Harnstoff mit Chlornatrium $CH_4N_2O.NaCl + H_2O$ wird beim Verdunsten der Lösung beider Körper in glänzenden Prismen erhalten. Verdampft man die Lösung von Harnstoff und Silbernitrat, so krystallisirt $CH_4N_2O.AgNO_3$ in grossen rhombischen Prismen aus.

Mercurinitrat fällt aus der wässerigen Lösung von Harnstoff Verbindungen, deren Zusammensetzung je nach der Concentration wechselt; es beruht hierauf ein Verfahren zur titrimetrischen Bestimmung von Harnstoff.

Eine mit Harnstoff isomere Verbindung, **Isuretin** oder **Methenylamidoxim** $CH\langle^{NH_2}_{N.OH}$ entsteht durch directe Vereinigung von Hydroxylamin NH_3O mit CNH (s. S. 303).

Hydroxylharnstoff $CO\langle^{NH.OH}_{NH_2}$ entsteht beim Vermengen der wässerigen Lösung von salpetersaurem Hydroxylamin mit isocyansaurem Kalium. Löst sich leicht in Wasser und Alkohol und wird aus diesen Lösungen durch Aether in rhombischen Blättchen ausgeschieden, die bei 128—130° schmelzen.

Zusammengesetzte Harnstoffe.

Als zusammengesetzte Harnstoffe bezeichnet man Derivate des Harnstoffs, entstanden durch Ersetzung von Wasserstoff der Amidgruppen durch Alkohol- oder Säureradicale.

1) Die alkylirten Harnstoffe entstehen nach ähnlichen Reactionen wie der Harnstoff, wenn an Stelle von Ammoniak Aminbasen, oder von Cyansäure Isocyansäureester angewandt werden:

$$CO{:}NH + NH_2.C_2H_5 = CO\langle^{NH.C_2H_5}_{NH_2}$$

Aethylharnstoff

$$CO{:}N.C_2H_5 + NH_2.CH_3 = CO\langle^{NH.C_2H_5}_{NH.CH_3}$$

Methyl-aethylharnstoff

$$CO{:}N.C_2H_5 + NH(C_2H_5)_2 = CO\langle^{NH.C_2H_5}_{N(C_2H_5)_2}$$

Triaethylharnstoff.

In dieser Weise reagiren nur die primären und secundären, nicht aber die tertiären Amine.

In ähnlicher Weise entstehen alkylirte Harnstoffe beim Erwärmen der Isocyansäureester mit Wasser, indem letztere zunächst in CO_2 und Amine zerlegt werden (s. S. 281), welche dann mit den Estern sich vereinigen:

$$CO{:}N.C_2H_5 + H_2O = NH_2.C_2H_5 + CO_2 \text{ und}$$
$$CO{:}N.C_2H_5 + NH_2.C_2H_5 = CO\begin{matrix}NH.C_2H_5\\ \diagdown NH.C_2H_5\end{matrix}.$$

Ferner werden sie durch Einwirkung von Harnstoffchlorid und der Alkylharnstoffchloride (S. 366) auf Amine erhalten:

$$CO\begin{matrix}NH_2\\ \diagdown Cl\end{matrix} + NH_2.C_2H_5 = CO\begin{matrix}NH_2\\ \diagdown NH.C_2H_5\end{matrix} + HCl$$
$$CO\begin{matrix}NHR\\ \diagdown Cl\end{matrix} + NH_2R = CO\begin{matrix}NHR\\ \diagdown NHR\end{matrix} + HCl.$$

Die alkylirten Harnstoffe sind in ihren Eigenschaften und Reactionen dem gew. Harnstoff ganz ähnlich, und verbinden sich meist mit 1 Aeq. der Säuren zu Salzen. Mit Ausnahme der tetraalkylirten, bilden sie feste krystallinische Körper. Die monoalkylirten werden beim Erhitzen in Cyansäure (oder Cyanursäure) und Amine zersetzt; die höher alkylirten destilliren unzersetzt. Beim Kochen mit Alkalien zerfallen alle in CO_2 und Amine:

$$CO\begin{matrix}NH.CH_3\\ \diagdown NH_2\end{matrix} + H_2O = CO_2 + NH_3 + NH_2.CH_3.$$

Aethylharnstoff $CO\begin{matrix}NH.C_2H_5\\ \diagdown NH_2\end{matrix}$ bildet grosse in Wasser und Alkohol leicht lösliche Prismen, die bei 92° schmelzen. Durch Salpetersäure wird er aus der wässerigen Lösung nicht gefällt.

α-Diaethylharnstoff $CO\begin{matrix}NH.C_2H_5\\ \diagdown NH.C_2H_5\end{matrix}$ krystallisirt in langen Prismen, schmilzt bei 112° und siedet unzersetzt bei 263°. Durch Einwirkung von salpetriger Säure (oder von NO_2K auf das schwefelsaure Salz) entsteht Nitrosodiaethylharnstoff $CO\begin{matrix}NH.C_2H_5\\ \diagdown N(NO).C_2H_5\end{matrix}$, ein gelbes Oel, das in der Kälte erstarrt und bei + 5° schmilzt. Durch Reduction bildet er eine Amidoverbindung, welche in CO_2, Aethylamin und Aethylhydrazin gespalten wird (s. S. 149).

β-Diaethylharnstoff $CO\begin{matrix}NH_2\\ \diagdown N(C_2H_5)_2\end{matrix}$ entsteht durch Einwirkung von cyansaurem Kali auf schwefelsaures Diaethylamin; farblose Krystalle, die bei 70° schmelzen.

Triaethylharnstoff $CO\begin{matrix}NH.C_2H_5\\ \diagdown N(C_2H_5)_2\end{matrix}$ schmilzt bei 63° und destillirt bei 223°; ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich.

Tetraaethylharnstoff $CO\langle^{N(C_2H_5)_2}_{N(C_2H_5)_2}$ entsteht beim Einleiten von $COCl_2$ in eine Lösung von Diaethylamin in Benzin:

$$COCl_2 + 2NH(C_2H_5)_2 = CO\langle^{N(C_2H_5)_2}_{N(C_2H_5)_2} + 2HCl.$$

Eine pfeffermünzähnlich riechende Flüssigkeit, die bei 210—215° siedet; löst sich in Säuren und wird durch Alkalien wieder abgeschieden.

Diallylharnstoff $CO\langle^{NH.C_3H_5}_{NH.C_3H_5}$, Sinapolin, entsteht beim Erwärmen von Isocyansäure-allylester mit Wasser (vgl. S. 381):

$$2CO{:}N.C_3H_5 + H_2O = CO\langle^{NH.C_3H_5}_{NH.C_3H_5} + CO_2.$$

Ferner beim Erhitzen von Senföl mit Wasser und Bleioxyd; es bildet sich hierbei aus dem Senföl zunächst Diallylthioharnstoff, welcher durch das Bleioxyd entschwefelt wird (S. 387). Der Diallylharnstoff krystallisirt in grossen, glänzenden Blättchen, schmilzt bei 100°, ist in Wasser schwer löslich und reagirt alkalisch.

Allylharnstoff $CO\langle^{NH.C_3H_5}_{NH_2}$, aus Cyansäure-allylester und Ammoniak, ferner aus Allylaminsulfat und Kaliumcyanat, krystallisirt in schönen Prismen und schmilzt bei 85°.

Aethylenharnstoff $CO\langle^{NH}_{NH}\rangle C_2H_4$ entsteht durch Erhitzen von Aethylcarbonat mit Aethylendiamin auf 180°. Er ist in Wasser und heissem Alkohol leicht löslich, krystallisirt in Nadeln und schmilzt bei 131°.

Aethylendiharnstoff $\begin{matrix} CO\langle^{NH_2}_{NH}\\ CO\langle^{NH}_{NH_2}\end{matrix}\rangle C_2H_4$ entsteht beim Erwärmen von HCl-Aethylendiamin mit cyansaurem Silber. Er ist in Alkohol schwer löslich, leicht in heissem Wasser; schmilzt bei 192° unter Zersetzung.

Auf ähnliche Weise entstehen auch aethylirte Aethylenharnstoffe:

$\begin{matrix} CO\langle^{NH.C_2H_5}_{NH}\\ CO\langle^{NH}_{NH.C_2H_5}\end{matrix}\rangle C_2H_4$ aus Cyansäureester und Aethylendiamin

$\begin{matrix} CO\langle^{NH_2}_{N(C_2H_5)}\\ CO\langle^{N(C_2H_5)}_{NH_2}\end{matrix}\rangle C_2H_4$ aus Cyansäure und Diaethylaethylendiamin.

Derivate des Harnstoffs mit Aldehydradicalen entstehen durch Vereinigung von Harnstoff mit Aldehyden schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Austritt von Wasser.

Aethylidenharnstoff $CO\langle^{NH}_{NH}\rangle CH.CH_3$ ist in Wasser schwer löslich und schmilzt bei 154°. **Chloralharnstoff** $CO(NH)_2{:}CH.CCl_3$ krystallisirt in Blättchen, die gegen 150° unter Zersetzung schmelzen.

Beim Kochen mit Wasser zerfallen diese Verbindungen in Aldehyde und Harnstoff.

2) Derivate des Harnstoffs mit Säureradicalen, oder Ureïde.

Die Derivate der einbasischen Säuren entstehen bei der Einwirkung von Säurechloriden oder Säureanhydriden auf Harnstoff; es gelingt jedoch so nur ein Säureradical einzuführen. Sie sind fest, zersetzen sich beim Erhitzen und vermögen mit Säuren keine Salze zu bilden. Durch Alkalien werden sie in ihre Componenten gespalten.

Acetylharnstoff $CO\begin{smallmatrix}NH.C_2H_3O\\NH_2\end{smallmatrix}$ ist in kaltem Wasser und Alkohol wenig löslich und krystallisirt in langen seideglänzenden Nadeln, die bei 112° schmelzen. Beim Erhitzen wird er in Acetamid und Isocyansäure zerlegt. Chloracetylharnstoff $H_2N.CO.NH.CO.CH_2Cl$, aus Harnstoff und Chloracetylchlorid, krystallisirt in feinen Nadeln und zersetzt sich gegen 160°. Bromacetylharnstoff $H_2N.CO.NH.CO.CH_2Br$ bildet in Wasser schwer lösliche Nadeln. Mit alkoh. Ammoniak erhitzt bildet er Hydantoïn (s. unten).

Methylacetylharnstoff $CO\begin{smallmatrix}NH.C_2H_3O\\NH.CH_3\end{smallmatrix}$ entsteht aus Methylharnstoff beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid, und durch Einwirkung von Brom und Kalilauge auf Acetamid (S. 142). Er ist in heissem Wasser leicht löslich, krystallisirt in grossen Prismen und schmilzt bei 180°.

Diacetylharnstoff $CO\begin{smallmatrix}NH.C_2H_3O\\NH.C_2H_3O\end{smallmatrix}$ entsteht durch Einwirkung von $COCl_2$ auf Acetamid $NH_2.C_2H_3O$ und sublimirt unzersetzt in Nadeln.

Derivate des Harnstoffs mit zweiwerthigen Säuren:

Glycolylharnstoff $C_3H_4N_2O_2$, **Hydantoïn**, entsteht aus Bromacetylharnstoff beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak:

$$CO\begin{smallmatrix}NH.CO.CH_2Br\\NH_2\end{smallmatrix} = CO\begin{smallmatrix}NH.CO\\|\\NH.CH_2\end{smallmatrix} + HBr;$$

ferner aus Allantoïn und aus Alloxansäure beim Erhitzen mit HJ-Säure. Er krystallisirt aus heissem Wasser und Alkohol in Nadeln, die bei 216° schmelzen, und reagirt neutral. Beim Kochen mit Barytwasser wird er in Glycolursäure übergeführt:

$$\underset{\text{Glycolylharnstoff}}{CO\begin{smallmatrix}NH.CO\\|\\NH.CH_2\end{smallmatrix}} + H_2O = \underset{\text{Glycolursäure.}}{CO\begin{smallmatrix}NH_2\\NH.CH_2.CO.OH\end{smallmatrix}}$$

Die **Glycolursäure** $C_3H_6N_2O_3$, **Hydantoïnsäure**, ursprünglich aus Harnsäurederivaten (Allantoïn, Glycoluril, Hydantoïn) erhalten, entsteht direct synthetisch beim Erhitzen von Harnstoff mit Glycocoll auf 120°:

$$CO\begin{smallmatrix}NH_2\\NH_2\end{smallmatrix} + CH_2\begin{smallmatrix}NH_2\\CO_2H\end{smallmatrix} = CO\begin{smallmatrix}NH_2\\NH.CH_2.CO_2H\end{smallmatrix} + NH_3$$

und beim Erwärmen von schwefelsaurem Glycocoll mit isocyansaurem Kalium:

$$CO{:}NH + NH_2.CH_2.CO_2H = CO\begin{matrix}NH_2\\ NH.CH_2.CO_2H\end{matrix}.$$

Die Hydantoïnsäure ist in heissem Wasser und Alkohol leicht löslich und krystallisirt in grossen rhombischen Prismen. Sie ist eine einbasische Säure, deren Salze meist leicht löslich sind. Mit HJ-Säure erhitzt zerfällt sie in CO_2, NH_3 und Glycocoll.

Methylhydantoïn $C_3H_3(CH_3)N_2O_2$, ursprünglich aus Kreatinin erhalten, entsteht synthetisch beim Zusammenschmelzen von Harnstoff mit Methylglycocoll (Sarkosin, S. 363):

$$CO\begin{matrix}NH_2\\ NH_2\end{matrix} + \begin{matrix}NH(CH_3).CH_2\\ |\\ CO_2H\end{matrix} = CO\begin{matrix}N(CH_3).CH_2\\ NH\_\_CO\end{matrix} + NH_3 + H_2O;$$

ferner aus Sarkosin mittelst Chlorcyan (Ber. 15, 211). Es bildet in Wasser und Alkohol leicht lösliche Prismen, schmilzt bei 157° und sublimirt in glänzenden Nadeln. Beim Kochen mit Silber- und Quecksilberoxyd bildet es, durch Ersetzung des Wasserstoffs der Imidgruppe, Metallverbindungen.

Aethylhydantoïn $C_3H_3(C_2H_5)N_2O_2$, ähnlich dem Methylhydantoïn aus Harnstoff und Aethylglycocoll entstehend, krystallisirt in rhombischen Tafeln, schmilzt gegen 100° und sublimirt leicht.

α-Lactylharnstoff $C_4H_6N_2O_3$ entsteht neben Alanin (S. 364), wenn bei der Bereitung desselben aus Aldehydammoniak Cyankalium angewandt wird, das isocyansaures Kalium enthält, indem wahrscheinlich das zunächst entstehende Alanin (α-Amidopropionsäure) auf Cyansäure einwirkt (ähnlich der Bildung von Hydantoïnsäure):

$$CO{:}NH + \begin{matrix}NH_2.CH.CH_3\\ |\\ CO.OH\end{matrix} = CO\begin{matrix}NH.CH.CH_3\\ NH.CO\end{matrix} + H_2O$$

α-Amidopropionsäure — Lactylharnstoff.

Er krystallisirt mit 1 Mol. H_2O in grossen rhombischen Prismen, die an der Luft verwittern. Schmilzt bei 140—145° und sublimirt unter theilweiser Zersetzung. Beim Kochen mit Barytwasser nimmt er Wasser auf und bildet α-Lactursäure $CO\begin{matrix}NH.CH(CH_3).CO_2H\\ NH_2\end{matrix}$, die bei 155° schmilzt.

Acetonylharnstoff $C_5H_8N_2O_2 = CO\begin{matrix}NH\_C(CH_3)_2\\ NH\_CO\end{matrix}$, das Ureïd der α-Oxyisobuttersäure $(CH_3)_2C(OH).CO_2H$, entsteht, ähnlich dem Lactylharnstoff, wenn man Aceton und Cyankalium (das isocyansaures Kalium enthält) mit rauchender Salzsäure erwärmt. Er ist in Wasser leicht löslich, krystallisirt in grossen Prismen, schmilzt bei 175° und sublimirt in Nadeln. Mit rauchender Salzsäure auf 160° erhitzt, zerfällt er in α-Oxyisobuttersäure, NH_3 und CO_2. Beim Kochen mit Barytwasser geht der Acetonylharnstoff in die entsprechende Acetonylursäure $H_2N.CO.NH.C(CH_3)_2.CO_2H$ über, die gegen 155—160° schmilzt.

Die Ureïde der zweibasischen Säuren und der Glyoxylsäure $CHO.CO_2H$ werden bei den Harnsäurederivaten besprochen werden. Es seien hier noch die Ureïde der Kohlensäure — Allophansäure, Biuret und Carbonyldiharnstoff — angeführt.

Allophansäure $CO\begin{matrix}NH_2\\NH.CO_2H\end{matrix}$ ist in freiem Zustande nicht beständig. Ihre Ester entstehen bei der Einwirkung von Chlorkohlensäureestern auf Harnstoff:

$$CO\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix} + ClCO.O.C_2H_5 = CO\begin{matrix}NH_2\\NH.CO_2.C_2H_5\end{matrix} + HCl;$$

ferner beim Einleiten von Cyansäure-Dämpfen in wasserfreie Alkohole: $2CO{:}NH + C_2H_5.OH = NH_2.CO.NH.CO_2.C_2H_5$; es werden hierbei zunächst Carbaminsäureester gebildet (vgl. S. 374), welche dann mit einem zweiten Molecül der Cyansäure sich zu Allophansäureestern vereinigen. Sie sind krystallinisch, in Wasser schwer löslich und werden beim Erhitzen in Alkohol, NH_3 und Cyanursäure zersetzt. Durch Einwirkung von Alkalien oder Barytwasser entstehen aus ihnen allophansaure Salze, welche alkalisch reagiren und schon durch Kohlensäure zerlegt werden. Scheidet man aus ihnen mittelst Mineralsäuren die Allophansäure ab, so zerfällt sie sogleich in CO_2 und Harnstoff.

Allophansäure-aethylester $NH_2.CO.NH.CO_2.C_2H_5$ wird durch Einwirkung von Salzsäure auf die Lösung von Kaliumisocyanat in Alkohol gewonnen und krystallisirt in glänzenden Nadeln, die bei 190—191° schmelzen. Der Propylester schmilzt gegen 155°.

Allophansäureamid $CO\begin{matrix}NH_2\\NH.CO.NH_2\end{matrix}$, **Biuret**, entsteht beim Erhitzen der Allophansäureester mit Ammoniak auf 100°, und wird aus Harnstoff beim Erhitzen auf 150—160° gewonnen:

$$2CO\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix} = CO\begin{matrix}NH_2\\NH.CO.NH_2\end{matrix} + NH_3.$$

Es ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, krystallisirt mit 1 Mol. H_2O in Warzen und Nadeln, schmilzt wasserfrei bei 190° und zersetzt sich weiter in NH_3 und Cyanursäure. Die mit Kalilauge versetzte wässerige Lösung wird durch Kupfersulfat violettroth gefärbt. Im HCl-Strom erhitzt zersetzt sich das Biuret in NH_3, CO_2, Cyanursäure, Harnstoff und Guanidin.

Carbonyldiharnstoff $C_3H_6N_4O_3$ entsteht aus Harnstoff beim Erhitzen mit $COCl_2$ auf 100°:

$$2\,CO\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix} + COCl_2 = CO\begin{matrix}NH.CO.NH\\NH_2\quad NH_2\end{matrix}CO + 2HCl.$$

Ein in Wasser schwer lösliches krystallinisches Pulver. Beim Erhitzen wird es glatt in NH_3 und Cyanursäure zerlegt.

Sulfharnstoff $CS\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}$*), **Thioharnstoff**, Sulfcarbamid, ent-

*) Isomer mit Sulfharnstoff ist der hypoth. Isothioharnstoff

steht beim Erhitzen von Rhodanammonium auf 170°, durch eine ähnliche Umlagerung wie Harnstoff (s. S. 378):

$$CSN.NH_4 \text{ giebt } CS\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix};$$

ferner durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff (bei Gegenwart einer geringen Menge von Ammoniak) oder von Rhodanammonium auf Cyanamid:

$$CN.NH_2 + SH_2 = CS\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}.$$

Zur Darstellung erhitzt man trockenes Rhodanammonium während einiger Stunden auf 180°. Die Masse wird dann mit dem gleichen Gewicht warmen Wassers behandelt und die filtrirte Lösung krystallisirt (Ann. 179, 113).

Der Sulfharnstoff krystallisirt in feinen, seideglänzenden Nadeln oder in dicken rhombischen Prismen, löst sich leicht in Wasser und Alkohol, schwer in Aether und zeigt einen bitteren Geschmack und neutrale Reaction. Er schmilzt bei 169° (Ber. 18, 461) und zersetzt sich bei höherem Erhitzen. Mit Wasser auf 140° erhitzt, geht er wieder in Schwefelcyanammonium über. Beim Kochen mit Alkalien, mit Salzsäure oder Schwefelsäure zersetzt er sich nach der Gleichung:

$$CSN_2H_4 + 2H_2O = CO_2 + 2NH_3 + H_2S.$$

Durch salpetrige Säure wird Stickstoff ausgeschieden. Durch Einwirkung von Silber-, Quecksilber- oder Bleioxyd und Wasser geht er bei gewöhnlicher Temperatur in Cyanamid CN_2H_2 über; beim Kochen in Dicyandiamid (S. 297).

Schwefelharnstoff bildet mit 1 Aeq. der Säuren Salze. Das salpetersaure Salz $CSN_2H_4.HNO_3$ bildet grosse Krystalle. Goldchlorid und Platinchlorid fällen aus der concentrirten Lösung rothe Doppelverbindungen. Silbernitrat fällt $(CSN_2H_4)_2\,Ag_2O + 4H_2O$, Mercurinitrat fällt $(CSN_2H_4)_2.3HgO + 3H_2O$ (v. Ber. 17, 297).

Zusammengesetzte Sulfharnstoffe, in denen Wasserstoff durch Alkoholradicale ersetzt ist, entstehen:

1) Beim Erwärmen der Senföle (S. 287) mit primären und secundären Aminen:

$$CS{:}N.C_2H_5 + NH_3 = CS\begin{matrix}NH.C_2H_5\\NH_2\end{matrix}.$$

Aethylsulfharnstoff.

---

oder die Imidocarbaminthiosäure $HN = C\begin{matrix}NH_2\\SH\end{matrix}$, welche nur in ihren Derivaten bekannt ist (s. S. 388 und Phenylisothioharnstoff). Beide Formen (des Thioharnstoffs und Isothioharnstoffs) sind vielleicht tautomer und gehen in einander über, während ihre Alkylderivate isomer sind (v. S. 30 u. Ber. 18, 3104).

$$CS{:}N.C_2H_5 + NH_2.CH_3 + CS\begin{matrix}NH.C_2H_5\\NH.CH_3\end{matrix}$$

Aethyl-methylsulfharnstoff.

2) Beim Erhitzen der Aminsalze der Alkyldithiocarbaminsäuren (s. S. 376):

$$CS\begin{matrix}NH.C_2H_5\\S.(NH_3.C_2H_5)\end{matrix} = CS\begin{matrix}NH.C_2H_5\\NH.C_2H_5\end{matrix} + H_2S.$$

Bei der Destillation mit P_2O_5 oder beim Erhitzen in HCl-Gas werden die Sulfharnstoffe wieder in Amine und Senföle gespalten:

$$CS\begin{matrix}NH(C_2H_5)\\NH(C_2H_5)\end{matrix} = CS{:}N.C_2H_5 + NH_2.C_2H_5.$$

Aethylsulfharnstoff $CS\begin{matrix}NH.C_2H_5\\NH_2\end{matrix}$ krystallisirt in Nadeln, die bei 106° schmelzen.

Diaethylsulfharnstoff $CS\begin{matrix}NH.C_2H_5\\NH.C_2H_5\end{matrix}$ bildet grosse, in Wasser schwer lösliche Krystalle und schmilzt bei 77°.

Methyl-aethylsulfharnstoff $CS\begin{matrix}NH.CH_3\\NH.C_2H_5\end{matrix}$, aus Aethylsenföl und Methylamin, schmilzt bei 54°.

Erhitzt man die alkylirten Sulfharnstoffe mit Wasser und Quecksilberoxyd, so wird der Schwefel durch Sauerstoff ersetzt. Diejenigen, welche zwei Alkyle enthalten, geben hierbei die entsprechenden Harnstoffe:

$$CS\begin{matrix}NH.C_2H_5\\NH.C_2H_5\end{matrix} + HgO = CO\begin{matrix}NH.C_2H_5\\NH.C_2H_5\end{matrix} + HgS,$$

während die Monoderivate durch weitere Abspaltung von SH_2 in alkylirte Cyanamide (resp. Melamine) übergehen (vgl. S. 297):

$$CS\begin{matrix}NH.C_2H_5\\NH_2\end{matrix} = N{:}C.NH.C_2H_5 + SH_2.$$

Erwärmt man die dialkylirten Sulfharnstoffe mit Quecksilberoxyd und Aminen, so wird Sauerstoff durch die Imidgruppe NH ausgetauscht und es entstehen Guanidinderivate (vgl. S. 304):

$$CS\begin{matrix}NH.C_2H_5\\NH.C_2H_5\end{matrix} + NH_2.C_2H_5 + HgO = C{=}N.C_2H_5\begin{matrix}NH.C_2H_5\\NH.C_2H_5\end{matrix} + HgS + H_2O.$$

Allylsulfharnstoff $CS\begin{matrix}NH.C_3H_5\\NH_2\end{matrix}$, **Thiosinamin**, entsteht durch Vereinigung von Allylsenföl mit Ammoniak:

$$CS{:}N.C_3H_5 + NH_3 = CS\begin{matrix}NH.C_3H_5\\NH_2\end{matrix}.$$

Er krystallisirt in glänzenden Prismen, schmeckt bitter, schmilzt bei 74° und zersetzt sich in höherer Temperatur. Löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether. Mit 1 Aeq. der Säuren bildet er sauer reagirende Salze, die durch Wasser zersetzt werden. Beim Kochen mit Quecksilberoxyd oder Bleihydrat entsteht Allylcyanamid, welches weiter in Triallylmelamin (Sinnamin) übergeht (vgl. S. 297).

Als Säurederivate des Sulfharnstoffs werden Acetylsulfharnstoff und Thiohydantoïn aufgefasst; letzteres ist jedoch sicher ein Derivat des isomeren Isothioharnstoffs (S. 385).

Acetylsulfharnstoff $CS\begin{smallmatrix}NH_2\\NH.C_2H_3O\end{smallmatrix}$ oder $HN{=}C\begin{smallmatrix}NH_2\\S.C_2H_3O\end{smallmatrix}$ entsteht, analog der Bildung des Acetylharnstoffs, aus Thioharnstoff beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid, während seine Bildung aus Cyanamid (Carbodiimid, S. 296) und Thioessigsäure für die zweite Formel spricht:

$$CN.NH_2 + C_2H_3O.SH = HN{=}C\begin{smallmatrix}NH_2\\S.C_2H_3O\end{smallmatrix}.$$

Er krystallisirt aus heissem Wasser in Prismen, die bei 165° schmelzen.

Das sog. **Thio-** oder **Sulfhydantoïn** $C_3H_4N_2SO$ ist nicht nach der dem Hydantoïn (S. 383) entsprechenden Formel 1, sondern nach der Formel 2 constituirt:

1) $CS\begin{smallmatrix}NH.CO\\|\\NH.CH_2\end{smallmatrix}$ Glycolylsulfharnstoff

2) $HN{:}C\begin{smallmatrix}NH.CO\\|\\S\text{—}CH_2\end{smallmatrix}$ *) Glycolyl-isothioharnstoff,

mit einer den Isothioamiden (S. 247) und den Phenylisothiourethanen (S. 377) analogen Atomgruppirung (vgl. Ann. **207**, 121).

Es entsteht aus Sulfharnstoff bei der Einwirkung von Chloressigsäure und von Chloressigsäureamid; ferner (analog der Bildung des Acetylsulfharnstoffs) beim Verdunsten der wässerigen Lösung von Cyanamid und Thioglycolsäure (S. 346), indem die zunächst gebildete Thiohydantoïnsäure (s. unten) Wasser abspaltet:

$$CN.NH_2 + CH_2\begin{smallmatrix}SH\\CO_2H\end{smallmatrix} = HN{:}C\begin{smallmatrix}NH.CO\\|\\S\text{—}CH_2\end{smallmatrix} + H_2O.$$

Das Thiohydantoïn krystallisirt aus heissem Wasser in langen Nadeln und zersetzt sich gegen 200°. Beim Kochen mit Barytwasser zerfällt es in Thioglycolsäure und Dicyandiamid. Beim Kochen mit Blei- oder Quecksilberoxyd und Wasser wird es, unähnlich den Thioharnstoffen, nicht entschwefelt. Beim Kochen mit Säuren wird es unter Abspaltung von NH_3 in sog. Senfölessigsäure (S. 346) übergeführt. Durch Einwirkung von salpetriger Säure entsteht Isonitrosohydantoin (Ber. **19**, Ref. 14).

Die sogenannte Thiohydantoïnsäure $C_3H_6N_2SO_2 = HN{:}C\begin{smallmatrix}NH_2\\S.CH_2.CO_2H\end{smallmatrix}$, welche zum Thiohydantoïn in ähnlicher Beziehung steht, wie die Hydantoïnsäure zum Hydantoïn (S. 383), entsteht beim Erhitzen von Thioharnstoff mit Chloressigsäure-natrium und bildet ein in Wasser schwer lösliches Krystallpulver. Aehnlich den Amidosäuren reagirt sie neutral, löst sich aber in Alkalien und Säuren unter Bildung von Salzen. Beim Erwärmen mit Salzsäure geht sie in Thiohydantoïn über.

*) Wahre Sulfhydantoïne (nach der Formel 1 constituirt) sind in der Benzolklasse dargestellt worden (s. Phenylsulfhydantoïn und Ber. **17**, 425).

Guanidinderivate.

Aehnlich wie der Harnstoff vermag auch das Guanidin Säurederivate zu bilden (v. S. 204), deren indessen nur wenige bekannt sind. Es gehören zu ihnen die ihrer physiologischen Bedeutung wegen wichtigen Körper Kreatin und Kreatinin, welche vom Glycocyamin deriviren.

Glycocyamin $C_3H_7N_3O_2$, Guanidinessigsäure, entsteht durch directe Vereinigung von Glycocoll und Cyanamid:

$$\underset{\text{Cyanamid}}{CN.NH_2} + \underset{\text{Glycocoll}}{CH_2\begin{matrix}NH_2\\CO_2H\end{matrix}} = \underset{\text{Glycocyamin}}{C\begin{matrix}=NH\\NH\_CH_2\_CO_2H\end{matrix}};$$

beim Mischen der wässerigen Lösungen scheidet es sich nach einiger Zeit in körnigen Krystallen aus. Es löst sich in 120 Theilen kalten Wassers, ziemlich leicht in heissem Wasser; in Alkohol und Aether ist es unlöslich. Mit Säuren und Basen bildet es krystallinische Verbindungen. Beim Kochen mit Wasser und Bleihyperoxyd, oder mit verdünnter Schwefelsäure, zerfällt es in Guanidin, Oxalsäure und Kohlensäure.

Die dem Glycocyamin homologe β-Guanidinpropionsäure $C_4H_9N_3O_2$ (Alakreatin $CN_3H_4.CH_2.CH_2.CO_2H$) entsteht in ähnlicher Weise aus Cyanamid und β-Amidopropionsäure; Krystalle, die sich gegen 205° zersetzen. Die isomere α-Guanidinpropionsäure schmilzt gegen 180°.

Glycocyamidin $C_3H_5N_3O$, Glycolylguanidin, steht zum Glycocyamin in derselben Beziehung wie Hydantoïn zur Hydantoïnsäure (S. 383). Seine HCl-Verbindung entsteht beim Erhitzen von HCl-Glycocyamin auf 160°:

$$C\begin{matrix}=NH\\NH\_CH_2\_CO_2H\end{matrix} = C\begin{matrix}=NH\\NH\_CH_2\end{matrix}\!\!\begin{matrix}|\\CO\end{matrix} + H_2O.$$

Das freie Glycocyamidin krystallisirt in zerfliesslichen Blättchen und bildet eine alkalisch reagirende Base. Sein HCl-Salz wird durch $PtCl_4$ gefällt.

Methylderivate des Glycocyamins und Glycocyamid das Kreatin und das Kreatinin:

$$\underset{\text{Kreatin}}{NH=C\begin{matrix}NH_2\\N(CH_3)\_CH_2\_CO_2H\end{matrix}} \qquad \underset{\text{Kreatinin}}{NH=C\begin{matrix}NH\text{---}CO\\N(CH_3)\_CH_2\end{matrix}}$$

Kreatin $C_4H_9N_3O_2$, Methylglycocyamin, findet sich im Thierorganismus, namentlich im Muskelsafte. Künstlich erhält man es,

ähnlich dem Glycocyamin, durch Vereinigung von Sarkosin (Methylglycocoll) mit Cyanamid:

$$CN.NH_2 + \begin{matrix} NH.CH_3 \\ | \\ CH_2{-}CO_2H \end{matrix} = NH{=}C\begin{matrix} NH_2 \\ \diagdown N(CH_3){-}CH_2.CO_2H \end{matrix}.$$

Zur Gewinnung von Kreatin extrahirt man fein zerhacktes Fleisch mit kaltem Wasser, kocht den Auszug auf, um das Albumin zu coaguliren, fällt aus dem Filtrat Phosphorsäure mittelst Barytwasser und dampft die Lösung zur Krystallisation ein.

Das Kreatin krystallisirt mit 1 Mol. H_2O in glänzenden Prismen, die bei 100^0 das Krystallwasser verlieren. Es reagirt neutral, schmeckt schwach bitter und löst sich ziemlich leicht in kochendem Wasser; in Alkohol ist es sehr schwer löslich. Mit 1 Aeq. der Säuren bildet es krystallinische Salze.

Beim Erwärmen mit Säuren geht es unter Ausscheidung von Wasser in Kreatinin über (siehe oben). Beim Kochen mit Barytwasser zerfällt es in Harnstoff und Sarkosin:

$$NH{:}C\begin{matrix} NH_2 \\ \diagdown N(CH_3){-}CH_2{-}CO_2H \end{matrix} + H_2O = CO\begin{matrix} NH_2 \\ \diagdown NH_2 \end{matrix} + \begin{matrix} NH(CH_3) \\ | \\ CH_2.CO_2H \end{matrix}.$$

Zugleich entsteht hierbei unter Entwickelung von Ammoniak Methylhydantoïn (v. S. 384). Beim Kochen mit Quecksilberoxyd zerfällt das Kreatin in Methylguanidin und Oxalsäure. Beim Glühen mit Natronkalk entweicht Ammoniak und Methylamin.

Kreatinin $C_4H_7N_3O$, Methylglycocyamidin, findet sich fast stets im Harn (gegen 0,25 %) und entsteht leicht aus Kreatin beim Eindampfen der wässerigen Lösung, namentlich bei Gegenwart von Säuren. Es krystallisirt in rhombischen Prismen und ist in Wasser und Alkohol viel leichter löslich als Kreatin. Es ist eine starke Base, welche Ammoniak aus Ammoniumsalzen ausscheidet, und mit Säuren gut krystallisirende Salze bildet. Auch mit einigen Salzen geht es Verbindungen ein. Besonders charakteristisch ist die Verbindung mit Zinkchlorid $(C_4H_7N_3O)_2.ZnCl_2$, welche aus Kreatininlösungen durch Zinkchlorid als schwerlösliches krystallinisches Pulver gefällt wird.

Durch Einwirkung von Basen geht das Kreatinin unter Wasseraufnahme leicht wieder in Kreatin über. Beim Kochen mit Barytwasser zerfällt es in Methylhydantoïn und Ammoniak:

$$NH{:}C\begin{matrix} NH\text{——}CO \\ \diagdown N(CH_3){-}CH_2 \end{matrix} + H_2O = CO\begin{matrix} NH\text{——}CO \\ \diagdown N(CH_3){-}CH_2 \end{matrix} + NH_3.$$

Beim Kochen mit Quecksilberoxyd zerfällt es, gleich dem Kreatin, in Methylguanidin und Oxalsäure.

Erhitzt man Kreatinin mit alkoholischem Aethyljodid, so entsteht das Ammoniumjodid des Aethylkreatinins $C_4H_7(C_2H_5)N_3O.J$, welches durch Silberoxyd in die Ammoniumbase $C_4H_7(C_2H_5)N_3O.OH$ übergeführt wird.

Zweibasische Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$.

Oxalsäure	$C_2H_2O_4$	$= (CO_2H)_2$
Malonsäure	$C_3H_4O_4$	$= CH_2(CO_2H)_2$
Bernsteinsäuren	$C_4H_6O_4$	$= C_2H_4(CO_2H)_2$
Pyroweinsäuren	$C_5H_8O_4$	$= C_3H_6(CO_2H)_2$
Adipinsäure	$C_6H_{10}O_4$	$= C_4H_8(CO_2H)_2$ etc.

Die Säuren dieser Reihe enthalten zwei Carboxylgruppen und sind daher zweibasisch. Sie entstehen nach ganz ähnlichen Methoden wie die einbasischen Säuren, durch Wiederholung der Bildung einer Carboxylgruppe.

Die wichtigsten allgemeinen Bildungsweisen sind folgende:

1) Oxydation solcher zweiwerthiger Oxyfettsäuren, in denen das Hydroxyl an CH_2 gebunden ist:

$$\underset{\text{Glycolsäure}}{\begin{matrix}CH_2.OH\\|\\CO.OH\end{matrix}} + O_2 = \underset{\text{Oxalsäure.}}{\begin{matrix}CO.OH\\|\\CO.OH\end{matrix}} + H_2O$$

2) Oxydation der entsprechenden zweiwerthigen Alkohole:

$$\underset{\textit{Glycol}}{\begin{matrix}CH_2.OH\\|\\CH_2.OH\end{matrix}} + 2O_2 = \underset{\textit{Oxalsäure.}}{\begin{matrix}CO.OH\\|\\CO.OH\end{matrix}} + 2H_2O$$

3) Ueberführung der monohalogensubstituirten Fettsäuren in Cyanderivate und Kochen der letzteren mit Alkalien oder Säuren (vergl. S. 145 und 250):

$$\underset{\text{Cyanessigsäure}}{\begin{matrix}CH_2.CN\\|\\CO_2H\end{matrix}} + 2H_2O = \underset{\text{Malonsäure.}}{CH_2\begin{matrix}\nearrow CO_2H\\\searrow CO_2H\end{matrix}} + NH_3$$

4) Ueberführung der Halogenadditionsproducte der Alkylene C_nH_{2n} in Cyanide und Verseifung der letzteren:

$$\begin{matrix}CH_2.CN\\|\\CH_2.CN\end{matrix} + 4H_2O = \begin{matrix}CH_2.CO_2H\\|\\CH_2.CO_2H\end{matrix} + 2NH_3.$$

Es gelingt nur diejenigen Halogenproducte in Dicyanide überzuführen, in welchen die Halogene an zwei verschiedene Kohlenstoffatome gebunden sind.

5) Eine sehr allgemeine Methode zur Synthese der zweibasischen Säuren beruht auf einer Umwandlung der Acetessig-

säureester. Man führt in dieselben Säurereste ein und zersetzt die so entstandenen Verbindungen mit conc. Alkalilösung (vergl. S. 263). So entsteht aus dem Acetmalonsäureester Malonsäure:

$$CH_3.CO.CH\begin{matrix}CO_2.C_2H_5\\CO_2.C_2H_5\end{matrix} \text{ giebt } CH_2\begin{matrix}CO_2H\\CO_2H\end{matrix};$$

aus dem Acetbernsteinsäureester Bernsteinsäure:

$$CH_3.CO.CH\begin{matrix}CH_2.CO_2.C_2H_5\\CO_2.C_2H_5\end{matrix} \text{ giebt } \begin{matrix}CH_2.CO_2H\\|\\CH_2.CO_2H\end{matrix}.$$

6) In ganz ähnlicher Weise wie aus den Acetessigsäureestern können höhere zweibasische Säuren auch aus den Malonsäureestern $CH_2(CO_2R)_2$ dargestellt werden. In letzteren wird ein H-Atom der Gruppe CH_2 bei der Einwirkung von Natrium oder Natriumalkoholat durch Natrium ersetzt und dann, bei der Einwirkung von Alkyljodiden, durch Alkyle vertreten:

$$\underset{\text{Natrium-malonsäureester}}{CHNa\begin{matrix}CO_2.R\\CO_2.R\end{matrix}} \text{ giebt } \underset{\text{Methylmalonsäure- oder Isobernsteinsäureester.}}{CH(CH_3)\begin{matrix}CO_2R\\CO_2R\end{matrix}} \text{ etc.}$$

In diesen monoalkylirten Malonsäureestern kann dann auch das zweite H-Atom durch Natrium und Alkyle ersetzt werden:

$$CNa(CH_3)\begin{matrix}CO_2R\\CO_2R\end{matrix} \text{ giebt } \underset{\text{Dimethylmalonsäureester.}}{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>C\begin{matrix}CO_2R\\CO_2R\end{matrix}} \text{ etc.}$$

Durch Verseifen der Ester mittelst Alkalien gewinnt man die freien Säuren.

Zur Ausführung dieser Synthesen mengt man den Malonsäureester mit der Lösung einer theoretischen Menge Natrium in absolutem Alkohol (10 Vol.), fügt das Alkyljodid hinzu und erwärmt bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction. Nach Verdunsten des überschüssigen Alkohols fällt man den Ester mit Wasser (zur Darstellung der Dialkylderivate fügt man sogleich 2 Aeq. Natriumalkoholat und Alkyljodid hinzu, Ann. **204**, 129). In gleicher Weise können durch Einführung von Säureresten (mittelst Chloressigsäureester etc.) auch Tri- und Polycarbonsäuren gewonnen werden (vgl. S. 263 u. Ber. **15**, 1109). Die Synthese der Alkylderivate kann auch mittelst der Alkyljodide und Zink erfolgen (Ber. **20**, 203).

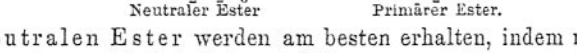
Ferner entstehen die einbasischen Säuren durch Oxydation der Fettsäuren $C_nH_{2n}O_2$ und der Säuren der Oelsäurereihe, wie auch der Fette mittelst Salpetersäure. Auch einige Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} sind durch Oxydation mittelst übermangansaurem Kali in zweibasische Säuren übergeführt worden.

Die Säuren dieser Reihe sind feste, krystallisirbare, meist nicht unzersetzt flüchtige Körper, welche in Wasser meist leicht

löslich sind und stark sauer reagiren. Die Schmelzpunkte der normalen Dicarbonsäuren zeigen eine ähnliche Regelmässigkeit wie die der normalen Fettsäuren (s. S. 199), indem die Glieder mit einer geraden Zahl von C-Atomen höher schmelzen, als die nächst niederen mit ungerader Zahl (Ber. 10, 1286); die Schmelzpunkte beider Reihen nehmen mit steigendem C-Gehalt ab (Ber. 18, Ref. 59).

Beim höheren Erhitzen spalten diejenigen Säuren, welche Anhydride zu geben vermögen (s. unten), direct Wasser ab unter Bildung der letzteren; andere, *welche beide CO_2H-Gruppen an ein C-Atom gebunden enthalten*, zerfallen mehr oder weniger leicht in CO_2 und einbasische Fettsäuren (s. S. 196). So entsteht aus Oxalsäure Ameisensäure, aus Malonsäure $CH_2(CO_2H)_2$ Essigsäure, aus Isobernsteinsäure $CH_3.CH(CO_2H)_2$ Propionsäure etc. In analoger Weise werden auch durch conc. Salpetersäure schon bei gew. Temperatur Malonsäure und die Monoalkylmalonsäure $R.CH(CO_2H)_2$ unter Entwickelung von 2 Mol. CO_2 zerlegt, während die Dialkylmalonsäuren $R_2C(CO_2H)_2$, ferner Bernsteinsäure, Brenzweinsäure etc. und die ungesättigten Säuren Fumarsäure und Maleïnsäure etc. von kalter Salpetersäure nicht angegriffen werden (Ber. 18, Ref. 146; 19, Ref. 337).

Da sie zwei Carboxyle enthalten, so sind diese Säuren zweibasisch und bilden neutrale und saure Salze, ferner neutrale und saure Ester oder Aethersäuren (ähnlich der Schwefelsäure):

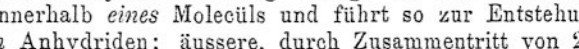


Neutraler Ester — Primärer Ester.

Die neutralen Ester werden am besten erhalten, indem man die Säure in einem Alkohol löst und Chlorwasserstoffgas unter Erwärmen einleitet; beim Verdünnen mit Wasser fällt dann der Ester aus und kann durch Destillation oder Krystallisation gereinigt werden.

Ueber die Geschwindigkeit der Esterbildung der zweibasischen Säuren (v. S. 240) s. Ber. 14, 2630.

Die Anhydridbildung erfolgt bei den Dicarbonsäuren stets innerhalb *eines* Molecüls und führt so zur Entstehung von *inneren* Anhydriden; äussere, durch Zusammentritt von 2 Molecülen derivirende Anhydride, wie bei den Oxysäuren (v. S. 341), sind nicht bekannt. Man gewinnt die Anhydride entweder durch Erhitzen der Säuren (s. oben) oder durch Einwirkung von Phosphorchlorid (1 Mol.):



Bernsteinsäure — Bernsteinsäureanhydrid.

In vielen Fällen eignet sich zur Darstellung der Anhydride besser die analoge Einwirkung von Chloriden der Fettsäuren, wie Acetylchlorid, auf die freien Säuren oder ihre Silbersalze (Ber. 13, 1844):

$$C_2H_4\begin{matrix}CO.OH\\CO.OH\end{matrix} + C_2H_3OCl = C_2H_4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}O + C_2H_3O.OH + HCl.$$

Es ist sehr bemerkenswerth, dass aus der Oxalsäure $C_2O_4H_2$, der Malonsäure $CH_2(CO_2H)_2$, der Isobernsteinsäure $CH_3.CH(CO_2H)_2$ etc. keine Anhydride dargestellt werden konnten, während die Bernsteinsäure, die gew. Brenzweinsäure, die normale Brenzweinsäure, ferner die Maleïnsäure und die Phtalsäure Anhydride zu bilden vermögen. Es scheint, dass die Anhydridbildung bei den Dicarbonsäuren (ähnlich wie bei den Oxysäuren — s. S. 342) erst bei einer Kette von 4 und 5 C-Atomen möglich ist.

Die Anhydride der Dicarbonsäuren sind in ihren Eigenschaften und Umwandlungen denen der Fettsäuren ganz ähnlich; sie lösen sich allmählich in Wasser, leichter beim Erhitzen, unter Rückbildung der Säuren.

Lässt man auf die Dicarbonsäuren 2 Mol. PCl_5 einwirken, so entstehen aus den zunächst gebildeten Anhydriden Chloranhydride der Säuren:

$$C_2H_4\begin{matrix}CO.OH\\CO.OH\end{matrix} + 2PCl_5 = C_2H_4\begin{matrix}COCl\\COCl\end{matrix} + 2PCl_3O + 2HCl,$$

welche den einwerthigen Säurechloriden sich ganz analog verhalten.

Die mit den zwei Hydroxylen verbundenen zweiwerthigen Reste bezeichnet man als Radicale der Dicarbonsäuren, z. B. C_2O_2 als Oxalyl, $CH_2(CO)_2$ als Malonyl, $C_2H_4(CO)_2$ als Succinyl.

Die Amidderivate der zweibasischen Säuren sind in ihren Eigenschaften und Bildungsweisen den Amiden der einbasischen Säuren ganz ähnlich (vgl. S. 244). Entsprechend den zwei Carboxylgruppen existiren saure Amide oder Aminsäuren und die eigentlichen Diamide:

$C_2H_4\begin{matrix}CO.NH_2\\CO.OH\end{matrix}$ Succinaminsäure

$C_2H_4\begin{matrix}CO.NH_2\\CO.NH_2\end{matrix}$ Succinamid.

Durch Ersetzung von zwei Wasserstoffatomen in einem Molecül Ammoniak durch die zweiwerthigen Säureradicale deriviren die Imide (Ann. 215, 172), wie

$C_2H_4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}NH$ Succinimid.

Man kann diese Ammidderivate auch von den primären und neutralen Ammoniumsalzen durch Entziehung von Wasser ableiten:

Saures Ammoniumsalz — H_2O giebt Aminsäure
„ „ — $2H_2O$ „ Imid.
Neutrales Ammoniumsalz — $2H_2O$ „ Amid.

Entzieht man dem neutralen Salz 4 Mol. H_2O, so entstehen Säurenitrile oder Cyanide der zweiwerthigen Alkoholradicale (vergl. S. 290):

$C_2H_4\langle^{CO.O.NH_4}_{CO.O.NH_4}$ Ammoniumsalz — $C_2H_4\langle^{CO.NH_2}_{CO.NH_2}$ Amid. — $C_2H_4\langle^{CN}_{CN}$ Nitril.

Die möglichen Isomerien der zweibasischen Säuren entsprechen den Isomerien der zweiwerthigen Kohlenwasserstoffgruppen C_nH_{2n}; die zwei Carboxylgruppen können an zwei verschiedene, wie auch an ein einziges Kohlenstoffatom gebunden sein. Von den beiden ersten Gliedern der Reihe

$\begin{matrix}CO_2H\\|\\CO_2H\end{matrix}$ Oxalsäure und $CH_2\langle^{CO_2H}_{CO_2H}$ Malonsäure

sind keine Isomeren möglich. Für das dritte Glied $C_2H_4\langle^{CO_2H}_{CO_2H}$ existiren zwei Structurfälle:

$\begin{matrix}CH_2.CO_2H\\|\\CH_2.CO_2H\end{matrix}$ Aethylendicarbonsäure Bernsteinsäure und $CH_3.CH\langle^{CO_2H}_{CO_2H}$ Aethylidendicarbonsäure Isobernsteinsäure.

Von der Formel $C_3H_6\langle^{CO_2H}_{CO_2H}$ sind 4 Isomere möglich, u. s. w. Sehr zweckmässig leitet man die Benennung vieler Säuren, ihrer Synthese entsprechend, von der Malonsäure ab (S. 392).

---

1) **Oxalsäure** $C_2O_4H_2$ (*Acidum oxalicum*) findet sich in vielen Pflanzen, namentlich als Kaliumsalz in den *Oxalis*- und *Rumex*arten; das Calciumsalz kommt häufig krystallisirt in den Pflanzenzellen vor. Ferner bildet das Calciumsalz den Hauptbestandtheil einiger Blasensteine. Künstlich entsteht die Oxalsäure aus vielen Kohlenstoffverbindungen durch Oxydation mittelst Salpetersäure oder durch Schmelzen mit Alkalien. Synthetisch wird sie gebildet: beim raschen Erhitzen von ameisensaurem Natrium über 440°:

$$\begin{matrix}CHO.ONa\\CHO.ONa\end{matrix} = \begin{matrix}CO.ONa\\|\\CO.ONa\end{matrix} + H_2;$$

durch Oxydation von Ameisensäure mit Salpetersäure (Ber. 17, 9); beim Zusammenwirken von Dicyan mit Wasser (vgl. S. 270):

$$\begin{matrix}CN\\|\\CN\end{matrix} + 4H_2O = \begin{matrix}CO.O.NH_4\\|\\CO.O.NH_4\end{matrix};$$

beim Ueberleiten von Kohlendioxyd über metallisches Natrium bei 350—360°:

$$2CO_2 + Na_2 = C_2O_4Na_2.$$

Früher wurde die Oxalsäure aus den Oxalisarten gewonnen, oder durch Oxydation von Zucker mittelst Salpetersäure dargestellt. Gegenwärtig bereitet man sie fabrikmässig durch Schmelzen von Sägespähnen (Cellulose) mit einem Gemenge von KOH und NaOH (in gleichen Theilen) in eisernen Pfannen bei 200—220°. Die braune Schmelze wird mit Wasser ausgezogen und mit Kalk gekocht; das ausgeschiedene oxalsaure Calcium dann mit Schwefelsäure zerlegt, und das Filtrat zur Krystallisation eingedampft.

Die leichte Entstehung von Natriumoxalat aus Natriumformiat (s. oben) und die des letzteren aus CO und NaOH (S. 201) scheint auch die technische Darstellung von Oxalsäure nach diesen Reactionen zu ermöglichen (Ber. 15, 1508).

Die Oxalsäure krystallisirt mit 2 Mol. Wasser $C_2H_2O_4 + 2H_2O = C_2(OH)_6$ in feinen durchsichtigen monoklinen Prismen, welche in trockener Luft schon bei 20° verwittern und in ein weisses Pulver zerfallen. Sie löst sich in 9 Theilen Wasser von mittlerer Temperatur, ziemlich leicht in Alkohol. Bei raschem Erhitzen schmilzt die wasserfreie Oxalsäure bei 212°. Bei vorsichtigem Erhitzen auf 150° sublimirt sie unzersetzt; beim raschen Erhitzen zerfällt sie theilweise in Ameisensäure und Kohlendioxyd:

$$C_2H_2O_4 = CH_2O_2 + CO_2.$$

Mit Alkalien oder Natronkalk geschmolzen zerfällt die Oxalsäure in Carbonat und Wasserstoff (v. S. 202):

$$C_2O_4K_2 + 2KOH = 2CO_3K_2 + H_2.$$

Mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, zerfällt sie in Kohlendioxyd, Kohlenoxyd und Wasser:

$$C_2H_2O_4 = CO_2 + CO + H_2O.$$

Durch nascirenden Wasserstoff (Zink und Schwefelsäure) wird sie in Glycolsäure übergeführt.

Die Salze der Oxalsäure sind, mit Ausnahme der Alkalisalze, in Wasser nahezu unlöslich.

Das neutrale Kaliumsalz $C_2O_4K_2 + H_2O$ ist leicht löslich in Wasser und verliert das Krystallwasser erst bei 180°. Das saure Salz C_2O_4HK ist schwerer löslich und findet sich in den Pflanzensäften (der Oxalis- und Rumexarten). Ein sog. übersaures Salz $C_2O_4HK, C_2O_4H_2 + 2H_2O$ bildet trikline Krystalle, die in 20 Th. Wasser von 20° löslich

sind. Das gewöhnliche Kleesalz des Handels besteht meist aus einem Gemenge des sauren und übersauren Salzes.

Das neutrale Ammoniumsalz $C_2O_4(NH_4)_2 + H_2O$ bildet glänzende rhombische Prismen und löst sich leicht in Wasser. Beim Erhitzen verwandelt es sich in Oxamid, welches weiter in C_2N_2, CO_2, CO und NH_3 zerfällt. Das saure Ammoniumsalz $C_2O_4H(NH_4)$ giebt beim Erhitzen Oxaminsäure. Das Calciumsalz $C_2O_4Ca + H_2O$ findet sich in Pflanzenzellen krystallisirt vor und wird aus warmen Lösungen der Calciumsalze durch oxalsaure Alkalien als weisses krystallinisches Pulver (in Quadratoctaëdern) gefällt; aus sehr verdünnten Lösungen wird in der Kälte auch ein Ca-Salz mit $3H_2O$ abgeschieden. In Wasser und Essigsäure ist das Calciumsalz unlöslich, löslich aber in Mineralsäuren. Bei 200° verliert es das Krystallwasser. Das Silbersalz $C_2O_4Ag_2$ explodirt bei raschem Erhitzen.

Ester der Oxalsäure.

Oxalsäure-methylester $C_2O_2(O.CH_3)_2$ wird durch Destillation von Oxalsäure (1 Th.) oder oxalsaurem Kalium (2 Th.) mit Methylalkohol (1 Th.) und Schwefelsäure (1 Th.), oder durch Kochen von wasserfreier Oxalsäure mit Methylalkohol gewonnen. Er bildet grosse rhombische Tafeln, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind. Besitzt einen aromatischen Geruch, schmilzt bei 51° und destillirt bei 163°. Durch Wasser, namentlich beim Kochen, wird er in Oxalsäure und Methylalkohol zersetzt. Der saure Ester $C_2O_2\begin{matrix}O.CH_3\\OH\end{matrix}$ ist sehr unbeständig und findet sich in der Mutterlauge von der Darstellung des neutralen Esters.

Oxalsäure-aethylester $C_2O_2(O.C_2H_5)_2$ ist eine aromatisch riechende Flüssigkeit, vom sp. Gew. 1,0793 bei 20°, die bei 186° siedet. Er ist in Wasser schwer löslich und zersetzt sich damit allmählich in Oxalsäure und Aethylalkohol. Er entsteht durch Destillation gleicher Theile von Kleesalz, Alkohol und Schwefelsäure. Leichter gewinnt man ihn auf folgende Weise. Man löst auf dem Wasserbade entwässerte Oxalsäure (3 Th.) in absolutem Alkohol (2 Th.), bringt die Lösung in eine tubulirte Retorte und erhitzt auf 100°. Hierauf leitet man unter allmählicher Steigerung der Temperatur bis auf 130° den Dampf von noch 2 Th. absol. Alkohol in die Flüssigkeit ein; Wasser und Alkohol destilliren ab. Aus dem Rückstand scheidet man durch fractionirte Destillation den Oxalsäureester ab (v. Ber. 18, Ref. 221).

Mit wässerigem Ammoniak geschüttelt bildet er Oxamid und Alkohol; mit trockenem NH_3 entsteht Oxaminsäureester. Fügt man zu der Lösung von Oxalsäureester in absol. Alkohol alkoh. Kalilösung, so fällt das Kaliumsalz der Aethyloxalsäure $C_2O_2\begin{matrix}O.C_2H_5\\OK\end{matrix}$ gemengt mit Kaliumoxalat $C_2O_4K_2$ aus; durch Lösen in absol. Alkohol kann es von letzterem getrennt werden. Es entsteht ebenfalls beim Erhitzen von Monochloressigsäureester mit Kaliumnitrit und bildet ein krystallinisches Pulver, das sich über 140° zersetzt. Die freie Aethyloxalsäure entsteht beim Erhitzen von wasserfreier Oxalsäure mit absol.

Alkohol und destillirt unter 15 mm Druck unzersetzt bei 117°. Unter gew. Druck destillirt, zerfällt sie in CO_2, Ameisensäureester und Oxalsäureester. Ueber homologe Alkyloxalsäuren s. Ber. 19, 1442.

Durch Einwirkung von $POCl_3$ auf das Kaliumsalz der Aethyloxalsäure entsteht der **Chloroxalsäureester** $C_2O_2{<}^{Cl}_{O.C_2H_5}$, **Aethyloxalsäurechlorid.** Leichter gewinnt man ihn durch Erhitzen von Oxalsäureester mit PCl_5 am Rückflusskühler bis kein Chloraethyl mehr entweicht:

$$\begin{matrix} CO.O.C_2H_5 \\ | \\ CO.O.C_2H_5 \end{matrix} + PCl_5 = \begin{matrix} CO.Cl \\ | \\ CO.O.C_2H_5 \end{matrix} + POCl_3 + C_2H_5Cl.$$

Es entsteht hierbei zunächst Dichlorglycolsäure-diaethylester, der beim Destilliren in C_2H_5Cl und Chloroxalsäureester zerfällt:

$$\begin{matrix} CCl_2.O.C_2H_5 \\ | \\ CO.O.C_2H_5 \end{matrix} = \begin{matrix} COCl \\ | \\ CO.O.C_2H_5 \end{matrix} + C_2H_5Cl.$$

Es beruht hierauf eine bequeme Darstellungsweise des Chloroxalsäureesters (Ber. 19, 2159). In analoger Weise wirkt PCl_5 auch auf die homologen Oxalsäureester (Ber. 19, 1443).

Der Chloroxalsäureester bildet eine scharf riechende Flüssigkeit, die bei 131,5° siedet. Raucht stark an der Luft und zersetzt sich rasch zu Oxalsäure. In Wasser sinkt er unter und zerfällt allmählich zu Oxalsäure, HCl und Alkohol. Mit Alkoholen reagirt er sehr energisch unter Bildung von neutralen Estern. Durch weiteres Erhitzen mit PCl_5 wird er allmählich in Trichloressigsäureester verwandelt.

Der **Isoamylester** $C_2O_2(O.C_5H_{11})_2$, durch Erwärmen von Amylalkohol mit Oxalsäure erhalten, bildet ein dickes Oel, das bei 262° siedet und wanzenähnlich riecht. Durch Erhitzen mit PCl_5 entsteht aus ihm, ähnlich wie aus dem Aethylester (s. oben) Chloroxalsäureamylester $C_2O_2{<}^{Cl}_{O.C_5H_{11}}$, ein Oel, das sich beim Destilliren theilweise zersetzt (Ber. 14, 1750); als Zwischenproduct entsteht Dichlorglycolsäure-diamylester (s. o. u. Ber. 19, 1443).

Der **Allylester** $C_2O_2(O.C_3H_5)_2$, durch Einwirkung von Allyljodid auf oxalsaures Silber erhalten, ist eine bei 206—207° siedende Flüssigkeit vom sp. Gew. 1,055.

Amide der Oxalsäure.

Oxamid $C_2O_2(NH_2)_2$ scheidet sich beim Schütteln der neutralen Oxalsäureester mit wässerigem Ammoniak als weisses, krystallinisches Pulver aus, das in Wasser und Alkohol unlöslich ist. Es entsteht ebenfalls aus Dicyan C_2N_2 bei der Einwirkung von Wasser und einer geringen Menge Aldehyd (S. 396), ferner durch directe Vereinigung von Cyanwasserstoff mit Wasserstoffhyperoxyd ($2CNH + H_2O_2 = C_2O_2N_2H_4$). Beim Erhitzen sublimirt das Oxamid theilweise, indem der grösste Theil Zersetzung erleidet.

Mit Wasser auf 200° erhitzt, verwandelt es sich in oxalsaures Ammonium.

Durch Alkoholradicale substituirte Oxamide entstehen bei der Einwirkung der primären Amine auf Oxalsäureester z. B.:

$C_2O_2\begin{matrix}NH.CH_3\\NH.CH_3\end{matrix}$ Dimethyloxamid $\qquad$ $C_2O_2\begin{matrix}NH.C_2H_5\\NH.C_2H_5\end{matrix}$ Diaethyloxamid.

Dieselben sind in heissem Wasser und Alkohol leichter löslich als Oxamid und destilliren unzersetzt; ersteres schmilzt bei 210°. Durch Alkalien werden sie in Oxalsäure und Amine zerlegt.

Bei der Einwirkung von 2 Mol. PCl_5 auf Dimethyl- oder Diaethyloxamid werden die O-Atome durch Cl_2 ersetzt. Die so entstandenen Amidchloride (vgl. S. 246)

$\begin{matrix}CCl_2.NH.CH_3\\|\\CCl_2.NH.CH_3\end{matrix}$ und $\begin{matrix}CCl_2.NH.C_2H_5\\|\\CCl_2.NH.C_2H_5\end{matrix}$

scheiden leicht 3 Mol. HCl ab und geben einsäurige gechlorte Basen: das Chloroxalmethylin $C_4H_5ClN_2$ und Chloroxalaethylin $C_6H_9ClN_2$. Beide bilden in Wasser lösliche, stark alkalische Flüssigkeiten; ersteres siedet bei 205°, letzteres bei 217—218°. Durch Erhitzen mit HJ-Säure und Phosphor entstehen aus ihnen die chlorfreien Basen **Oxalmethylin** $C_4H_6N_2$ und **Oxalaethylin** $C_6H_{10}N_2$; erstere ist identisch mit Methylglyoxalin, letztere mit Aethylglyoxalaethylin (S. 331).

Oxaminsäure $C_2O_2\begin{matrix}NH_2\\OH\end{matrix}$ wird aus ihrem Ammoniumsalz, welches durch Erhitzen von saurem oxalsaurem Ammonium oder durch Kochen von Oxamid mit Ammoniak entsteht, durch Salzsäure abgeschieden (s. Ber. 19, 3229). Sie bildet ein in kaltem Wasser schwer lösliches krystallinisches Pulver, das bei 173° unter Zersetzung schmilzt. Die Oxaminsäure ist eine einbasische Säure und bildet krystallinische Salze. Beim Erhitzen mit Wasser geht sie in saures oxalsaures Ammonium über.

Die Ester der Oxaminsäure entstehen durch Einwirkung von alkoholischem oder trockenem Ammoniak auf Oxalsäureester:

$$C_2O_2\begin{matrix}O.C_2H_5\\O.C_2H_5\end{matrix} + NH_3 = C_2O_2\begin{matrix}NH_2\\O.C_2H_5\end{matrix} + C_2H_5.OH.$$

Oxaminsäure-aethylester (Oxamaethan) $C_2O_2\begin{matrix}NH_2\\O.C_2H_5\end{matrix}$ bildet glänzende, sich fettig anfühlende Blättchen. Schmilzt bei 114—115° und siedet gegen 200°. Durch Einwirkung von PCl_5 bildet er das Amidchlorid $CCl_2(NH_2).CO.O.C_2H_5$ (s. oben), ein krystallinischer Körper, der an feuchter Luft wieder Oxamaethan giebt. Beim Erhitzen wird ClH abgespalten und Cyankohlensäureester $CN.CO.O.C_2H_5$ gebildet. Isomere Körper, alkylirte Oxaminsäuren, entstehen beim Erhitzen der primären Aminsalze der Oxalsäure. Die Aethyloxaminsäure $C_2O_2\begin{matrix}NH.C_2H_5\\OH\end{matrix}$ krystallisirt in sechsseitigen Tafeln und schmilzt bei 120°.

Diaethyloxaminsäure-aethylester $C_2O_2{<}^{N(C_2H_5)_2}_{O.C_2H_5}$, Diaethyloxamaethan, bei 254° siedend, entsteht durch Einwirkung von Diaethylamin auf Oxalsäureester und giebt beim Destilliren mit Kalilauge wieder Diaethylamin. Es beruht hierauf ein Verfahren zur Trennung der Amine (vgl. S. 140):

Oxalimid $\begin{matrix}CO\\|\\CO\end{matrix}{>}NH$ entsteht aus Oxaminsäure mittelst PCl_5 oder PCl_3O, ist in kaltem Wasser schwer löslich und krystallisirt aus heissem Wasser in glänzenden Prismen. Beim Kochen mit Wasser wird es in Oxalsäure und Oxamid zerlegt. Mit wässerigem Ammoniak bildet es Oxamid (Ber. **19**, 3229).

Das Nitril der Oxalsäure ist das Dicyan CN.CN (S. 270).

Durch Einwirkung von HCl auf Dicyan in alkoh. Lösung entsteht, analog der Bildung der Imidoaether aus Nitrilen (s. S. 300), der **Oximidoaether**:

$$\begin{matrix}CN\\|\\CN\end{matrix} + 2C_2H_5.OH = \begin{matrix}C(NH).O.C_2H_5\\|\\C(NH).O.C_2H_5\end{matrix},$$

welcher durch alkoh. Ammoniak in Oxamidin $\begin{matrix}C(NH).NH_2\\|\\C(NH).NH_2\end{matrix}$ verwandelt wird (Ber. **16**, 1655).

---

2) **Malonsäure** $C_3H_4O_4 = CH_2(CO_2H)_2$.

Die Malonsäure findet sich im Absatz der Vacuumpfannen der Rübenzuckerfabrikation. Sie entsteht: durch Oxydation von Aepfelsäure (und Hydracrylsäure) mit Chromsäuremischung:

$$\begin{matrix}CH_2.CO_2H\\|\\CH(OH).CO_2H\end{matrix} + O_2 = CH_2{<}^{CO_2H}_{CO_2H} + CO_2 + H_2O;$$

beim Zersetzen von Malonylharnstoff (Barbitursäure s. diese) mit Alkalien; durch Oxydation von Propylen und Allylen mittelst Chamäleonlösung. Man gewinnt sie aus Cyanessigsäure (S. 250) durch Kochen mit Alkalien oder Säuren:

$$CH_2{<}^{CN}_{CO_2H} + 2H_2O = CH_2{<}^{CO_2H}_{CO_2H} + NH_3.$$

Zur Darstellung der Malonsäure sättigt man Chloressigsäure (100 Gr. in 200 Gr. Wasser gelöst) mit Natriumcarbonat 110 Gr.), fügt reines gepulvertes Cyankalium hinzu (75 Gr.) und erhitzt nach der Auflösung vorsichtig im Wasserbade. Das entstandene Cyanid wird dann mittelst conc. Salzsäure oder Kalihydrat verseift (Ber. **13**, 1358 u. Ann. **204**, 125). Um direct den Malonsäureester zu gewinnen, verdampft man die Lösung des Cyanides, übergiesst den Rückstand mit absolutem Alkohol und leitet HCl-Gas ein (Ann. **218**, 131).

Die Malonsäure krystallisirt in grossen Blättern und Tafeln, löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether und schmilzt bei

132°. Bei höherer Temperatur zerfällt sie in Essigsäure und Kohlendioxyd. In gleicher Weise wird auch der Aethylester beim Erhitzen mit Wasser auf 150° in CO_2 und Essigsäureester gespalten. Durch Brom wird sie in wässeriger Lösung in Tribromessigsäure und CO_2 zerlegt. Ihr Baryumsalz $(C_3H_2O_4)Ba + 2H_2O$ bildet seideglänzende Nadeln. Das Calciumsalz $(C_3H_2O_4Ca)_2 + 3^1/_2H_2O$ ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich und wird daher aus neutralen Lösungen durch Calciumchlorid gefällt. Ebenso wird durch Silbernitrat das Silbersalz $C_3H_2Ag_2O_4$ als weisser krystallinischer Niederschlag gefällt.

Die Ester der Malonsäure werden durch Lösen der Säure in Alkohol und Einleiten von HCl gewonnen (s. oben).

Der Methylester $CH_2(CO_2.CH_3)_2$ siedet bei 175—180°. Der Aethylester siedet bei 195°; sp. Gew. 1,068 bei 18°. Derselbe dient zu verschiedenartigen Synthesen (s. S. 392). Durch Natriumaethylat entstehen aus ihm die Na-Verbindungen $CHNa(CO_2.C_2H_5)_2$ und $CNa_2(CO_2.C_2H_5)_2$ (s. Ber. 17, 2783). Beim Erhitzen von Natriummalonsäureester auf 145° entsteht, durch Condensation von 3 Mol. unter Abspaltung von 3 Mol. $C_2H_5.OH$, Trinatrium-phloroglucintricarbonsäureester (ein Derivat des Benzols) (Ber. 18, 3458):

$$3CHNa(CO_2.C_2H_5)_2 = C_6O_3Na_3(CO_2.C_2H_5)_3 + 3C_2H_5.OH.$$

Das Amid der Malonsäure (S. 394), Malonylamid $CH_2{<}^{CO.NH_2}_{CO.NH_2}$, entsteht aus Malonsäureester mit conc. Ammoniak und bildet grosse Krystalle, die bei 170° schmelzen (Ber. 17, 133).

Malononitril $CH_2{<}^{CN}_{CN}$, Methylencyanid, entsteht aus Cyanacetamid $CN.CH_2.CO.NH_2$ beim Destilliren mit P_2O_5. Eine krystallinische Masse, die bei 30° schmilzt und bei 218° siedet. Aus der wässerigen Lösung wird durch Silbernitrat $CAg_2(CN)_2$ gefällt (Ber. 19, Ref. 485).

In den Malonsäureestern kann, ganz ähnlich wie in den Acetessigsäureestern, der Wasserstoff der Methylengruppe CH_2 durch Alkalimetalle vertreten werden (s. S. 392). Mit Formaldehyd verbindet sich Malonsäureester (ähnlich dem Acetessigester, S. 259) zu Propantetracarbonsäureester (Ber. 19, 1054).

Leitet man in die Lösung der Na-Verbindung des Aethylesters salpetrige Säure ein, so entsteht **Isonitrosomalonsäureester** $C(N.OH)(CO_2.C_2H_5)_2$, ein gelbes Oel vom sp. Gew. 1,149 bei 15°, das beim Erhitzen sich zersetzt. In Alkalien löst er sich mit gelber Farbe. Durch Verseifen mit Alkalien wird aus dem Ester die freie **Isonitrosomalonsäure** $C(N.OH)(CO_2H)_2$ gebildet, welche auch aus Violursäure (s. diese) und aus Mesoxalsäure $CO(CO_2H)_2$ durch Einwirkung von Hydroxylamin (Ber. 16, 608, 1621) erhalten wird. Sie ist in Wasser leicht löslich,

krystallisirt in glänzenden Nadeln und schmilzt gegen 126° unter Zersetzung in CNH, CO_2 und Wasser. Durch Reduction mittelst Natriumamalgam entsteht aus ihr **Amidomalonsäure** $CH(NH_2)(CO_2H)_2$, welche in Wasser leicht lösliche glänzende Prismen bildet und beim Erwärmen in Glycocoll $CH_2(NH_2).CO_2H$ und CO_2 zerfällt. Das Amid der Amidomalonsäure ist aus Chlormalonsäureester erhalten worden (Ber. **15**, 607).

Leitet man in Malonsäureester beim Erwärmen Chlorgas ein, so entsteht **Chlormalonsäureester** $CHCl(CO_2.C_2H_5)_2$ (eine bei 222° siedende Flüssigkeit) aus welchem durch Verseifen mit überschüssigen Aetzalkalien Oxymalonsäure (Tartronsäure) $CH(OH)(CO_2H)_2$ gebildet wird. Fügt man zu Chlormalonsäureester 1 Mol. Natriumaethylat, so entsteht zunächst Natriumchlormalonsäureester $CNaCl(CO_2R)_2$, aus welchem durch Einwirkung von Alkylhaloiden gechlorte Alkylmalonsäureester erhalten werden (Ber. **13**, 2159). Letztere bilden beim Verseifen mit überschüssigen Aetzalkalien höhere Oxydicarbonsäuren $R.C(OH)(CO_2H)_2$ (Ann. **209**, 232).

Durch Einwirkung von 2 Mol. Natriumalkoholat auf Chlormalonsäureester entsteht das Na-Salz der Chlormalonsäure, welche in glänzenden Prismen krystallisirt, bei 133° schmilzt und gegen 180° in CO_2 und Monochloressigsäure zerfällt (Ber. **15**, 605).

Monobrommalonsäure $CHBr(CO_2H)_2$ entsteht in geringer Menge beim Bromiren von Malonsäure, bildet zerfliessliche Nadeln und wird durch Silberoxyd in Oxymalonsäure (Tartronsäure) übergeführt.

Dibrommalonsäure $CBr_2(CO_2H)_2$ entsteht durch Einwirkung von Brom (in Chloroform gelöst) auf Malonsäure und bildet zerfliessliche Nadeln, die bei 126° schmelzen und sich weiter zersetzen. Mit Barytwasser erwärmt, wird sie in Dioxymalonsäure (Mesoxalsäure) übergeführt.

Durch Einwirkung von Chlorcyan CNCl auf Natriummalonsäureester entsteht **Cyanmalonsäureester** $CH(CN)(CO_2R)_2$, eine stechend riechende Flüssigkeit, die im Vacuum unzersetzt siedet. Er reagirt stark sauer und zerlegt Alkalicarbonate unter Bildung von Salzen, wie $CNa(CN)(CO_2R)_2$ (Ber. **15**, 2244).

---

3) Bernsteinsäuren $C_4H_6O_4 = C_2H_4\begin{matrix}\diagup CO_2H\\ \diagdown CO_2H\end{matrix}$

$$\begin{matrix}CH_2.CO_2H\\ |\\ CH_2.CO_2H\end{matrix} \qquad\qquad CH_3.CH\begin{matrix}\diagup CO_2H\\ \diagdown CO_2H\end{matrix}$$

Gew. Bernsteinsäure — Isobernsteinsäure.

1) Die **gew. Bernsteinsäure**, oder Aethylendicarbonsäure, kommt fertig gebildet im Bernstein vor; ferner in einigen Braunkohlen, Harzen, Terpentinölen, wie auch in thierischen Säften. Sie bildet sich bei der Oxydation der Fette mittelst Salpetersäure, beim Gähren von äpfelsaurem Calcium oder weinsaurem Ammonium und bei der Alkoholgährung des Zuckers.

Künstlich entsteht sie:

1) Durch Kochen von Aethylencyanid (aus Aethylenbromid) (S. 312) mit Alkalien oder Säuren:

$$\begin{matrix} CH_2.CN \\ | \\ CH_2.CN \end{matrix} + 4H_2O = \begin{matrix} CH_2.CO_2H \\ | \\ CH_2.CO_2H \end{matrix} + 2NH_3;$$

2) Durch Ueberführung von β-Jodpropionsäure (S. 210) in das Cyanid und Zersetzen des letzteren mit Alkalien oder Säuren:

$$CH_2\begin{matrix} \diagup CN \\ \diagdown CH_2.CO_2H \end{matrix} + 2H_2O = CH_2\begin{matrix} \diagup CO_2H \\ \diagdown CH_2.CO_2H \end{matrix} + NH_3;$$

3) Durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf Fumarsäure und Maleïnsäure:

$$C_2H_2\begin{matrix} \diagup CO_2H \\ \diagdown CO_2H \end{matrix} + H_2 = C_2H_4\begin{matrix} \diagup CO_2H \\ \diagdown CO_2H \end{matrix};$$

4) Durch Reduction von Aepfelsäure (Oxybernsteinsäure) und Weinsäure (Dioxybernsteinsäure) mittelst HJ-Säure (v. S. 78):

$$\underset{\text{Aepfelsäure}}{\begin{matrix} CH_2.CO_2H \\ | \\ CH(OH).CO_2H \end{matrix}} + 2HJ = \underset{\text{Bernsteinsäure.}}{\begin{matrix} CH_2.CO_2H \\ | \\ CH_2.CO_2H \end{matrix}} + H_2O + J_2$$

$$\begin{matrix} CH(OH).CO_2H \\ | \\ CH(OH).CO_2H \end{matrix} + 4HJ = \begin{matrix} CH_2.CO_2H \\ | \\ CH_2.CO_2H \end{matrix} + 2H_2O + 2J_2.$$

Eine ähnliche Reduction erleidet die Aepfelsäure auch durcl Gähren ihres Calciumsalzes.

5) Durch Zersetzen der Acetbernsteinsäureester (s. S. 392).

Zur Darstellung der Bernsteinsäure destillirt man Bernstein aus einer eisernen Retorte, verdampft das Destillat und reinigt die hinterbleibende braune Krystallmasse von Bernsteinsäure durch Krystallisation aus verdünnter Salpetersäure. Leichter gewinnt man die Bernsteinsäure durch Gährung von äpfelsaurem Kalk. Man bringt zu rohem äpfelsaurem Kalk Wasser und faulenden Käse, und lässt einige Tage bei 30—40° stehen. Hierauf zersetzt man den gebildeten bernsteinsauren Kalk mit Schwefelsäure, filtrirt und verdampft das Filtrat zur Krystallisation. Ueber die Bildung von Bernsteinsäure beim Gähren von weinsaurem Ammoniak s. Ber. **14**, 214.

Die Bernsteinsäure krystallisirt in monoklinen Prismen oder Tafeln und besitzt einen schwachsauren, unangenehmen Geschmack. Sie schmilzt bei 180° (185°) und destillirt bei 235°, indem sie theilweise in Wasser und Bernsteinsäureanhydrid zerfällt. Sie löst sich bei gew. Temperatur in 20 Th. Wasser. In Alkohol ist sie schwerer löslich; durch Aether wird sie der wässerigen Lösung grösstentheils entzogen.

Die wässerige Lösung zersetzt sich bei Gegenwart von Uransalzen im Sonnenlicht in Propionsäure und CO_2. Durch den galvanischen Strom zerfällt sie nach der Gleichung (v. S. 50):

$$C_2H_4(CO_2H)_2 = C_2H_4 + 2CO_2 + H_2.$$

Die Alkalisalze der Bernsteinsäure sind in Wasser leicht löslich. Das Kaliumsalz $C_4H_4O_4K_2 + 3H_2O$ bildet zerfliessliche Krystalle.

Das Calciumsalz $C_4H_4O_4Ca$ scheidet sich aus kalter Lösung mit 3 Mol. H_2O, aus heisser Lösung mit 1 H_2O aus; es ist in Wasser schwer löslich. Fügt man zu einer Eisenoxydsalzlösung bernsteinsaures Ammoniak, so wird alles Eisen als basisches bernsteinsaures Eisenoxyd als röthlich-brauner Niederschlag gefällt.

Bernsteinsäure-aethylester $C_2H_4(CO_2.C_2H_5)_2$, durch Einwirkung von ClH auf die alkoholische Lösung von Bernsteinsäure erhalten, ist ein dickes, in Wasser unlösliches Oel, das bei 216° siedet; sp. Gew. 1,072 bei 0°. Durch Einwirkung von Natrium bildet er Succinylbernsteinsäureester (S. 265).

Bernsteinsäure-aethylenester $C_2H_4\begin{matrix}CO_2\\CO_2\end{matrix}C_2H_4$ entsteht durch Erhitzen von Bernsteinsäure mit Aethylenglycol auf 200°. Er schmilzt bei 90° und zersetzt sich beim Destilliren.

Bernsteinsäure-anhydrid $C_2H_4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}O$ entsteht bei der Destillation von Bernsteinsäure, oder leichter beim Erwärmen mit 1 Mol. PCl_5; ferner durch Erhitzen von Bernsteinsäure mit Acetylchlorid (s. S. 394). Es krystallisirt aus Alkohol und Aether in Nadeln oder Prismen, schmilzt bei 120° und destillirt bei 250°. Beim Kochen mit Wasser wird es wieder in Bernsteinsäure verwandelt.

Durch Einwirkung von 2 Mol. PCl_5 auf Bernsteinsäure entsteht:

Succinylchlorid $C_2H_4\begin{matrix}CO.Cl\\CO.Cl\end{matrix}$ oder $C_2H_4\begin{matrix}CCl_2\\CO\end{matrix}O$, ein bei 0° erstarrendes Oel, das bei 190° siedet. Lässt man auf die aetherische Lösung eines Gemenges von Succinylchlorid und Eisessig Natriumamalgam einwirken, so entsteht Butyrolacton $C_2H_4\begin{matrix}CH_2\\CO\end{matrix}O$ (s. S. 354), das früher für Bernsteinsäuredialdehyd $C_2H_4(CHO)_2$ gehalten wurde.

Wirkt man auf Succinylchlorid mit Zinkaethyl ein, so entsteht (in ähnlicher Weise wie Butyrolacton) das γ-Diaethylbutyrolacton $C_2H_4\begin{matrix}C(C_2H_5)_2\\CO\text{———}\end{matrix}O$, eine unzersetzt bei 230° siedende Flüssigkeit; mit Aetzalkalien bildet es Salze der entsprechenden Säure.

Bernsteinsäure-amid, Succinamid $C_2H_4\begin{matrix}CO.NH_2\\CO.NH_2\end{matrix}$ wird beim Schütteln von Bernsteinsäureester mit wässerigem Ammoniak als weisses Pulver gefällt. In kaltem Wasser und Alkohol unlöslich, krystallisirt aus heissem Wasser in feinen Nadeln. Bei 200° zerfällt es in Ammoniak und Succinimid.

Das Nitril der Bernsteinsäure $C_2H_4(CN)_2$ ist das Aethylencyanid (s. S. 312).

Succinimid $C_2H_4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}NH$ entsteht auch bei schwachem Erhitzen des Anhydrids in einem Strom von trocknem Ammoniak und bei der Destillation des Ammoniumsalzes der Bernsteinsäure. Es krystallisirt mit 1 Mol. H_2O in rhombischen Tafeln und löst sich leicht in Wasser und Alkohol. Aus Aceton krystallisirt es

wasserfrei in rhombischen Octaëdern. Schmilzt wasserfrei bei 126° und siedet bei 288°.

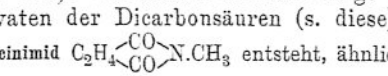
Mit einigen Metalloxyden, wie Silberoxyd, Bleioxyd, bildet das Succinimid Metallverbindungen (Salze), in denen der Imidwasserstoff durch Metalle vertreten ist, z. B. $C_2H_4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}NAg$. Man erhält diese Verbindungen auch durch doppelte Umsetzung der Kaliumverbindung mit Salzen der Schwermetalle (Ann. 215, 200). Die Kaliumverbindung $C_2H_4(CO)_2NK$ und $C_2H_4(CO)_2K + {}^1/_2H_2O$ entsteht beim Versetzen der alkoh. Lösung von Succinimid mit alkoh. Kali und wird durch Aether als pulveriger oder krystallinischer Niederschlag abgeschieden. Die Silberverbindung $C_2H_4(CO)_2NAg$ und $C_2H_4(CO)_2NAg + {}^1/_2H_2O$ krystallisirt in seideglänzenden Nadeln.

Wie aus diesen Verbindungen ersichtlich, besitzt das Succinimid, wie auch andere Säureimide, einen säureartigen Character. Der säureartige Character der Kohlenstoffverbindungen wird nicht allein durch die Carboxylgruppe bedingt; auch die Imidgruppe NH zeigt die Fähigkeit, den Wasserstoff gegen Metalle auszutauschen (Salze zu bilden), wenn sie an eine oder zwei Carbonylgruppen CO (wie in CO=NH Cyansäure und in $\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}NH$) gebunden ist (v. S. 272). Besonders deutlich zeigt sich dies an den Harnstoffderivaten der Dicarbonsäuren (s. diese).

Methylsuccinimid $C_2H_4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}N.CH_3$ entsteht, ähnlich dem Succinimid, beim Destilliren von bernsteinsaurem Methylamin. Es krystallisirt in Blättern, schmilzt bei 66,5° und siedet bei 234°.

Aethylsuccinimid $C_2H_4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}N.C_2H_5$, aus bernsteinsaurem Aethylamin und aus Succinimidkalium mit Jodaethyl entstehend, krystallirt in breiten Nadeln, die in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich sind. Schmilzt bei 26° und siedet bei 234°.

Destillirt man Succinimid mit Zinkstaub, so entsteht durch Entziehung von Sauerstoff Pyrrol C_4H_5N (s. dieses):



Succinimid Pyrrol.

In gleicher Weise entsteht aus Aethylsuccinimid Aethylpyrrol $C_4H_4N(C_2H_5)$. Durch Einwirkung von Natrium auf Succinimid in absol. Alkohol gelöst entsteht Pyrrolidin C_4H_9N (Ber. 20, 2215).

Succinaminsäure $C_2H_4\begin{matrix}CO.NH_2\\CO.OH\end{matrix}$ entsteht beim Erhitzen von Succinimid mit Barytwasser:

$$C_2H_4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}NH + H_2O = C_2H_4\begin{matrix}CO.NH_2\\CO_2H\end{matrix}.$$

Sie ist krystallinisch und zersetzt sich leicht mit Wasser in Bernsteinsäure und Ammoniak.

Mono- und **Dibrombernsteinsäure** entstehen beim Erhitzen von Bernsteinsäure mit Brom und Wasser im zugeschmolzenen Rohr auf 150 bis 180°; erstere bildet sich namentlich bei Anwendung von viel Wasser. Weit leichter erfolgt die Bromirung von Bernsteinsäureester oder von Bernsteinsäure-chlorid und -anhydrid (vgl. S. 205). Hierbei ist es nicht nöthig die beiden letzteren Substanzen als solche anzuwenden, sondern es genügt, wenn man die Bernsteinsäure bei Gegenwart von amorphem Phosphor mit Brom erwärmt (Ber. 14, 892).

Monobrombernsteinsäure $C_2H_3Br\begin{matrix}CO_2H\\CO_2H\end{matrix}$ entsteht auch durch Vereinigung von Fumarsäure und Maleïnsäure mit HBr-Säure ($C_4H_4O_4 + HBr = C_4H_5BrO_4$). Sie krystallisirt in zu Warzen vereinigten feinen Nadeln und löst sich leicht in Wasser. Schmilzt bei 160° und zersetzt sich in HBr und Fumarsäure; die gleiche Zersetzung erleidet sie beim Kochen mit Wasser. Beim Kochen mit wässerigem Silberoxyd geht sie in Oxybernsteinsäure $C_2H_3(OH)(CO_2H)_2$ (Aepfelsäure) über.

Dibrombernsteinsäure $C_2H_2Br_2(CO_2H)_2$ entsteht auch durch directe Vereinigung von Fumarsäure mit Brom. Man gewinnt sie durch Erhitzen von Bernsteinsäure (12 Th.), mit Brom (33 Th.) und Wasser (12 Th.) auf 150—180°, bis alles Brom verschwunden ist (Ber. 14, 892). Leichter gewinnt man sie aus Fumarsäure durch Erhitzen mit Brom und Wasser auf 100° (Ber. 18, 676). Sie bildet in kaltem Wasser schwer lösliche Prismen. Beim Erhitzen auf 200—235° zersetzt sie sich in HBr und Brommaleïnsäure. Ihre Salze zersetzen sich beim Kochen mit Wasser: das Silbersalz bildet Dioxybernsteinsäure (inactive Weinsäure), das Natriumsalz giebt Monobromäpfelsäure $C_2H_2Br(OH)(CO_2H)_2$, das Baryumsalz bildet inact. Weinsäure und Monobrommaleïnsäure $C_2HBr(CO_2H)_2$. Beim Erhitzen mit Jodkaliumlösung geht die Dibrombernsteinsäure in Fumarsäure über; beim Kochen mit Wasser zerfällt sie in HBr und Brommaleïnsäure. Ihr Methylester $C_2H_2Br_2(CO_2.CH_3)_2$ schmilzt bei 62°; der Aethylester bei 68° und zersetzt sich beim Destilliren (s. Ber. 15, 1844).

Eine isomere Dibrombernsteinsäure, die

Isodibrombernsteinsäure $C_2H_2Br_2(CO_2H)_2$ entsteht in geringer Menge beim Bromiren der Bernsteinsäure und wird durch Addition von Br_2 zu Maleïnsäure (siehe diese) erhalten. Sie ist krystallinisch und in Wasser leicht löslich. Schmilzt bei 160° und zersetzt sich bei 180° oder beim Kochen mit Wasser in HBr und die sog. Isobrommaleïnsäure (S. 418). Mit Silberoxyd und Wasser bildet sie inact. Weinsäure. Durch Natriumamalgam wird sie in Bernsteinsäure verwandelt. Beim Erwärmen mit KJ-Lösung entsteht Fumarsäure.

Die Ester der Isodibrombernsteinsäure, durch Einleiten von HCl in die alkoh. Lösungen der Säure erhalten, sind flüssig und werden

beim Erwärmen leicht zersetzt. Das Anhydrid $C_2H_2Br_2(CO)_2O$ entsteht beim Erhitzen von Maleïnsäureanhydrid $C_2H_2(CO)_2O$ mit Brom (in Chloroform gelöst) auf 100°; krystallisirt in Tafeln, schmilzt bei 42° und zersetzt sich gegen 100° in HBr und Brommaleïnsäureanhydrid. Mit Wasser vereinigt es sich leicht zu Isodibrombernsteinsäure.

Beide Dibrombernsteinsäuren geben mit alkoh. Kalilösung Acetylendicarbonsäure $C_2(CO_2H)_2$ (S. 423).

Man nimmt gewöhnlich an, dass beide Dibrombernsteinsäuren von der gew. Bernsteinsäure deriviren, entsprechend den Formeln:

$$\begin{array}{l}CHBr.CO_2H\\|\\CHBr.CO_2H\end{array}$$ und $$\begin{array}{l}CBr_2.CO_2H\\|\\CH_2.CO_2H\end{array}$$

Dibrombernsteinsäure Isodibrombernsteinsäure.

Es erscheint jedoch möglich, dass die eine Säure von der gewöhnlichen, die andere aber von der Iso-bernsteinsäure derivirt, oder dass zwischen ihnen ähnliche Beziehungen stattfinden, wie zwischen Maleïnsäure und Fumarsäure (s. S. 415).

Tribrombernsteinsäure $C_2HBr_3(CO_2H)_2$ entsteht durch Einwirkung von Brom (und Wasser) auf Brommaleïnsäure und Isobrommaleïnsäure; nadelförmige Krystalle, die bei 136—137° schmelzen. Die wässerige Lösung zersetzt sich bei 60° in CO_2, HBr und Dibromacrylsäure $C_3H_2Br_2O_2$, die bei 85° schmilzt.

Sulfobernsteinsäure $C_2H_3\{^{(CO_2H)_2}_{SO_3H}$ entsteht beim Auflösen von Bernsteinsäure in rauchender Schwefelsäure und durch Vereinigung von Fumar- und Maleïnsäure mit sauren schwefligsauren Alkalien. Sie ist dreibasisch.

Diisonitrosobernsteinsäure $\begin{array}{l}C(N.OH).CO_2H\\|\\C(N.OH).CO_2H\end{array}$ entsteht durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Tetraoxybernsteinsäure (sog. Carboxytartronsäure). Sie krystallisirt in Prismen und schmilzt unter Zersetzung bei 128—130° (Ber. 16, 2985).

Die Amidobernsteinsäure $C_2H_3(NH_2)(CO_2H)_2$, Asparaginsäure, und die Aminsäure der Amidobernsteinsäure $C_2H_3(NH_2)\langle^{CO_2H}_{CO.NH_2}$, das Asparagin, werden bei der Aepfelsäure beschrieben werden, zu welcher sie in ähnlicher Beziehung stehen, wie das Glycocoll (Amidoessigsäure) zur Glycolsäure.

Diamidobernsteinsäure $C_2H_2(NH_2)_2\langle^{CO_2H}_{CO_2H}$ entsteht aus Dibrombernsteinsäure durch Einwirkung von Ammoniak, und aus der Diphenylhydrazinverbindung der Dioxyweinsäure durch Spaltung mittelst Natriumamalgam (Ber. 20, 245):

$$\begin{array}{l}C(OH)_2.CO_2H\\|\\C(OH)_2.CO_2H\end{array}$$ giebt $$\begin{array}{l}CH(NH_2).CO_2H\\|\\CH(NH_2).CO_2H.\end{array}$$

Sie ist fast unlöslich in den gew. Lösungsmitteln, löst sich aber in Mineralsäuren und Alkalien, unter Bildung von Salzen, die meist schon durch Wasser zerlegt worden. Aus diesen Salzen wird sie als feines Krystallpulver abgeschieden; bei raschem Erhitzen wird sie grösstentheils verkohlt. Da sie 2 Carboxyle und 2 Amidgruppen enthält, so stellt sie ein Diglycocoll dar (v. S. 360).

Als Diamidobernsteinsäure ist ferner ein Körper angesprochen worden, dessen Aethylester aus Dibrombernsteinsäure mittelst alkohol. Ammoniak erhalten worden ist (s. Ber. 15, 1848).

Diazobernsteinsäure-aethylester $\begin{matrix} C(N_2).CO_2.C_2H_5 \\ | \\ CH_2.CO_2.C_2H_5 \end{matrix}$ entsteht aus HCl-Amidobernsteinsäure-aethylester (Asparaginsäureester) durch Einwirkung von Natriumnitrit (s. S. 207). Er bildet ein dunkelgelbes Oel, das mit Wasserdampf theilweise unzersetzt flüchtig ist. Seinen meisten Reactionen nach ist er dem Diazoessigsäureester ganz analog. Beim Kochen mit Wasser zerfällt er in Stickstoff und Fumarsäureester. Beim Erhitzen erleidet er eine complicirte Umsetzung unter Bildung von Azinbernsteinsäureester (Ber. 18, 1302). Durch Zinkstaub und Ammoniak wird er in Asparaginsäureester verwandelt.

---

2) **Isobernsteinsäure** $CH_3.CH\begin{matrix}CO_2H \\ CO_2H\end{matrix}$, Aethyliden-dicarbonsäure, wird aus der α-Chlor- und Brompropionsäure mittelst des Cyanides erhalten (Ber. 13, 209):

$$CH_3.CH\begin{matrix}CN \\ CO_2H\end{matrix} + 2H_2O = CH_3.CH\begin{matrix}CO_2H \\ CO_2H\end{matrix} + NH_3.$$

Erhitzt man Aethylidenbromid $CH_3.CHBr_2$ mit Cyankalium und Alkalien, so entsteht durch moleculare Umlagerung nicht Aethylidenbernsteinsäure, sondern gew. Aethylenbernsteinsäure. Ferner kann die Isobernsteinsäure aus Malonsäureester mittelst Natrium und Methyljodid erhalt werden. Sie krystallisirt in Nadeln oder Prismen und ist leichter löslich als die gew. Bernsteinsäure (in 4 Th. Wasser). Sie sublimirt schon unter 100° in Tafeln, schmilzt bei 130° und zerfällt beim weiteren Erhitzen in CO_2 und Propionsäure (v. S. 393):

$$CH_3.CH\begin{matrix}CO_2H \\ CO_2H\end{matrix} = CH_3.CH_2.CO_2H + CO_2.$$

Die gleiche Zersetzung erleidet sie beim Erhitzen mit Wasser über 100°. Ihr Aethylester $C_4H_4O_4(C_2H_5)_2$ siedet bei 196°.

Bromisobernsteinsäure $CH_3.CBr(CO_2H)_2$, durch Erhitzen von Isobernsteinsäure mit Brom und Wasser auf 100° entstehend, bildet grosse zerfliessliche Prismen und ist leicht zersetzbar.

---

4) **Brenzweinsäuren** $C_5H_8O_4 = C_3H_6\begin{matrix}CO_2H\\CO_2H\end{matrix}$.

Der Theorie nach sind 4 Säuren dieser Formel möglich:

CH_3	$CH_2.CO_2H$	CH_3		CH_3
$CH.CO_2H$	CH_2	CH_2	und	$C\begin{matrix}CO_2H\\CO_2H\end{matrix}$
$CH_2.CO_2H$	$CH_2.CO_2H$	$CH\begin{matrix}CO_2H\\CO_2H\end{matrix}$		CH_3
Brenzweinsäure	Glutarsäure	Aethylmalonsäure		Dimethylmalonsäure.

1) **Brenzweinsäure** $CH_3.CH\begin{matrix}CO_2H\\CH_2CO_2H\end{matrix}$, Propylendicarbonsäure, wurde zuerst durch trockene Destillation von Weinsäure (mit Bimsstein gemengt) erhalten. Synthetisch entsteht sie aus Propylenbromid mittelst des Cyanides:

$$CH_3.CH\begin{matrix}CN\\CH_2.CN\end{matrix} \quad \text{giebt} \quad CH_3.CH\begin{matrix}CO_2H\\CH_2.CO_2H\end{matrix}$$

und durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf die drei isomeren Säuren: Ita-, Citra- und Mesaconsäure: $C_5H_6O_4 + H_2 = C_5H_8O_4$. Ferner entsteht sie: aus α- und β-Methylacetbernsteinsäureester (erhalten durch Methylirung von Acetbernsteinsäureester und durch Einwirkung von α-Brompropionsäureester auf Acetessigester S. 263); aus β-Brombuttersäure mittelst des Cyanides, und aus Brenztraubensäure $CH_3.CO.CO_2H$ beim Erhitzen für sich auf 170° oder mit Salzsäure auf 100°. Sie bildet kleine rhombische Prismen, die in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich sind, schmilzt bei 112° und zersetzt sich bei raschem Erhitzen über 200° in Wasser und Brenzweinsäureanhydrid. Längere Zeit auf 200—210° erhitzt, spaltet sie sich in CO_2 und Buttersäure. Dieselbe Zersetzung erleidet sie in wässeriger Lösung bei Gegenwart von Uransalzen durch Einwirkung des Sonnenlichtes.

Das neutrale Calciumsalz $C_5H_6O_4Ca + 2H_2O$ ist in Wasser schwer löslich, ebenso das saure Kaliumsalz $C_5H_7KO_4$. Ihr Aethylester siedet bei 218°.

Das Anhydrid $CH_3.CH\begin{matrix}CO\text{——}\\CH_2.CO\end{matrix}\!\!>O$, durch Erhitzen von Brenzweinsäure über 220° entstehend, destillirt als schweres Oel über, das bei 244,9° siedet, in Wasser untersinkt und allmählich wieder Brenzweinsäure bildet (Ann. 191, 48).

2) **Normale Brenzweinsäure** $CH_2\begin{matrix}CH_2.CO_2H\\CH_2.CO_2H\end{matrix}$, Glutarsäure, ist zuerst durch Reduction von α-Oxyglutarsäure mittelst HJ-Säure erhalten worden. Synthetisch entsteht sie: aus Trimethylenbromid (S. 82) mittelst des Cyanides, aus Acetessigsäureester mittelst des Acetglutarsäureesters (S. 264), aus Glutaconsäure

(S. 420), aus Propantetracarbonsäure $C_3H_4(CO_2H)_4$ durch Abspaltung von $2CO_2$. Sie krystallisirt in grossen monoklinen Tafeln, schmilzt bei 97° und destillirt fast unzersetzt gegen 303°. Löst sich in 1,2 Th. Wasser von 14°.

Das Ca-Salz $C_5H_6O_4Ca + 4H_2O$ und das Baryumsalz $C_5H_6O_4Ba + 5H_2O$ sind in Wasser leicht löslich; das erstere leichter in kaltem als in heissem. Der Aethylester $C_5H_6O_4(C_2H_5)_2$ siedet bei 237°. Das Anhydrid $C_5H_6O_3$ entsteht beim langsamen Erhitzen der Säure auf 230—280°, und durch Einwirkung von Acetylchlorid auf das Silbersalz der Säure. Es krystallisirt in feinen Nadeln, die bei 56—57° schmelzen (nach dem Erstarren schmilzt es bei 36°) und siedet gegen 285°.

Durch Destillation von glutarsaurem Ammonium entsteht Glutarimid $C_3H_6(CO)_2NH$, das in glänzenden Blättchen krystallisirt und bei 152° schmilzt. Durch Destillation mit Zinkstaub entsteht aus ihm das Pflanzenalkaloïd Piperidin $C_5H_{10}NH$; durch Einwirkung von PCl_5 und HJ wird die Basis Pyridin C_5H_5N gebildet — ähnlich wie aus Succinimid Pyrrol entsteht (s. S. 405), (Ber. 16, 1683).

3) **Aethylmalonsäure** $C_2H_5.CH\begin{smallmatrix}\diagup CO_2H\\ \diagdown CO_2H\end{smallmatrix}$ entsteht aus α-Brombuttersäureester mittelst des Cyanides und aus Malonsäureester mittelst Na und C_2H_5J. Sie ist der gew. Brenzweinsäure sehr ähnlich, schmilzt bei 111,5° und zerfällt schon gegen 160°, rasch bei 170°, in Buttersäure und CO_2. Das Calciumsalz $C_5H_6O_4Ca + H_2O$ bildet Prismen und ist in kaltem Wasser leichter löslich als in warmem. Der Aethylester siedet bei 200°.

4) **Dimethylmalonsäure** $\begin{smallmatrix}CH_3\diagdown\\ CH_3\diagup\end{smallmatrix}C\begin{smallmatrix}\diagup CO_2H\\ \diagdown CO_2H\end{smallmatrix}$ entsteht (neben Oxyisobuttersäure) aus α-Bromisobuttersäureester mittelst Cyankalium, ferner durch Methylirung von Malonsäureester und aus Mesitylsäure (Ber. 15, 581). Sie krystallisirt in vierseitigen Prismen und ist in Alkohol schwer löslich, ziemlich leicht in Wasser, aber schwerer als die Isomeren. Sublimirt gegen 120° und schmilzt bei 170° unter Zersetzung in CO_2 und Isobuttersäure. Das Baryumsalz krystallisirt in Nadeln, das Calciumsalz ist in kaltem Wasser leichter löslich als in warmem. Der Aethylester siedet bei 195°.

Isomere Chlor- und Bromsubstitutionsproducte der isomeren Brenzweinsäuren entstehen durch directe Addition von HCl, HBr und Br_2 zu den ungesättigten isomeren Säuren $C_5H_6O_4$: der Itaconsäure, Citraconsäure und Mesaconsäure (S. 420). Je nach der Stammsubstanz bezeichnet man diese Producte als Ita-, Citra- und Mesa-derivate der Brenzweinsäuren:

$$\left.\begin{matrix}\text{Itaconsäure}\\ \text{Citraconsäure}\\ \text{Mesaconsäure}\end{matrix}\right\} C_5H_6O_4 + Br_2 = C_5H_6Br_2O_4 . \left\{\begin{matrix}\text{Ita-}\\ \text{Citra-}\\ \text{Mesa-}\end{matrix}\right\} \begin{matrix}\text{Dibrom-}\\ \text{brenzwein-}\\ \text{säure.}\end{matrix}$$

Die **Itachlor-brenzweinsäure** $C_5H_7ClO_4$ entsteht aus Itaconsäure beim Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 130°, schmilzt gegen 145° und geht beim Erhitzen mit Wasser oder Alkalien in Itamalsäure $C_5H_7(OH)O_4$ über; mit Silberoxyd entsteht Paraconsäure $C_5H_6O_4$.

Die **Citra- oder Mesa-chlorbrenzweinsäure** entsteht aus Citraconsäureanhydrid mit conc. HCl-Säure in der Kälte, und durch Erhitzen von Mesaconsäure mit conc. HCl-Säure auf 140°, krystallisirt in Tafeln und schmilzt bei 129°. Beim Kochen mit Wasser zerfällt sie in HCl und Mesaconsäure, beim Kochen mit Alkalien in HCl, CO_2 und Methacrylsäure $C_4H_6O_2$.

Durch rauchende HBr-Säure entsteht aus Citraconsäure und Citraconsäureanhydrid, wie auch aus Mesaconsäure (bei 140°), dieselbe **Brombrenzweinsäure** $C_5H_7BrO_4$. Sie schmilzt bei 148° und zersetzt sich beim Kochen mit Wasser in CO_2, HBr und Methacrylsäure. **Itabrombrenzweinsäure**, aus Itaconsäure, ist in Wasser schwerer löslich und schmilzt bei 137°.

Die **Ita-, Citra- und Mesa-dibrombrenzweinsäuren** $C_5H_6Br_2O_4$ unterscheiden sich durch ihre verschiedene Löslichkeit in Wasser. Die Itaverbindung bildet beim Kochen der Lösung ihres Natriumsalzes Aconsäure $C_5H_4O_4$; die Citra- und Mesaverbindung bilden dagegen Brommethacrylsäure (S. 226).

Alle diese Substitutionsproducte geben bei der Einwirkung von nascirendem Wasserstoff dieselbe gew. Pyroweinsäure.

---

5) **Säuren** $C_6H_{10}O_4 = C_4H_8{<}^{CO_2H}_{CO_2H}$.

Es sind deren 9 Isomere möglich, die alle bekannt sind: 1) Die normale Butandicarbonsäure oder Adipinsäure. 2) Zwei Isomere, welche von der Glutarsäure $CH_2{<}^{CH_2.CO_2H}_{CH_2.CO_2H}$ derivirenden — die α- und β-Methylglutarsäure. 3) Drei Isomere, von der Bernsteinsäure $\begin{matrix}CH_2.CO_2H\\ |\\ CH_2.CO_2H\end{matrix}$ derivirend — die α- und β-Dimethylbernsteinsäure und die Aethylbernsteinsäure. 4) Drei Isomere, von der Malonsäure derivirend — die Propyl-, Isopropyl- und Methylaethyl-malonsäure.

1) **Adipinsäure** $C_6H_{10}O_4$ ist zuerst durch Oxydation der Fette mittelst Salpetersäure erhalten worden. Synthetisch entsteht sie durch Erhitzen von β-Jodpropionsäure mit reducirtem Silber bei 130—140°:

$$2CH_2J.CH_2.CO_2H + Ag_2 = \begin{matrix}CH_2.CH_2.CO_2H\\ |\\ CH_2.CH_2.CO_2H\end{matrix} + 2AgJ.$$

Ferner bildet sie sich durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf Hydromuconsäure $C_6H_8O_4$ (S. 421), durch Oxydation von Sebacinsäure mittelst Salpetersäure (neben Bernsteinsäure), aus Tetramethylentetracarbonsäure $C_4H_6(CO_2H)_4$ durch Abspaltung von

$2CO_2$. Sie krystallisirt in glänzenden Blättern oder Prismen, löst sich in 13 Th. kalten Wassers und schmilzt bei 148°.

2) **α-Methylglutarsäure** $CH_2\begin{cases}CH_2.CO_2H\\CH(CH_3).CO_2H\end{cases}$, aus Methylacetessigester durch Einwirkung von β-Jodpropionsäureester und Ketonspaltung (s. S. 264), durch Reduction von Saccharon mit HJ-Säure und aus Lävulinsäure mittelst CNK etc. erhalten, schmilzt bei 78°. Mit P_2S_5 erhitzt bildet sie Methylpenthiophen (Ber. 19, 3270).

3) **β-Methylglutarsäure** $CH_3.CH\begin{cases}CH_2.CO_2H\\CH_2.CO_2H\end{cases}$, Aethylidendiessigsäure, aus Aethylidendimalonsäure (Ann. 218, 161), schmilzt bei 86° und bildet ein Anhydrid, das bei 46° schmilzt und bei 283° siedet.

4) **Symm. Dimethylbernsteinsäure** $\begin{matrix}CH_3.CH.CO_2H\\|\\CH_3.CH.CO_2H\end{matrix}$ entsteht: aus α-Brompropionsäure $CH_3.CHBr.CO_2H$ durch Erhitzen mit reducirtem Silber (analog der Adipinsäure) (Ber. 18, 846), aus Dimethylacetbernsteinsäureester (S. 264), aus Methylpropenyltricarbonsäure (Ber. 18, 1202 u. 2346) und aus Dimethylacetylentetracarbonsäure durch Abspaltung von CO_2. Ferner entsteht sie aus Pyrocinchonsäure $C_6H_8O_4$ (S. 421) durch HJ-Säure oder Natriumamalgam (neben Methyl-aethylmalonsäure und einer isomeren Dimethylbernsteinsäure (?), die bei 241° schmilzt, Ber. 18, 842 u. 2348).

Sie krystallisirt in Nadeln oder Prismen und schmilzt bei 189° (194°) unter theilweiser Abgabe von Wasser. Bei längerem Erhitzen geht sie völlig in das Anhydrid $C_6H_8O_3$ über, das in Tafeln oder Blättchen krystallisirt und bei 87° (81° oder 187°) schmilzt (s. Ann. 234, 76)*).

5) **Unsymm. Dimethylbernsteinsäure** $\begin{matrix}CH_2.CO_2H\\|\\(CH_3)_2C.CO_2H\end{matrix}$ entsteht aus Isobutenyltricarbonsäure $(CH_3)_2C\begin{cases}CO_2H\\CH(CO_2H)_2\end{cases}$ (aus Malonsäureester und α-Bromisobuttersäure, Ber. 18, 2350) durch Abspaltung von CO_2 und durch Oxydation von Copaïvaöl (18, 3211). Sie krystallisirt in Prismen, schmilzt bei 138—139° und bildet bei höherem Erhitzen ein Anhydrid $C_6H_8O_3$, das bei 90—92° schmilzt.

6) **Aethylbernsteinsäure** $C_2H_5.C_2H_3\begin{cases}CO_2H\\CO_2H\end{cases}$, aus Aethylacetbernsteinsäureester (S. 263), schmilzt bei 98°.

7) **Methylaethylmalonsäure** $\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\!\!>C(CO_2H)_2$, aus Malonsäureester und durch Reduction von Pyrocinchonsäure (s. oben) erhalten, schmilzt bei 118—120° und zerfällt bei höherer Temperatur in CO_2 und Methylaethylessigsäure (S. 215).

8) **Propylmalonsäure** $C_3H_7.CH(CO_2H)_2$, aus Malonsäure und durch

---

*) Völlig reine Dimethylbernsteinsäure schmilzt bei 196—197° (Ann. 239, 280).

Reduction von Dichloradipinsäure (Ber. 18, 852) erhalten, schmilzt bei 96° und zerfällt bei 150° in CO_2 und normale Valeriansäure.

9) **Isopropylmalonsäure** $(CH_3)_2CH.CH(CO_2H)_2$, aus Malonsäureester, schmilzt bei 87° und zerfällt gegen 175° in CO_2 und Isovaleriansäure.

---

6) Säuren $C_7H_{12}O_4 = C_5H_{10}(CO_2H)_2$.

1) **Normale Pentandicarbonsäure** $CH_2\langle^{CH_2.CH_2.CO_2H}_{CH_2.CH_2.CO_2H}$, **α-Pimelinsäure**, zuerst durch Oxydation von Suberon $C_7H_{12}O$ (S. 414), durch Erhitzen von Furonsäure $C_7H_8O_5$ mit HJ-Säure und durch Oxydation von Fetten mit Salpetersäure (s. u.) erhalten, entsteht synthetisch aus Trimethylenbromid und Malonsäureester, durch Erhitzen der zunächst gebildeten Pentamethylentetracarbonsäure (Ber. 18, 3249). Sie bildet grosse Blätter oder Prismen und schmilzt bei 102—104°.

2) **β-Aethylglutarsäure** $C_2H_5.CH\langle^{CH_2.CO_2H}_{CH_2.CO_2H}$; **Propylidendiessigsäure**, aus Propylidendimalonsäure (aus Propionaldehyd und Malonsäure) (Ann. 218, 167), schmilzt bei 67°.

3) **Propylbernsteinsäure** $C_3H_7.CH\langle^{CH_2.CO_2H}_{CO_2H}$, aus Propylaethenyltricarbonsäureester (Ann. 214, 58), krystallisirt in Warzen und schmilzt bei 91°.

4) **Isopropylbernsteinsäure** $(CH_3)_2CH.CH\langle^{CH_2.CO_2H}_{CO_2H}$, **Pimelinsäure**, ist zuerst durch Schmelzen von Kamphersäure erhalten worden und kann synthetisch aus Acetessigester oder Malonsäureester gewonnen werden (Ber. 16, 2622, Ann. 220, 271). Sie krystallisirt in Krusten, ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich, schmilzt bei 114° und geht bei stärkerem Erhitzen in ein flüssiges Anhydrid über, das gegen 250° siedet.

5) **n-Butylmalonsäure** $C_4H_9.CH(CO_2H)_2$, aus α-Bromcapronsäure und Cyankalium, schmilzt bei 101° und zerfällt bei 140° in CO_2 und Capronsäure.

6) **Isobutylmalonsäure** $(CH_3)_2CH.CH_2.CH(CO_2H)_2$, aus Malonsäureester, schmilzt bei 107°.

7) **Diaethylmalonsäure** $(C_2H_5)_2C(CO_2H)_2$, aus Malonsäureester (mittelst Aethyljodid und Zink), schmilzt bei 121° und zerfällt über 170° in CO_2 und Diaethylessigsäure.

Höhere zweibasische Säuren entstehen bei der Oxydation der Fettsäuren oder Oelsäuren mit Salpetersäure; zugleich bilden sich hierbei fast stets Bernsteinsäure und Oxalsäure. Auch die Säuren der Reihe $C_nH_{2n-4}O_2$ (S. 232) zerfallen meist bei der Oxydation mit rauchender Salpetersäure in Säuren $C_nH_{2n}O_4$. Man trennt das Gemenge der erhaltenen Säuren durch fractionirte Krystallisation aus Aether, wobei die höheren Glieder als weniger löslich sich zuerst ausscheiden (Ber. 14, 560).

Korksäure $C_8H_{14}O_4$, **Suberinsäure**, wahrscheinlich normal, wird durch Kochen von Kork oder fetten Oelen mit Salpetersäure erhalten (Ber.

13, 1165). Sie bildet lange Nadeln oder Tafeln, schmilzt bei 140° und sublimirt unzersetzt. Sie löst sich in 200 Th. kalten Wassers; leicht in heissem Wasser, Alkohol und Aether. Ihr Aethylester siedet bei 280—282°. Durch Destillation des Kalksalzes entstehen Hexan C_6H_{14} und **Suberon** $C_7H_{12}O = \begin{matrix}CH_2.CH_2.CH_2\\ |\\ CH_2.CH_2.CH_2\end{matrix}\!\!>\!CO$ (Ann. 211, 117), eine bei 180° siedende, pfeffermünzartig riechende Flüssigkeit.

Eine isomere Säure, die **Tetramethylbernsteinsäure** $\begin{matrix}(CH_3)_2C.CO_2H\\ |\\ (CH_3)_2C.CO_2H\end{matrix}$ ist durch Erhitzen von Bromisobuttersäure $(CH_3)_2CBr.CO_2H$ mit reducirtem Silber erhalten worden. Sie schmilzt bei 95° und löst sich in 45 Th. Wasser von 10°.

Diaethylbernsteinsäure $\begin{matrix}C_2H_5.CH.CO_2H\\ |\\ C_2H_5.CH.CO_2H\end{matrix}$. Ihr Aethylester ist aus α-Brombuttersäureester durch Erhitzen mit Silber erhalten worden, als ein bei 233—235° siedendes Oel. Die freie Säure entsteht aus Xeronsäureanhydrid (S. 422) durch HJ-Säure, krystallisirt aus Wasser in feinen Nadeln und schmilzt sehr unregelmässig gegen 188°, da sie Wasser abgiebt und ein Anhydrid bildet (Ann. 239, 279).

Ein viertes Isomeres, die **n-Pentylmalonsäure** $C_8H_{14}O_4 = C_5H_{11}.CH(CO_2H)_2$, entsteht aus Bromoenanthylsäureester mittelst Cyankalium, schmilzt bei 82° und zersetzt sich über 129° unter Abspaltung von CO_2.

Lepargylsäure $C_9H_{16}O_4$, **Azelaïnsäure**, wird am leichtesten durch Oxydation von Ricinusöl erhalten (Ber. 17, 2214). Sie krystallisirt in glänzenden, der Benzoësäure ähnlichen Blättchen, schmilzt bei 106° und löst sich in 100 Th. kalten Wassers.

Sebacinsäure $C_{10}H_{18}O_4$ entsteht bei der trockenen Destillation der Oleïnsäure, bei der Oxydation von Stearinsäure und Wallrath, beim Schmelzen der Ricinusölsäure mit Kalihydrat. Sie krystallisirt in glänzenden Blättchen, die bei 127° schmelzen.

Brassylsäure $C_{11}H_{20}O_4$, durch Oxydation von Behenolsäure und Erucasäure erhalten, schmilzt bei 108° und ist in Wasser fast unlöslich.

Roccellsäure $C_{17}H_{32}O_4$ findet sich in freiem Zustande in *Roccella tinctoria*. Bei 132° schmelzende Prismen.

Cetylmalonsäure $C_{19}H_{36}O_4 = C_{16}H_{33}.CH(CO_2H)_2$, aus Malonsäureester mit Cetyljodid erhalten, schmilzt bei 121° und zerfällt zugleich in CO_2 und Stearinsäure (S. 220).

Ungesättigte Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-4}O_4$.

Die Säuren dieser Reihe stehen zu den Säuren der Oxalsäurereihe in derselben Beziehung wie die Säuren der Acrylsäurereihe zu den Fettsäuren. Aehnlich den Acrylsäuren können sie aus den gesättigten Dicarbonsäuren durch Entziehung von 2H-Atomen erhalten werden, indem man auf die Monobromderivate mit Alkalien:

$$\underset{\text{Brombernsteinsäure}}{C_2H_3Br(CO_2H)_2} + KOH = \underset{\text{Fumarsäure}}{C_2H_2(CO_2H)_2} + KBr + H_2O,$$

oder auf die Dibromderivate mit Jodkalium einwirkt (v. S. 222). So entsteht aus Dibrom- und Isodibrombernsteinsäure Fumarsäure:

$$C_2H_2Br_2(CO_2H)_2 + 2KJ = C_2H_2(CO_2H)_2 + 2KBr + J_2;$$

ferner entsteht aus Citra- und Mesadibrombrenzweinsäure $C_3H_4Br_2(CO_2H)_2$ Mesaconsäure $C_3H_4(CO_2H)_2$. Gewöhnlich gewinnt man aber die ungesättigten Säuren aus den Oxydicarbonsäuren durch Abspaltung von Wasser (v. S. 222).

Eine synthetische Bildungsweise der Ester dieser Säuren besteht in der Condensation von Malonsäureestern mit Aldehyden:

$$CH_3.CHO + CH_2(CO_2R)_2 = CH_3.CH{:}C(CO_2R)_2 + H_2O.$$

Zugleich werden hierbei Aethylidendimalonsäureester gebildet, aus denen gesättigte Dicarbonsäuren entstehen (Ann. 218, 156).

Die Isomerien der Säuren dieser Reihe bieten eigenthümliche Verhältnisse dar, die noch nicht aufgeklärt sind. Das niedrigste Glied der Reihe besitzt die Formel $C_2H_2(CO_2H)_2$, für welche, unseren jetzigen Anschauungen entsprechend, zwei Structurfälle möglich sind:

1) $\begin{matrix} CH.CO_2H \\ \| \\ CH.CO_2H \end{matrix}$ und 2) $\begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ C \\ \diagdown CO_2H \end{matrix} \begin{matrix} \\ \\ \diagup CO_2H \end{matrix}$,

von denen ersterer der Bernsteinsäure, letzterer der Isobernsteinsäure entspricht. Es sind nun zwei Säuren der Formel $C_2H_2(CO_2H)_2$ bekannt — die Maleïnsäure und die Fumarsäure. Ihrer Fähigkeit nach, ein Anhydrid zu bilden, kommt der Maleïnsäure die erstere Structurformel zu (die Annahme, dass in ihr ein zweiwerthiges C-Atom enthalten sei, giebt keine Erklärung für ihr Verhalten). Alsdann würde die Fumarsäure nach der zweiten Formel constituirt sein, wofür einige synthetische Bildungsweisen beider Säuren sprechen könnten (s. S. 416). Indessen ergiebt sich aus dem Gesammtverhalten beider Säuren, dass beiden dieselbe Structurformel 1) zukommt. Es liegt daher hier der Fall einer Alloisomerie vor (S. 31), welche in unseren jetzigen Structurformeln keinen Ausdruck findet. Zur Erklärung dieser eigenthümlichen Isomerie von Fumarsäure und Maleïnsäure sind verschiedene Hypothesen aufgestellt worden (s. Ann. 239, 161), welche theilweise wieder aufgegeben sind, — so die Annahme, dass die Beziehungen zwischen Fumarsäure und Maleïnsäure die gleichen seien, wie zwischen Traubensäure und inactiver Weinsäure. Nach einer neueren Ansicht von Anschütz soll die Isomerie auf einer verschiedenen Structur der Carboxyle beruhen, und die Maleïnsäure als ein Dioxylacton zu betrachten sein (ibid.). Aussichtsvoller erscheint die Deutung dieser und analoger Isomerieverhältnisse durch Einführung von Vorstellungen über die räumliche Lagerung der Atome nach der Hypothese von Le Bel und van't Hoff, wie solche in neuester Zeit von J. Wislicenus Ausführung gefunden haben (Ueber die räumliche Anordnung der Atome von Wislicenus. 1887).

---

1) **Fumarsäure** und **Maleïnsäure** $C_2H_2\begin{matrix}CO_2H\\CO_2H\end{matrix}$ werden durch Destillation von Apfelsäure gewonnen:

$$C_2H_3(OH)(CO_2H)_2 = C_2H_2(CO_2H)_2 + H_2O;$$

im Rückstande hinterbleibt Fumarsäure, während Maleïnsäure und Maleïnsäureanhydrid übergehen (Ber. 12, 2281). Die beiden letzteren entstehen besonders reichlich bei raschem Erhitzen der Aepfelsäure, während durch längeres Erhitzen auf 140—150° vorherrschend Fumarsäure gewonnen wird (Ber. 18, 676). Erhitzt man Maleïnsäure längere Zeit auf 130°, so geht sie in Fumarsäure über; destillirt man Fumarsäure, so zerfällt sie in Wasser und Maleïnsäureanhydrid. Bei der Electrolyse der conc. Lösung der Natriumsalze bilden beide Säuren Acetylen (vergl. S. 66):

$$C_2H_2(CO_2H)_2 = C_2H_2 + 2CO_2 + H_2.$$

Synthetisch ist die Maleïnsäure (ihr Ester) aus Dichloressigsäureester $CHCl_2.CO_2.C_2H_5$ beim Erhitzen mit Silber oder Natrium erhalten worden. Die Fumarsäure entsteht aus $\alpha\beta$-Dichlorpropionsäure (welche α-Chloracrylsäure $CH_2{:}CCl.CO_2H$ bildet, s. S. 224) durch Einwirkung von Cyankalium und Kalilauge. Beide Synthesen sprechen dafür, dass der Maleinsäure die erste, der Fumarsäure aber die zweite Formel (s. S. 415) zukommt. Diesem Schlusse steht jedoch entgegen, dass aus $\alpha\beta$-Dibrompropionsäure (welche α-Bromacrylsäure $CH_2{:}CBr.CO_2H$ giebt, s. S. 212) mittelst Cyankalium und Kalilauge Maleïnsäure, aus Chloraethenyltricarbonsäureester $C_2H_2Cl(CO_2.C_2H_5)_3$ aber Fumarsäure gebildet wird (Ber. 13, 100 u. 2163); ferner, dass aus Dichloressigsäure und Malonsäure Fumarsäure entsteht (Ann. 218, 169).

Die **Fumarsäure** findet sich in freiem Zustande in vielen Pflanzen, so im isländischen Moos, in *Fumaria officinalis*, in einigen Pilzen. Sie entsteht beim Erhitzen von Dibrom- und Isodibrombernsteinsäure mit Jodkaliumlösung; ferner aus Monobrombernsteinsäure beim Erhitzen und aus Sulfobernsteinsäure beim Schmelzen mit Kali. Sie ist in kaltem Wasser fast unlöslich und wird aus den Lösungen ihrer Alkalisalze durch Mineralsäuren als weisses krystallinisches Pulver ausgeschieden. Aus heissem Wasser krystallisirt sie in kleinen gestreiften Prismen. Sie schmeckt stark sauer und löst sich leicht in Alkohol und Aether. Sie schmilzt nur schwierig, sublimirt gegen 200°, indem sie grösstentheils in Maleïnsäureanhydrid und Wasser zerfällt. Durch Natriumamalgam, HJ-Säure und andere Reductionsmittel wird sie in gew. Bernsteinsäure umgewandelt. Metallisches Zink vereinigt sich mit Fumarsäure bei Gegenwart von Wasser zu bernsteinsaurem Zink: $C_4H_4O_4 + Zn = C_4H_4O_4Zn$.

Mit rauchender HBr-Säure bildet die Fumarsäure bei 100°

Monobrombernsteinsäure. Mit Brom (und Wasser) vereinigt sie sich bei gew. Temperatur sehr langsam, schnell beim Erhitzen auf 100°, zu Dibrombernsteinsäure. Mit Natronlauge auf 100° oder mit Wasser auf 150—200° erhitzt, bildet Fumarsäure, wie auch Maleïnsäure (Ber. 18, 2713) inact. Aepfelsäure, welche bei 135° in Wasser und Maleïnsäure zerfällt. Beim Erhitzen mit Natriumalkoholaten geben Fumarsäure- und Maleïnsäureester Alkyloxybernsteinsäuren (Ber. 18, Ref. 536). Durch Oxydation von Fumarsäure mit MnO_4K entsteht Traubensäure, während aus Maleïnsäure inactive Weinsäure gebildet wird (Ber. 14, 713).

Die Salze der Fumarsäure sind mit Ausnahme der Alkalisalze in Wasser sehr schwer löslich. Das Silbersalz $C_4H_2O_4Ag_2$ ist ganz unlöslich; es wird daher auch aus ganz verdünnten Lösungen alle Fumarsäure durch Silbernitrat gefällt.

Die Ester der Fumarsäure entstehen aus fumarsaurem Silber mittelst der Alkyljodide, und beim Einleiten von HCl in die alkoholischen Lösungen von Fumarsäure und Maleïnsäure (Ber. 12, 2283). Sie verbinden sich ebenso leicht mit 2Br (zu Dibrombernsteinsäurestern) wie die Maleïnsäureester.

Der Methylester $C_2H_2(CO_2.CH_3)_2$ bildet weisse Krystalle, schmilzt bei 102° und siedet bei 192°. Der Aethylester, auch aus Aepfelsäureester mittelst PCl_3 entstehend, ist flüssig und siedet bei 218°.

Maleïnsäure krystallisirt in grossen Prismen oder Tafeln, ist in kaltem Wasser sehr leicht löslich und besitzt einen eigenthümlichen Geschmack. Sie schmilzt bei 130° und destillirt bei 160°, unter theilweiser Zersetzung in ihr Anhydrid und Wasser. Beim längeren Erhitzen auf 130°, beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure oder Salpetersäure, mit HBr- und HJ-Säure geht sie in Fumarsäure über. Durch nascirenden Wasserstoff wird sie in gew. Bernsteinsäure übergeführt. Zink löst sich in wässeriger Maleïnsäure ohne Wasserstoffentwickelung zu maleïnsaurem und saurem bernsteinsaurem Zink:

$$3C_4H_4O_4 + 2Zn = C_4H_2O_4Zn + (C_4H_4O_4)_2H_2Zn.$$

Mit rauchender HBr-Säure vereinigt sich Maleïnsäure schon bei 0° zu Monobrombernsteinsäure; zugleich entsteht in aequivalenter Menge Fumarsäure. Mit Brom (und Wasser) bildet sie schon bei gew. Temperatur Isodibrombernsteinsäure und Fumarsäure.

Die Ester der Maleïnsäure entstehen aus maleïnsaurem Silber mittelst der Alkyljodide; bei Anwesenheit von Spuren von Jod werden sie beim Erwärmen in Fumarsäureester verwandelt. Beim Einleiten von HCl in die alkoh. Lösungen von Maleïnsäure entstehen ebenfalls Fumarsäureester. Mit Brom verbinden sie sich zu Dibrombernsteinsäureestern, indem zunächst wahrscheinlich Fumarsäureester gebildet werden.

Der Methylester $C_2H_2(CO_2.CH_3)_2$ ist flüssig und siedet bei 205°. Der Aethylester siedet bei 225°.

Bei der Einwirkung von Anilin auf Maleïnsäure in wässeriger Lösung scheidet sich ein Maleïnsäure-anilid aus. In gleicher Weise reagiren alle Maleïnsäurederivate, nicht aber Fumarsäure und deren Derivate (Ber. 19, 1375. Vergl. Ann. 239, 137).

Maleïnsäure-anhydrid $C_4H_3O_3 = C_2H_2\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}O$ entsteht beim Destilliren von Maleïnsäure oder Fumarsäure, oder leichter beim Erhitzen von Maleïnsäure mit Acetylchlorid (vgl. S. 394); man reinigt es durch Krystallisation aus Chloroform (Ber. 12, 2281 u. 14, 2546). Es krystallisirt in Nadeln oder Prismen, schmilzt bei 53° (60°) und siedet bei 202° (196°). Mit Wasser verbindet es sich wieder zu Maleïnsäure, mit Brom bei 100° zu Isodibrombernsteinsäureanhydrid.

Brommaleïnsäure $C_4H_3BrO_4$ entsteht durch Kochen von dibrombernsteinsaurem Baryum oder der freien Säure mit Wasser; leicht lösliche Prismen, die bei 128° schmelzen. **Bromfumarsäure** $C_4H_3BrO_4$, Isobrommaleïnsäure genannt, entsteht aus Isodibrombernsteinsäure oder deren Baryumsalz durch Kochen mit Wasser; ferner durch Addition von HBr zu Acetylendicarbonsäure (S. 423). Sie bildet in Wasser leicht lösliche Blätter, die bei 177—178° schmelzen.

Brommaleïnsäure und Bromfumarsäure verhalten sich gegen Brom und HBr ganz wie Maleïnsäure und Fumarsäure. Beim Kochen mit verdünnter HBr-Säure geht die Brommaleïnsäure in Bromfumarsäure über; ebenso werden auch ihre Ester beim Erwärmen mit Jod in Bromfumarsäureester verwandelt. Durch Natriumamalgam werden beide in Fumarsäure und dann in Bernsteinsäure verwandelt. Beim Destilliren zerfallen beide in Wasser und Brommaleïnsäure-anhydrid C_4HBrO_3, das mit Wasser leicht Brommaleïnsäure bildet (Ann. 195, 56).

Dibrommaleïnsäure $C_2Br_2(CO_2H)_2$ entsteht beim Bromiren von Bernsteinsäure und durch Oxydation der sog. Mucobromsäure mittelst Bromwasser, Silberoxyd oder Salpetersäure. Sie ist sehr leicht löslich, schmilzt bei 120—125° und geht leicht in ihr Anhydrid $C_2Br_2(CO)_2O$ über, das bei 115° schmilzt und in Nadeln sublimirt (Ber. 13, 736). Ihr Halbaldehyd ist die sog. **Mucobromsäure** $C_4H_2Br_2O_3 = C_2Br_2\begin{matrix}CO_2H\\CHO\end{matrix}$, welche aus Brenzschleimsäure $C_5H_4O_3$ durch Einwirkung von Bromwasser gebildet wird. Sie krystallisirt in glänzenden Blättchen und schmilzt bei 120°. Durch Oxydation bildet sie Dibrommaleïnsäure; durch Baryt entstehen Malonsäure, Dibromacrylsäure und Brompropiolsäure.

Der Dialdehyd der Dibrommaleïnsäure $C_2Br_2\begin{matrix}CHO\\CHO\end{matrix}$ entsteht durch Einwirkung von Bromwasser auf Dibrombrenzschleimsäure $C_5H_2Br_2O_3$. Er schmilzt bei 88° und giebt durch Oxydation Mucobromsäure.

Dichlormaleïnsäure $C_2Cl_2(CO_2H)_2$. Ihr **Imid** $C_2Cl_2\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}NH$ entsteht aus Perchlorpyrocoll und aus Succinimid (S. 405) durch Erhitzen im Chlorstrom, und bildet bei 179° schmelzende Nadeln. Durch Kochen mit Kalilauge entsteht aus dem Imid die Dichlormaleïnsäure, welche zerfliessliche Krystalle bildet und beim Erhitzen in ihr Anhydrid $C_2Cl_2(CO)_2O$ übergeht, das bei 120° schmilzt. Durch Erhitzen mit Wasser wird das Imid unter Abspaltung von CO_2 in α-Dichloracrylsäure verwandelt (Ber. **16**, 2394, **17**, 553).

Durch Erhitzen von Bernsteinsäurechlorid mit PCl_5 entstehen zwei isomere **Dichlormaleïnsäurechloride** C_4Cl_6O, aus denen das Anhydrid und die Säure gebildet wird (Ber. **18**, Ref. 184).

Der Halbaldehyd der Dichlormaleïnsäure, die sog. **Mucochlorsäure** $C_2Cl_2\begin{matrix}CHO\\CO_2H\end{matrix}$ entsteht durch Einwirkung von Chlorwasser auf Brenzschleimsäure, schmilzt bei 125° und wird durch Alkalien in Ameisensäure und α-Dichloracrylsäure zerlegt.

---

2) **Säuren** $C_5H_6O_4 = C_3H_4(CO_2H)_2$.

Es sind 5 ungesättigte Dicarbonsäuren dieser Formel bekannt: Aethylidenmalonsäure, Methylenbernsteinsäure, Glutaconsäure, Itaconsäure, Citraconsäure und Mesaconsäure; die Structur der 3 letzteren Säuren ist noch nicht ermittelt. Die sog. Vinaconsäure oder Vinylmalonsäure, aus Aethylenbromid und Malonsäureester erhalten, ist identisch mit der vom Trimethylen derivirenden α-Trimethylendicarbonsäure.

Aethylidenmalonsäure $CH_3.CH:C(CO_2H)_2$ ist bisher nur als Aethylester erhalten worden. Derselbe entsteht durch Condensation von Malonsäureester mit Aethylaldehyd beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid (v. S. 415). Er siedet gegen 220°, unter 21 mm. Druck bei 118—120°. Durch Verseifen mit Barytwasser entsteht aus ihm eine Oxydicarbonsäure $C_3H_5(OH)(CO_2H)_2$. Mit Malonsäureester vereinigt er sich beim Erhitzen zu Aethylidendimalonsäureester (Ann. **218**, 161).

Durch Condensation von Malonsäureester mit Chloral beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid entsteht der Diaethylester der **Trichloraethylidenmalonsäure** $CCl_3.CH:C(CO_2H)_2$, ein dickes Oel, das gegen 160° bei 23 mm. Druck siedet.

Als **Methylenbernsteinsäure** $CH_2:C.CO_2H$ ist wahrscheinlich die sog. $\quad\quad\quad

Durch Einwirkung von PCl_5 auf Acetondicarbonsäure (S. 425) entsteht die **Chlorglutaconsäure** $Cl\overset{CH_2.CO_2H}{\underset{CH.CO_2H}{\diagup\!\diagdown}}$, welche bei 129° schmilzt und mit alkoh. Kalilauge Glutinsäure (S. 423) bildet (Ber. **20**, 147).

Citraconsäure und Itaconsäure stehen ihrem Verhalten nach in ähnlicher Beziehung zur Mesaconsäure, wie Maleïnsäure zur Fumarsäure. Aehnlich der Maleïnsäure geben sie Anhydride, während Mesaconsäure beim Destilliren in das Anhydrid der Citraconsäure übergeht.

Citraconsäure und Itaconsäure entstehen bei der Destillation von Citronensäure, wobei zunächst Aconitsäure $C_3H_3(CO_2H)_3$ (s. diese) gebildet wird, welche weiter durch Abspaltung von Wasser und CO_2 in Itaconsäure- und Citraconsäure-anhydrid übergeht: $C_6H_6O_6 = C_5H_4O_3 + H_2O + CO_2$. Im Destillat finden sich beide Anhydride, von denen das erstere sich mit Wasser leicht zu Itaconsäure verbindet (Ber. **13**, 1541). Die freie Itaconsäure zerfällt beim Destilliren in Wasser und Citraconsäureanhydrid, welches beim Erwärmen mit Wasser in die Säure übergeht. Erhitzt man Citraconsäure längere Zeit auf 100° oder die wässerige Lösung auf 130°, so geht sie in Itaconsäure über. Beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure oder mit conc. Halogenwasserstoffsäuren wird dagegen Citraconsäure in die schwerlösliche Mesaconsäure verwandelt.

Mit Chlor und Brom und den Halogenwasserstoffen verbinden sich Citra-, Ita- und Mesaconsäure zu Derivaten der Brenzweinsäure (s. S. 410); hierbei reagiren die beiden ersteren Säuren schon in der Kälte, die Mesaconsäure aber (ähnlich wie Fumarsäure) erst beim Erhitzen. Durch nascirenden Wasserstoff werden alle drei Säuren in ein und dieselbe Brenzweinsäure verwandelt. Bei der Electrolyse ihrer Natriumsalze (v. S. 66) zerfallen die 3 Säuren nach der Gleichung:

$$C_3H_4(CO_2H)_2 = C_3H_4 + 2CO_2 + H_2,$$

wobei aus Citraconsäure und Itaconsäure gew. Allylen $CH_3.C{:}CH$, aus Itaconsäure aber Isoallylen (S. 68) gebildet wird.

Citraconsäure $C_5H_6O_4$ wird aus ihrem Anhydride durch Erwärmen mit Wasser gewonnen. Sie krystallisirt in glänzenden Prismen, die an der Luft zerfliessen, und schmilzt bei 80°. Beim Destilliren zerfällt sie in Wasser und ihr Anhydrid. **Citraconsäure-anhydrid** $C_5H_4O_3$ entsteht auch beim Erwärmen der Säure mit Acetylchlorid und wird durch wiederholte Destillation des aus Citronensäure entstehenden Destillates (s. oben) gewonnen. Eine ölige Flüssigkeit, die bei 213—214° unter theilweiser Umwandlung in Xeronsäureanhydrid (S. 422) siedet; verbindet sich mit Wasser beim Erwärmen zu Citraconsäure.

Itaconsäure $C_5H_6O_4$ wird am besten durch Erhitzen von Citraconsäureanhydrid mit 3—4 Th. Wasser auf 150° erhalten. Sie krystallisirt in rhombischen Octaëdern, löst sich in 17 Th. Wasser von 10°, schmilzt bei 161° und zerfällt beim Destilliren in Wasser und Citraconsäureanhydrid. Mit Anilin giebt die Itaconsäure die Maleïnsäurereaction (S. 418 u. Ber. **19**, 1383). **Itaconsäure-anhydrid** $C_5H_4O_3$ wird durch Erwärmen von Itaconsäure mit Acetylchlorid erhalten (Ber. **13**, 1541). Es krystallisirt aus

Chloroform in rhombischen Prismen, schmilzt bei 68° und destillirt im luftverdünnten Raum unverändert, bei gew. Druck aber als Citraconsäureanhydrid über; in Wasser löst es sich zu Itaconsäure.

Mesaconsäure $C_5H_6O_4$ entsteht auch beim Erhitzen von Citra- und Itaconsäure mit wenig Wasser auf 200°, und wird durch Eindampfen von Citraconsäureanhydrid mit verdünnter Salpetersäure gewonnen (Ann. 188, 73). Sie ist in Wasser ziemlich schwer löslich (in 47 Th. bei 18°), krystallisirt in glänzenden Nadeln oder Prismen, schmilzt bei 202° und zerfällt bei 250° in Citraconsäureanhydrid und Wasser.

Ueber die Ester der Citra-, Ita- und Mesaconsäure siehe Ber. 14, 2785.

---

3) **Säuren** $C_6H_8O_4 = C_4H_6(CO_2H)_2$*).

Allylmalonsäure $CH_2{:}CH.CH_2.CH(CO_2H)_2$, aus Malonsäureester mittelst Jodallyl entstehend, krystallisirt in Prismen und schmilzt bei 103° (Ann. 216, 52). Durch Einwirkung von HBr-Säure wird sie in Carbovalerolactonsäure $C_6H_6O_3$ (das Lacton der γ-Oxypropylmalonsäure) verwandelt (v. S. 343):

$$CH_2{:}CH.CH_2.CH\begin{matrix}CO_2H\\CO_2H\end{matrix} \text{ giebt } \begin{matrix}CH_3.CH.CH_2.CH.CO_2H.\\ \quad\quad\quad\

dunkelroth. Mit Chromsäuremischung oxydirt, zerfällt es in 2 Mol. Essigsäure und $2CO_2$. Durch Natriumamalgam oder Erhitzen mit HJ-Säure wird es in symm. Dimethylbernsteinsäure (S. 412) verwandelt (Ber. **18**, 838). Mit metall. Zink verbindet sich die Pyrocinchonsäure analog der Maleïnsäure (Ber. **18**, 844).

---

4) **Säuren** $C_7H_{10}O_4 = C_5H_8(CO_2H)_2$.

Allylbernsteinsäure $C_3H_5.CH\begin{matrix}CH_2.CO_2H\\CO_2H\end{matrix}$ entsteht aus Allylaethenyltricarbonsäure $C_3H_5.C_2H_2(CO_2H)_3$ durch Abspaltung von CO_2 (Ber. **16**, 335). Sie krystallisirt aus Alkohol in Blättchen, schmilzt bei 94° und geht, über 140° erhitzt, in ihr Anhydrid $C_7H_8O_3$ über — ein gegen 250° siedendes Oel. Durch Einwirkung von HBr-Säure wird sie in **Carbocaprolactonsäure** $C_7H_{10}O_5$, das Lacton der γ-Oxypropylbernsteinsäure, übergeführt (v. S. 343):

$$CH_2{:}CH.CH_2.CH\begin{matrix}CH_2.CO_2H\\CO_2H\end{matrix} \quad \text{giebt} \quad CH_3.\underset{\displaystyle O}{CH}.CH_2.\underset{\displaystyle CO}{CH}.CH_2.CO_2H.$$

Dieselbe schmilzt be 69° und destillirt unzersetzt gegen 260°.

Teraconsäure $(CH_3)_2C{:}C\begin{matrix}CO_2H\\CH_2.CO_2H\end{matrix}$ entsteht in geringer Menge (neben Brenzterebinsäure, S. 228) bei der Destillation von Terebinsäure (Ann. **208**, 50) und wird durch Einwirkung von Natrium auf Terebinsäureester gewonnen (Ann. **220**, 254). Sie schmilzt bei 162° unter Zersetzung in Wasser und ihr Anhydrid $C_7H_8O_3$, das gegen 275° siedet und sich mit Wasser wieder zu Teraconsäure verbindet. Durch HBr-Säure oder Erwärmen mit Schwefelsäure wird sie in die isomere Terebinsäure (eine Lactonsäure, s. diese) übergeführt (Ann. **226**, 363):

$$\underset{\text{Teraconsäure}}{(CH_3)_2C{:}C\begin{matrix}CO_2H\\CH_2.CO_2H\end{matrix}} \quad \text{giebt} \quad \underset{\text{Terebinsäure.}}{(CH_3)_2C.\underset{\displaystyle O}{CH}\begin{matrix}CO_2H\\\\CH_2\end{matrix}\underset{\displaystyle CO}{}}$$

5) **Xeronsäure** $C_8H_{12}O_4 = \begin{matrix}C_2H_5.C.CO_2H\\\|\\C_2H_5.C.CO_2H\end{matrix}$ **Diaethylfumarsäure** (Ber. **15**, 1321) ist der Dimethylfumarsäure sehr ähnlich und zerfällt, aus ihren Salzen abgeschieden, sogleich in Wasser und ihr Anhydrid $C_8H_{10}O_3$. Letzteres entsteht als Nebenproduct beim Destilliren von Citraconsäureanhydrid und bildet ein in Wasser schwer lösliches Oel, das bei 242° siedet und mit Wasser flüchtig ist. Es entsteht ebenfalls aus α-Dibrombuttersäure $C_2H_5.CBr_2.CO_2H$ beim Erhitzen mit Silber (Ann. **239**, 276). Durch Erhitzen mit HJ-Säure wird es zu Diaethylbernsteinsäure (S. 414) reducirt.

Zweibasische Säuren $C_nH_{2n-6}O_4$.

Acetylendicarbonsäure $C_4H_2O_4 = \begin{matrix}C.CO_2H\\\|\|\\C.CO_2H\end{matrix}$ entsteht durch Einwirkung von alkoh. Kalilösung auf Dibrom- und Isodibrombernsteinsäure

(Ber. 18, 677). Sie krystallisirt mit 2 Mol. Wasser, die schon an der Luft entweichen; die wasserfreie Säure krystallisirt mit Aether in dicken Tafeln und schmilzt bei 175° unter Zersetzung. Mit den Halogenwasserstoffsäuren verbindet sich die Acetylendicarbonsäure zu Halogenfumarsäuren $C_4H_3XO_4$ (S. 418). Das primäre Kaliumsalz der Acetylendicarbonsäure C_4HKO_4 ist in Wasser schwer löslich und wird beim Erwärmen in CO_2 und propiolsaures Kalium (S. 231) zerlegt; in geringer Menge entsteht zugleich Acetylen.

Glutinsäure $\begin{matrix} C.CO_2H \\ \| \\ C.CH_2.CO_2H \end{matrix}$ entsteht aus Chlorglutaconsäure (S. 420) mittelst alkoh. Kali, krystallisirt aus Wasser in feinen Nadeln und schmilzt bei 145—146° unter Entwickelung von CO_2. Auch beim Kochen mit Wasser entwickelt sie CO_2.

Diallylmalonsäure $(C_3H_5)_2C\begin{matrix} CO_2H \\ CO_2H \end{matrix}$, aus Malonsäureester, schmilzt bei 133° und wird durch HBr-Säure in das entsprechende Dilacton $C_9H_{12}O_4$ übergeführt, welches bei 106° schmilzt (Ann. 216, 67). Beim Erhitzen zerfällt sie in CO_2 und Diallylessigsäure (S. 233).

Mehrfach ungesättigte Säuren sind:

Diacetylendicarbonsäure $C_6H_2O_4 = \begin{matrix} C{\equiv}C.CO_2H \\ | \\ C{\equiv}C.CO_2H \end{matrix}$ entsteht aus der Kupferverbindung der Propiolsäure (S. 231) mittelst Ferridcyankalium (Ber. 18, 678 u. 2269). Sie ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich, krystallisirt mit 1 Mol. H_2O in Nadeln oder Tafeln, färbt sich am Licht sogleich dunkelroth, und explodirt gegen 177° mit starkem Knall. Durch Natriumamalgam wird sie zu Hydromuconsäure und dann Adipinsäure reducirt und zugleich zu Propionsäure gespalten. Der Aethylester $C_6O_4(C_2H_5)_2$ ist ein bei 184° unter 200 mm. Druck siedendes Oel. Durch Zink und Salzsäure wird er gespalten und zu Propargylaethylaether $CH{\equiv}C.CH_2.O.C_2H_5$ (S. 116) reducirt (vergl. S. 232).

Tetraacetylendicarbonsäure $C_{10}H_2O_4 = \begin{matrix} C{\equiv}C.C{\equiv}C.CO_2H \\ | \\ C{\equiv}C.C{\equiv}C.CO_2H \end{matrix}$. Beim Erwärmen des sauren Natriumsalzes der Diacetylendicarbonsäure mit Wasser entweicht CO_2 und es entsteht das Natriumsalz der **Diacetylenmonocarbonsäure** $CH{\equiv}C.C{\equiv}C.CO_2Na$, die nicht in freiem Zustande erhalten werden konnte. Behandelt man die Kupferverbindung dieser Säure mit Ferridcyankalium (ähnlich wie bei der Diacetylendicarbonsäure, s. o.), so entsteht die Tetraacetylendicarbonsäure, welche aus Aether in schönen Nadeln krystallisirt, am Licht sehr rasch schwarz wird und beim Erhitzen sehr heftig explodirt (Ber. 18, 2271). Ueber einen Versuch zur Erklärung der Explosivität dieser Verbindungen s. Ber. 18, 2277.

Ketondicarbonsäuren.

Verschiedene zweibasische Ketonsäuren (s. S. 251) sind schon bei den Acetessigsäureestern, als Derivate derselben, angeführt worden (S. 263—265). Hier mögen noch folgende Ketonsäuren Stellung finden.

Mesoxalsäure $C_3H_2O_5 = CO\begin{matrix}CO_2H\\CO_2H\end{matrix}$ oder $C_3H_4O_6 = C(OH)_2\begin{matrix}CO_2H\\CO_2H\end{matrix}$

Dioxymalonsäure entsteht aus Amidomalonsäure (S. 402) durch Oxydation mit Jod in KJ-Lösung und aus Dibrommalonsäure beim Kochen mit Barytwasser oder Silberoxyd:

$$CBr_2\begin{matrix}CO_2H\\CO_2H\end{matrix} + 2H_2O = C(OH)_2\begin{matrix}CO_2H\\CO_2H\end{matrix} + 2HBr;$$

ferner aus Alloxan (Mesoxalylharnstoff, s. diesen) beim Kochen mit Barytwasser.

Zur Darstellung trägt man alloxansaures Baryum (5 Gr.) in auf 80° erwärmtes Wasser (1 Liter), erhitzt rasch zum Sieden (während 5—10 Minuten) und filtrirt. Aus dem Filtrate scheidet sich beim Erkalten mesoxalsaures Baryum als feines Krystallpulver aus. Man zerlegt dasselbe mit der aequivalenten Menge Schwefelsäure, filtrirt das Baryumsulfat ab, und dunstet die Lösung bei 40—50° ab, bis die rückständige Mesoxalsäure krystallinisch erstarrt.

Die Mesoxalsäure krystallisirt mit 1 Mol. Wasser $CO(CO_2H)_2 + H_2O = C(OH)_2(CO_2H)_2$ in zerfliesslichen Prismen, schmilzt bei 115° ohne Wasser zu verlieren und zersetzt sich beim höheren Erhitzen in CO_2 und Glyoxylsäure $CHO.CO_2H$. In wässeriger Lösung zerfällt sie schon beim Eindampfen in CO und Oxalsäure.

Da die Mesoxalsäure 1 Mol. Wasser fest gebunden enthält und auch alle ihre Salze bei 110° getrocknet 1 Mol. Wasser enthalten, so ist sie als eine Dihydroxylverbindung, als Dioxymalonsäure $= C(OH)_2(CO_2H)_2$, aufzufassen. Wir sehen hier, ähnlich wie bei der Glyoxylsäure, eine feste Bindung zweier OH-Gruppen an 1 C-Atom, das mit negativen CO_2H-Gruppen verbunden ist (vgl. S. 307). Anderseits verhält sich die Mesoxalsäure wie eine Ketonsäure (S. 252), indem sie, unter Austritt von Wasser, mit primären Alkalisulfiten Verbindungen bildet, und durch Einwirkung von Natriumamalgam, in wässeriger Lösung bei 90°, in Tartronsäure übergeführt wird:

$$CO\begin{matrix}CO_2H\\CO_2H\end{matrix} + H_2 = CH(OH)\begin{matrix}CO_2H\\CO_2H\end{matrix}.$$

Mit Hydroxylamin bildet sie Isonitrosomalonsäure (S. 401).

Das Baryumsalz der Mesoxalsäure $C(OH)_2\begin{matrix}CO.O\\CO.O\end{matrix}Ba$ und das Calciumsalz scheiden sich als krystallinische Pulver aus und sind

auch in heissem Wasser sehr schwer löslich. Das Ammoniumsalz $C(OH)_2(CO_2.NH_4)_2$, durch Verdunsten der Lösung der Säure in Ammoniumcarbonat erhalten, krystallisirt in Nadeln. Das Silbersalz $C(OH)_2(CO_2Ag)_2$, durch Fällen des Natriumsalzes mit Silbernitrat oder durch Zersetzen von Dibrommalonsäure mit Silberoxyd erhalten, bildet ein weisses amorphes Pulver, das sich an der Luft schwärzt und beim Kochen mit Wasser in freie Mesoxalsäure, oxalsaures Silber, Silber und CO_2 zerfällt.

Der Diaethylester $C(OH)_2(CO_2.C_2H_5)_2$ wird durch Einwirkung von C_2H_5J auf das Silbersalz erhalten und bildet ein wenig beständiges Oel. Mit wässerigem Ammoniak giebt er ein krystallinisches Diamid $C(OH)_2(CO.NH_2)_2$. Durch Einwirkung von Acetylchlorid auf den Ester entsteht die Diacetylverbindung $C(O.C_2H_3O)_2{<}^{CO_2.C_2H_5}_{CO_2.C_2H_5}$ (v. S. 180), die in langen Nadeln krystallisirt und gegen 145° schmilzt.

Acetondicarbonsäure $C_5H_6O_5 = CO{<}^{CH_2.CO_2H}_{CH_2.CO_2H}$ entsteht aus Citronensäure beim Erwärmen mit Schwefelsäure:

$$\begin{array}{l} CH_2.CO_2H \\ | \\ C(OH).CO_2H \\ | \\ CH_2.CO_2H \end{array} = \begin{array}{l} CH_2.CO_2H \\ | \\ CO \\ | \\ CH_2.CO_2H \end{array} + H_2O + CO.$$

Man erhitzt entwässerte Citronensäure mit 2 Th. conc. Schwefelsäure auf dem Wasserbade so lange noch Kohlenoxyd entweicht und bis die Entwickelung von CO_2 beginnt. Die rasch abgekühlte Masse wird mit $2^1/_2$ Th. Wasser versetzt, wobei die Säure sich als Krystallwasser abscheidet. Zur Darstellung des Diaethylesters giesst man direct das Reactionsproduct in absol. Alkohol (Ber. 17, 2542 u. 18, Ref. 468).

Die Acetondicarbonsäure ist in Wasser und Aether leicht löslich, krystallisirt in farblosen Nadeln und schmilzt gegen 130°, indem sie sich in CO_2 und Aceton zersetzt. Die gleiche Zersetzung erleidet sie beim Kochen mit Wasser, Säuren oder Alkalien; als Zwischenproduct entsteht auch Acetessigester. Durch Eisenchlorid wird die Lösung der Säure violet gefärbt. Als Ketonsäure verbindet sie sich mit Phenylhydrazin; mit CNH bildet sie ein Oxycyanid (S. 186), das durch Salzsäure wieder in Citronensäure übergeführt werden kann. Der Diaethylester $C_5H_4(C_2H_5)_2O_5$ (Darstellung s. o.) bildet eine ölige nur unter vermindertem Drucke destillirbare Flüssigkeit; analog wie im Malonsäureester und im Acetessigester können in ihm die 4H-Atome der zwei CH_2-Gruppen successive durch Alkyle ersetzt werden (Ber. 18, 2289).

Durch Einwirkung von PCl_5 auf Acetondicarbonsäure entsteht Chlorglutaconsäure (S. 420). Mit Ammoniak verbindet sich der Diaethylester zu Oxyamidoglutaminsäureester (Ber. 18, 2290), welcher sich weiter

zu sog. Glutazin (s. dieses), einem Trioxypyridinderivat condensirt (Ber. 19, 2694). Mit Anilinen condensirt sich Acetondicarbonsäureester (analog dem Acetessigester, S. 261) zu Estern von Oxychinolincarbonsäuren. Mit Phenylhydrazin entstehen Derivate des Oxychinizins (= Pyrazols) (Ber. 18, Ref. 469). Durch Einwirkung von metallischem Natrium wird Acetondicarbonsäureester (ähnlich wie Malonsäureester zu Phloroglucintricarbonsäureester, S. 401) zu Dioxyphenylessigdicarbonsäureester condensirt (Ber. 19, 1446).

Oxalessigsäure $C_4H_4O_5 = \begin{matrix} CO.CO_2H \\ | \\ CH_2.CO_2H \end{matrix}$. Ihr Diaethylester entsteht (in analoger Weise wie Acetessigester, S. 257) durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemenge von Oxalsäureester mit Essigsäureester (Ber. 19, 3225).

$$\begin{matrix} CO.O.C_2H_5 \\ | \\ CO.O.C_2H_5 \end{matrix} + CH_2Na.CO_2.C_2H_5 = \begin{matrix} CO.O.C_2H_5 \\ | \\ CO.CHNa.CO_2.C_2H_5 \end{matrix} + C_2H_5.OH.$$

Aus der Natriumverbindung wird durch verdünnte Säuren der Oxalessigsäureester als ein dickes Oel abgeschieden, das sich beim Erhitzen leicht zersetzt. Beim Kochen mit Alkalien zerfällt der Ester in Alkohol, Oxalsäure und Essigsäure; beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure erleidet der Ester die Ketonspaltung (s. S. 258), in der CO_2 und Brenztraubensäure $CH_3.CO.CO_2H$ gebildet werden. Durch Eisenchlorid wird die Lösung des Esters tiefroth gefärbt.

Die Oxalessigsäure ist zugleich eine α- und β-Ketonsäure (s. S. 252). Die Verbindung des Esters mit Phenylhydrazin giebt durch Condensation (ähnlich wie Phenylhydrazinacetessigester, S. 261) ein Pyrazolderivat.

Die Phenylhydrazinverbindung der Amidooxalessigsäure $\begin{matrix} C(N_2H.C_6H_5).CO_2H \\ | \\ CH(NH_2).CO_2H \end{matrix}$ ist durch Reduction der Diphenylhydrazin-Dioxyweinsäure erhalten worden (Ber. 20, 245).

Lässt man Natrium auf ein Gemenge von Oxalsäureester mit 2 Mol. Essigsäureester einwirken, so entsteht analog dem Oxalessigsäureester der **Oxalyldiessigsäureester** $\begin{matrix} CO.CH_2.CO_2.C_2H_5 \\ | \\ CO.CH_2.CO_2.C_2H_5 \end{matrix} =$ $C_{10}H_{14}O_6$, eine blättrige Krystallmasse, die bei 76—77° schmilzt, und durch Eisenchlorid in alkoh. Lösung intensiv roth gefärbt wird (Ber. 20, 591). Derselbe Ester, **Ketipinsäureester** genannt ist auch durch Einwirkung von Zink auf ein Gemenge von Oxalsäureester mit Chloressigsäureester erhalten worden (Ber. 20, 202).

Ueber **Acetylmalonsäure** $CH_3.CO.CH(CO_2H)$ etc. s. S. 263 und Ber. 20, 1326.

Carbamide der Dicarbonsäuren.

Die Harnstoffderivate oder Carbamide (Ureïde) der Dicarbonsäuren sind denen der zweiwerthigen Säuren ganz analog (v. S. 383). Werden 2H-Atome im Harnstoff durch die Säureradicale ersetzt, so resultiren die eigentlichen Ureïde, welche bei der Einwirkung von Alkalien zunächst in die sog. Ursäuren übergehen:

$$\underset{\text{Oxalylharnstoff}}{CO\begin{matrix}\diagup NH\_CO \\ \diagdown NH\_CO\end{matrix}} + H_2O = \underset{\text{Oxalursäure}}{CO\begin{matrix}\diagup NH.CO.CO.OH \\ \diagdown NH_2\end{matrix}}$$

Letztere zerfallen weiter in Harnstoff (resp. CO_2 und NH_3) und die Säure, während aus den Ureïden der zweiwerthigen Säuren Amidosäuren entstehen. Die meisten Ureïde sind zuerst als Zersetzungsproducte der Harnsäure erhalten worden.

Oxalylharnstoff $C_3H_2N_2O_3 = CO\begin{matrix}\diagup NH.CO \\ \diagdown NH.CO\end{matrix}$, **Parabansäure,** entsteht durch energische Oxydation von Harnsäure und Alloxan (v. S. 432) und wird durch Verdampfen der Lösung von Harnsäure in 3 Th. gew. Salpetersäure erhalten (Ann. 172, 74). Synthetisch wird er durch Einwirkung von $POCl_3$ auf ein Gemenge von Harnstoff und Oxalsäure gebildet. Er löst sich in Wasser und Alkohol, nicht aber in Aether, und krystallisirt in Nadeln oder Prismen; unter gewissen Bedingungen scheidet er sich mit 1 Mol. Wasser in grossen Krystallen ab, die erst bei 150° das Wasser verlieren. Der Oxalylharnstoff reagirt sauer, besitzt einen säureartigen Charakter, da er zwei an Carbonyle gebundene Imidgruppen enthält (s. S. 405) und wird gew. Parabansäure genannt.

Die Salze der Parabansäure sind meist sehr unbeständig und werden durch Wasser sogleich in Oxalsäure-Salze übergeführt. Die primären Alkalisalze, wie $C_3HKN_2O_3$, werden als krystallinische Niederschläge gefällt, wenn man zu der Lösung von Parabansäure in absol. Alkohol Kalium- oder Natriumaethylat hinzufügt. Das Disilbersalz $C_3Ag_2N_2O_3$ wird aus den Lösungen der Säure durch Silbernitrat als krystallinischer Niederschlag gefällt.

Methylparabansäure $C_3H(CH_3)N_2O_3$ entsteht durch Kochen von Methylharnsäure oder Methylalloxan mit Salpetersäure, oder von Theobromin mit Chromsäuremischung. Sie ist auch in Aether löslich und krystallisirt in Prismen, die bei 149,5° schmelzen. Durch Alkalien wird sie in Methylharnstoff und Oxalsäure gespalten.

Dimethylparabansäure $C_3(CH_3)_2N_2O_3$, **Cholestrophan,** entsteht aus Theïn beim Kochen mit Salpetersäure, Chlorwasser oder Chromsäuremischung,

ferner aus parabansaurem Silber $C_3Ag_2N_2O_3$ beim Erwärmen mit Methyljodid. Krystallisirt in glänzenden Blättchen, schmilzt bei 145° und destillirt gegen 276°. Durch Alkalien wird sie in Oxalsäure und Dimethylharnstoff gespalten, welcher weiter in CO_2 und 2 Mol. $CH_3.NH_2$ zerfällt.

Oxalursäure $C_3H_4N_2O_4 = CO\begin{matrix}NH.CO.CO_2H\\NH_2\end{matrix}$. Ihre Salze entstehen durch Einwirkung von Basen auf Parabansäure, sind in Wasser schwer löslich und scheiden sich meist krystallinisch ab. Das Ammoniumsalz $C_3H_3(NH_4)N_2O_4$ und das Silbersalz $C_3H_3AgN_2O_4$ krystallisiren in glänzenden Nadeln. Die freie Oxalursäure wird aus ihren Salzen durch Mineralsäuren als schwerlösliches krystallinisches Pulver abgeschieden. Beim Kochen mit Alkalien oder Wasser zerfällt sie in Harnstoff und Oxalsäure; beim Erhitzen mit $POCl_3$ auf 200° wird sie wieder in Parabansäure übergeführt.

Ihr Aethylester $C_3H_3(C_2H_5)N_2O_4$ entsteht aus dem Silbersalz mittelst Aethyljodid und ist synthetisch durch Einwirkung von Chloroxalsäureester auf Harnstoff erhalten worden:

$$CO\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix} + \begin{matrix}COCl\\|\\CO_2.C_2H_5\end{matrix} = CO\begin{matrix}NH.CO.CO_2.C_2H_5\\NH_2\end{matrix} + HCl.$$

Er krystallisirt aus heissem Wasser in feinen glänzenden Nadeln, die bei 177° unter Zersetzung schmelzen. Versetzt man die wässerige Lösung mit Ammoniak und Silbernitrat, so wird parabansaures Silber gefällt.

Oxaluramid $C_3H_5N_3O_3 = CO\begin{matrix}NH.CO.CO.NH_2\\NH_2\end{matrix}$, Oxalan, entsteht aus Oxalursäureester beim Erhitzen mit Ammoniak, und beim Schmelzen von Harnstoff mit Oxaminsäureester $CO\begin{matrix}NH_2\\CO_2.C_2H_5\end{matrix}$. Es scheidet sich als krystallinischer, in Wasser schwer löslicher Niederschlag ab, und zerfällt beim Kochen mit Wasser in Harnstoff, NH_3 und Oxalsäure.

Glyoxalylharnstoff $C_3H_4N_2O_3 = CO\begin{matrix}NH.CH.OH\\|\\NH.CO\end{matrix}$, **Allantursäure**, das Ureïd der Glyoxalsäure $CH(OH)_2.CO_2H$, entsteht aus Allantoïn beim Erwärmen mit Barytwasser oder PbO_2 und durch Oxydation von Glycolylharnstoff (Hydantoïn. S. 383). Eine zerfliessliche, in Alkohol unlösliche amorphe Masse; bildet mit 1 Aeq. der Basen Salze. Beim Kochen des Kaliumsalzes mit Wasser zerfällt er in Harnstoff und Glyoxalsäure, die sich weiter in Glycolsäure und Oxalsäure umsetzt (v. S. 385).

Ein Diureïd der Glyoxalsäure ist das **Allantoïn** $C_4H_6N_4O_3$, das im Harne saugender Kälber, in der Allantoïnflüssigkeit der Kühe und im menschlichen Harn nach dem Genuss von Gerbsäure vorkommt. Künstlich entsteht es beim Erhitzen von Glyoxalsäure (wie auch von Mesoxalsäure $CO(CO_2H)_2$) mit Harnstoff auf 100°:

$$2\,CO\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix} + \begin{matrix}CHO\\|\\CO.OH\end{matrix} = CO\begin{matrix}NH.CH.NH\\NH.CO\ NH_2\end{matrix}CO + 2H_2O.$$

In ähnlicher Weise entsteht aus Harnstoff und Brenztraubensäure der Körper $C_5H_8N_4O_3$ (Pyruvil).

Man gewinnt das Allantoïn durch Oxydation von Harnsäure mittelst PbO_2 und MnO_2, rothem Blutlaugensalz oder mit alkalischer Chamäleonlösung (Ber. 7, 227):

$$C_5H_4N_4O_3 + O + H_2O = C_4H_6N_4O_3 + CO_2.$$

Das Allantoïn krystallisirt in glänzenden Prismen, die in kaltem Wasser wenig, in heissem Wasser und Alkohol leicht löslich sind. Es reagirt neutral, löst sich aber in Alkalien zu Salzen. Ammoniakalische Silbernitratlösung fällt die Verbindung $C_4H_5AgN_4O_3$ als weisses Pulver aus. Beim Kochen mit Barytwasser zersetzt es sich in CO_2, NH_3, Oxalsäure und Glycolylharnstoff (Hydantoïn. S. 383).

Durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Allantoïn entsteht das sog. **Glycoluril** $C_4H_6N_4O_2$, das indentisch ist mit dem aus Glyoxal und Harnstoff mittelst Salzsäure entstehenden **Acetylenharnstoff** (Ber. 19, 2479):

$$2\,CO\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix} + \begin{matrix}CHO\\|\\CHO\end{matrix} = CO\begin{matrix}NH.CH.NH\\NH.CH.NH\end{matrix}CO + 2H_2O.$$

Es krystallisirt in langen Nadeln oder Prismen und wird beim Kochen mit Barytwasser in Hydantoïnsäure (S. 383) und Harnstoff gespalten.

Malonylharnstoff $C_4H_4N_2O_3 = CO\begin{matrix}NH.CO\\NH.CO\end{matrix}CH_2$, **Barbitursäure**, entsteht aus Alloxantin (S. 433) beim Erwärmen mit conc. Schwefelsäure und aus Dibrombarbitursäure durch Einwirkung von Natriumamalgam. Synthetisch wird er durch Erhitzen von Malonsäure und Harnstoff mit $POCl_3$ auf 100° gebildet. Er krystallisirt aus heissem Wasser mit 2 Mol. H_2O in grossen Prismen und wird beim Kochen mit Alkalien in Malonsäure und Harnstoff gespalten.

Im Malonylharnstoff kann ähnlich wie in der Malonsäure der Wasserstoff der Gruppe CH_2 leicht durch Brom, NO_2 und die Isonitrosogruppe ersetzt werden. Auch in seinen Salzen sind die Metalle an Kohlenstoff gebunden und können durch Alkyle vertreten werden (Ber. 14, 1643, 15, 2846).

Fügt man zu der Lösung von Barbitursäure in Ammoniak Silbernitrat, so wird das Silbersalz $C_4H_2Ag_2N_2O_3$ als weisser Niederschlag gefällt, aus welchem mittelst Methyljodid **Dimethylbarbitursäure** $CO\begin{matrix}NH.CO\\NH.CO\end{matrix}C(CH_3)_2$ gebildet wird. Letztere krystallisirt in glänzenden Blättchen, schmilzt noch nicht bei 200° und sublimirt leicht. Beim

Kochen mit Alkalien wird sie in CO_2, NH_3 und Dimethylmalonsäure zerlegt. Die mit ihr isomere **β-Dimethylbarbitursäure** $CO<^{N(CH_3).CO}_{N(CH_3).CO}>CH_2$ entsteht aus Malonsäure und Dimethylharnstoff mittelst $POCl_3$ und schmilzt bei 123°.

Durch Einwirkung von Brom auf Barbitursäure, auf Nitro-, Isonitroso- und Amidobarbitursäure entsteht **Dibrombarbitursäure** $C_4H_2Br_2N_2O_3 = CO<^{NH.CO}_{NH.CO}>CBr_2$, die in heissem Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich ist und in Blättchen oder Prismen krystallisirt. Beim Kochen mit Wasser geht sie in Mesoxalylharnstoff (Alloxan) über. Durch Natriumamalgam oder HJ wird sie in Barbitursäure verwandelt, durch Schwefelwasserstoff in Tartronylharnstoff (Dialursäure).

Nitrobarbitursäure $C_4H_3(NO_2)N_2O_3$, **Dilitursäure**, entsteht durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Barbitursäure und durch Oxydation von Violursäure (Ber. **16**, 1135). Sie krystallisirt mit $3H_2O$ in farblosen Blättchen oder Prismen, die sich in Wasser mit gelber Farbe lösen. Sie vermag 3 Atome Wasserstoff gegen Metalle auszutauschen, bildet aber vorherrschend Salze mit nur 1 Aeq. der Metalle, die sehr beständig sind und durch Mineralsäuren meist nicht zerlegt werden.

Isonitroso-barbitursäure $C_4H_2(N.OH)N_2O_3$, **Violursäure**, entsteht durch Einwirkung von Kaliumnitrat auf Barbitursäure; aus der Lösung fällt man mit Baryumchlorid das rothe Baryumsalz und zerlegt letzteres mit Schwefelsäure. Ferner wird sie (nach der allgemeinen Bildungsweise der Isonitrosoverbindungen, s. S. 186) durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Alloxan gebildet. Sie krystallisirt mit 1 Mol. H_2O in gelben rhombischen Octaëdern. Mit 1 Aeq. der Metalle bildet sie blau-, violett- und gelbgefärbte Salze. Das Kaliumsalz $C_4H_2K(NO)N_2O_3 + 2H_2O$ krystallisirt in dunkelblauen Prismen und löst sich in Wasser mit violetter Farbe. Essigsaures Eisenoxyd färbt die Lösung dunkelblau. Beim Erhitzen mit Alkalien zerfällt die Violursäure in Harnstoff und Isonitrosomalonsäure (S. 401).

Amidobarbitursäure $C_4H_3(NH_2)N_2O_3$ (**Uramil**, Dialuramid, Murexan) entsteht durch Reduction von Nitro- und Isonitroso-barbitursäure mit HJ-Säure, durch Kochen von Thionursäure mit Wasser, und wird aus Alloxantin beim Kochen mit Salmiaklösung gewonnen:

$$\underset{\text{Alloxantin}}{C_8H_4N_4O_7} + NH_3.HCl = \underset{\text{Uramil}}{C_4H_3(NH_2)N_2O_3} + \underset{\text{Alloxan.}}{C_4H_2N_2O_4} + HCl$$

Das Alloxan bleibt in Lösung, während Uramil sich abscheidet. Es löst sich wenig in heissem Wasser und krystallisirt in farblosen, glänzenden Nadeln, die sich an der Luft roth färben. Beim Kochen der Lösung mit Ammoniak entsteht Murexid (S. 434). Durch salpetrige Säure wird Uramil in Alloxan verwandelt:

$$CO<^{NH.CO}_{NH.CO}>CH.NH_2 \text{ giebt } CO<^{NH.CO}_{NH.CO}>CO.$$

Thionursäure $C_4H_5N_3SO_6 = CO<^{NH.CO}_{NH.CO}>C<^{NH_2}_{SO_3H}$, Sulfamidobarbitur-

säure, entsteht aus Isonitrosobarbitursäure und aus Alloxan beim Erwärmen mit Ammoniumsulfit. Ihr Ammoniumsalz $C_4H_4(NH_4)N_3SO_6 + H_2O$ wird durch Kochen von Alloxan mit schwefliger Säure und Ammoniak erhalten und scheidet sich in glänzenden Schuppen ab. Die freie Thionursäure wird aus dem Bleisalz durch H_2S abgeschieden und bildet eine leicht lösliche krystallinische Masse. Sie reducirt ammoniakalische Silberlösung und zerfällt beim Kochen mit Wasser in Schwefelsäure und Uramid.

Tartronylharnstoff $C_4H_4N_2O_4 = CO\begin{smallmatrix}NH.CO\\NH.CO\end{smallmatrix}CH.OH$, **Dialursäure**, das Ureïd der Tartronsäure $CH(OH)(CO_2H)_2$, entsteht durch Reduction von Mesoxalylharnstoff (Alloxan) mit Zink und Salzsäure, und von Dibrombarbitursäure mit H_2S. Fügt man zu der wässerigen Lösung von Alloxan etwas CNH-Säure und Kaliumcarbonat, so scheidet sich dialursaures Kalium ab, während oxalursaures Kalium gelöst bleibt:

$$2C_4H_2N_2O_4 + 2KOH = \underset{\text{Dialurs. Salz}}{C_4H_3KN_2O_4} + \underset{\text{Oxalurs. Salz.}}{C_3H_3KN_2O_4} + CO_2$$

Die Dialursäure krystallisirt in Nadeln oder Prismen, reagirt stark sauer und bildet Salze mit 1 und 2 Aeq. der Metalle. An der Luft färbt sie sich roth, absorbirt Sauerstoff und geht in Alloxantin über: $2C_4H_4N_2O_4 + O = C_8H_4N_4O_7 + 2H_2O$.

Mesoxalylharnstoff $C_4H_2N_2O_4 = CO\begin{smallmatrix}NH.CO\\NH.CO\end{smallmatrix}CO$, **Alloxan**, das Ureïd der Mesoxalsäure, entsteht durch gemässigte Oxydation von Harnsäure oder Alloxantin mit Salpetersäure oder Chlor und Brom.

Zur Darstellung trägt man in kalte Salpetersäure vom spec. Gew. 1,4 allmählich Harnsäure ein, so lange noch eine Reaction stattfindet und lässt einige Zeit stehen. Der ausgeschiedene Krystallbrei von Alloxan wird auf einem Asbestfilter abgesaugt, im Wasserbade bis zur Entfernung aller Salpetersäure erwärmt und dann aus Wasser umkrystallisirt; in der Mutterlauge findet sich Alloxantin.

Alloxantin wird mit conc. Salpetersäure (sp. Gew. 1,46) befeuchtet, einige Tage stehen gelassen bis zur völligen Umwandlung in Alloxan (eine Probe muss sich in kaltem Wasser leicht lösen) und letzteres wie angegeben gereinigt.

Das Alloxan krystallisirt aus warmem Wasser mit 4 Mol. H_2O in grossen glänzenden rhombischen Prismen, die an der Luft unter Abscheidung von $3H_2O$ verwittern; das letzte Mol. Wasser findet sich, ähnlich wie in der Mesoxalsäure, fest gebunden (vgl. S. 424) und entweicht erst bei 150^0. Aus einer heissen Lösung scheiden sich kleine beständige Krystalle mit $1H_2O$ ab. Es ist in Wasser leicht löslich, reagirt stark sauer und besitzt einen unangenehmen Geschmack. Die Lösung färbt die Haut nach einiger Zeit purpurroth. Eisenoxydulsalze färben

die Lösung tief indigoblau. Fügt man zur wässerigen Lösung etwas CNH-Säure und Ammoniak, so zerfällt das Alloxan in CO_2, Dialursäure und Oxaluramid (S. 428), das sich als weisser Niederschlag abscheidet (Reaction auf Alloxan).

Mit den primären Alkalisulfiten vereinigt sich Alloxan, ähnlich der Mesoxalsäure, zu krystallinischen Verbindungen, wie $C_4H_2N_2O_4 . SO_3KH + H_2O$. Das reine Alloxan hält sich unverändert, bei Gegenwart von wenig Salpetersäure aber wird es in Alloxantin verwandelt. Durch Alkalien, Kalk oder Barytwasser wird es schon in der Kälte in Alloxansäure übergeführt. Die wässerige Lösung zersetzt sich allmählich, schneller beim Kochen, in Alloxantin, Parabansäure und CO_2:

$$3C_4H_2N_2O_4 = \underset{\text{Alloxantin}}{C_8H_4N_4O_7} + \underset{\text{Oxalylharnstoff.}}{C_3H_2N_2O_3} + CO_2$$

Beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure wird das Alloxan zu Parabansäure (Oxalylharnstoff) und CO_2 oxydirt:

$$CO\langle \begin{matrix} NH.CO \\ NH.CO \end{matrix} \rangle CO + O = CO\langle \begin{matrix} NH.CO \\ NH.CO \end{matrix} \rangle + CO_2,$$

Mesoxalylharnstoff — Oxalylharnstoff

indem der Rest der Mesoxalsäure, ähnlich wie die freie Mesoxalsäure (S. 424), leicht eine CO-Gruppe unter Bildung von Oxalyl abspaltet.

Durch Reductionsmittel, wie HJ-Säure, wird das Alloxan in der Kälte in Alloxantin, beim Erwärmen aber in Tartronylharnstoff (Dialursäure) übergeführt.

Methylalloxan $C_4H(CH_3)N_2O_4$ entsteht durch Oxydation von Methylharnsäure und wird durch Alkalien sogleich in Methylalloxansäure übergeführt. Durch Kochen mit Salpetersäure bildet es Methylparabansäure (S. 427).

Dimethylalloxan $CO(N.CH_3)_2C_3O_3$ entsteht durch Einwirkung von wässerigem Chlor (HCl-Säure und $KClO_3$) auf Theïn und durch vorsichtige Oxydation von Tetramethylalloxantin mit Salpetersäure; beim Verdunsten der Lösung hinterbleibt es als ein nicht krystallisirbarer Syrup. Es zeigt alle Reactionen des Alloxans. Durch H_2S wird es zu Tetramethylalloxantin (S. 433) reducirt. Durch energische Oxydation bildet es Dimethyloxalylharnstoff (S. 427).

Alloxansäure $C_4H_4N_2O_5 = CO\langle \begin{matrix} NH.CO.CO.CO.OH \\ NH_2 \end{matrix}$ entsteht aus Alloxan durch Aufnahme von Wasser bei der Einwirkung von Basen in der Kälte. Fügt man zu der warmen Lösung von Alloxan Barytwasser, so lange der zunächst entstehende Niederschlag sich beim Schütteln noch auflöst, so scheidet sich beim Erkalten alloxansaures Baryum $C_4H_2BaN_2O_5 + 4H_2O$ in feinen Nadeln aus. Durch Zersetzen des Baryumsalzes mit Schwefelsäure und Verdunsten bei 30—40° gewinnt man die freie Alloxansäure als eine strahlig krystallinische Masse, die in Wasser leicht löslich ist. Sie reagirt stark sauer, löst Zink auf und stellt eine

zweibasische Säure dar, indem der Wasserstoff sowohl der Carboxyl- als auch der Imid-gruppe durch Metalle ersetzbar ist (s. S. 415). Beim Kochen der Salze mit Wasser zerfallen sie in Harnstoff und Salze der Mesoxalsäure.

Durch Zusammentritt von 2 Mol. der Ureïde der Dicarbonsäuren deriviren die Körper: Oxalantin, Alloxantin, Hydurilsäure und Purpursäure, welche man als Diureïde bezeichnet.

Oxalantin $C_6H_6N_4O_6$, **Leucotursäure**, entsteht durch Einwirkung von Zink und Salzsäure auf Oxalylharnstoff: $2C_3H_2N_2O_3 + H_2 = C_6H_6N_4O_6$ und wird aus dem Zinksalz durch H_2S abgeschieden. Es bildet in Wasser schwer lösliche Krystallkrusten und reducirt ammoniakalische Lösungen von Silber und Quecksilber.

Alloxantin $C_8H_4N_4O_7$ entsteht aus Alloxan durch Reduction mit $SnCl_2$, Zink und Salzsäure, oder H_2S in der Kälte: $2C_4H_2N_2O_4 + H_2 = C_8H_4N_4O_7 + H_2O$; ferner beim Mengen der Lösungen von Alloxan und Dialursäure: $C_4H_2N_2O_4 + C_4H_4N_2O_4 = C_8H_4N_4O_7 + H_2O$. Am leichtesten gewinnt man es durch Erwärmen von Harnsäure mit verdünnter Salpetersäure (Ann. 147, 367). Es krystallisirt aus heissem Wasser mit $3H_2O$ in kleinen harten Prismen und färbt sich in NH_3-haltiger Luft roth. Die Lösung reagirt sauer, wird durch Eisenchlorid und Ammoniak tief blau gefärbt und giebt mit Barytwasser einen violetten Niederschlag, der beim Kochen in ein Gemenge der Baryumsalze von Alloxansäure und Dialursäure verwandelt wird.

Tetramethylalloxantin $C_8(CH_3)_4N_4O_7 = C_{12}H_{12}N_4O_7$, **Amalinsäure**, entsteht durch Einwirkung von Salpetersäure oder Chlorwasser auf Theïn, oder leichter durch Reduction von Dimethylalloxan (S. 432) mittelst Schwefelwasserstoff (Ann. 215, 258):

$$2C_5(CH_3)_2N_2O_4 + H_2 = C_8(CH_3)_4N_4O_7 + H_2O.$$

Es bildet farblose, schwer lösliche Krystalle und färbt die Haut roth; durch Alkalien und Barytwasser wird es veilchenblau gefärbt. Durch vorsichtige Oxydation mit Salpetersäure oder durch Einwirkung von Chlor (Ann. 221, 339) wird es wieder in Dimethylalloxan übergeführt; durch energischere Oxydation entsteht Dimethylparabansäure.

Hydurilsäure $C_8H_6N_4O_6$. Ihr Ammoniumsalz entsteht beim Kochen von Alloxantin mit verdünnter Schwefelsäure, beim Erhitzen von Dialursäure mit Glycerin auf 150°, und wird durch Erhitzen von wasserhaltigem Alloxan oder Alloxantin auf 170° gewonnen; durch Zerlegen des Kupfersalzes mit Salzsäure erhält man die freie Säure. Sie krystallisirt aus heissem Wasser mit $2H_2O$ in kleinen Prismen und stellt eine zweibasische Säure dar. Eisenchlorid färbt die Lösung der Säure oder ihrer Salze dunkelgrün. Durch gew. Salpetersäure wird sie in Nitro- und Nitrosobarbitursäure gespalten; durch rauchende Salpetersäure wird Alloxan gebildet.

Purpursäure $C_8H_5N_5O_6$ ist in freiem Zustande nicht bekannt, da sie bei der Abscheidung aus ihren Salzen durch Mineralsäuren sogleich

in Alloxan und Uramil zerfällt. Ihr Ammoniumsalz $C_8H_4(NH_4)N_5O_6 + H_2O$ stellt das als Farbstoff angewandte **Murexid** dar. Dasselbe entsteht: beim Erhitzen von Alloxantin auf 100° in Ammoniakgas; beim Mengen ammoniakalischer Lösungen von Alloxan und Uramil:

$$C_4H_2N_2O_4 + C_4H_5N_3O_3 + NH_3 = C_8H_4(NH_4)N_5O_6 + H_2O;$$

beim Eindampfen von Harnsäure mit verdünnter Salpetersäure und Uebergiessen des Rückstandes mit Ammoniak (Murexidreaction). Am leichtesten gewinnt man es aus Uramil (Amidobarbitursäure) (S. 430). Man löst Uramil (4 Th.) in verdünntem Ammoniak, fügt Quecksilberoxyd (3 Th.) hinzu und erhitzt zum Kochen, wobei Quecksilber ausgeschieden wird und die Lösung sich dunkelroth färbt:

$$2C_4H_5N_3O_3 + O = C_8H_4(NH_4)N_5O_6 + H_2O.$$

Aus der heiss filtrirten Lösung scheidet sich beim Erkalten Murexid ab.

Das Murexid krystallisirt mit 1 Mol. H_2O in vierseitigen Tafeln oder Prismen von goldgrüner Farbe und löst sich in Wasser mit purpurrother Farbe; in Alkohol und Aether ist es unlöslich. In Kalilauge löst es sich mit dunkelblauer Farbe; beim Kochen wird die Lösung unter Entwicklung von NH_3 entfärbt.

Harnsäure $C_5H_4N_4O_3$ findet sich im Muskelsafte, Blut und Harn namentlich der Carnivoren, während die Herbivoren meist Hippursäure abscheiden; ferner in den Excrementen der Vögel, Schlangen und Insecten. Beim Stehen von Harn an der Luft scheidet sich Harnsäure aus: in krankhaften Zuständen geschieht das auch im Organismus (Bildung von Harnsteinen und Gelenkconcretionen).

Künstlich ist die Harnsäure durch Erhitzen von Glycocoll mit Harnstoff (10 Th.) auf 200—230° erhalten worden (Ber. 17, Ref. 443). Ferner entsteht sie durch Erhitzen von Trichlormilchsäureamid mit Harnstoff (Monatshefte 1887, 201).

Am leichtesten gewinnt man die Harnsäure aus Guano und Schlangenexcrementen. Man kocht Guano mit heisser Boraxlösung (1 Th. Borax auf 120 Th. Wasser) und fällt aus dem Filtrate die Harnsäure durch Salzsäure. Oder man löst Guano, aus welchem durch verdünnte Salzsäure die Phosphate ausgezogen sind, in conc. Schwefelsäure (im gleichen Gewicht) beim Erwärmen und fällt die Harnsäure durch Eingiessen der Lösung in Wasser (12—15 Vol.). Zur Reinigung der gefärbten Harnsäure löst man sie in Kalilauge und leitet Kohlendioxyd ein, wodurch harnsaures Kalium gefällt wird, aus welchem man mittelst Salzsäure die Harnsäure abscheidet.

Oder man kocht Schlangenexcremente (harnsaures Ammoniak) mit verdünnter Kali- oder Natronlauge bis die Ammoniakentwickelung aufgehört, filtrirt die heisse Lösung und giesst das Filtrat in verdünnte Salzsäure.

Die Harnsäure wird aus ihren Salzen als weisses glänzendes Pulver gefällt, das aus kleinen Krystallschuppen besteht. Sie ist geruch- und geschmacklos, unlöslich in Alkohol und Aether, sehr schwer löslich in Wasser; 1 Th. braucht zur Lösung 15000 Th. Wasser von 20°, 1800 Th. von 100°. Anwesenheit von Salzen, wie Natriumphosphat und Borax, erhöht sehr die Löslichkeit. Aus der Lösung in conc. Schwefelsäure wird sie durch Wasser wieder ausgefällt. Dampft man Harnsäure mit etwas Salpetersäure zur Trockne ein, so hinterbleibt ein gelber Rückstand, der durch Ammoniak purpurroth, durch Kali- und Natronlauge violett gefärbt wird (Murexidreaction, S. 434). Beim Erhitzen zerfällt die Harnsäure in NH_3, CO_2, Harnstoff und Cyanursäure.

Die Harnsäure verhält sich wie eine schwache zweibasische Säure, bildet aber vorherrschend Salze mit nur 1 Aeq. der Metalle. Die secundären Salze der Alkalien entstehen beim Lösen der primären Salze oder der freien Säure in Kali- und Natronlauge, reagiren stark alkalisch und werden durch CO_2 wie auch durch Wasser in primäre Salze zerlegt; leitet man durch die alkalische Lösung Kohlendioxyd, so werden die primären Salze gefällt. Mit den Alkalicarbonaten bildet die Harnsäure nur primäre Salze.

Das Dikaliumsalz $C_5H_2K_2N_4O_3$ scheidet sich beim Verdampfen der Lösung in feinen Nadeln aus; löst sich in 40 Th. Wasser bei gew. Temperatur, leicht in Kalilauge. Das primäre Salz $C_5H_3KN_4O_3$ wird aus dem Dikaliumsalz als Gallerte gefällt, die bald pulverig wird, und ist in 800 Th. Wasser von 20° löslich. Das primäre Natriumsalz ist noch schwerer löslich. Das primäre Ammoniumsalz $C_5H_3(NH_4)N_4O_3$ wird aus den Lösungen der anderen Salze durch Salmiak als sehr schwer lösliches Pulver gefällt.

Methylharnsäure $C_5H_3(CH_3)N_4O_3$ entsteht aus primärem harnsaurem Blei beim Erhitzen mit Methyljodid und Aether auf 160° und bildet in Wasser sehr schwer lösliche kleine Krystalle. Mit conc. Salzsäure auf 170° erhitzt, zerfällt sie in NH_3, CO_2, Methylamin und Glycocoll (s. Ber. **17**, 330).

Dimethylharnsäure $C_5H_2(CH_3)_2N_4O_3$, aus dem secundären Bleisalz mittelst Methyljodid entstehend, krystallisirt mit 1 Mol. Wasser, das erst bei 160° entweicht, und giebt dieselben Zersetzungsproducte (aber 2 Mol. Methylamin). Beide Säuren vermögen primäre und secundäre Salze zu bilden, die denen der Harnsäure sich ganz analog verhalten.

Durch gemässigte Oxydation zerfällt die Dimethylharnsäure (analog der Harnsäure) in Methylalloxan und Methylharnstoff).

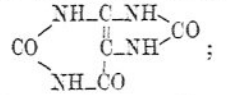
Ueber eine isomere **β-Methyl-** und **β-Dimethylharnsäure** s. Ber. **17**, 1777.

Durch gemässigte Oxydation, bei der Einwirkung kalter

Salpetersäure oder von Kaliumchlorat und Salzsäure, zerfällt die Harnsäure in Mesoxalylharnstoff und Harnstoff:

$$C_5H_4N_4O_3 + O + H_2O = CO\begin{matrix}NH.CO\\NH.CO\end{matrix}CO + \begin{matrix}H_2N\\H_2N\end{matrix}CO.$$

Ihre Structur entspricht daher sehr wahrscheinlich der Formel:

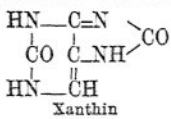


wonach sie als das Diureïd der Acrylsäure oder richtiger der hypoth. Verbindung $CO{=}C(OH){-}CO_2H$ aufzufassen ist (s. Ber. 17, 1776). Es wird dies auch durch die Synthese der Harnsäure aus Trichlormilchsäureamid mit Harnstoff (S. 435) erwiesen.

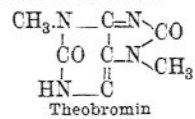
Die Existenz von 4 Imidgruppen NH verdeutlicht die Fähigkeit der Harnsäure und der Dimethylharnsäure mit 1 und 2 Aeq. der Metalle salzige Verbindungen zu bilden.

In naher Beziehung zur Harnsäure stehen Guanin, Xanthin, Hypoxanthin und Carnin, welche, gleich der Harnsäure, als Producte des regressiven Stoffwechsels im thierischen Organismus vorkommen; Xanthin und Hypoxanthin finden sich auch im Theeextract. Ihnen sehr ähnlich sind die zwei Pflanzenstoffe Theobromin und Theïn, welche ihres basischen Charakters wegen auch zu den Pflanzenalkaloïden gerechnet werden.

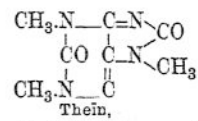
Die Constitution des Xanthins, Theobromins und Theïns entspricht sehr annähernd den Formeln:



Xanthin



Theobromin



Theïn,

nach welchen sie als Diureïde einer Säure mit 3 C-Atomen (wie Mesoxalsäure) aufzufassen sind. Das Theobromin ist ein Dimethyl-, das Theïn ein Trimethyl-Xanthin, aus welchem sie durch Methylirung künstlich erhalten werden können. Besonders wichtig für die Aufklärung der Constitution ist die Spaltung des Theïns (bei der Einwirkung von Chlor) in Dimethyloxalylharnstoff (Dimethylalloxan, S. 431) und Methylharnstoff (s. ferner Ann. 221, 313):

$$\underset{\text{Theïn}}{C_8H_{10}N_4O_2} + H_2O + O_2 = CO\begin{matrix}N(CH_3){-}CO\\N(CH_3){-}CO\end{matrix}CO + \underset{\text{Dimethylalloxan}}{} \begin{matrix}H_2N\\(CH_3)HN\end{matrix}CO.$$

Methylharnstoff.

Das Guanin wird durch salpetrige Säure in Xanthin übergeführt

und giebt durch Spaltung Guanidin $\begin{matrix}H_2N\\H_2N\end{matrix}\!\!>\!C=NH$; es ist daher als Xanthin aufzufassen, in welchem an Stelle eines Harnstoffrestes sich ein Guanidinrest befindet, d. h. der Sauerstoff einer CO-Gruppe durch Imid NH vertreten ist.

Xanthin und Sarkin können aus der Harnsäure durch Einwirkung von Natriumamalgam gebildet werden, und stehen daher alle diese Körper in naher Beziehung zur Harnsäure — wie das durch die analogen Formeln verdeutlicht wird.

Guanin $C_5H_5N_5O$ (s. o.) findet sich in der Pancreasdrüse einiger Thiere und besonders reichlich im Guano.

Zur Gewinnung kocht man Guano mehrmals mit Kalkmilch aus, bis die Flüssigkeit nicht mehr braun gefärbt wird, wodurch Farbstoffe und einige Säuren entzogen werden; im Rückstande bleibt vorherrschend Harnsäure und Guanin. Man kocht denselben mit Sodalösung, filtrirt, fügt essigsaures Natrium hinzu und säuert stark mit Salzsäure an, wodurch Guanin mit etwas Harnsäure gefällt wird. Den Niederschlag löst man in kochender Salzsäure und fällt das Guanin mittelst Ammoniak.

Das Guanin bildet ein in Wasser, Alkohol und Aether unlösliches amorphes Pulver. Es verbindet sich mit 1 und 2 Aeq. der Säuren zu krystallinischen Salzen, wie $C_5H_5N_5O.2HCl$. Auch mit Basen bildet es krystallinische Verbindungen. Silbernitrat fällt aus der salpetersauren Lösung einen krystallinischen Niederschlag von $C_5H_5N_5O.NO_3Ag$.

Durch salpetrige Säure wird das Guanin in Xanthin übergeführt. Durch Kaliumchlorat und Salzsäure wird es in Parabansäure, Guanidin und CO_2 zerlegt (s. oben).

Xanthin $C_5H_4N_4O_2$ findet sich in geringer Menge in vielen thierischen Secreten, so im Harn, im Blut, in der Leber, in einigen Harnsteinen; ferner auch im Theeextract. Es entsteht durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Guanin (Ann. **215**, 309). Es bildet eine weisse amorphe Masse, die in kochendem Wasser etwas löslich ist und mit Säuren und Basen Verbindungen eingeht. Es löst sich leicht in kochendem Ammoniak; aus der Lösung fällt Silbernitrat die Verbindung $C_5H_2Ag_2N_4O_2 + H_2O$. Die entsprechende Bleiverbindung wird beim Erhitzen mit Methyljodid auf 100° in Theobromin (Dimethylxanthin) übergeführt. Beim Erwärmen mit Kaliumchlorat und Salzsäure wird Xanthin (analog dem Theïn, S. 439) in Alloxan und Harnstoff gespalten.

Hypoxanthin $C_5H_4N_4O$, **Sarkin**, begleitet fast stets das Xanthin im thierischen Organismus, von welchem es sich besonders durch die Schwerlöslichkeit des HCl-Salzes unterscheidet. Es bildet in Wasser schwer lösliche Nadeln und löst sich in Alkalien und Säuren. Aus der ammoniakalischen Lösung fällt Silbernitrat die Verbindung $C_5H_2Ag_2N_4O + H_2O$.

Carnin $C_7H_8N_4O + H_2O$ ist im Fleichextracte aufgefunden worden. Es ist ein in heissem Wasser ziemlich leicht lösliches Pulver und bildet

mit Salzsäure eine krystallinische Verbindung. Durch Bromwasser oder Salpetersäure entsteht aus ihm Sarkin.

Theobromin $C_7H_8N_4O_2 = C_5H_2(CH_3)_2N_4O$, Dimethylxanthin, findet sich in den Cacaobohnen (von *Theobroma Cacao*) und entsteht künstlich durch Methylirung von Xanthin (s. oben).

Zur Darstellung kocht man zerkleinerte Cacaobohnen mit Wasser, fällt aus der Lösung durch basisches Bleiacetat Gerbsäure und andere Substanzen, und leitet in das Filtrat H_2S, um das Blei abzuscheiden. Die Lösung wird zur Trockne verdampft und aus dem Rückstand das Theobromin durch Alkohol ausgezogen.

Das Theobromin bildet ein krystallinisches Pulver von bitterm Geschmack, das auch in heissem Wasser und Alkohol schwer löslich ist; in Ammonik löst es sich ziemlich leicht auf. Bei vorsichtigem Erhitzen sublimirt es (gegen 290°) unzersetzt. Es reagirt neutral, löst ich aber in Säuren zu krystallinischen Salzen, die durch viel Wasser zerlegt werden. Aus der ammoniakalischen Lösung wird durch Silbernitrat bei längerem Kochen die Verbindung $C_7H_7AgN_4O_2$ als krystallinischer Niederschlag gefällt, welche beim Erhitzen mit Methyljodid in Methyltheobromin $C_7H_7(CH_3)N_4O_2$ d. h. Theïn übergeführt wird.

Theïn, Caffeïn, $C_8H_{10}N_4O_2$, Methyltheobromin, Trimethylxanthin (S. 443), findet sich in den Blättern und Bohnen des Caffeebaumes ($^1/_2$ %), im Thee (2—4 %), im Paraguay-Thee (von *Ilex paraguayensis*), in der Guarana, einer aus den Früchten von Paullinia sorbilis gewonnenen Masse (gegen 5 %), und in den Cola-Nüssen (gegen 3 %). Man gewinnt aus diesen Substanzen das Theïn in ganz ähnlicher Weise wie das Theobromin. In geringer Menge findet sich Theïn auch im Cacao.

Das Theïn krystallisirt mit 1 Mol. H_2O in langen seidenglänzenden Nadeln, die in kaltem Wasser und Alkohol wenig löslich sind. Bei 100° verliert es das Krystallwasser, schmilzt bei 225° und sublimirt in höherer Temperatur. Es besitzt einen schwach bittern Geschmack und bildet mit starken Mineralsäuren Salze, die durch Wasser leicht zerlegt werden. Verdampft man die Lösung von wenig Theïn in Chlorwasser, so hinterbleibt ein rothbrauner Fleck, der sich in Ammoniakwasser mit schön violettrother Farbe löst.

Durch Natronlauge wird das Theïn in **Caffeïdincarbonsäure** $C_7H_{11}N_4O.CO_2H$ übergeführt, welche leicht in CO_2 und **Caffeïdin** $C_7H_{12}N_4O$ zerfällt (Ber. 16, 2309). Letzteres wird auch durch Kochen von Theïn mit Barytwasser erhalten, bildet eine leicht lösliche starke Base und zerfällt bei längerem Kochen in NH_3, Methylamin, Ameisensäure und Methylglycocoll. Ueber weitere Derivate des Theïns (Apocaffeïn, Caffursäure, Caffolin) s. Ann. 215, 261 u. 228, 141.

Durch Chlorwasser wird Theïn in Dimethylalloxan und Methylharnstoff gespalten (s. S. 436). Durch energischere Einwirkung von Chlor entsteht Dimethylparabansäure. Letztere entsteht auch durch Oxydation von Theïn mit Chromsäuremischung, während Theobromin Methylparabansäure giebt.

Dreiwerthige Verbindungen.

Die dreiwerthigen Verbindungen leiten sich von den Kohlenwasserstoffen ganz in derselben Weise ab, wie die einwerthigen und zweiwerthigen Verbindungen, indem drei Wasserstoffatome durch drei einwerthige Gruppen ersetzt werden. Ihre Bildungs- und Umwandlungsweisen sind denen der ersteren ganz analog.

Durch Eintritt von drei Hydroxylgruppen deriviren die **dreiwerthigen Alkohole.**

$$C_3H_5(OH)_3 = CH_2(OH).CH(OH).CH_2.OH$$

Glycerin.

Durch Umwandlung einer primären Alkoholgruppe $CH_2.OH$ in die Carboxylgruppe CO.OH entstehen die **dreiwerthigen, einbasischen Säuren,** welche noch zwei alkoholische Hydroxyle enthalten und auch als Dioxy-monocarbonsäuren bezeichnet werden können:

$$\begin{matrix} CO.OH \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH_2.OH \end{matrix} = CH_2(OH).CH(OH).CO.OH$$

Dreiwerthige einbasische Säure
Glycerinsäure oder Dioxypropionsäure.

Die **dreiwerthigen zweibasischen Säuren** enthalten 2 Carboxylgruppen und 1 Alkoholhydroxyl, und können auch als Oxydicarbonsäuren bezeichnet werden:

$$\begin{matrix} CO.OH \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CO.OH \end{matrix} = CH(OH)\begin{matrix} CO.OH \\ CO.OH \end{matrix}$$

Dreiwerthige zweibasische Säure
Tartronsäure oder Oxymalonsäure.

Die **dreibasischen Säuren** endlich enthalten drei Carboxyle:

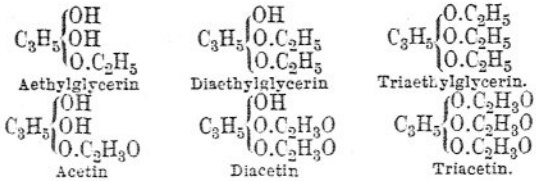
$$C_3H_5(CO_2H)_3$$

Dreibasische oder Tricarbonsäure.

An die dreiwerthigen Alkohole und Säuren reihen sich weiter, wie an die ein- und zweiwerthigen, zahlreiche Derivate.

Dreiwerthige Alkohole.

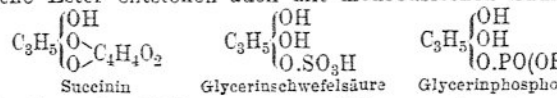
In den dreiwerthigen Alkoholen können drei Wasserstoffatome durch Alkohol- oder Säureradicale ersetzt werden, unter Bildung von Aethern und Estern:



Aethylglycerin | Diaethylglycerin | Triaethylglycerin.

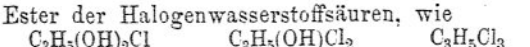
Acetin | Diacetin | Triacetin.

Aehnliche Ester entstehen auch mit mehrbasischen Säuren:



Succinin | Glycerinschwefelsäure | Glycerinphosphorsäure.

Die Ester der Halogenwasserstoffsäuren, wie



Monochlorhydrin | Dichlorhydrin | Trichlorhydrin

können auch als Substitutionsproducte von zwei- und einwerthigen Alkoholen etc. aufgefasst werden.

Das erste Glied der dreiwerthigen Alkohole ist das sog. Glycerin $C_3H_5(OH)_3$. Niedere Homologe vermögen nicht zu existiren, da im Allgemeinen ein C-Atom nur eine Hydroxylgruppe in der Weise fest zu binden vermag, dass in ihr der Wasserstoff eines ferneren Austausches fähig ist. Dagegen bestehen Aether- und Esterderivate von Trihydroxylverbindungen mit 1 und 2 Atomen Kohlenstoff (v. S. 306).

Als Trihydroxylverbindungen lassen sich einige Hydrate der Fettsäuren auffassen, welche zuweilen einen constanten Siedepunkt besitzen (vgl. Ameisensäure); man nennt dieselben daher auch Orthosäuren;

$$CH_2O_2 + H_2O = \underset{\text{Orthoameisensäure}}{CH(OH)_3} \qquad CH_3.CO_2H + H_2O = \underset{\text{Orthoessigsäure}}{CH_3.C(OH)_3},$$

ähnlich wie das Hydrat der Salpetersäure $NO_3H + H_2O = NO(OH)_3$ als Orthosalpetersäure bezeichnet wird.

Die Ester der Orthoameisensäure entstehen durch Erhitzen von Chloroform mit Natriumalkoholaten in alkoh. Lösung:

$$CHCl_3 + 3CH_3.ONa = CH(O.CH_3)_3 + 3NaCl;$$

ferner durch Vereinigung der Formimidoaether (S. 301) mit Alkoholen, wodurch auch gemischte Ester gebildet werden können (Ber. 16, 1645):

$$CH\overset{NH.HCl}{\underset{O.C_2H_5}{\diagdown\!\!\diagup}} + 2CH_3.OH = CH\overset{O.CH_3}{\underset{O.C_2H_5}{\overset{O.CH_3}{\diagdown\!\!\diagup}}} + NH_4Cl.$$

In analoger Weise entstehen aus Chloroform durch Einwirkung von Natriummercaptiden die Orthothio-ameisensäureester, wie $CH(S.CH_3)_3$.

Orthoameisensäuremethylester $CH(O.CH_3)_3$ ist eine bei 102° siedende Flüssigkeit, vom sp. Gew. 0.974 bei 23°. Der **Triaethylester** $CH(O.C_2H_5)_3$ bildet eine aromatisch riechende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit,

die bei 146° siedet; spec. Gew. 0,896. Beim Erhitzen mit Eisessig zerfällt er in Ameisensäure- und Essigsäureaethylester. Der **Triallylester** $CH(O.C_3H_5)_3$, aus Chloroform und Allylalkohol mittelst Natrium entstehend, siedet gegen 200°.

Orthothionameisensäure-aethylester $CH(S.C_2H_5)_3$ aus Chloroform und Natriummercaptid entstehend, bildet ein Knobloch-ähnlich riechendes Oel.

Formyltrisulfosäure $CH(SO_3H)_3$ entsteht beim Erwärmen von Chlorpikrin $CCl_3(NO_2)$ mit Natriumsulfit in concentrirter wässeriger Lösung, und beim Erhitzen des Calciumsalzes der Methylsulfosäure (S. 134) mit rauchender Schwefelsäure. Gleich allen Sulfosäuren ist die Formylsulfosäure sehr beständig und wird durch Kochen mit Alkalien nicht zerlegt.

Orthoessigsäureester $CH_3.C(O.C_2H_5)_3$, Acetyl-triaethylester, entsteht beim Erwärmen von α-Trichloraethan $CH_3.CCl_3$ mit Natriumaethylat in aetherischer Lösung. Er siedet bei 142° und zersetzt sich beim Erhitzen mit Wasser auf 120° in Essigsäure und Alkohol.

Eine mit ihm isomere Verbindung ist der

Aethenyltriaethylester $\begin{matrix} CH_2.O.C_2H_5 \\ | \\ CH(O.C_2H_5)_2 \end{matrix}$, welcher aus Chloracetal $CH_2Cl.CH(O.C_2H_5)_2$ (S. 314) erhalten wird und bei 168° siedet.

Glycerin $C_3H_8O_3 = C_3H_5(OH)_3$.

Das Glycerin bildet sich in geringer Menge bei der alkoholischen Gährung von Zucker. Man gewinnt es ausschliesslich aus den Fetten und fetten Oelen, welche esterartige Verbindungen des Glycerins mit Fettsäuren darstellen (S. 448). Beim Verseifen der Fette mittelst Basen oder Schwefelsäure zerfallen dieselben, wie alle Ester, in Fettsäuren und den Alkohol — das Glycerin. Synthetisch erhält man das Glycerin aus Allyltribromid (S. 86), indem man letzteres mittelst essigsaurem Silber in Glycerin-essigsäureester überführt und dann den Ester durch Kochen mit Alkalien verseift:

$$\begin{matrix} CH_2Br \\ | \\ CHBr \\ | \\ CH_2Br \end{matrix} \text{ giebt } \begin{matrix} CH_2.O.C_2H_3O \\ | \\ CH.O.C_2H_3O \\ | \\ CH_3.O.C_2H_3O \end{matrix} \text{ und } \begin{matrix} CH_2.OH \\ | \\ CH.OH. \\ | \\ CH_2.OH \end{matrix}$$

Aehnlich ist das Glycerin auch aus Glyceryltrichlorid (aus Propylenchlorid) durch Erhitzen desselben mit Wasser auf 170° erhalten worden.

Zur Darstellung des Glycerins aus den Fetten (namentlich Olivenöl) wurden dieselben früher durch Kochen mit Bleioxyd und Wasser verseift. Die wässerige Lösung des gebildeten Glycerins wird von dem unlöslichen Bleisalz der Fettsäuren (dem Bleipflaster S. 218) getrennt, durch Schwefelwasserstoff vom gelösten Bleioxyd befreit, und das Filtrat durch Eindampfen concentrirt.

Gegenwärtig gewinnt man das Glycerin im Grossen bei der Stearinsäurefabrikation, indem man die Fette durch überhitzten Wasserdampf verseift, wobei dieselben direct in Glycerin und Fettsäuren zerfallen. In den meisten Stearinsäurefabriken werden die Fette durch Schwefelsäure verseift. Das Glycerin findet sich dann in der wässerigen Lösung als Glycerinschwefelsäure (S. 443) gelöst. Um aus derselben das Glycerin abzuscheiden, kocht man die Lösung mit Kalk, filtrirt den gebildeten schwefelsauren Kalk ab, dampft die Lösung ein und destillirt mit überhitztem Wasserdampf. Zur vollständigen Reinigung wird das Glycerin nochmals im luftverdünnten Raum destillirt.

Das wasserfreie Glycerin bildet einen dicken farblosen Syrup, vom sp. Gew. 1,265 bei 15°. Unter gewissen Bedingungen erstarrt es zu einer weissen, krystallinischen Masse, die bei + 17° schmilzt. Es siedet unter gewöhnlichem Luftdruck fast unzersetzt bei 290° (corr.); bei geringerem Luftdruck oder mit Wasserdampf destillirt es ganz unverändert. Ueber die specif. Gewichte und Siedepunkte der wässerigen Lösungen s. Ber. 17, Ref. 522. Es besitzt einen rein süssen Geschmack, daher der Name Oelsüss oder Glycerin. An der Luft absorbirt es sehr energisch Wasser und mischt sich in jedem Verhältniss mit Wasser und Alkohol; in Aether ist es unlöslich. Es löst die Alkalien, alkalischen Erden und viele Metalloxyde, indem es mit ihnen wahrscheinlich den Alkoholaten (S. 106) ähnliche Metallverbindungen bildet.

Beim Destilliren mit wasserentziehenden Substanzen, wie Schwefelsäure, Phosphorpentoxyd, wird das Glycerin in Wasser und Acroleïn (S. 183) zerlegt. Eine gleiche Zersetzung erleidet es theilweise beim raschen Destilliren für sich. Beim Schmelzen mit Kalihydrat zerfällt es unter Wasserstoffentwickelung in Essigsäure und Ameisensäure. Durch Platinschwarz oder verdünnte Salpetersäure wird es zu Glycerinsäure und Tartronsäure oxydirt; zugleich entstehen bei energischerer Oxydation Oxalsäure, Glycolsäure und Glyoxylsäure (S. 334).

Bei gemässigter Oxydation entsteht eine Aldehyd-artige Verbindung, die sich mit Phenylhydrazin zu Phenylglycerinosazon verbindet; dieselbe Verbindung entsteht auch aus Acroleïn (Ber. 20, 1089). Durch Einwirkung von Jodphosphor oder Jodwasserstoffsäure werden Allyljodid, Isopropyljodid und Propylen gebildet (v. S. 76). Bei Gegenwart von Hefe erleidet es bei 20—30° eine Gährung, bei welcher Propionsäure gebildet wird.

Salpetersäure-glycerinester $C_3H_5(O.NO_2)_3$, gewöhnlich **Nitroglycerin** genannt (vgl. S. 311) wird durch Einwirkung eines Gemenges von Schwefelsäure und Salpetersäure auf Glycerin erhalten. Man fügt Glycerin

tropfenweise zu dem gut gekühlten Gemenge gleicher Volume concentrirter Salpetersäure und Schwefelsäure, so lange es sich noch löst, giesst die Lösung in Wasser, trennt das als schweres Oel ausgeschiedene Nitroglycerin ab, wäscht es mit Wasser und trocknet es mittelst Chlorcalcium.

Das Nitroglycerin bildet ein farbloses Oel, vom sp. Gew. 1,6, das bei -20^0 krystallinisch erstarrt. Es schmeckt süsslich und wirkt innerlich eingenommen giftig. In Wasser ist es unlöslich, schwer löslich in kaltem Alkohol; in Holzgeist und Aether löst es sich leicht. Beim raschen Erhitzen und durch Stoss explodirt es sehr heftig (Nobels Sprengöl); mit Kieselguhr gemengt bildet es den Dynamit.

Durch Einwirkung der Alkalien wird Nitroglycerin in Glycerin und Salpetersäure zerlegt; durch Schwefelammonium wird ebenfalls Glycerin regenerirt. Beide Reactionen zeigen, dass das Nitroglycerin kein Nitrokörper, sondern ein Salpetersäure-ester ist.

Salpetrigsäure-glycerinester $C_3H_5(O.NO)_3$ entsteht durch Einwirkung von N_2O_3 auf Glycerin und bildet eine gegen 150^0 unter theilweiser Zersetzung siedende Flüssigkeit. Durch Wasser wird er unter Entwickelung von Stickoxyden zerlegt. Isomer mit ihm ist das **Trinitropropan** $C_3H_5(NO_2)_3$, welches aus Glycerylbromid durch Einwirkung von Silbernitrit (s. S. 86) erhalten wird. Es bildet ein gegen 200^0 siedendes Oel.

Glycerinschwefelsäure $C_3H_5\begin{cases}(OH)_2\\O.SO_3H\end{cases}$ wird durch Mengen von Glycerin (1 Th.) mit Schwefelsäure (1 Th.) erhalten. Die aus dem Baryumsalz abgeschiedene Säure wird beim Erwärmen ihrer wässerigen Lösung zersetzt. Ihre Salze sind in Wasser leicht löslich; das Calciumsalz ist krystallinisch.

Glycerinphosphorsäure $C_3H_5\begin{cases}(OH)_2\\O.PO_3H_2\end{cases}$ findet sich in Verbindung mit Fettsäuren und Cholin als Lecithin (siehe dieses) im Eidotter, im Gehirn, in der Galle und im Nervengewebe. Sie bildet sich beim Mengen von Glycerin mit Metaphosphorsäure. Die freie Säure bildet einen zähen Syrup und zerfällt beim Erhitzen mit Wasser in Glycerin und Phosphorsäure. Mit 2 Aeq. der Metalle bildet sie leicht lösliche Salze. Das Kalksalz ist in heissem Wasser schwerer löslich als in kaltem; beim Kochen der Lösung scheidet es sich in glänzenden Blättchen aus.

Haloïdester des Glycerins.

Monochlorhydrine $C_3H_5(OH)_2Cl$. Es sind deren zwei Isomere möglich:

$$\underset{\alpha\text{-Chlorhydrin}}{CH_2(OH).CH(OH).CH_2Cl} \quad \text{und} \quad \underset{\beta\text{-Chlorhydrin.}}{CH_2(OH).CHCl.CH_2.OH}$$

α-Chlorhydrin entsteht neben wenig β-Chlorhydrin beim Erhitzen von Glycerin mit Salzsäure auf 100^0 und wird am besten aus Epichlorhydrin (S. 445) durch Erhitzen mit Wasser (1 Mol.) auf 120^0 gewonnen (Ber. 13, 457). Eine dicke, in Wasser, Alkohol und Aether lösliche Flüssigkeit, die unter theilweiser Zersetzung gegen 215^0 siedet. Durch

Natriumamalgam wird es in Propylenglycol verwandelt; durch Oxydation mit Salpetersäure entsteht β-Chlormilchsäure.

β-Chlorhydrin wird aus Allylalkohol $CH_2{:}CH.CH_2.OH$ durch Addition von unterchloriger Säure erhalten und bildet eine gegen 230° siedende Flüssigkeit.

Dichlorhydrine $C_3H_5(OH)Cl_2$ (Dichlorpropylalkohole):
$\underset{\alpha\text{-Dichlorhydrin}}{CH_2Cl.CH(OH).CH_2Cl}$ und $\underset{\beta\text{-Dichlorhydrin}}{CH_2Cl.CHCl.CH_2.OH}$

α-Dichlorhydrin entsteht aus Glycerin bei der Einwirkung von HCl oder Schwefelchlorür. In ganz reinem Zustande gewinnt man es aus Epichlorhydrin (S. 445) durch Schütteln mit conc. Salzsäure.

Zur Darstellung sättigt man ein Gemenge von Glycerin (3 Th.) und Eisessig (2 Th.) mit HCl-Gas, indem man die Absorption zuletzt durch Erhitzen befördert. Das stark rauchende Product wird mit Sodalösung gewaschen und das ausgeschiedene Oel destillirt. Der von 160—200° siedende Antheil enthält neben α-Dichlorhydrin noch Acetochlorhydrin, von welchem ersteres durch Destillation nur schwierig zu trennen ist (Ann. 208, 361). Man stellt daher zunächst aus dem rohen Dichlorhydrin Epichlorhydrin dar, indem man die bei 170—180° siedende Fraction allmählich mit gepulvertem Aetznatron versetzt, so dass die Temperatur nicht über 130° steigt. Das gebildete Epichlorhydrin wird dann abdestillirt (vgl. Ber. 10, 557) und durch Schütteln mit conc. Salzsäure in α-Dichlorhydrin verwandelt.

Das α-Dichlorhydrin bildet eine aetherisch riechende Flüssigkeit, vom specif. Gew. 1,367 bei 19°, die bei 171—172° siedet. Löst sich wenig in Wasser (in 9 Th. von 19°), leicht in Alkohol und Aether. Beim Erhitzen mit HJ-Säure wird es in Isopropyljodid verwandelt; durch Natriumamalgam entsteht Isopropylalkohol. Durch Chromsäuremischung wird es zu β-Dichloraceton (S. 189) und Chloressigsäure oxydirt.

Lässt man auf α-Dichlorhydrin in aetherischer Lösung Natrium einwirken, so entsteht nicht Trimethylenalkohol $\begin{matrix}CH_2\\|\\CH_2\end{matrix}\!\!>\!CH.OH$, sondern durch moleculare Umlagerung Allylalkohol.

β-Dichlorhydrin $CH_2Cl.CHCl.CH_2.OH$, Allylalkoholchlorid entsteht durch Addition von Chlor zu Allylalkohol und von unterchloriger Säure zu Allylchlorid. Es siedet bei 182—183°; sp. Gew. 1,379 bei 0°. Durch Natrium wird es in Allylalkohol übergeführt; durch HJ-Säure entsteht Isopropyljodid. Durch rauchende Salpetersäure wird es zu αβ-Dichlorpropionsäure oxydirt.

Durch Einwirkung von Kali- oder Natronhydrat werden beide Dichlorhydrine in Epichlorhydrin übergeführt.

Trichlorhydrin $C_3H_5Cl_3$ entsteht durch Einwirkung von PCl_5

auf die beiden Dichlorhydrine und ist schon als Glyceryltrichlorid S. 84 beschrieben worden.

α-Monobromhydrin $C_3H_5(OH)_2Br$ durch Einwirkung von HBr auf Glycerin erhalten, ist eine ölige Flüssigkeit, die im luftleeren Raum bei 180° siedet.

α-Dibromhydrin $CH_2Br.CH(OH).CH_2Br$, Dibromisopropylalkohol, aus Glycerin und HBr, ist eine aetherisch riechende Flüssigkeit, die bei 219° siedet; sp. Gew. 2,11 bei 18°.

β-Dibromhydrin $CH_2Br.CHBr.CH_2.OH$ (Allylalkoholbromid), aus Allylalkohol und Brom, siedet bei 212—214°.

Das **Tribromhydrin** $C_3H_5Br_3$ ist als Glyceryltribromid S. 84 beschrieben worden.

α-Monojodhydrin $C_3H_5(OH)_2J$ entsteht durch Erhitzen von Glycerin mit HJ auf 100; eine dicke Flüssigkeit, vom sp. Gew. 1,783.

α-Dijodhydrin $CH_2J.CH(OH).CH_2J$ wird durch Erhitzen von α-Dichlorhydrin mit wässerigem Jodkalium erhalten. Es ist ein dickes Oel, vom sp. Gew. 2,4, das bei −15° krystallinisch erstarrt.

Glycidverbindungen.

Unter diesem Namen begreift man einige aus Glycerinderivaten durch Austritt von H_2O oder HCl entstehende Verbindungen, welche umgekehrt leicht wieder in Glycerinderivate übergeführt werden können.

Epichlorhydrin C_3H_5OCl (salzsaurer Glycidaether), isomer mit Monochloraceton, entsteht aus den beiden Dichlorhydrinen (S. 414) durch Einwirkung von Aetzkali oder Natron (ähnlich der Bildung von Aethylenoxyd aus Glycolchlorhydrin, S. 309):

$$\begin{array}{l} CH_2Cl \\ CH.OH \\ CH_2Cl \end{array} + KHO = \begin{array}{l} CH_2 \\ CH \\ CH_2Cl \end{array}\!\!\diagup\!\!O + KCl + H_2O.$$

Es ist eine in Wasser unlösliche, leicht bewegliche Flüssigkeit, die bei 117° siedet; sp. Gew. 1,203 bei 0°. Es riecht nach Chloroform und besitzt einen brennend süsslichen Geschmack. In Alkohol und Aether ist es leicht löslich. Mit conc. Salzsäure verbindet es sich zu α-Dichlorhydrin. Durch PCl_5 wird es in Trichlorhydrin verwandelt. Bei andauerndem Erhitzen mit Wasser auf 180° geht es in α-Monochlorhydrin über. Durch conc. Salpetersäure wird es zu β-Chlormilchsäure oxydirt.

Aehnlich dem Aethylenoxyd vereinigt sich das Epichlorhydrin mit Natriumbisulfit, ferner mit CNH zu dem Oxycyanide $C_3H_5Cl\begin{array}{l}OH\\CN\end{array}$,

aus welchem durch Salzsäure eine Säure gebildet wird. Durch Einwirkung von Cyankalium entsteht aus Epichlorhydrin das **Epicyanhydrin** $C_3H_5O.CN$, das glänzende Krystalle bildet, bei 162,3° schmilzt und durch Salzsäure in **Epihydrincarbonsäure** $C_3H_5O.CO_2H$ (vgl. Ber. **15**, 2586) übergeführt wird.

Beim Erwärmen von Epichlorhydrin mit Alkoholen entstehen Aether des Chlorhydrins, wie $C_3H_5Cl(OH)O.C_2H_5$. Destillirt man diese Aether mit Kalihydrat, so entstehen die sog. Glycidaether

$$\begin{array}{l}CH_2.Cl\\CH.OH\\CH_2.O.C_2H_5\end{array} + KOH = \begin{array}{l}CH_2\\CH\\CH_2.O.C_2H_5\end{array}\!\!>\!O + KCl + H_2O.$$

Aethylglycidaether $C_3H_5O.O.C_2H_5$ (Epiaethylin) siedet bei 126—130°; **Amylglycidaether** $C_3H_5O.O.C_5H_{11}$ bei 188°.

Essigsäure-glycidester $C_3H_5O.O.C_2H_3O$ entsteht beim Erhitzen von Epichlorhydrin mit wasserfreiem essigsaurem Kalium und bildet eine bei 168—169° siedende Flüssigkeit.

Epihydrinalkohol $C_3H_5O.OH$, **Glycid** genannt, entsteht aus Essigsäure-glycidester in aetherischer Lösung durch Einwirkung von Aetznatron oder Baryumhydrat. Eine gegen 162° siedende Flüssigkeit, die mit Wasser, Alkohol und Aether mischbar ist; spec. Gew. 1,165 bei 0°. Aehnlich dem isomeren Acetylcarbinol (S. 328) reducirt der Epihydrinalkohol, wie auch der Essigsäureester, ammoniak. Silberlösung schon bei gew. Temperatur.

Erhitzt man Epichlorhydrin mit essigsaurem Natrium und absol. Alkohol, so verläuft die Reaction nach der Gleichung $C_3H_5OCl + C_2H_3O_2Na + C_2H_5.OH = C_3H_5O.OH + C_2H_3O_2.C_2H_5 + NaCl$; das zunächst entstandene Glycid condensirt sich aber weiter zu Polyglyciden, namentlich Diglycid $(C_3H_5O.OH)_2$, das bei 250° siedet (vgl. S. 450).

Epihydrinsäure $C_3H_4O_3$ oder **Glycidsäure**, eine Oxyd- oder Anhydridsäure (isomer mit Brenztraubensäure) entsteht (ähnlich dem Epichlorhydrin) aus β-Chlormilchsäure und aus α-Chlorhydracrylsäure bei der Einwirkung von alkoh. Kali oder Natron:

$$\begin{array}{l}CH_2Cl\\CH.OH\\CO.OH\end{array} \quad \text{u.} \quad \begin{array}{l}CH_2.OH\\CHCl\\CO.OH\end{array} \quad \text{geben} \quad \begin{array}{l}CH_2\\CH\\CO.OH\end{array}\!\!>\!O$$

β-Chlormilchsäure — α-Chlorhydracrylsäure — Glycidsäure.

Aus ihren Salzen mittelst Schwefelsäure abgeschieden, bildet die Glycidsäure eine bewegliche, mit Wasser, Alkohol und Aether mischbare Flüssigkeit, die sich beim Erwärmen verflüchtigt und sehr stechend riecht. Ihr Kaliumsalz $C_3H_3KO_3 + {}^1/_2H_2O$ bildet warzige Krystallaggregate. Durch Eisensulfatlösung werden die freie Säure und ihre Salze nicht roth gefärbt (Unterschied von der isomeren Brenztraubensäure). Mit den Halogenwasserstoffsäuren vereinigt sich die Glycid-

säure (ähnlich dem Epichlorhydrin) zu β-Halogenmilchsäuren, mit Wasser beim Erwärmen oder beim Stehen zu Glycerinsäure.

Die homologen Glycidsäuren s. S. 452.

Epibromhydrin C_3H_5OBr, aus den Dibromhydrinen, ist dem Epichlorhydrin ganz ähnlich und siedet bei 130—140°,

Epijodhydrin C_3H_5OJ, durch Erhitzen von Epichlorhydrin mit Jodkaliumlösung entstehend, siedet gegen 160°.

Alkoholaether des Glycerins.

Gemischte Aether des Glycerins mit Alkoholradicalen (S. 117) entstehen beim Erhitzen der Mono- und Dichlorhydrine mit Natriumalkoholaten:

$$C_3H_5\begin{cases}OH\\Cl_2\end{cases} + 2C_2H_5.ONa = C_3H_5\begin{cases}OH\\(O.C_2H_5)_2\end{cases} + 2NaCl.$$

Monoaethylin $C_3H_5\begin{cases}(OH)_2\\O.C_2H_5\end{cases}$ ist in Wasser löslich und siedet bei 230°. **Diaethylin** $C_3H_5\begin{cases}OH\\(O.C_2H_5)_2\end{cases}$ ist in Wasser schwer löslich, riecht pfeffermünzartig und siedet bei 191°; sp. Gew. 0,92. Lässt man auf die Natriumverbindung des Diaethylins Aethyljodid einwirken, so entsteht das Triaethylin $C_3H_5(O.C_2H_5)_3$, eine in Wasser unlösliche Flüssigkeit, die bei 185° siedet.

Der **Monoallylaether** $C_3H_5\begin{cases}(OH)_2\\O.C_3H_5\end{cases}$, **Allylin**, entsteht durch Erhitzen von Glycerin mit Oxalsäure und findet sich (neben Glycerinaether) im Rückstande bei der Bereitung von Allylalkohol (S. 115). Eine dicke Flüssigkeit, die bei 225—240° siedet.

Als **Glycerinaether** $(C_3H_5)_2O_3$ ist eine Verbindung $C_6H_{10}O_3$ bezeichnet worden, die sich neben Allylin vorfindet und bei 169—172° siedet (vergl. Ber. 14, 1946 u. 2270).

Säureester des Glycerins.

Im Glycerin können 1, 2 und 3 Wasserstoffatome durch Säureradicale ersetzt werden, wodurch die sog. Mono-, Di- und Triglyceride deriviren. Sie entstehen beim Erhitzen von Glycerin mit Fettsäuren auf 100—300°, während bei Einwirkung der Säurechloride auf Glycerin Ester der Chlorhydrine (S. 443) gebildet werden:

$$C_3H_5(OH)_3 + C_2H_3O.Cl + C_3H_5Cl(OH)(O.C_2H_3O) + H_2O.$$

Durch Erhitzen mit Alkalien, mit Kalkhydrat oder mit Bleioxyd werden alle Säureglyceride in Glycerin und fettsaure Salze (Seifen) zerlegt (v. S. 217). Durch conc. Schwefelsäure werden

sie in die freien Säuren und in Glycerinschwefelsäure (S. 443) gespalten.

Der **Monoameisensäure-ester** $C_3H_5\{^{(OH)_2}_{O.CHO}$, Monoformin, entsteht beim Erhitzen von Glycerin mit Oxalsäure (vgl. S. 115). Er destillirt gegen 200°, unter theilweiser Zersetzung in Allylalkohol, CO_2 und Wasser; im Vacuum destillirt er unzersetzt.

Monoacetin $C_3H_5\{^{(OH)_2}_{O.C_2H_3O}$ entsteht beim Erhitzen von Glycerin mit Eisessig auf 100°, und bildet eine in Wasser und Aether leicht lösliche Flüssigkeit. Diacetin $C_3H_5\{^{OH}_{(O.C_2H_3O)_2}$ entsteht aus Glycerin und Eisessig beim Erhitzen auf 200°, und siedet bei 280°.

Triacetin $C_3H_5(O.C_2H_3O)_3$, durch längeres Erhitzen des Diacetins mit viel Eisessig auf 250° erhalten, siedet bei 268°. Es findet sich in geringer Menge im Oel von *Evonymus europaeus*.

Tributyrin $C_3H_5(O.C_4H_7O)_3$ kommt neben höheren Triglyceriden in der Kuhbutter vor.

Die Glyceride der höheren Fettsäuren $C_nH_{2n}O_2$ und der Säuren der Oelsäurereihe $C_nH_{2n-2}O_2$ finden sich in den natürlichen fetten Oelen, Fetten und Talgarten und können durch Erhitzen von Glycerin mit den Säuren künstlich erhalten werden.

Monopalmitin $C_3H_5\{^{(OH)_2}_{O.C_{16}H_{31}O}$ schmilzt bei 58°.

Dipalmitin $C_3H_5\{^{OH}_{(O.C_{16}H_{31}O)_2}$ schmilzt bei 59°. **Tripalmitin** $C_3H_5(O.C_{16}H_{31}O)_3$ findet sich in den meisten Fetten, namentlich im Palmöl, aus welchem es durch starkes Abpressen und Umkrystallisiren aus Aether rein gewonnen werden kann. Aus dem Olivenöl kann es durch starkes Abkühlen ausgeschieden werden. Es krystallisirt aus Aether in perlmutterglänzenden Blättchen, die bei 63° schmelzen; durch mehrmaliges Schmelzen und Erstarrenlassen wird der Schmelzpunkt bedeutend erniedrigt. In Alkohol ist es, wie alle höheren Triglyceride, sehr schwer löslich.

Trimyristin oder **Myristin** $C_3H_5(O.C_{14}H_{27}O_3)_3$, Myristinsäureglycerinester, findet sich im Wallrath, in der Muscatbutter und namentlich in den Oelnüssen (von Myristica surinamensis), aus denen es am leichtesten gewonnen wird (Ber. 18, 2011). Es krystallisirt aus Aether in glänzenden Nadeln, die bei 55° schmelzen. Durch Verseifen giebt es Myristinsäure (S. 219).

Tristearin oder **Stearin** $C_3H_5(O.C_{18}H_{35}O)_3$ findet sich namentlich in den festen Fetten (den Talgen) und kann durch Erhitzen von Glycerin mit Stearinsäure auf 280—300° erhalten werden. Es krystallisirt aus Aether in glänzenden Blättchen und schmilzt bei 66,5°; auch bei ihm wird der Schmelzpunkt durch häufiges Umschmelzen erniedrigt.

Trioleïn oder **Oleïn** $C_3H_5(O.C_{18}H_{33}O)_3$, findet sich in den flüssigen Oelen, wie im Olivenöl. Es bildet ein bei —6° erstarrendes Oel, das sich an der Luft durch Oxydation verändert. Durch salpetrige Säure

wird es in das isomere feste Elaïdin verwandelt, das bei 36° schmilzt (vgl. S. 230).

Die meisten natürlichen fetten Oele und Fette (Talge) animalischen oder vegetabilischen Ursprungs, sind Gemenge von Triglyceriden der Fettsäuren. Die ersteren bestehen hauptsächlich aus Triolein, die letzteren (wie Rindstalg, Hammelstalg, Cacaobutter, Muscatbutter) aus Tristearin und Tripalmitin. Sie sind in Wasser unlöslich, schwer löslich in Alkohol, leicht in Aether, Schwefelkohlenstoff, Petroleumaether und Steinkohlentheeröl. Sie sind leichter als Wasser und schwimmen auf ihm. Auf Papier bringen sie Fettflecken hervor, die beim Erhitzen nicht verschwinden — Unterschied von den flüchtigen Oelen. Sie sind nicht flüchtig und erleiden bei starkem Erhitzen Zersetzung.

Unter den fetten Oelen unterscheidet man die trocknenden Oele und die nicht trocknenden. Die ersteren oxydiren sich leicht an der Luft, bedecken sich mit einer Haut und werden fest; sie bestehen aus Glyceriden von ungesättigteren Säuren — der Leinölsäure und Ricinusölsäure (S. 230). Die nicht trocknenden Oele sind Glyceride der Oelsäure; ihr Ranzigwerden beruht auf der Bildung freier Fettsäuren. Zu den trocknenden Oelen gehören: Leinöl, Hanföl, Mohnöl, Nussöl, Ricinusöl; nicht trocknende Oele sind: Baumöl oder Olivenöl, Rapsöl (aus *Brassica campestris*) und Rüböl (aus *Brassica rapa*), Mandelöl, Eieröl, Fischthran, Leberthran.

Durch Kochen mit Alkalien werden alle Fette verseift.

Schwefelderivate des Glycerins.

Die Mercaptane des Glycerins entstehen durch Erhitzen der Chlorhydrine mit Kaliumsulfhydrat in alkoholischer Lösung:

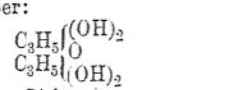
$$C_3H_5Cl_3 + 3KSH = C_3H_5(SH)_3 + 3KCl.$$

Aehnlich den anderen Mercaptanen können in ihnen die Wasserstoffatome der SH-Gruppen leicht durch Schwermetalle vertreten werden. Aus der Lösung in Alkalien werden sie durch Salzsäure als dicke Oele ausgeschieden. Durch Oxydation mit Salpetersäure entstehen aus ihnen Sulfosäuren, welche auch aus den Chlorhydrinen mittelst Alkalisulfiten gebildet werden.

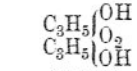
Polyglycerine.

Aehnlich wie die Glycole Polyglycole bilden (S. 313), kann auch das Glycerin, durch Zusammentritt mehrerer Molecüle unter Ausscheidung von Wasser, Polyglycerine geben. Dieselben entstehen, wenn man Glycerin (das mit $^1/_3$ Wasser versetzt ist) mit HCl sättigt und längere Zeit auf 130° erhitzt; ferner durch Erhitzen von Glycerin mit Mono-

chlorhydrin. Sie bilden dicke Flüssigkeiten, die durch Destillation im luftleeren Raum getrennt werden können. Beim Erhitzen mit festem Kalihydrat gehen sie, durch weitern Austritt von Wasser, in Polyglycide (S. 446) über:



Diglycerin



Diglycid.

Von den höhern dreiwerthigen Alkoholen seien erwähnt:

Butylglycerin $C_4H_{10}O_3 = CH_3.CH(OH).CH(OH).CH_2.OH$ entsteht aus dem Bromid des Crotonylalkohols (S. 116) durch Kochen mit Wasser und bildet eine dicke, süssliche Flüssigkeit, die bei 172—175° unter 27 mm. siedet.

Hexylglycerin $C_6H_{14}O_3$. Drei isomere Hexylglycerine sind aus den entsprechenden ungesättigten einwerthigen Alkoholen $C_6H_{12}O$ durch Addition von Brom und Kochen mit Wasser dargestellt worden, als in Wasser leicht lösliche dicke Flüssigkeiten (s. Ann. **233**, 351).

Einbasische Säuren $C_nH_{2n}O_4$.

Die Säuren dieser Reihe stehen zu den Glycerinen in ähnlicher Beziehung, wie die Säuren der Milchsäurereihe zu den Glycolen; man kann dieselben auch als Dioxysäuren der Fettsäuren bezeichnen (v. S. 439).

Als niedrigste Dioxysäure kann die S. 334 beschriebene Glyoxylsäure (Dioxyessigsäure) aufgefasst werden, welche im freien Zustande, wie auch in ihren Salzen 1 Mol. Wasser fest gebunden enthält: $CHO.CO_2H + H_2O = CH(OH)_2.CO_2H$. Die zwei Hydroxyle zeigen jedoch nicht die gew. Reactionen, sondern spalten leicht Wasser ab, unter Bildung der Aldehydgruppe.

Glycerinsäure $C_3H_6O_4$ (Dioxypropionsäure) entsteht: durch gemässigte Oxydation von Glycerin mit Salpetersäure:

$$CH_2(OH).CH(OH).CH_2.OH + O_2 = CH_2(OH).CH(OH).CO.OH + H_2O;$$

durch Einwirkung von Silberoxyd auf β-Chlormilchsäure $CH_2Cl.CH(OH).CO_2H$ und α-Chlorhydracrylsäure $CH_2(OH).CHCl.CO_2H$ (v. S. 446); durch Erwärmen von Glycidsäure mit Wasser (S. 446).

Darstellung. Man bringt in einen hohen gläsernen Cylinder ein Gemenge von 1 Vol. Glycerin mit 1 Vol. Wasser, giesst durch einen Trichter, dessen Röhre bis an den Boden des Cylinders reicht, 1 Th. Salpetersäure (vom sp. Gew. 1,5) hinzu, so dass sich zwei Schichten bilden und lässt einige Tage bei etwa 20° stehen, bis sich beide Schichten ganz vermischt haben. Hierauf dampft man die Flüssigkeit bis zur Syrupconsistenz ein, verdünnt mit Wasser, sättigt unter Kochen mit kohlensaurem Kalk und fügt etwas Kalkmilch hinzu, wodurch einige

Beimengungen gefällt werden. Nach dem Eindampfen des Filtrates krystallisirt das Calciumsalz der Glycerinsäure in warzigen Krusten aus. Man zersetzt es durch Kochen mit Oxalsäure, filtrirt vom oxalsauren Kalk ab und kocht das Filtrat mit etwas Bleioxyd, um alle überschüssige Oxalsäure zu fällen. Aus dem Filtrat scheidet man das Blei durch Einleiten von Schwefelwasserstoff aus und verdampft die filtrirte Lösung im Wasserbade (vgl. Ber. **9**, 1902, **10**, 267, **14**, 2071).

In geringeren Mengen gewinnt man die Glycerinsäure zweckmässig durch Oxydation von Glycerin mittelst Quecksilberoxyd und Barytwasser (Ber. 18, 3357).

Die Glycerinsäure bildet einen in Wasser und Alkohol leicht löslichen Syrup, der nicht krystallisirt werden konnte. Sie ist eine einbasische Säure. Ihr Calciumsalz $(C_3H_5O_4)_2Ca + 2H_2O$ krystallisirt meist in Warzen, die aus concentrisch gruppirten Nadeln bestehen; in Wasser ist es leicht löslich, nicht aber in Alkohol. Das Bleisalz $(C_3H_5O_4)_2Pb$ ist in kaltem Wasser schwer löslich. Der Aethylester $C_3H_5O_4.C_2H_5$ wird durch Erhitzen von Glycerinsäure mit absolutem Alkohol erhalten. Er bildet eine dicke Flüssigkeit, vom sp. Gew. 1,193 bei 0°, die bei 230—240° siedet. Beim Erhitzen der Glycerinsäure über 140° zersetzt sie sich in Wasser, Pyrotraubensäure und Pyroweinsäure. Beim Schmelzen mit Kalihydrat zerfällt sie in Essigsäure und Ameisensäure; beim Kochen mit Kalilauge entstehen Oxalsäure und Milchsäure. Durch Einwirkung von Jodphosphor wird sie zu β-Jodpropionsäure reducirt. Beim Erhitzen mit HCl-Säure entstehen α-Chlorhydracrylsäure (S. 353) und $\alpha\beta$-Dichlorpropionsäure.

Beim längeren Aufbewahren bildet die Glycerinsäure, ähnlich der Milchsäure, ein esterartiges Anhydrid $(C_3H_4O_3)_2$ (?), das sehr schwer löslich ist, in feinen Nadeln krystallisirt und beim Kochen mit Wasser wieder in Milchsäure umgewandelt wird.

Glycerinaminsäure $CH_2(OH).CH(NH_2).CO_2H$, α-Amidohydracrylsäure, **Serin** genannt, ist durch Kochen von Seidenleim mit verdünnter Schwefelsäure erhalten worden. Sie bildet harte Krystalle, die in 24 Th. Wasser von 20°, nicht aber in Alkohol und Aether löslich sind. Als Amidosäure reagirt sie neutral, bildet aber mit Basen und Säuren Salze. Durch salpetrige Säure wird sie in Glycerinsäure übergeführt.

Die isomere **β-Amidomilchsäure** $CH_2(NH_2).CH(OH).CO_2H$ entsteht aus β-Chlormilchsäure und aus Glycidsäure durch Einwirkung von Ammoniak (Ber. 13, 1077) und ist in Wasser schwerer löslich als das Serin.

Als **Isotrichlorglycerinsäure** $CCl_3.C(OH)_2.CO_2H$ ist das **Hydrat** der Trichlorbrenztraubensäure $CCl_3.CO.CO_2H + H_2O$ (v. S. 254) bezeichnet worden, welches aus Trichloracetylcyanid $CCl_3.CO.CN$ mittelst Salzsäure erhalten wird (vgl. S. 254). Sie krystallisirt in langen Nadeln, schmilzt bei 102° und destillirt unzersetzt. Reducirt ammoniakalische Silberlösung und alkalische Kupferlösung. Bemerkenswerth ist ihre Bildung

(neben Tricarballylsäure) aus Gallussäure, Salicylsäure und Phenol bei der Einwirkung von Kaliumchlorat und Salzsäure (Ber. 13, 1938).

Von höheren Dioxysäuren seien erwähnt:

Dioxybuttersäuren $C_4H_8O_4$ sind in 3 Isomeren bekannt:

1) **$\alpha\beta$-Dioxybuttersäure** $CH_3.CH(OH).CH(OH).CO_2H$, **β-Methylglycerinsäure**, entsteht aus $\alpha\beta$-Dibrombuttersäure beim Kochen mit Wasser und aus β-Methylglycidsäure (s. u.) durch Erhitzen mit Wasser. Eine dicke Flüssigkeit, die allmählich krystallinisch erstarrt und bei 80° schmilzt.

Die ihr entsprechende **β-Methylglycidsäure** $CH_3.CH.CH.CO_2H$ (v. S. 446) entsteht aus Chloroxybuttersäure (bei 62—63° schmelzend, aus norm. Crotonsäure mit ClOH) mittelst alkoh. Kali. Sie krystallisirt in rhombischen Prismen und schmilzt bei 84° (Ann. 234, 204). Dieselbe Methylglycidsäure entsteht ebenfalls aus der bei 82—85° schmelzenden Chloroxybuttersäure (erhalten aus Isocrotonsäure durch Addition von ClOH und aus β-Methylglycidsäure mittelst HCl) (Ann. 234, 221). Beim Erhitzen mit Wasser bildet sie $\alpha\beta$-Dioxybuttersäure.

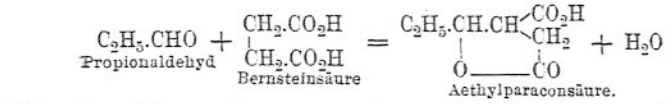
2) **$\beta\gamma$-Dioxybuttersäure** $CH_2(OH).CH(OH).CH_2.CO_2H$, **Butylglycerinsäure**, entsteht aus α-Chlorhydrin (S. 443) mittelst Cyankalium und Salzsäure. Eine dicke Flüssigkeit, die bei 100° ein Anhydrid (Oxybutyrolacton) bildet.

3) **Dioxyisobuttersäure** $CH_3{>}C(OH).CO_2H$, **α-Methylglycerinsäure**, entsteht aus α-Methylglycidsäure beim Erwärmen mit Wasser auf 100°. Sie krystallisirt nach langem Stehen und schmilzt bei 100°.

Die ihr entsprechende **α-Methylglycidsäure** $CH_2.C(CH_3).CO_2H$ (s. S. 446) entsteht aus Chloroxyisobuttersäure (bei 106—107° schmelzend, aus Methacrylsäure, S. 226, durch Addition von ClOH) mittelst alkoh. Kali und bildet eine dicke Flüssigkeit. Mit HCl verbindet sie sich zu derselben Chloroxyisobuttersäure.

Zweibasische Oxysäuren $C_nH_{2n-2}O_5$.

Die Säuren dieser Reihe sind die Hydroxylderivate der zweibasischen Säuren $C_nH_{2n}(CO_2H)_2$, aus denen sie auch durch Ersetzung von 1 H-Atom durch Hydroxyl erhalten werden können (v. S. 336). Diejenigen Oxydicarbonsäuren, in welchen die Hydroxylgruppe zu einem der beiden Carboxyle sich in der γ-Stellung befindet, mit Ausnahme der α-Oxyglutarsäure (S. 457), spalten in freiem Zustande sogleich Wasser ab, unter Bildung von Lactonsäuren oder Lactoncarbonsäuren (s. Itamalsäure S. 458). Solche Lactonsäuren können direct synthetisch durch Erwärmen von Aldehyden mit bernsteinsaurem Natrium bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid gewonnen werden (Ber. 18, 2523):



Propionaldehyd — Bernsteinsäure — Aethylparaconsäure.

Dieselben können ferner aus den entsprechenden ungesättigten Dicarbonsäuren durch moleculare Umlagerung (bei der Einwirkung von HBr-Säure) gebildet werden (s. Allylmalonsäure, S. 421 und Allylbernsteinsäure S. 422). Beim Neutralisiren mit Aetzalkalien in der Kälte oder mit kohlensauren Alkalien bilden die Lactonsäuren meist nur Salze der freien Carboxylgruppe; beim Kochen mit Alkalien aber entstehen zweibasische Salze der Oxydicarbonsäuren. Beim Erhitzen für sich oder beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure werden die Lactonsäuren in CO_2 und Lactone gespalten, welche theilweise in die isomeren ungesättigten Säuren übergehen (v. S. 343) (Ann. 228, 176).

---

1) **Tartronsäure** $C_3H_4O_5 = CH(OH)(CO_2H)_2$, **Oxymalonsäure**, entsteht: aus Chlor- und Brommalonsäure $CHCl(CO_2H)_2$ mittelst Silberoxyd oder durch Verseifen der Ester derselben mit Alkalien; aus Mesoxalsäure $CO(CO_2H)_2$ mittelst Natriumamalgam; aus Dibrombrenztraubensäure $CHBr_2.CO.CO_2H$ beim Erwärmen mit Barytwasser; aus Glycerin durch Oxydation mit MnO_4K (in geringer Menge); aus Glyoxylsäure $CHO.CO_2H$ durch Einwirkung von CNH und Salzsäure; aus sog. Nitroweinsäure (S. 466) und aus Dioxyweinsäure (S. 478); aus Trichlormilchsäure beim Erwärmen mit Alkalien.

Zur Darstellung von Tartronsäure wird Nitroweinsäure allmählich in erwärmten wässerigen Alkohol eingetragen (Ber. 10, 1789). Leichter gewinnt man sie aus Trichlormilchsäureester (S. 351) durch Eintragen in eine warme Lösung von Natronlauge (4 Mol.); nach dem Ansäuren mit Essigsäure wird durch Baryumchlorid tartronsaures Baryum gefällt und letzteres mit Schwefelsäure zerlegt. Zur Darstellung des Aethylesters der Tartronsäure rührt man das Baryumsalz mit Alkohol an und sättigt mit HCl (Ber. 18, 754).

Die Tartronsäure ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, schwer löslich in Aether, und krystallisirt in grossen Prismen. In reinem Zustande schmilzt sie erst bei 184°, indem sie in CO_2 und Glycolid $(C_2H_2O_2)_2$ zerfällt (Ber. 18, 756).

Das Calciumsalz $C_3H_2O_5Ca$ und das Baryumsalz $C_3H_2O_5Ba + 2H_2O$ sind in Wasser sehr schwer löslich und werden als krystallinische Niederschläge gefällt. Der Aethylester $C_3H_2O_5(C_2H_5)_2$ (s. o.) ist eine bei 219° siedende Flüssigkeit.

Die Tartronaminsäure $CH(NH_2)(CO_2H)_2$ ist als Amidomalonsäure beschrieben worden (S. 402).

2) **Aepfelsäure** $C_4H_6O_5 = \begin{matrix} CH_2.CO_2H \\ | \\ CH(OH).CO_2H \end{matrix}$, **Oxybernsteinsäure** (*Acidum malicum*), findet sich im freien Zustande oder in Form von Salzen in vielen Pflanzensäften, so in unreifen Aepfeln und Weintrauben und in den Vogelbeeren (von *Sorbus aucuparia*). Künstlich ist sie erhalten worden: durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Asparagin oder Asparaginsäure (S. 456); durch Kochen von Brombernsteinsäure mit wässerigem Silberoxyd:

$$C_2H_3Br\begin{matrix}CO_2H\\CO_2H\end{matrix} + AgOH = C_2H_3(OH)\begin{matrix}CO_2H\\CO_2H\end{matrix} + AgBr;$$

durch Reduction von Weinsäure und Traubensäure mittelst HJ-Säure (v. S. 403); durch Erhitzen von Fumarsäure oder Maleïnsäure mit wässeriger Natronlauge auf 100° oder mit Wasser auf 200° (s. S. 417) durch Verseifen von Chloraethenyltricarbonsäureester (s. S. 460).

Man gewinnt sie am besten aus dem Safte unreifer Vogelbeeren. Derselbe wird eingedampft, filtrirt und mit Kalkmilch unter Kochen gesättigt. Das ausgeschiedene pulverförmige Kalksalz wird in heisserverdünnter Salpetersäure (1 Th. NO_3H mit 10 Th. Wasser) gelöst; beim Abkühlen scheidet sich das saure Calciumsalz der Aepfelsäure aus. Um die Säure rein zu erhalten, stellt man das Bleisalz dar und zersetzt es durch SH_2 (Ann. 38, 259).

Die Aepfelsäure bildet zerfliessliche Krystalle, löst sich leicht in Alkohol, wenig in Aether, und schmilzt gegen 130—135°. Die natürliche Aepfelsäure (aus Vogelbeeren) lenkt die Polarisationsebene nach links ab, die aus Rechtsweinsäure und aus activer Asparaginsäure erhaltene ist dagegen rechtsdrehend; ihre Salze rotiren theils nach links, theils nach rechts. Die sonst synthetisch dargestellten Aepfelsäuren sind inactiv, ebenso die aus Traubensäure. Dieselben sind alle identisch (Ber. 18, 2170 u. 2713). Die aus Traubensäure und aus Fumarsäure oder Maleïnsäure gewonnene inactive Aepfelsäure ist mittelst des Cinchoninsalzes in Rechts- und Linksaepfelsäure gespalten worden (Ber. 18, Ref. 537).

Durch Reduction geht die Aepfelsäure in Bernsteinsäure über. Es geschieht das bei der Gährung des Kalksalzes durch Hefe und beim Erwärmen der Säure mit HJ-Säure auf 130° (S. 430). Beim Erwärmen mit HBr-Säure entsteht Brombernsteinsäure. Durch Einwirkung von Brom wird sie in Bromoform und CO_2 zerlegt. Beim Erhitzen der Aepfelsäure auf 180° zersetzt sie sich in Wasser, Fumarsäure, Maleïnsäure und Maleïnsäure-anhydrid (S. 416). Beim Erhitzen von Aepfelsäure mit Phenolen und Schwefelsäure entstehen Cumarine, indem wahrscheinlich aus der Aepfelsäure zunächst der erste Aldehyd der Malonsäure $CHO.CH_2.CO_2H$ gebildet

wird, der sich mit den Phenolen condensirt (Ber. 17, 1647). Beim Erhitzen der Aepfelsäure für sich oder mit Schwefelsäure oder Zinkchlorid entsteht Cumalinsäure (s. diese).

Die neutralen Alkalisalze der Aepfelsäure krystallisiren nur schwierig und sind leicht zerfliesslich; die primären Salze sind dagegen gut krystallisirbar. Das primäre Ammoniumsalz $C_4H_5(NH_4)O_5$ bildet grosse Krystalle und geht beim Erhitzen auf 160—200° in Fumarimid $C_4H_3O_2.NH$ über.

Das neutrale Calciumsalz $C_4H_4O_5Ca + H_2O$ scheidet sich beim Kochen als krystallinisches Pulver aus. Das saure Salz $(C_4H_5O_5)_2Ca + 6H_2O$ bildet schwer lösliche grosse Krystalle (s. Ber. 19, Ref. 679). Durch Bleizucker wird aus der wässerigen Lösung ein amorphes Bleisalz gefällt, das beim Kochen unter Wasser schmilzt.

Das Natriumsalz der Bromäpfelsäure $C_4H_5BrO_5$ entsteht beim Kochen der wässerigen Lösung von dibrombernsteinsaurem Natrium; durch Einwirkung von Kalkmilch wird sie in Weinsäure übergeführt.

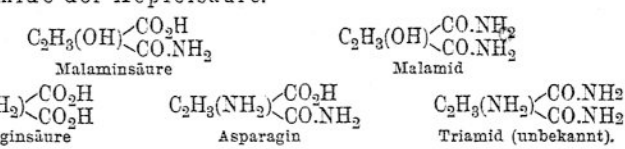
Der Diaethylester $C_4H_4(C_2H_5)_2O_5$ ist eine Flüssigkeit, die sich bei der Destillation theilweise zersetzt. Bei der Einwirkung von Acetylchlorid entsteht aus ihm Acetyl-äpfelsäureaethylester $C_2H_3\{^{O.C_2H_3O}_{(CO_2.C_2H_5)_2}$, eine gegen 258° siedende Flüssigkeit.

Ueber die Siedetemperaturen der Aepfelsäureester s. Ber. 18, 1952.

Mit der Aepfelsäure isomer ist die

α-Oxyisobernsteinsäure $CH_3.C(OH)(CO_2H)_2$, Methyltartronsäure, welche aus Brenztraubensäure $CH_3.CO.CO_2H$ mittelst CNH etc. erhalten wird. Mit ihr identisch ist wahrscheinlich die aus Bromisobernsteinsäure mittelst Silberoxyd gewonnene Isoäpfelsäure. Beide zersetzen sich gegen 170° in CO_2 und α-Milchsäure.

Amide der Aepfelsäure.



Die Asparaginsäure steht zur Aepfelsäure und Bernsteinsäure in derselben Beziehung, wie das Glycocoll zur Glycolsäure und zur Essigsäure (S. 358); man kann sie daher auch als Amidobernsteinsäure bezeichnen.

Malamid $C_4H_8O_3N_2$ entsteht durch Einwirkung von Ammoniak auf trockenen Aepfelsäure-diaethylester und bildet grosse Krystalle. Beim Erhitzen mit Wasser zerfällt es in Aepfelsäure und Ammoniak, wodurch es sich deutlich vom isomeren Asparagin unterscheidet.

Malaminsäure-aethylester $C_2H_3(OH)\langle^{CO.NH_2}_{CO_2.C_2H_5}$ entsteht beim Einleiten von Ammoniak in die alkoholische Lösung von Aepfelsäureester und bildet blättrige Krystalle.

Asparaginsäure $C_4H_7NO_4 = \begin{matrix}CH(NH_2).CO_2H\\ |\\ CH_2.CO_2H\end{matrix}$, **Amidobernsteinsäure,** findet sich in der Runkelrübenmelasse und entsteht aus den Eiweisskörpern bei verschiedenartigen Reactionen. Man erhält sie aus dem Asparagin durch Kochen mit Alkalien oder Säuren (s. Ber. 17, 2929). Sie krystallisirt in kleinen rhombischen Prismen, die in heissem Wasser ziemlich leicht löslich sind. Ihre alkalischen Lösungen lenken polarisirtes Licht nach links, die sauren Lösungen nach rechts ab. Aehnlich dem Glycocoll verbindet sie sich mit Alkalien und Säuren zu Salzen; mit ersteren bildet sie saure und neutrale Salze, wie $C_4H_6NO_4Na + H_2O$ und $(C_4H_6NO_4)_2Ba + 3H_2O$.

Durch Einwirkung von salpetriger Säure wird sie in Aepfelsäure übergeführt:

$$C_2H_3(NH_2)\begin{matrix}CO_2H\\ CO_2H\end{matrix} \quad \text{giebt} \quad C_2H_3(OH)\begin{matrix}CO_2H\\ CO_2H\end{matrix}.$$

Eine inactive Asparaginsäure ist durch Erhitzen von Fumarimid mit Wasser erhalten worden $C_4H_2O_2{:}NH + 2H_2O = C_4H_7NO_4$. Sie bildet grosse monokline Prismen und ist in Wasser etwas leichter löslich als die gew. Asparaginsäure. Mit salpetriger Säure giebt sie inactive Aepfelsäure.

Eine inactive Asparaginsäure ist ferner durch Erhitzen von sauren äpfelsaurem Ammonium und durch Erhitzen von activer Asparaginsäure mit wenig Salzsäure auf 180° erhalten worden (Ber. 17, 2929).

Asparagin $C_4H_8N_2O_3 = \begin{matrix}CH(NH_2).CO_2H\\ |\\ CH_2.CO.NH_2\end{matrix}$, das Monamid der Asparaginsäure, findet sich in sehr vielen Pflanzen, namentlich in deren Keimen; so in den Spargeln, in der Runkelrübe, in Erbsen und Bohnenpflanzen und in den Getreidekeimen. Aus dem ausgepressten Safte dieser Pflanzen krystallisirt es häufig beim Verdunsten. Es krystallisirt mit 1 Mol. H_2O in glänzenden, vierseitigen linkshemiëdrischen Prismen, die in heissem Wasser ziemlich leicht löslich, in Alkohol und Aether aber unlöslich sind. Seine wässerige Lösung ist linksdrehend. Es vereinigt sich mit Basen und Säuren (1 Aeq.) zu Salzen. Durch salpetersaures Quecksilberoxyd wird es als weisser Niederschlag gefällt.

Beim Kochen mit Wasser, schneller mit Alkalien oder Säuren, geht es unter NH_3-Ausscheidung in Asparaginsäure über. Durch salpetrige Säure wird es in Aepfelsäure übergeführt:

$$\begin{matrix}CH(NH_2).CO_2H\\ |\\ CH_2.CO.NH_2\end{matrix} \quad \text{giebt} \quad \begin{matrix}CH(OH).CO_2H.\\ |\\ CH_2.CO_2H\end{matrix}$$

Durch Gährung bei Gegenwart von Eiweisskörpern geht es in bernsteinsaures Ammoniak über.

Ein rechtsdrehendes Asparagin ist aus Wickenkeimlingen erhalten worden. Es besitzt im Unterschiede zum gew. Asparagin einen süssen Geschmack, bildet rechtshemiëdrische Krystalle und ist in wässeriger Lösung rechtsdrehend (Ber. 19, 1691).

---

3) Oxypyroweinsäuren $C_5H_8O_5 = C_3H_5(OH)\begin{matrix}CO_2H\\CO_2H\end{matrix}$.

1) α-Oxyglutarsäure $CH_2\begin{matrix}CH(OH).CO_2H\\CH_2.CO_2H\end{matrix}$ (v. Ann. 208, 66 u. Ber. 15, 1157) entsteht durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Amidoglutarsäure und kommt in der Melasse vor. Sie krystallisirt nur schwierig und schmilzt bei 72°. Mit HJ-Säure erhitzt, bildet sie Glutarsäure (S. 409).

Die **Amidoglutarsäure** $CH_2\begin{matrix}CH(NH_2).CO_2H\\CH_2.CO_2H\end{matrix} = C_5H_7(NH_2)O_4$, **Glutaminsäure**, findet sich neben Asparaginsäure in der Runkelrübenmelasse und entsteht aus Eiweisskörpern (neben den Amidofettsäuren, S. 359) beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure. Glänzende Rhomboëder, in heissem Wasser löslich, in Alkohol und Aether unlöslich. Schmilzt bei 140° unter theilweiser Zersetzung. Gleich allen Amidosäuren bildet sie mit Säuren und Basen Salze. Durch salpetersaures Quecksilberoxyd wird sie aus der wässerigen Lösung als weisser Niederschlag gefällt.

Die gew. Glutaminsäure ist rechtsdrehend. Durch Spaltung des Eiweisskörpers Conglutin mittelst Salzsäure entsteht die gew. active Glutaminsäure, durch Spaltung mittelst Barytwasser aber eine inactive Glutaminsäure. Aus letzterer wird mittelst Penicillium glaucum (s. S. 45) eine linksdrehende Glutaminsäure erhalten (Ber. 17, 388).

Als γ-Amidosäure vermag die Glutaminsäure ein Amid-anhydrid (ein Lactam) zu bilden; die so (durch Erhitzen auf 190°) entstehende **Pyroglutaminsäure** $C_5H_7NO_3$ bildet beim weiteren Erhitzen Pyrrol C_4H_5N (Ber. 15, 1322):

$$\begin{matrix}CH_2.CH\begin{matrix}CO_2H\\NH\end{matrix}\\|\\CH_2.CO\end{matrix} \quad \text{giebt} \quad \begin{matrix}CH{:}CH\\|\\CH{:}CH\end{matrix}\!\!>\!NH.$$

Das dem Asparagin entsprechende **Glutamin** $C_3H_5(NH_2)\begin{matrix}CO.NH_2\\CO_2H\end{matrix}$, **Amidoglutarsäureamid** findet sich neben Asparagin in Runkelrüben und Kürbiskeimlingen. Es krystallisirt in Nadeln und giebt beim Erwärmen mit Barytwasser Amidoglutarsäure.

2) β-Oxyglutarsäure $CH(OH)\begin{matrix}CH_2.CO_2H\\CH_2.CO_2H\end{matrix}$, aus α-Dichlorhydrin (S. 414) mittelst Cyankalium erhalten, bildet in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche Krystalle, die bei 135° schmelzen.

3) **Oxypyroweinsäure** $CH_3.C(OH)\begin{matrix}CH_2.CO_2H\\CO_2H\end{matrix}$ entsteht aus Acetessig-

säureester $CH_3.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5$ durch Einwirkung von CNH und Salzsäure, und durch Oxydation von Isovaleriansäure mit Salpetersäure (s. S. 336). Sie bildet einen dicken Syrup, erstarrt im Vacuum krystallinisch und schmilzt dann bei 108°. Gegen 200° zerfällt sie in Wasser und Citraconsäureanhydrid.

4) **Itamalsäure** ist nur in ihren Salzen beständig und zerfällt, wenn sie aus letzteren abgeschieden wird, in Wasser und ihre Lactonsäure — die **Paraconsäure** $C_5H_6O_4$ (Ann. 218, 77):

$$\underset{\text{Itamalsäure}}{CH_2(OH).CH\langle^{CO_2H}_{CH_2.CO_2H}} \quad \text{giebt} \quad \begin{array}{l} CH_2\text{–}CH\langle^{CO_2H}_{CH_2} \\ O\text{———}CO \end{array}$$

Das Calciumsalz der Itamalsäure entsteht aus Itachlorbrenzweinsäure (S. 411) durch Kochen mit Calciumcarbonat. Die Paraconsäure wird am besten durch Kochen von Itabrombrenzweinsäure mit Wasser erhalten. Sie ist sehr zerfliesslich und schmilzt bei 57—58°. Durch Kochen mit Basen wird sie in Salze der Itamalsäure übergeführt; durch Destillation geht sie in Citraconsäureanhydrid über.

5) **γ-Oxy-aethylmalonsäure** $CH_2(OH).CH_2.CH(CO_2H)_2$. Ihre Lactonsäure, die **Butyrolactoncarbonsäure**, entsteht aus der Bromaethylmalonsäure (bei 117° schmelzend, — aus Vinaconsäure = Trimethylendicarbonsäure) beim Erhitzen mit Wasser:

$$CH_2Br.CH_2.CH\langle^{CO_2H}_{CO_2H} = \begin{array}{l} CH_2.CH_2.CH.CO_2H \\ O\text{———}CO \end{array} + HBr;$$

ferner aus der isomeren Vinaconsäure (α-Trimethylendicarbonsäure) beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure (s. S. 343) (Ann. 227, 13).

Auf 120° erhitzt zerfällt die Butyrolactoncarbonsäure in CO_2 und Butyrolacton (s. S. 354).

6) **Citramalsäure** $C_3H_5(OH)\langle^{CO_2H}_{CO_2H}$, durch Einwirkung von Zink und Salzsäure auf Chlorcitramalsäure $C_5H_7ClO_5$ (entstanden durch Addition von ClOH zu Citraconsäure) erhalten, bildet grosse Krystalle, schmilzt bei 119° und zerfällt bei 130° in Wasser und Citraconsäure.

7) **Aethyltartronsäure** $C_2H_5.C(OH)\langle^{CO_2H}_{CO_2H}$, aus dem Ester der Aethylmalonsäure $C_2H_5.CH(CO_2H)_2$, durch Chloriren und Verseifen mit Barytwasser erhalten (vgl. S. 402), schmilzt bei 98° und zerfällt bei 180° in CO_2 und α-Oxybuttersäure.

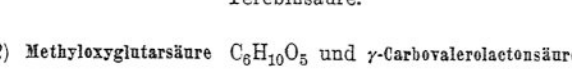
4) Säuren $C_6H_{10}O_5$.

1) **Oxypropylmalonsäure** $C_6H_{10}O_5$ und **α-Carbovalerolactonsäure** $C_6H_8O_4$

$$CH_3.CH(OH).CH_2.CH\langle^{CO_2H}_{CO_2H} \quad \text{giebt} \quad \begin{array}{l} CH_3.CH.CH_2.CH.CO_2H \\ O\text{———}CO. \end{array}$$

Die Carbovalerolactonsäure ist aus der Allylmalonsäure erhalten worden (s. S. 422). Bei 200° zerfällt sie in CO_2 und Valerolacton (S. 355).

2) **Methyloxyglutarsäure** $C_6H_{10}O_5$ und **γ-Carbovalerolactonsäure** $C_6H_8O_4$



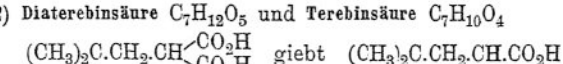
Letztere entsteht durch Oxydation von Isocaprolacton (S. 356) mit Salpetersäure (Ann. **208**, 62) und aus Lävulinsäure mittelst CNK und Salzsäure (S. 267). Zerfliessliche Krystalle, die bei 68—70° schmelzen. Durch Kochen mit Basen entstehen aus ihr Salze der Methyloxyglutarsäure.

5) Säuren $C_7H_{10}O_5$

1) **Aethylparaconsäure** $C_2H_5.CH.CH<^{CO_2H}_{CH_2}>$, **Caprolactoncarbonsäure** ent-

steht aus Propionaldehyd und bernsteinsaurem Natrium (s. S. 453), krystallisirt in Nadeln oder Blättchen und schmilzt bei 85°. Beim Destilliren spaltet es sich grösstentheils in CO_2 und Caprolacton (S. 356); zugleich entsteht die isomere Hydrosorbinsäure (v. S. 233).

2) **Diaterebinsäure** $C_7H_{12}O_5$ und **Terebinsäure** $C_7H_{10}O_4$



Die Terebinsäure entsteht durch Oxydation von Terpentinöl mit Salpetersäure (Ann. **228**, 179) (neben Dimethylfumarsäure, S. 421) und aus Teraconsäure (S. 422) durch Erwärmen mit HBr- oder HCl-Säure oder Schwefelsäure (s. S. 343). Sie ist in kaltem Wasser schwer löslich, krystallisirt in glänzenden Prismen, schmilzt bei 175° und sublimirt schon unter dieser Temperatur. Sie ist einbasisch und bildet mit Carbonaten Salze $C_7H_9MeO_4$, die in Wasser meist leicht löslich sind; durch stärkere Basen werden letztere in Salze der zweibasischen Diaterebinsäure $C_7H_{10}Me_2O_5$ übergeführt. Beim Destilliren zerfällt die Terebinsäure in CO_2 und Brenzterebinsäure (zugleich entsteht Isocaprolacton, s. S. 356). Durch Einwirkung von Natrium auf ihren Aethylester entsteht Teraconsäureester (S. 422) (v. Ann. **226**, 363).

3) **Carbocaprolactonsäure** $CH_3.CH.CH_2.CH.CH_2.CO_2H$ (O—CO), aus Allylbern-

steinsäure (S. 422), schmilzt bei 69° und destillirt fast unzersetzt bei 260°.

6) Säuren $C_8H_{14}O_5$

1) **Isopropylparaconsäure** $C_3H_7.CH.CH<^{CO_2H}_{CH_2}>$ entsteht aus Isobutyl-

aldehyd und bernsteinsaurem Natrium (s. S. 453). Sie schmilzt bei 69° und zerfällt beim Destilliren grösstentheils in CO_2 Isoheptolacton und Isoheptylensäure.

2) **Diaterpenylsäure** $C_8H_{14}O_5$. Ihr Lacton die **Terpenylsäure** $C_8H_{12}O_4$ entsteht aus Terpentinöl und verschiedenen Terpenen durch Kaliumchlorat

und Schwefelsäure (Ber. 18, 3207). Sie krystallisirt mit 1 Mol. Wasser in grossen Blättern und schmilzt wasserfrei bei 90°. Mit Carbonaten bildet sie Salze der Terpenylsäure $C_8H_{11}MeO_4$, welche durch Aetzalkalien in Salze der zweibasischen Diaterpenylsäure übergehen $C_8H_{12}Me_2O_5$. Beim Destilliren zerfällt die Terpenylsäure in CO_2 und Teracrylsäure $C_7H_{12}O_2$ (s. S. 228).

Ungesättigte Oxydicarbonsäuren $C_nH_{2n-4}O_5$.

Die vermeintliche **Oxymaleïnsäure** $C_4H_4O_5 = C_2H(OH)\begin{matrix}CO_2H\\CO_2H\end{matrix}$, aus Brommaleïnsäure, scheint nicht zu existiren (s. Ann. 227, 233).

Oxyitaconsäure $C_5H_6O_5$ ist nur in ihren Salzen beständig. Ihre Lactonsäure, die einbasische **Aconsäure** $C_5H_4O_4$ entsteht aus Monobromitaconsäure (aus Itadibrombrenzweinsäure, S. 411) beim Kochen mit Wasser. Leicht lösliche rhombische Krystalle, die bei 164° schmelzen. Mit Brom vermag sie sich nicht zu verbinden (Ann. 216, 91).

Oxycitraconsäure $C_5H_6O_5$ entsteht aus Chlorcitramalsäure (S. 458) mittelst Barytwasser und bildet leicht lösliche Prismen. Vereinigt sich nicht mit Brom oder nascirendem Wasserstoff, wird aber durch Erhitzen mit HJ-Säure auf 110° in Citramalsäure $C_5H_8O_5$ übergeführt. Beim Kochen mit Wasser zerfällt sie in $2CO_2$ und Propionaldehyd (Ann. 227, 237).

Oxyhydromuconsäure $C_6H_8O_5$. Ihr lactonartiges Anhydrid, die einbasische **Muconsäure** $C_6H_6O_4$ entsteht aus der Dibromadipinsäure $C_6H_8Br_2O_4$ (aus Hydromuconsäure S. 421) beim Erwärmen mit Silberoxyd. Grosse, leicht lösliche Krystalle, die gegen 100° schmelzen. Mit Barytwasser gekocht zerfällt sie in CO_2, Essigsäure und Bernsteinsäure.

Dreibasische Säuren $C_nH_{2n-4}O_6$.

Formyltricarbonsäure, Methenyltricarbonsäure $CH(CO_2H)_3 = C_4H_4O_6$ zerfällt, wenn sie aus ihren Estern durch Alkalien oder Säuren abgeschieden wird, sogleich in CO_2 und Malonsäure $CH_2(CO_2H)_2$ (vgl. S. 393). Ihr Triaethylester $CH(CO_2.C_2H_5)_3$ entsteht aus Natriummalonsäureester $CHNa(CO_2.C_2H_5)_2$ und Chlorkohlensäureester (s. S. 292); er ist krystallinisch, schmilzt bei 29° und siedet bei 253°. Durch Natriumalkoholat erleidet er Zersetzung.

Aethenyltricarbonsäure $\begin{matrix}CH_2.CO_2H\\|\\CH(CO_2H)_2\end{matrix} = C_5H_6O_6$ entsteht beim Verseifen von Acetylentetracarbonsäureester $C_2H_2(CO_2.C_2H_5)_4$ (S. 470) und von Cyanbernsteinsäureestern $C_2H_3(CN)(CO_2R)_2$, schmilzt bei 159° und zerfällt in CO_2 und Bernsteinsäure. Ihr Aethylester $C_5H_3(C_2H_5)_3O_6$, aus Natriummalonsäureester und Chloressigsäureester, siedet bei 278°. Durch Chlor entsteht aus ihm der **Chloraethenyltricarbonsäureester** $C_2H_2Cl(CO_2.C_2H_5)_3$, welcher gegen 290° siedet und beim Kochen mit Salzsäure in CO_2, HCl, Alkohol und Fumarsäure zerfällt; beim Verseifen mit Alkalien zerfällt er in CO_2 und inactive Aepfelsäure (Ann. 214, 44).

Methylaethenyltricarbonsäure $C_6H_8O_6 = \begin{matrix}CH_3.CH.CO_2H\\|\\CH(CO_2H)_2\end{matrix}$, **Propenyltri-**

carbonsäure (isomer mit Tricarballylsäure), durch Verseifen des Esters erhalten, schmilzt bei 146° und zerfällt in CO_2 und gew. Brenzweinsäure. Ihr Aethylester $C_3H_5O_6(C_2H_5)_3$ entsteht aus Natriummalonsäureester und α-Brompropionsäureester und siedet bei 270°.

Durch Einwirkung von Natriumalkoholat auf Aethenyl- oder Propenyltricarbonsäureester kann in ihm der Wasserstoff der CH-Gruppe durch Natrium und dann (mittelst Alkyljodiden) durch Alkyle ersetzt werden (Ann. 214, 58, Ber. 16, 333). Es sind so **Propyl-, Isopropyl-** und **Allyl-aethenyltricarbonsäure** erhalten worden, welche durch Abspaltung von CO_2 die entsprechenden Dicarbonsäuren: Propyl-, Isopropyl- und Allylbernsteinsäure bilden (s. S. 413 u. 422).

α-Dimethyl-aethenyltricarbonsäure $\begin{matrix}(CH_3)_2C.CO_2H\\ |\\ CH(CO_2H)_2\end{matrix}$, **Isobutenyltricarbonsäure**. Ihr Triaethylester entsteht aus α-Bromisobuttersäureester $(CH_3)_2CBr.CO_2.C_2H_5$ und Natriummalonsäureester, siedet gegen 280° und giebt durch Kochen mit Salzsäure die unsymm. Dimethylbernsteinsäure (S. 412).

α,β-Dimethyl-aethenyltricarbonsäure $\begin{matrix}CH_3.CH.CO_2H\\ |\\ CH_3.C(CO_2H)_2\end{matrix}$, **Methylpropenyltricarbonsäure**. Ihr Triaethylester entsteht aus α-Brompropionsäureester und Methylmalonsäureester, siedet gegen 275° und giebt symm. Dimethylbernsteinsäure (S. 412) (vergl. Ann. 234, 54).

Tricarballylsäure $C_6H_8O_6 = C_3H_5(CO_2H)_3$ entsteht: aus Tribromallyl beim Erhitzen mit Cyankalium und Zersetzen des gebildeten Tricyanides mit Kalilauge:

$$\begin{matrix}CH_2Br\\ |\\ CHBr\\ |\\ CH_2Br\end{matrix} \text{ giebt } \begin{matrix}CH_2.CO_2H\\ |\\ CH.CO_2H\\ |\\ CH_2.CO_2H\end{matrix};$$

durch Oxydation von Diallylessigsäure (v. S. 233); aus Acetbernsteinsäureester, durch Einwirkung von Natrium und Chloressigsäureester und Verseifen des zunächst gebildeten Acettricarballylsäureesters (s. S. 263); durch Spaltung von Isoallylentetracarbonsäure (S. 470); durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff (Natriumamalgam) auf Aconitsäure $C_6H_6O_6$, und durch Reduction von Citronensäure mittelst HJ; ferner aus sog. Dichlorglycid $C_3H_4Cl_2$ und aus Chlorcrotonsäureester $C_4H_4ClO_2.C_2H_5$ mittelst Cyankalium. Sie kommt in unreifen Runkelrüben vor und findet sich im Absatz der Vacuumpfannen der Rübenzuckerfabrikation. Die Tricarballylsäure krystallisirt in rhombischen Prismen, die in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich sind, und schmilzt bei 158° (166°).

Das Silbersalz $C_6H_5O_6Ag_3$ ist in Wasser unlöslich; das Calciumsalz $(C_6H_5O_6)_2Ca_3 + 4H_2O$ bildet ein schwer lösliches Pulver. Der Triaethylester $C_6H_5O_6(C_2H_5)_3$ siedet gegen 300°.

Eine ungesättigte Tricarbonsäure ist die

Aconitsäure $C_6H_6O_6 = C_3H_3(CO_2H)_3$*). Dieselbe findet sich in verschiedenen Pflanzen, so im Eisenhut (*Aconitum Napellus*), im *Equisetum fluviatile*, im Zuckerrohr, in der Runkelrübe. Sie entsteht aus Citronensäure beim Erhitzen derselben für sich oder mit conc. HCl-Säure:

$$\begin{array}{l} CH_2.CO_2H \\ |\\ C(OH).CO_2H \\ |\\ CH_2.CO_2H \\ \text{Citronensäure} \end{array} = \begin{array}{l} CH.CO_2H \\ ||\\ C.CO_2H \\ |\\ CH_2.CO_2H \\ \text{Aconitsäure.} \end{array} + H_2O$$

Man erhitzt rasch Citronensäure in einem Kolben, bis die Bildung weisser Dämpfe aufgehört hat und im Halse sich ölige Streifen zeigen. Der Rückstand wird in wenig Wasser gelöst, zur Krystallisation eingedampft und die krystallinische Masse mit Aether extrahirt, welcher nur Aconitsäure auflöst. Zur Reinigung zersetzt man das Bleisalz mittelst H_2S (vgl. Ber. 9, 1751).

Leichter gewinnt man die Aconitsäure durch Kochen von Citronensäure (100 gr) mit Wasser (50 gr) und Schwefelsäure (100 gr) während 4—6 Stunden (Ber. 20, Ref. 254).

Die Aconitsäure krystallisirt in kleinen Blättchen, die in Alkohol, Aether und Wasser leicht löslich sind. Sie schmilzt bei 186—187° und zersetzt sich in CO_2 und Itaconsäure. Durch nascirenden Wasserstoff wird sie in Tricarballylsäure übergeführt: $C_6H_6O_6 + H_2 = C_6H_8O_6$.

Sie bildet drei Reihen von Salzen. Das tertiäre Bleisalz ist auch in heissem Wasser unlöslich. Das Calciumsalz $(C_6H_3O_6)_2Ca_3 + 6H_2O$ ist schwer löslich.

Die Ester der Aconitsäure entstehen aus den Acetyl-citronensäureestern beim Erhitzen auf 250—280° (Ber. 18, 1954). Der Triaethylester $C_6H_3O_6(C_2H_5)_3$ ist flüssig und siedet gegen 275°.

Die isomere **Pseudoaconitsäure** $C_6H_6O_6$ entsteht durch Erhitzen von Propargylentetracarbonsäure (S. 472) auf 200° durch Abspaltung von CO_2 und schmilzt bei 145—150°.

Vierwerthige Verbindungen.

Vierwerthige Alkohole.

Als Aether des vierwerthigen Alkohols oder der normalen Kohlensäure $C(OH)_4$ lässt sich der sog. Ortho-Kohlensäureester $C(O.C_2H_5)_4$ (von *Basset*) betrachten, der durch Einwirkung von Natriumaethylat auf Chlorpikrin entsteht:

$$CCl_3(NO_2) + 4C_2H_5.ONa = C(O.C_2H_5)_4 + 3NaCl + NO_2Na.$$

*) Isomer mit Aconitsäure ist die sog. Trimethylentricarbonsäure (s. diese).

Er bildet eine aetherisch riechende Flüssigkeit, die bei 158—159° siedet. Durch Erhitzen mit Ammoniak entsteht aus ihm Guanidin. Der Propylester $C(O.C_3H_7)_4$ siedet bei 224°, der Isobutylester bei 250°; der Methylester scheint nicht darstellbar zu sein (Ann. 205, 254).

Erythrit $C_4H_{10}O_4 = CH_2(OH).CH(OH).CH(OH).CH_2.OH$, Erythroglucin oder Phycit, kommt im freien Zustande in der Alge *Protococcus vulgaris* vor. Als Erythrin (Orsellinsäure-erythritester) findet er sich in vielen Flechten und einigen Algen, namentlich in *Roccella Montagnei*, und wird aus denselben durch Verseifen mit Natronlauge oder Kalkmilch gewonnen:

$$\underset{\text{Erythrin}}{C_4H_6\begin{cases}(OH)_2\\(O.C_8H_7O_3)_2\end{cases}} + 2H_2O = \underset{\text{Erythrit}}{C_4H_6(OH)_4} + \underset{\text{Orsellinsäure.}}{2C_8H_8O_4}$$

Der Erythrit bildet grosse quadratische Krystalle, die in Wasser leicht löslich sind; in Alkohol ist er schwer löslich, in Aether unlöslich. Gleich allen mehrwerthigen Alkoholen besitzt er einen süssen Geschmack. Er schmilzt bei 126° und siedet gegen 330° (Ber. 17, 873). Beim Erwärmen mit HJ-Säure wird er zu secundärem Butyljodid reducirt:

$$C_4H_6(OH)_4 + 7HJ = C_4H_9J + 4H_2O + 3J_2.$$

Durch gemässigte Oxydation von Erythrit mit verdünnter Salpetersäure entsteht ein Aldehyd-körper, der mit 2 Mol. Phenylhydrazin des sog. Phenylerythrosazon $C_4H_6O_2(N_2H.C_6H_5)_2$ bildet, das bei 167° schmilzt (Ber. 20, 1090). Durch stärkere Oxydation mit Salpetersäure entsteht inactive Weinsäure.

Mit Säuren bildet der Erythrit Ester. Der Salpetersäureester oder der sog. Nitroerythrit $C_4H_6(O.NO_2)_4$ wird durch Auflösen von Erythrit in rauchender Salpetersäure erhalten, und scheidet sich in glänzenden Blättchen aus, die bei 61° schmelzen. Er brennt mit heller Flamme; durch den Stoss explodirt er sehr heftig.

Durch Erhitzen von Erythrit mit conc. Salzsäure entsteht das Dichlorhydrin $C_4H_6(OH)_2Cl_2$ (bei 125° schmelzend), aus welchem durch Aetzkali das Dioxyd, der sog. Erythritaether $\overset{CH_2.CH.CH.CH_2}{\diagdown O\diagup \quad \diagdown O\diagup}$ gebildet wird. Derselbe stellt eine stechend riechende Flüssigkeit dar, vom sp. Gew. 1,113 bei 18°, welche bei 138° siedet und schon mit Aetherdampf flüchtig ist. In seinem Verhalten ist er den Alkylenoxyden (S. 309) ganz ähnlich; mit Wasser verbindet er sich allmählich zu Erythrit, mit 2HCl zu dem Dichlorhydrin, mit 2CNH zu dem Nitril der Dioxyadipinsäure etc. (Ber. 17, 1091).

Einbasische Säuren.

Erythritsäure $C_4H_8O_5 = C_3H_4(OH)_3.CO_2H$, **Erythroglucinsäure**, Trioxybuttersäure, entsteht durch Oxydation von wässeriger Erythritlösung mittelst Platinmohr und bildet eine krystallinisch zerfliessliche Masse.

Dieselbe Säure wahrscheinlich entsteht auch aus Lävulose durch Oxydation mit Quecksilberoxyd oder mit Bromwasser (Ber. 19, 390). Ferner entsteht sie aus Mannit durch Oxydation mit Chamäleonlösung (Ber. 19, 468).

Zweibasische Säuren.

Dioxymalonsäure $C_3H_4O_6 = C(OH)_2{<}^{CO_2H}_{CO_2H}$, welche aus Dibrommalonsäure erhalten worden ist, ist mit der Mesoxalsäure identisch (S. 424).

Weinsäure $C_4H_6O_6 = \begin{matrix}CH(OH)\text{-}CO_2H\\ |\\ CH(OH)\text{-}CO_2H\end{matrix}$ oder **Dioxybernsteinsäure.**

Man kennt mehrere Modificationen der Weinsäure, die alle dieselbe Structur besitzen und in einander umgewandelt werden können. Es sind das die gew. oder Rechtsweinsäure, die Linksweinsäure, die Traubensäure und die inactive Mesoweinsäure. Dieselben unterscheiden sich wesentlich durch ihr verschiedenes optisches Drehungsvermögen, geben aber alle dieselben Umwandlungsproducte und werden daher als physikalische Isomere betrachtet (v. S. 44).

Synthetisch ist die Dioxybernsteinsäure durch Kochen von Dibrombernsteinsäure mit feuchtem Silberoxyd erhalten worden:

$$\begin{matrix}CHBr.CO_2H\\ |\\ CHBr.CO_2H\end{matrix} + 2AgOH = \begin{matrix}CH(OH).CO_2H\\ |\\ CH(OH).CO_2H\end{matrix} + 2AgBr.$$

Man erhält hierbei ein Gemenge von inactiver Weinsäure mit Traubensäure. Die Traubensäure allein entsteht synthetisch aus Glyoxal mittelst CNH und Salzsäure (vgl. S. 329):

$$\begin{matrix}CHO\\ |\\ CHO\end{matrix} + 2CNH + 4H_2O = \begin{matrix}CH(OH).CO_2H\\ |\\ CH(OH).CO_2H\end{matrix} + 2NH_3.$$

Die Traubensäure kann in Rechts- und Linksweinsäure gespalten werden (S. 467). Die gew. Rechtsweinsäure, wie auch die Traubensäure, können durch Erhitzen in die inactive Weinsäure umgewandelt werden; umgekehrt kann letztere wieder durch Erhitzen in Traubensäure übergeführt werden (S. 468).

Beim Erhitzen mit HJ-Säure werden alle Weinsäuren, durch Reduction der OH-Gruppen, zuerst in Aepfelsäure und dann in Bernsteinsäure übergeführt (S. 403); hierbei giebt die active Weinsäure active Aepfelsäure, die inactive Weinsäure aber inactive Aepfelsäure — während die Bernsteinsäure stets inactiv ist (vgl. S. 45).

1) Rechtsweinsäure od. gew. Weinsäure (*Acidum tartaricum*) ist im Pflanzenreich sehr verbreitet und findet sich namentlich im Traubensafte, aus welchem sie sich bei der Gäh-

rung als saures weinsaures Kalium (Weinstein) absetzt. Sie entsteht durch Oxydation von Zuckersäure und Milchzucker mittelst Salpetersäure.

Zur Gewinnung der Weinsäure wird der rohe Weinstein durch Krystallisation gereinigt und mit gepulverter Kreide und Wasser gekocht; hierbei zerlegt er sich in leicht lösliches neutrales weinsaures Kalium und neutrales weinsaures Calcium, das sich als unlösliches Pulver ausscheidet. Aus der abfiltrirten Lösung des neutralen Kaliumsalzes fällt man alle Weinsäure als neutrales Calciumsalz mittelst Calciumchlorid. Das Calciumsalz wird dann durch verdünnte Schwefelsäure zerlegt, der Gyps abfiltrirt und die Lösung zur Krystallisation eingedampft.

Die gew. Weinsäure krystallisirt in grossen monoklinen Prismen, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind, nicht aber in Aether. Ihre Lösung lenkt die Polarisationsebene nach rechts ab. Sie schmilzt bei 135° und verwandelt sich dabei in eine amorphe Modification, Metaweinsäure genannt, welche aus Wasser wieder als Weinsäure krystallisirt. Bei längerem Erhitzen auf 150° entweicht Wasser und entstehen die Anhydride (vgl. S. 342): Diweinsäure (oder Tartrilsäure) $C_8H_{10}O_{11}$, Tartrelsäure und Weinsäure-anhydrid $C_4H_4O_5$. Letzteres bildet ein weisses Pulver, das durch Kochen mit Wasser wieder in Weinsäure übergeführt wird. Bei der trockenen Destillation entstehen Brenztraubensäure und Brenzweinsäure.

Bei gemässigter Oxydation geht die Weinsäure in Oxymalonsäure (S. 453) über; durch starke Oxydationsmittel zerfällt sie in Kohlensäure und Ameisensäure.

Weinsaure Salze. Die Weinsäure bildet vorherrschend Salze mit 1 und 2 Aeq. der Metalle; es existiren aber auch Salze mit 4 Aeq. der Metalle, in denen 4 Wasserstoffatome (2 der CO_2H-Gruppen und 2 der OH-Gruppen) ersetzt sind. Solche Salze bilden die mehrwerthigen Säuren namentlich mit den wenig basischen Metallen, wie Blei und Zinn.

Das neutrale Kaliumsalz $C_4H_4K_2O_6 + \frac{1}{2}H_2O$ ist in Wasser leicht löslich; durch Säuren wird aus ihm das saure Salz $C_4H_5KO_6$ gefällt, das in Wasser sehr schwer löslich ist und den natürlichen Weinstein (*Cremor tartari*) bildet. Das Kalium-Natriumsalz $C_4H_4KNaO_6 + 4H_2O$, *Seignettesalz* genannt, wird durch Sättigen von Weinstein mit Sodalösung erhalten und krystallisirt in grossen rhombischen Säulen mit hemiëdrischen Flächen. Das Calciumsalz $C_4H_4CaO_6 + H_2O$ wird aus neutralen weinsauren Salzen durch Calciumchlorid als ein in Wasser unlösliches krystallinisches Pulver gefällt. Es löst sich in Säuren und Alkalien; aus der alkalischen Lösung wird es beim Kochen wieder als Gallerte gefällt — eine Reaction, die zur Unterscheidung der Weinsäure von andern Säuren dient. Ueber die Calciumsalze der verschiedenen Weinsäuren s. Ann. 226, 191.

Das neutrale Bleisalz $C_4H_4PbO_6$ wird als käsiger Niederschlag gefällt. Kocht man seine Lösung in Ammoniak, so scheidet sich das basische Salz $C_4H_2Pb_2O_6$ aus, in welchem der Wasserstoff aller vier Hydroxyle der Weinsäure durch Blei ersetzt ist.

Weinsaures Antimonkalium $C_4H_4(SbO)KO_6 + {}^1/_2H_2O$, Brechweinstein, *Tartarus emeticus*, in welchem 1 H-Atom durch Antimonyl (SbO) vertreten ist (vgl. Ber. 13, 1787), wird durch Kochen von Weinstein mit Antimonoxyd und Wasser gewonnen. Es krystallisirt in rhombischen Octaëdern, die an der Luft allmählich ihr Krystallwasser verlieren und zu einem Pulver zerfallen. Es löst sich in 14 Th. Wasser von 10°. Die Lösung schmeckt unangenehm metallisch und bewirkt Erbrechen. Erhitzt man das Salz auf 200°, so entweicht 1 Mol. H_2O und es entsteht das basische Salz $C_4H_2\overset{''}{S}bKO_6$, das dem basischen Bleisalz entspricht. Ueber weinsaure Salze des Antimons s. Ber. 16, 2379.

Die Ester der Weinsäure $C_2H_4O_2(CO_2R)_2$ werden durch Lösen von Weinsäure in Aethyl- oder Methylalkohol, Einleiten von HCl und Destillation im luftverdünnten Raum und Wiederholung dieser Processe gewonnen (Ber. 13, 1175). In gleicher Weise erhält man auch die Ester der anderen Weinsäuren (Ber. 18, 1397). Der Dimethylester $C_4H_4O_6(CH_3)_2$ ist krystallinisch, schmilzt bei 48° und siedet bei 280°. Der Diaethylester $C_4H_4O_6(C_2H_5)_2$ ist flüssig, siedet ebenfalls bei 280° und ist rechtsdrehend. Der Dipropylester $C_4H_4O_6(C_3H_7)_2$ siedet bei 300°.

Lässt man Acetylchlorid auf den Diaethylester einwirken, so wird der Wasserstoff der alkoholischen Hydroxylgruppen ersetzt und es entstehen Acetyl- und Diacetylweinsäure-diaethylester $C_2H_2(O.C_2H_3O)_2(CO_2.C_2H_5)_2$; ersterer ist flüssig, letzterer schmilzt bei 67° und siedet unzersetzt gegen 290°.

Aehnlich wie durch Acetyl werden die alkoholischen OH-Gruppen auch durch die Gruppe NO_2 ersetzt (vgl. S. 311). Löst man fein gepulverte Weinsäure in conc. Salpetersäure und fügt Schwefelsäure hinzu, so scheidet sich der Disalpetersäureester, die sog. Nitroweinsäure, $C_2H_2(O.NO_2)_2\diagup^{CO_2H}_{CO_2H}$ aus, als eine Gallerte, die beim Eintrocknen eine weisse glänzende Masse bildet. Sie ist in Wasser löslich; beim Erhitzen der Lösung zerfällt sie in CO_2, Stickstoffoxyd und Tartronsäure. Durch langsame Zersetzung entsteht Tetraoxybernsteinsäure (S. 478).

Tartraminsäure $C_2H_2(OH)_2\diagup^{CO.NH_2}_{CO_2H}$. Ihr Ammoniumsalz entsteht durch Einwirkung von Ammoniak auf Weinsäureanhydrid $C_4H_4O_5$. Calciumchlorid fällt aus dem Ammoniumsalz das Calciumsalz, aus welchem die freie Säure in grossen Krystallen erhalten wird.

Tartramid $C_2H_2(OH)_2\diagup^{CO.NH_2}_{CO.NH_2}$ entsteht durch Einwirkung von Ammoniak auf Weinsäure-diaethylester.

2) Links-weinsäure ist der gew. Rechtsweinsäure ganz ähnlich und unterscheidet sich nur dadurch, dass sie die Polari-

sationsebene um ebensoviel nach links ablenkt. Auch die Salze sind sehr ähnlich und meist isomorph, zeigen aber entgegengesetzt hemiëdrische Flächen. Durch Mengen beider Säuren entsteht die optisch inactive Traubensäure, welche auch umgekehrt in beide getrennt werden kann (siehe unten).

Die Ester der Links-weinsäure werden gleich denen der Rechtsweinsäure gewonnen (s. o.). Der Dimethylester $C_4H_4O_6(CH_3)_2$ gleicht ganz dem der letztern, schmilzt bei 48° und siedet bei derselben Temperatur, ist aber linksdrehend.

3) Traubensäure findet sich zuweilen neben der gew. Weinsäure im Traubensaft und wird aus der Mutterlauge bei der Krystallisation des Weinsteins gewonnen.

Die Mutterlauge wird mit Kreide unter Kochen gesättigt, das ausgeschiedene Calciumsalz mittelst Schwefelsäure zerlegt und das Filtrat zur Krystallisation eingedampft. Da die Traubensäure-Krystalle an der Luft verwittern, kann man sie leicht mechanisch von den glänzenden Krystallen der gew. Weinsäure trennen.

Die Traubensäure entsteht durch Oxydation von Mannit, Dulcit und Schleimsäure mittelst Salpetersäure. Synthetisch entsteht sie aus Glyoxal mittelst CNH-Säure und Salzsäure, und (neben Mesoweinsäure) aus Dibrombernsteinsäure mit Silberoxyd (S. 464); ferner beim Erhitzen von Desoxalsäure oder ihres Esters (S. 474) mit Wasser oder verdünnten Säuren auf 100°: $C_5H_6O_8 = C_4H_6O_6 + CO_2$. Bemerkenswerth ist ihre Bildung aus Fumarsäure durch Oxydation mit Chamäleon (S. 417).

Am leichtesten gewinnt man die Traubensäure durch Erhitzen der gew. Weinsäure mit etwas Wasser ($^1/_{10}$ Th.) auf 175°, wobei letztere vollständig in inactive Weinsäure und Traubensäure verwandelt wird, welche leicht durch Krystallisation getrennt werden können.

Die Traubensäure krystallisirt mit $1H_2O$ in rhombischen Prismen, die in trockener Luft schon bei gew. Temperatur langsam verwittern und bei 100° das Krystallwasser verlieren. Sie ist in Wasser etwas weniger löslich als die gew. Weinsäure und wirkt nicht auf polarisirtes Licht. Ihre Salze sind denen der Weinsäure sehr ähnlich, zeigen aber keine hemiëdrischen Flächen. Das saure Kaliumsalz ist bedeutend löslicher als Weinstein. Das Calciumsalz ist schwerer löslich und wird selbst aus Calciumchlorid- und Gypslösung durch Traubensäure gefällt; durch Salmiak oder Essigsäure wird es nicht gelöst.

Die Traubensäure besteht aus Rechts- und Links-Weinsäure, in welche sie am besten vermittelst des Natrium-ammonium-

salzes $C_4H_4Na(NH_4)O_6 + 4H_2O$ getrennt werden kann. Sättigt man saures traubensaures Natrium mit Ammoniak und lässt krystallisiren, so bilden sich grosse rhombische Krystalle mit theils rechts, theils links liegenden hemiëdrischen Flächen. Diese Spaltung des Salzes in verschiedenartige Krystalle findet bei Temperaturen unterhalb $+28^0$ statt, während oberhalb dieser Temperatur das unveränderte traubensaure Doppelsalz auskrystallisirt (v. Umwandlungstemperatur, S. 45) Sondert man die gleichen Krystalle, so findet man, dass erstere die Polarisationsebene nach rechts drehen und gew. Rechtsweinsäure geben, während aus den andern Linksweinsäure erhalten wird. Leichter erzielt man die Trennung, wenn man in die übersättigte Lösung des Gemenges ein Krystallfragment hineinbringt; es scheiden sich dann nur die gleichnamigen Krystalle aus. Durch Mischung von Rechts- und Linksweinsäure resultirt wieder Traubensäure. Auch durch penicillium glaucum wird die Traubensäure unter Zerstörung der Rechtsweinsäure gespalten (v. S. 45).

Die Ester der Traubensäure werden gleich denen der gew. Weinsäure gewonnen (S. 466). Der Dimethylester $C_4H_4O_6(CH_3)_2$ bildet monokline Prismen, schmilzt erst bei 85^0, siedet bei 282^0 und ist inactiv. Er entsteht mit ganz denselben Eigenschaften durch Zusammenschmelzen von Rechts- und Links-weinsäure-dimethylester. In Dampfform besitzt der Traubensäureester die einfache Formel $C_4H_4O_6(CH_3)_2$; er besteht daher in Dampfform aus Rechts- und Linksweinsäure-dimethylester, die sich beim Abkühlen wieder zu Traubensäure-dimethylester verbinden (Ber. 18, 1397).

4) Inactive Weinsäure, Mesoweinsäure, entsteht durch Oxydation von Sorbin und Erythrit mittelst Salpetersäure, ferner aus Dibrombernsteinsäure mit Silberoxyd (S. 464) und aus Maleïnsäure mittelst Chamäleon (S. 417). Am leichtesten erhält man sie durch Erhitzen von gew. Weinsäure mit etwas Wasser auf 165^0 während etwa 2 Tagen. Man trennt sie von unveränderter Weinsäure und zugleich in geringer Menge gebildeter Traubensäure mittelst des sauren Kaliumsalzes, das in Wasser leicht löslich ist. Bei höherer Temperatur (175^0) entsteht mehr Traubensäure. Auch die Traubensäure kann durch Erhitzen für sich oder mit Wasser auf $170—180^0$ in inactive Weinsäure umgewandelt werden. Umgekehrt wird die inactive Weinsäure durch Erhitzen mit Wasser auf dieselbe Temperatur in Traubensäure übergeführt; es tritt in der Lösung zwischen beiden Säuren ein Gleichgewichtszustand ein, den man durch Aussondern einer Säure und wiederholtes Erhitzen vollständig aufheben kann (Jungfleisch).

Die inactive Weinsäure ist der Traubensäure sehr ähnlich, krystallisirt mit 1 Mol. H_2O in langen Prismen, die im Exsiccator verwittern und dann bei 140^0 schmelzen. Sie ist optisch inactiv,

und kann nicht direct in die activen Weinsäuren gespalten werden. Ferner unterscheidet sie sich von der Traubensäure durch ihre Salze (Ber. 17, 1412).

Dreibasische Säuren.

Die vermeintliche Carboxytartronsäure $C_4H_4O_7 = C(OH)(CO_2H)_3$ hat sich als eine zweibasische Säure — als Tetraoxybernsteinsäure $C_2(OH)_4(CO_2H)_2 = C_4H_6O_8$ (S. 478) erwiesen.

Citronensäure $C_6H_8O_7 = C_3H_4(OH)(CO_2H)_3$, Oxytricarballylsäure (*Acidum citricum*), findet sich in freiem Zustande in den Citronen, Johannisbeeren, Preisselbeeren, in der Runkelrübe und in einigen andern sauren Früchten. Man gewinnt sie im Grossen aus dem Citronensaft.

Citronensaft wird aufgekocht (zur Coagulation von Eiweissstoffen), filtrirt, mit Calciumcarbonat und Kalkmilch gesättigt. Das ausgeschiedene Calciumsalz wird mittelst Schwefelsäure zerlegt und das Filtrat zur Krystallisation eingedampft.

Synthetisch entsteht die Citronensäure aus β-Dichloraceton, indem die zunächst durch Einwirkung von CNH und Salzsäure gebildete Dichloracetonsäure (S. 354) mittelst Cyankalium in das Cyanid übergeführt und letzteres dann durch Salzsäure verseift wird:

CH_2Cl	CH_2Cl	$CH_2.CN$	$CH_2.CO_2H$
CO	$C(OH).CO_2H$	$C(OH).CO_2H$	$C(OH).CO_2H$
CH_2Cl	CH_2Cl	$CH_2.CN$	$CH_2.CO_2H$
β-Dichloraceton	Dichloracetonsäure	Dicyanacetonsäure	Citronensäure.

Ferner entsteht die Citronensäure aus Acetondicarbonsäure $CO{<}^{CH_2.CO_2H}_{CH_2.CO_2H}$ (S. 425) durch Einwirkung von CNH und Salzsäure.

Die Citronensäure krystallisirt mit 1 Mol. H_2O in grossen rhombischen Prismen, schmilzt bei 100°, verliert das Krystallwasser erst gegen 150° und schmilzt dann bei 153°. Sie löst sich in 4 Th. Wasser von mittlerer Temperatur, ziemlich leicht in Alkohol, sehr schwer in Aether. Die wässerige Lösung wird durch Kalkmilch in der Kälte nicht gefällt; beim Kochen scheidet sich das tertiäre Calciumsalz aus, das auch in Kalilauge unlöslich ist (vgl. Weinsäure). Beim Erhitzen auf 175° zerfällt die Citronensäure in Wasser und Aconitsäure (v. S. 462). Beim Schmelzen mit Kalihydrat und durch Oxydation mit Salpetersäure zerfällt sie in Essigsäure und Oxalsäure. Beim Erwärmen mit conc. Schwefelsäure entsteht Acetondicarbonsäure (S. 425).

Als dreibasische Säure bildet die Citronensäure drei Reihen von Salzen. Das tertiäre Kaliumsalz $C_6H_5K_3O_7 + H_2O$ wird durch Sättigen der Säure erhalten und bildet zerfliessliche Nadeln. Das secundäre Kaliumsalz $C_6H_6K_2O_7$ ist amorph; das primäre Salz $C_6H_7KO_7 + 2H_2O$ bildet grosse Prismen. Alle drei sind in Wasser leicht löslich. Das tertiäre Calciumsalz $(C_6H_5O_7)_2Ca_3 + 4H_2O$ (s. S. 469) bildet ein krystallinisches Pulver. Das Silbersalz $C_6H_5Ag_3O_7$ wird als weisser Niederschlag gefällt, der sich im Licht schwärzt.

Die neutralen Ester werden durch Einleiten von HCl in die alkoholischen Lösungen der Citronensäure beim Erhitzen erhalten. Der Trimethylester $C_3H_4(OH).(CO_2.CH_3)_3$ ist krystallinisch, schmilzt bei 79° und destillirt gegen 285° unter theilweiser Zersetzung in Aconitsäureester und Wasser (Ber. 17, 2683). Der Triaethylester $C_3H_4(OH)(CO_2.C_2H_5)_3$ siedet gegen 280° (v. Ber. 18, 1953).

Lässt man auf die Ester Acetylchlorid einwirken, so wird auch der alkoholische Wasserstoff ersetzt. Die Acetylverbindung $C_3H_4(O.C_2H_3O)(CO_2.C_2H_5)_3$ siedet bei 288°. Beim Destilliren zerfällt sie in Essigsäure und Aconitsäureester (s. S. 462). Bei Einwirkung von Salpetersäure auf die Ester wird ebenfalls der alkoholische Wasserstoff durch Nitro ersetzt.

Citramid $C_3H_4(OH)(CO.NH_2)_3$ ist durch Einwirkung von Ammoniak auf den Aethylester erhalten worden; zugleich entsteht auch die Mono- und Diaminsäure (Ber. 17, 2682). Das Citramid ist krystallinisch, in heissem Wasser leicht löslich und bräunt sich beim Erhitzen über 200°. Beim Erwärmen mit Salzsäure oder Schwefelsäure wird es zu Citrazinsäure (Dioxypyridincarbonsäure) condensirt.

Vierbasische Säuren.

Acetylentetracarbonsäure $C_6H_6O_8 = \begin{matrix} CH(CO_2H)_2 \\ | \\ CH(CO_2H)_2 \end{matrix}$. Ihr Aethylester $C_6H_2(C_2H_5)_4O_8$ entsteht durch Zusammenwirkung von Natriummalonsäureester $CHNa(CO_2.C_2H_5)_2$ mit Chlormalonsäureester $CHCl(CO_2.C_2H_5)_2$ und durch Einwirkung von Jod auf Natriummalonsäureester (Ber. 17, 2781). Er bildet lange glänzende Nadeln, schmilzt bei 76° und siedet bei 305°. Durch wässerige Kalilauge wird er unter Abspaltung von CO_2 zu Aethenyltricarbonsäure verseift (S. 460).

Mit Natriumaethylat giebt Acetylentetracarbonsäureester eine Dinatriumverbindung, welche mit o-Xylylenbromid $C_8H_4(CH_2Br)_2$ Tetrahydronaphtalin-tetracarbonsäureester bildet (Ber. 17, 449).

Säuren $C_7H_8O_8 = C_3H_4(CO_2H)_4$.

1) **Isoallylentetracarbonsäure** $C(CO_2H)_2\begin{matrix} CH_2.CO_2H \\ CH_2.CO_2H \end{matrix}$. Ihr Tetraaethylester entsteht aus Natriumaethenyl-tricarbonsäureester (S. 460) und Chloressigsäureester und siedet unter geringer Zersetzung bei 295°. Die freie Säure, durch Verseifen des Esters mit Kalilauge erhalten, bildet lange Prismen und schmilzt bei 151° unter Zersetzung in CO_2 und Tricarballylsäure (S. 461).

2) **Propantetracarbonsäure** $CH_2{<}^{CH(CO_2H)_2}_{CH(CO_2H)_2}$. Ihr Tetraaethylester entsteht durch Condensation von Formaldehyd CH_2O mit 2 Mol. Malonsäureester, als ein dickes Oel, das unter 100 mm. bei 240° siedet. Die freie Säure zersetzt sich über 200° in $2CO_2$ und Glutarsäure $CH_2.(CH_2.CO_2H)_2$ (S. 409). Seine Dinatriumverbindung giebt mit Jod etc. symm. Trimethylendicarbonsäure (Ber. **19**, 1053).

Säuren $C_8H_{10}O_8 = C_4H_6(CO_2H)_4$.

1) **Aethylidendimalonsäure** $CH_3.CH{<}^{CH(CO_2H)_2}_{CH(CO_2H)_2}$. Ihr Aethylester entsteht durch Vereinigung von Aethylidenmalonsäureester (S. 419) mit Malonsäureester. Ein dickes Oel, das unter 20 mm. gegen 210° siedet. Die freie Säure zerfällt durch Destillation in $2CO_2$ und Aethylidendiessigsäure (S. 412.)

2) **Dimethyl-acetylentetracarbonsäure** $\begin{matrix}CH_3.C(CO_2H)_2\\ |\\ CH_3.C(CO_2H)_2\end{matrix}$. Ihr Tetraaethylester entsteht aus Acetylentetracarbonsäureester durch Einführung von $2CH_3$-Gruppen, ferner aus Natrium-Methylmalonsäureester $CH_3.CNa(CO_2R)_2$ durch Einwirkung von Jod (Ber. **18**, 1202). Die freie Säure bildet durch Abspaltung von CO_2 symm. Dimethylbernsteinsäure (S. 412.)

3) **Aethyl-acetylentetracarbonsäureester** $\begin{matrix}C_2H_5.C(CO_2H)_2\\ |\\ CH(CO_2H)_2\end{matrix}$. Ihr Aethylester entsteht aus Aethylmalonsäureester mit Chlormalonsäureester und bildet ein dickes Oel (Ber. **17**, 2785).

4) **Butantetracarbonsäure** $\begin{matrix}CH_2.CH(CO_2H)_2\\ |\\ CH_2.CH(CO_2H)_2\end{matrix}$. Ihr Aethylester entsteht neben α-Trimethylendicarbonsäureester bei der Einwirkung von Aethylenbromid auf Natriummalonsäureester (Ber. **19**, 2038).

$$\begin{matrix}CH_2Br\\ |\\ CH_2Br\end{matrix} + 2CHNa(CO_2R)_2 = \begin{matrix}CH_2.CH(CO_2R)_2\\ |\\ CH_2.CH(CO_2R)_2\end{matrix} + 2NaBr.$$

Seine Dinatriumverbindung giebt durch Einwirkung von Brom Tetramethylentetracarbonsäureester.

Säuren $C_9H_{12}O_8$.

Pentantetracarbonsäure $CH_2{<}^{CH_2.CH(CO_2H)_2}_{CH_2.CH(CO_2H)_2}$. Ihr Aethylester entsteht, neben Tetramethylendicarbonsäureester (s. d.), bei der Einwirkung von Trimethylenbromid auf 2 Mol. Natriummalonsäureester (Ber. **18**, 3249). Seine Dinatriumverbindung giebt durch Einwirkung von Brom Pentamethylen-tetracarbonsäureester.

Ungesättigte Tetracarbonsäuren.

Dicarbintetracarbonsäure $C_6H_4O_8 = \begin{matrix}C(CO_2H)_2\\ \|\\ C(CO_2H)_2\end{matrix}$. Ihr Tetraethylester entsteht durch Einwirkung von Natriumaethylat auf Chlormalonsäure-

ester, indem 2 Mol. des zunächst gebildeten Natriumchlormalonsäureesters $CNaCl(CO_2R)_2$ (S. 402) zusammenwirken; ferner aus Dinatriummalonsäureester (S. 401) durch Einwirkung von Jod (Ber. 17, 2781). Der Ester krystallisirt in Prismen oder Tafeln, schmilzt bei 58° und siedet gegen 325°. Die freie Säure ist sehr unbeständig.

Propargylen-tetracarbonsäure $C_7H_6O_8 = \begin{matrix} CH.CO_2H \\ \| \\ C \\ \\ CH(CO_2H)_2 \end{matrix}$. Ihr Aethylester entsteht aus Brommaleïnsäureester und Natrium-malonsäureester. Die freie Säure krystallisirt mit $2H_2O$, die bei 100° entweichen; schmilzt wasserfrei bei 191° unter Zersetzung in CO_2 und Pseudoaconitsäure (S. 462) (Ann. 229, 89).

Fünfwerthige Verbindungen.

Arabit $C_5H_{12}O_5 = CH_2(OH).(CH.OH)_3.CH_2.OH$, normales Pentaoxypentan, entsteht aus seinem Aldehyd der Arabinose $C_5H_{10}O_5$ durch Einwirkung von Natriumamalgam. Es krystallisirt aus heissem Alkohol in glänzenden Warzen und schmilzt bei 102°. Er schmeckt süss, reducirt aber nicht Fehling'sche Lösung.

Sein Aldehyd ist die **Arabinose** $C_5H_{10}O_5 = CH_2(OH)(CH.OH)_3.CHO$, welche früher für eine Glycose $C_6H_{12}O_6$ gehalten wurde. Sie entsteht aus arabischem Gummi (und anderen Gummiarten, welche mit Salpetersäure oxydirt keine oder nur wenig Schleimsäure bilden, Ber. 14, 1271), beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure (Ber. 19, 3030). Sie krystallisirt aus Alkohol in kleinen Krystallkernen, ist rechtsdrehend, reducirt Fehling'sche Lösung, gährt aber nicht mit Hefe. Durch Oxydation entsteht aus ihr Arabonsäure $C_5H_{10}O_6$ (S. 473).

Mit Phenylhydrazin verbindet sich die Arabinose (gleich den Glycosen, s. diese) zu dem Phenylosazon $C_5H_8O_3(N_2H.C_6H_5)_2$ das bei 158° schmilzt (Ber. 20, 345).

Ein fünfwerthiger uugesättigter Alkohol ist der

Quercit $C_6H_{12}O_5 = C_6H_7(OH)_5$. Er findet sich in den Eicheln und wird durch Extraction mit Wasser gewonnen; die beigemengten Zuckerarten werden durch Gährung zerstört. Er krystallisirt in harten monoklinen Prismen, die bei 235° schmelzen, löst sich in 8 Th. Wasser und schmeckt süss. Die 5 Hydroxyle können in ihm durch Säureradicale vertreten werden. Das Pentaacetat $C_6H_7(O.C_2H_3O)_5$, durch Erhitzen von Quercit mit Essigsäureanhydrid entstehend, bildet eine amorphe zerfliessliche Masse. Sehr bemerkenswerth ist, dass beim Erhitzen von Quercit für sich oder mit KOH oder HJ-Säure verschiedene Benzolderivate

(Phenol, Chinon, Hydrochinon, Brenzcatechin) entstehen; es scheint daher der Quercit selbst ein Benzolderivat zu sein.

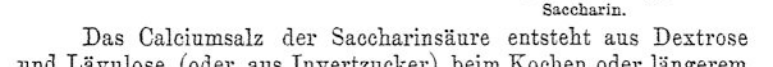
Eine ähnliche Constitution scheint auch der **Pinit** $C_6H_{12}O_5$ zu besitzen. Er findet sich im Harz von *Pinus lambertina* und bildet warzige Krystalle, die gegen 150° schmelzen.

Quercit und Pinit gleichen schon ganz den Zuckerarten; sie schmecken süss und sind optisch activ, reduciren aber nicht Metallsalze und vergähren nicht mit Hefe.

Einbasische Säuren.

Arabonsäure $C_5H_{10}O_6 = CH_2(OH)(CH.OH)_3.CO_2H$, Tetraoxyvaleriansäure, entsteht durch Einwirkung von Bromwasser auf Arabinose (Ber. 19, 3031). Aus ihren Salzen durch Mineralsäure abgeschieden, geht sie durch Abgabe von Wasser in ihr Lacton $C_5H_8O_5$ über (Ber. 20, 345).

Saccharinsäure $C_6H_{12}O_6$ geht in freiem Zustande in ihr Lacton das **Saccharin** $C_6H_{10}O_5$ über:



Saccharinsäure Saccharin.

Das Calciumsalz der Saccharinsäure entsteht aus Dextrose und Lävulose (oder aus Invertzucker) beim Kochen oder längerem Stehen mit Kalkmilch (Ber. 15, 2954). Die freie Säure geht allmählig in Saccharin über, das in grossen Prismen krystallisirt; es schmeckt bitter, schmilzt bei 160° und sublimirt fast unzersetzt. Seine wässerige Lösung ist rechtsdrehend, während die Salze nach links drehen. Durch Erhitzen mit HJ-Säure und Phosphor wird es zu α-Methylvalerolacton (S. 357) reducirt. Durch Salpetersäure entsteht Saccharonsäure (S. 474). Durch Oxydation mit Silberoxyd entsteht neben Glycolsäure und Oxalsäure auch Essigsäure. Beim Kochen mit Kalilauge entsteht Milchsäure; durch Salzsäure wird nicht Lävulinsäure gebildet (Ber. 18, 1334).

Isomer mit Saccharin sind:

Isosaccharin $C_6H_{12}O_6$ entsteht aus Milchzucker und Maltose durch Einwirkung von Kalk, in gleicher Weise wie Saccharin (Ber. 18, 631). Es ist dem Saccharin sehr ähnlich und giebt beim Erhitzen mit HJ-Säure und Phosphor ebenfalls α-Methylvalerolacton. Dagegen bildet es mit Silberoxyd keine Essigsäure, und giebt mit Salpetersäure oxydirt Dioxypropenyltricarbonsäure (S. 475). Ueber die Constitution der Isosaccharinsäure s. Ber. 18, 2514.

Metasaccharin $C_6H_{12}O_6$ entsteht in geringer Menge neben Isosaccharin (Ber. 18, 642), krystallisirt in Tafeln und schmilzt bei 142°. Durch HJ-Säure und Phosphor wird es zu normalem Caprolacton reducirt (S. 356). Durch Oxydation mit Salpetersäure entsteht eine Trioxyadipinsäure $C_6H_{10}O_7$.

Zweibasische Säuren.

Aposorbinsäure $C_3H_8O_7 = C_3H_3(OH)_3{<}^{CO_2H}_{CO_2H}$ entsteht neben Weinsäure bei der Oxydation von Sorbin mit Salpetersäure. Sie ist in Wasser leicht löslich, krystallisirt in kleinen Blättern und schmilzt unter Wasserabgabe gegen 110°.

Saccharonsäure $C_6H_{10}O_7$ und ihr Lacton das **Saccharon** $C_6H_8O_6$

$CO_2H.CH.CH(OH).C(OH).CH_3$ $\qquad$ $CO_2H.CH.CH.(OH).C(OH).CH_3$

$\underset{|}{OH}$ $\qquad$ $\underset{|}{CO_2H}$ $\qquad\qquad$ $\underset{|}{O}$ $\qquad$ $\underset{|}{CO}$

Saccharonsäure $\qquad\qquad$ Saccharon

entstehen durch Oxydation von Saccharin (s. o.) mit Salpetersäure (Ann. 218, 363). Die Saccharonsäure ist in Wasser leicht löslich, bildet grosse Krystalle und zerfällt im Exsiccator oder beim Erwärmen auf 90° in Wasser und Saccharon, das mit Carbonaten Salze $C_6H_7MeO_6$ bildet. Durch Kochen mit HJ-Säure und Phosphor wird es zu α-Methylglutarsäure (S. 412) reducirt.

Trioxyadipinsäure $C_6H_{10}O_7 = C_4H_5(OH)_3{<}^{CO_2H}_{CO_2H}$ entsteht durch Oxydation von Metasaccharin (s. o.) mit verdünnter Salpetersäure (Ber. 18, 1555). Sie krystallisirt in kleinen Blättern und schmilzt unter Zersetzung bei 146°. Vermag keine Lactonsäure zu bilden. Beim Erhitzen mit HJ-Säure und Phosphor wird sie zu Adipinsäure $C_4H_8(CO_2H)_2$ reducirt.

Dreibasische Säuren.

Desoxalsäure $C_5H_6O_8 = C_2H(OH)_2(CO_2H)_3$, Dioxyaethenyltricarbonsäure. Ihr Triaethylester $C_5H_3(C_2H_5)_3O_8$ entsteht durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Oxalsäurediaethylester und bildet grosse glänzende Prismen, die bei 85° schmelzen; löst sich in 10 Th. Wasser, leicht in Aether. Durch Verseifen des Esters mit Barytwasser, Zerlegen des Baryumsalzes mit Schwefelsäure und langsames Eindunsten der Lösung bei 40° erhält man die freie Desoxalsäure, als eine zerfliessliche krystallinische Masse. Beim Eindampfen ihrer wässerigen Lösung, oder beim Erhitzen des Esters mit Wasser oder verdünnten Säuren auf 100°, zerfällt die Desoxalsäure in CO_2 und Traubensäure: $C_5H_6O_8 = C_4H_6O_6 + CO_2$. Die zwei Hydroxyle des Desoxalsäureesters können durch Säureradicale vertreten werden. Beim Erhitzen mit HJ-Säure wird die Desoxalsäure, unter Abspaltung von CO_2, zu Bernsteinsäure reducirt. Ihre Structur und die Umwandlung in Traubensäure werden durch folgende Formeln ausgedrückt:

$$\begin{matrix} HO.C{<}^{CO_2H}_{CO_2H} \\ HO.CH\_CO_2H \end{matrix} = \begin{matrix} HO.CH\_CO_2H \\ HO.\underset{|}{C}H\_CO_2H \end{matrix} + CO_2$$

Desoxalsäure $\qquad$ Traubensäure.

Oxycitronensäure $C_6H_8O_8 = C_3H_3(OH)_2(CO_2H)_3$, Dioxytricarballylsäure, findet sich neben Aconitsäure, Tricarballylsäure und Citronensäure im Rübensafte und entsteht aus Chlorcitronensäure (aus Aconitsäure mit ClOH) durch Kochen mit Alkalien oder Wasser (Ber. 16, 1078).

Dioxypropenyltricarbonsäure $C_6H_8O_8 = C_3H_3(OH)_2(CO_2H)_3$ entsteht durch Oxydation von Isosaccharin mit Salpetersäure, als ein dicker Syrup. Bei 100° spaltet sie CO_2 ab, unter Bildung von Dioxyglutarsäure $C_3H_4(OH)_2(CO_2H)_2$, die verschieden ist von der aus Glutaconsäure entstehenden Dioxyglutarsäure (Ber. 18, 2514). Durch Erhitzen mit HJ-Säure und Phosphor wird sie zu Glutarsäure $C_3H_6(CO_2H)_2$ reducirt.

Eine fünfbasische Säure ist die **Propargylpentacarbonsäure** $C_8H_8O_{10} = C_3H_3(CO_2H)_5$. Ihr Aethylester entsteht durch Einwirkung von Natriummalonsäureester auf Chloraethenyltricarbonsäureester (S. 460).

Sechswerthige Verbindungen.

$C_6H_8(OH)_6$	$C_5H_6\{^{(OH)_5}_{CO_2H}$	$C_4H_4\{^{(OH)_4}_{(CO_2H)_2}$
Mannit Dulcit Sorbit	Mannitsäure Gluconsäure	Zuckersäure Schleimsäure.

Da in allen Alkoholen jedes Kohlenstoffatom nur eine Hydroxylgruppe trägt, so müssen wir schliessen, dass auch in den 6-werthigen Alkoholen, Mannit und Dulcit, die 6 Hydroxyle an 6 verschiedene Kohlenstoffatome gebunden sind. Der Mannit leitet sich wahrscheinlich von dem normalen Hexan C_6H_{14} ab, da er durch Reduction mittelst Jodwasserstoffsäure secundäres Hexyljodid bildet.

$$C_6H_8(OH)_6 + 11HJ = C_6H_{13}J + 6H_2O + 5J_2.$$

Der Dulcit giebt dasselbe Hexyljodid und scheint daher nur physikalisch isomer zu sein.

Mannit $C_6H_{14}O_6$ findet sich ziemlich häufig in den Pflanzen, namentlich in der Lärche und in der Mannaesche (*Fraxinus ornus*), deren eingetrockneter Saft die Manna darstellt. Er bildet sich bei der schleimigen Gährung verschiedener Zuckerarten und kann künstlich durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Traubenzucker, leichter auf Lävulose erhalten werden ($C_6H_{12}O_6 + H_2 = C_6H_{14}O_6$) (v. Ber. 16, 3010, 17. 227). Man gewinnt den Mannit, indem man Manna mit Alkohol auskocht und die Lösung krystallisirt.

Der Mannit krystallisirt aus Alkohol in feinen Nadeln, aus Wasser in grossen rhombischen Prismen; löst sich in 6,5 Th. Wasser von 16°, leicht in kochendem Alkohol, nicht aber in Aether. Er ist inactiv, schmeckt sehr süss und schmilzt bei 166°. Lässt man die wässerige Lösung mit Platinschwarz stehen,

so entsteht die sog. Mannitose $C_6H_{12}O_6$, welche mit Lävulose identisch ist (Ber. 20, 831). Durch Salpetersäure wird Mannit zu Zuckersäure $C_6H_{10}O_8$ und Oxalsäure oxydirt; durch Chamäleonlösung entstehen Ameisensäure und Oxalsäure neben wenig Weinsäure und Erythritsäure (Ber. 19, 1563).

Beim Erhitzen auf 200° verliert der Mannit Wasser und geht in die Anhydride, Mannitan $C_6H_{12}O_5$ und Mannid $C_6H_{10}O_4$ über. Letzteres wird auch durch Destilation von Mannit im Vacuum erhalten; es schmilzt bei 87° und siedet bei 274° (Ber. 17, Ref. 108).

Aehnlich den Zuckerarten, bildet Mannit mit Basen Verbindungen, wie $C_6H_{14}O_6.CaO$. Beim Erhitzen mit organischen Säuren entstehen gewöhnlich Esterderivate des Mannitans:

$$\underset{\text{Mannit}}{C_6H_{14}O_6} + 4\underset{\text{Stearinsäure}}{C_{18}H_{36}O_2} = \underset{\text{Stearinsäure-Mannitan.}}{C_6H_8(C_{18}H_{35}O)_4O_5} + 5H_2O$$

Der Hexaacetylester des Mannits $C_6H_8(O.C_2H_3O)_6$ entsteht beim Erhitzen von Mannit mit Essigsäure-anhydrid; er ist krystallinisch und schmilzt gegen 100°.

Erhitzt man Mannit mit conc. Salzsäure, so entsteht ein Dichlorhydrin $C_6H_8\left\{\begin{matrix}(OH)_4\\Cl_2\end{matrix}\right.$, das in Blättchen krystallisirt u. bei 174° schmilzt. Mit HBr-Säure entsteht ein Dibromhydrin $C_6H_8\left\{\begin{matrix}(OH)_4\\Br_2\end{matrix}\right.$, das bei 178° schmilzt.

Der Salpetersäure-ester $C_6H_8(O.NO_2)_6$, **Nitromannit** genannt, wird durch Auflösen von Mannit in einem Gemenge von conc. Salpetersäure und Schwefelsäure erhalten. Er krystallisirt aus Alkohol und Aether in glänzenden Nadeln, schmilzt bei vorsichtigem Erhitzen und verpufft; durch Schlag explodirt er sehr heftig. Durch Alkalien, wie auch Schwefelammonium, wird aus ihm wieder Mannit regenerirt.

Dulcit $C_6H_{14}O_6$, Melampyrin, findet sich in verschiedenen Pflanzen und wird aus der Dulcitmanna (aus Madagascar stammend) gewonnen. Künstlich wird er durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Milchzucker und Galactose erhalten. Er krystallisirt in grossen monoklinen Prismen von süsslichem Geschmack, löst sich schwerer in Wasser als Mannit und ist auch in kochendem Alkohol fast unlöslich. Schmilzt bei 188°. Der Hexaacetylester $C_6H_8(O.C_2H_3O)_6$ schmilzt bei 171°. Beim Erhitzen mit HJ-Säure entsteht dasselbe Hexyljodid wie aus Mannit. Mit Salpetersäure oxydirt bildet Dulcit Schleimsäure. Intermediär entsteht ein Aldehydkörper, der mit 2 Mol. Phenylhydrazin ein Osazon $C_6H_{10}O_4(N_2H.C_6H_5)_2$ bildet (Ber. 20, 1091).

Sorbit $C_6H_{14}O_6 + {}^1/_2H_2O$ findet sich in den Vogelbeeren und bildet kleine, in Wasser leicht lösliche Krystalle. Beim Erhitzen verliert er das Krystallwasser und schmilzt gegen 110°.

Perseït $C_6H_{14}O_6$ findet sich in den Samen und Blättern von Laurus

Persea, krystallisirt in feinen Nadeln und schmilzt bei 184°. Bei 250° giebt er Wasser ab und bildet eine Mannitan-ähnliche Verbindung. Durch Oxydation mit Salpetersäure bildet er Oxalsäure (nicht Schleimsäure, wie Dulcit).

Mannit, Dulcit, Sorbit und Perseït unterscheiden sich von den wahren Zuckerarten durch ihre Unfähigkeit durch Hefe zu gähren; ferner reduciren sie nicht alkalische Kupferlösung.

Verschieden von diesen 6-werthigen Alkoholen ist der sog. **Isodulcit** $C_6H_{14}O_6 = C_6H_{12}O_5 + H_2O$, der sich durch seine Fähigkeit alkalische Kupferlösung zu reduciren den Glycosen nähert, aber durch Hefe nicht zu gähren vermag. Auch seine Verbindungsfähigkeit mit Phenylhydrazin erweist, dass er einen Aldehyd- oder Ketonalkohol (vielleicht Methylarabinose) darstellt.

Der Isodulcit entsteht aus den Glycosiden Quercitrin, Xanthoramnin und Hesperidin (s. d.) durch Spaltung beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure und bildet grosse glasglänzende Krystalle, die bei 93° schmelzen. Bei 100° verliert er 1 Mol. Wasser und bildet sog. **Isodulcitan** $C_6H_{12}O_5$, das sich mit Wasser wieder zu Isodulcit vereinigt. Mit Phenylhydrazin vereinigt es sich direct zu dem Osazon $C_6H_{10}O_3(N_2H.C_6H_5)_2$, das bei 180° schmilzt (Ber. **20**, 1091).

Einbasische Säuren.

Mannitsäure $C_6H_{12}O_7 = C_5H_6\begin{cases}(OH)_5\\CO_2H\end{cases}$, durch Einwirkung von Platinschwarz auf wässerige Mannitlösung entstehend, bildet eine in Wasser und Alkohol leicht lösliche gummiartige Masse. Sie scheint vorherrschend Salze mit 2 Aeq. der Metalle zu bilden.

Gluconsäure oder **Glyconsäure** $C_6H_{12}O_7 = C_5H_6(OH)_5.CO_2H$, **Dextronsäure, Maltonsäure**, mit normaler Structur, entsteht durch Oxydation von Glycose (Dextrose), Rohrzucker, Dextrin, Stärke und Maltose mit Chlor- und Bromwasser und Silberoxyd (Ann. **220**, 335). Man gewinnt sie am besten aus Dextrose durch Oxydation mit Bromwasser (Ber. **17**, 1298). Sie bildet einen in Alkohol fast unlöslichen Syrup, der beim Eindampfen theilweise in das neutrale Lacton $C_6H_{10}O_6$ übergeht. Ihr Baryumsalz krystallisirt mit 3, das Calciumsalz mit 1 Mol. Wasser. Sie reducirt nicht die Fehling'sche Kupferlösung. Durch weitere Oxydation mit Salpetersäure bildet sie Zuckersäure. Durch Erhitzen mit HJ-Säure und Phosphor entsteht normales Caprolacton (Ber. **17**, 1296).

Die aus Gluconsäure erhaltene sog. Paraglyconsäure ist identisch mit Gluconsäure.

Isomer mit Gluconsäure sind noch:

Galactonsäure $C_6H_{12}O_7$, **Lactonsäure**, entsteht (in gleicher Weise wie Gluconsäure) aus Milchzucker, Galactose und arabischem Gummi durch Einwirkung von Bromwasser (Ber. **18**, 1552) und krystallisirt über

Schwefelsäure in kleinen Nadeln. Bei längerem Erhitzen auf 100° geht sie in ihr Lacton $C_6H_{10}O_6$ über. Durch conc. HJ-Säure wird sie, ebenso wie Gluconsäure, zu norm. Caprolacton reducirt. Durch Oxydation mit Salpetersäure bildet sie Schleimsäure.

Arabinosecarbonsäure $C_6H_{12}O_7 = CH_2(OH).(CH.OH)_4.CO_2H$, Pentaoxycapronsäure, entsteht aus Arabinose $C_5H_{10}O_5$ (S. 472) durch Einwirkung von conc. Blausäure und Salzsäure (Ber. **19**, 3033; **20**, 345). Beim Concentriren ihrer Lösung geht sie in ihr Lacton $C_6H_{10}O_6$ über, das in glänzenden Nadeln krystallisirt. Durch Reduction mit HJ-Säure entsteht aus ihr ebenfalls norm. Caprolacton. Durch Oxydation mit Salpetersäure entsteht aus ihr Metazuckersäure (S. 481).

Eine Tetraoxyaldehydsäure ist die

Glycuronsäure $C_6H_{10}O_7 = CHO.(CH.OH)_4.CO_2H$. Sie entsteht aus Euxanthinsäure (s. d.) durch Spaltung beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure. Verschiedene Glycosid-artige Verbindungen der Glycuronsäure mit Kampher, Borneol, Chloral, Phenol und verschiedenen anderen Körpern (Ber. **19**, 2919; Ref. 762) finden sich im Harn nach der Einführung dieser Körper in den Organismus; beim Kochen mit verdünnten Säuren werden sie in ihre Componenten gespalten. Die Glycuronsäure bildet einen Syrup, der beim Erwärmen leicht in das Lacton $C_6H_8O_6$ übergeht. Letzteres bildet grosse Tafeln, von süssem Geschmack und schmilzt bei 169°. Durch Bromwasser wird die Glycuronsäure zu Zuckersäure oxydirt.

Zweibasische Säuren.

1) **Tetraoxybernsteinsäure** $C_4H_6O_8 = \begin{matrix} C(OH)_2.CO_2H \\ | \\ C(OH)_2.CO_2H \end{matrix}$, **Dioxyweinsäure**, früher für Carboxytartronsäure $C(OH)(CO_2H)_3$ gehalten, entsteht durch Einwirkung von N_2O_3 auf Protocatechusäure, Brenzcatechin und Guajacol in aetherischer Lösung; ferner aus Nitroweinsäure (S. 466) durch Einwirkung einer alkoholischen Lösung von salpetriger Säure (Ann. **221**, 246). Nach Zusatz von Natriumcarbonat zu der wässerigen Lösung scheidet sich das Natriumsalz $C_4H_4Na_2O_8 + 2H_2O$ als schwer lösliches Krystallpulver ab. Beim Erwärmen mit Wasser zerfällt es in CO_2 und tartronsaures Natron $C_2H_2Na_2O_5$. Durch Reduction mit Zink und Salzsäure wird die Säure in inactive Weinsäure und Traubensäure übergeführt. Es erklärt sich dies Verhalten daraus, dass die Tetraoxybernsteinsäure eine Diketonsäure $\begin{matrix} CO.CO_2H \\ | \\ CO.CO_2H \end{matrix}$ darstellt, welche, analog der Glyoxylsäure und Mesoxalsäure, 2 Mol. Wasser gebunden enthält, die leicht abgespalten werden können.

Als Diketonsäure verbindet sich die Dioxyweinsäure mit 1 und mit 2 Mol. Phenylhydrazin zu den Verbindungen

$\begin{matrix} CO_2H.C(OH)_2 \\ | \\ CO_2H.C:N_2H.C_6H_5 \end{matrix}$ u. $\begin{matrix} CO_2H.C:N_2H.C_6H_5 \\ | \\ CO_2H.C:N_2H.C_6H_5 \end{matrix}$

Phenylizindioxyweins. Diphenylizindioxyweinsäure.

Erstere schmilzt unter Zersetzung bei 218°, Letztere stellt ein orangegelbes Pulver dar und bildet mit Basen gelbe Salze. Mit rauchender Schwefelsäure giebt sie eine Disulfosäure, welche auch direct durch Vereinigung von Dioxyweinsäure mit Phenylhydrazinsulfos. erhalten werden kann. Das Dinatriumsalz dieser Disulfosäure $\begin{matrix}CO_2H.C:N_2H.C_6H_4.SO_3Na\\ |\\ CO_2H.C:N_2H.C_6H_4.SO_3Na\end{matrix}$, ein orangegelbes Pulver, findet unter dem Namen Tartrazin als gelber Wollenfarbstoff Anwendung (Ber. 20, 834).

2) Säuren $C_6H_{10}O_8 = C_4H_4(OH)_4(CO_2H)_2$.

Es sind 4 isomere Säuren dieser Formel bekannt: Zuckersäure, Schleimsäure, Isozuckersäure und Metazuckersäure. Dieselben entstehen durch Oxydation verschiedener Kohlenhydrate mit Salpetersäure und werden auch leicht aus den entsprechenden Monocarbonsäuren $C_5H_6(OH)_5.CO_2H$ (S. 477) durch Oxydation mit Chlor oder Bromwasser gebildet: Zuckersäure aus Gluconsäure, Schleimsäure aus Galactonsäure, Metazuckersäure aus Arabinosecarbonsäure, während die der Isozuckersäure entsprechende Monocarbonsäure noch nicht bekannt ist. Durch Reduction, beim Erhitzen mit HJ-Säure und Phosphor, werden alle 4 Säuren in normale Adipinsäure $C_4H_8(CO_2H)_2$ übergeführt; sie müssen daher alle 4 als normale Tetraoxyadipinsäuren aufgefasst werden.

1) **Zuckersäure** $C_6H_{10}O_8$ entsteht durch Oxydation von Mannit, Rohrzucker, Dextrose (nicht Lävulose) und vielen andern Kohlenhydraten mittelst Salpetersäure.

Man erhitzt Rohrzucker (1 Th.) mit gew. Salpetersäure (3 Th.) bis zum Eintreten einer heftigen Reaction, kühlt ab und erwärmt aufs Neue auf etwa 50°, bis die Entwickelung der braunen Dämpfe aufgehört hat. Hierauf verdünnt man mit Wasser ($^1/_2$ Vol.), sättigt mit Kaliumcarbonat und fügt überschüssige Essigsäure hinzu. Nach einigen Tagen scheidet sich dann das primäre Kaliumsalz in harten Krystallen aus, die man durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser reinigt. Zur Gewinnung der freien Säure zerlegt man das Cadmiumsalz mittelst H_2S (Jahresber. 1858, 251).

Die Zuckersäure bildet eine zerfliessliche, gummiartige Masse, die sich leicht auch in Alkohol löst. Aus Rohrzucker dargestellt, lenkt ihre Lösung nach rechts ab und reducirt ammoniakalische Silberlösung. Sie bräunt sich bei 100° und zersetzt sich. Durch Oxydation mittelst Salpetersäure entstehen Rechtsweinsäure und Oxalsäure. Durch HJ-Säure wird sie zu Adipinsäure reducirt (s. o.).

Sie bildet saure und neutrale Salze. Das primäre Kaliumsalz $C_6H_9KO_8$ und das Ammoniumsalz $C_6H_9(NH_4)O_8$ sind leicht krystallisirbar und in kaltem Wasser schwer löslich. Die neutralen Alkalisalze sind zerfliesslich; die Salze der Schwermetalle sind unlöslich. Der Diaethylester $C_4H_4(OH)_4(CO_2.C_2H_5)_2$ ist krystallinisch und

in Wasser leicht löslich. Bildet mit Ammoniak das Amid $C_4H_4(OH)_4(CO.NH_2)_2$, ein weisses Pulver. Lässt man auf den Ester Acetylchlorid einwirken, so entsteht die Tetraacetylverbindung $C_4H_4(O.C_2H_3O)_4(CO_2.C_2H_5)_2$, welche in Wasser unlösliche Prismen bildet, die bei 61° schmelzen.

2) **Schleimsäure** $C_6H_{10}O_8$ (s. o.) entsteht durch Oxydation von Dulcit, Milchzucker, Galactose, Galactonsäure (S. 477) und fast aller Gummiarten.

Zur Darstellung erhitzt man 100 Gr. Milchsäure mit 1200 ccm. Salpetersäure (sp. Gew. 1,15) bis das Volum auf 200 ccm. concentrirt ist, lässt erkalten und wäscht die gebildete Schleimsäure mit Wasser (Ann. 227, 224).

Sie bildet ein weisses krystallinisches Pulver, das sich in 60 Th. kochenden Wassers löst; in kaltem Wasser und in Alkohol ist sie fast unlöslich. Sie schmilzt bei 210° unter Zersetzung. Durch andauerndes Kochen mit Wasser geht sie in die isomere Paraschleimsäure über. Beim Kochen mit Salpetersäure zerfällt sie in Traubensäure und Oxalsäure. Durch HJ-Säure wird sie zu Adipinsäure reducirt.

Das neutrale Kalium- und Ammoniumsalz $C_6H_8(NH_4)_2O_8$ krystallisiren gut und sind in kaltem Wasser sehr schwer löslich; die primären Salze lösen sich leicht. Das Silbersalz $C_6H_8Ag_2O_8$ wird als unlöslicher Niederschlag gefällt. Beim Erhitzen zersetzt sich das neutrale Ammoniumsalz in NH_3, Wasser und Pyrrol C_4H_5N.

Der Diaethylester $C_4H_4(OH)_4(CO_2.C_2H_5)_2$ wird durch Erwärmen von Schleimsäure mit Alkohol und Schwefelsäure gewonnen. Er ist krystallinisch, löst sich in heissem Wasser und schmilzt bei 158°. Durch Einwirkung von Acetylchlorid entsteht aus ihm die Tetraacetylverbindung, die bei 177° schmilzt.

Sehr bemerkenswerth ist die leichte Umwandlung der Schleimsäure in Furfuranderivate Beim Erhitzen mit rauchender HCl- oder HBr-Säure bildet sie Furfurandicarbonsäure (Dehydroschleimsäure):

$$\begin{matrix} CH(OH).CH(OH).CO_2H \\ | \\ CH(OH).CH(OH).CO_2H \end{matrix} = \begin{matrix} CH{=}C(CO_2H) \\ | \quad\quad O \\ CH{=}C(CO_2H) \end{matrix} + 3H_2O.$$

Beim Erhitzen der Schleimsäure für sich entsteht durch weitere Abspaltung von CO_2 Furfuranmonocarbonsäure (Brenzschleimsäure):

$$C_4H_4(OH)_4(CO_2H)_2 = C_4H_3O.CO_2H + 3H_2O + CO_2.$$

Beim Erhitzen mit Schwefelbaryum entsteht in analoger Weise α-Thiophencarbonsäure (Ber. 18, 456).

3) **Isozuckersäure** $C_6H_{10}O_8$ (s. o.) entsteht aus HCl-Glycosamin (S. 490) durch Oxydation mit Salpetersäure (Ber. 19, 1258). Sie ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, bildet rhombische Krystalle und schmilzt bei 185°. Ihre Lösung ist rechtsdrehend; $(\alpha)_D = 46{,}1°$. Ihr Diaethylester $C_6H_8O_8(C_2H_5)_2$ schmilzt bei 73°. Durch Acetylchlorid entsteht aus dem Ester die Tetraacetylverbindung $C_6H_4(O.C_2H_3O)_4(CO_2.C_2H_5)_2$, die bei 47° schmilzt. Durch HJ-Säure wird die Isozuckersäure zu norm. Adipinsäure reducirt (s. o.).

Gleich der Schleimsäure bildet die Isozuckersäure leicht Furfuranderivate. Beim Destilliren zerfällt sie in Wasser, CO_2 und Brenzschleimsäure. Beim Erhitzen im HCl-Strom entsteht Dehydroschleimsäure. Beim Erhitzen mit Schwefelbaryum entsteht neben Brenzschleimsäure auch α-Thiophencarbonsäure. Beim Erhitzen von Isozuckersäurediaethylester mit alkoh. NH_3 entsteht das Anhydrodiamid $C_4H_4O(OH)_2.(CO.NH_2)_2$, das beim Destilliren Brenzschleimsäureamid $C_4H_3O.CO.NH_2$ bildet (s. Ber. 19, 1277).

4) **Metazuckersäure** $C_6H_{10}O_8$ entsteht aus Arabinosecarbonsäure durch Oxydation mit Salpetersäure (Ber. 20, 341). Beim Verdampfen der Lösung krystallisirt ihr Doppellacton $C_6H_6O_6 + 2H_2O$ aus. Es reagirt neutral und verliert über Schwefelsäure 2 Mol. Wasser. Lufttrocken schmilzt es bei 68°, wasserfrei bei gegen 180°. Durch HJ-Säure wird es zu Adipinsäure reducirt.

Eine sechsbasische Säure ist die

Butanhexacarbonsäure $C_{10}H_{10}O_{12} = C_4H_4(CO_2H)_6$. Ihr Hexaaethylester entsteht durch Einwirkung von Jod auf die Natriumverbindung von Aethenyltricarbonsäureester (S. 460), krystallisirt in sechsseitigen Tafeln und schmilzt bei 56° (Ber. 17, 2786).

Siebenwerthige Verbindungen.

Zwei hexahydrische Monocarbonsäuren sind aus Dextrose und Lävulose durch Einwirkung von CNH und Salzsäure erhalten worden:

$$C_6H_{12}O_6 + CNH + 2H_2O = C_6H_{12}O_5\begin{matrix}CO_2H\\OH\end{matrix} + NH_3.$$

Dextrosecarbonsäure $C_7H_{14}O_8 = C_6H_7(OH)_6.CO_2H$ Hexaoxyheptylsäure, entsteht aus Dextrose mittelst CNH etc. (Ber. 19, 767). Nach dem Concentriren der Lösung krystallisirt das Lacton $C_7H_{12}O_7$ aus, eine neutrale, in Wasser leicht lösliche Substanz, die gegen 145° erweicht. Durch Kochen mit HJ-Säure und Phosphor wird es zu einem Heptolacton (S. 357) $C_7H_{12}O_2$ reducirt; zugleich entsteht normale Heptylsäure $C_7H_{14}O_2$. Es folgt hieraus, dass die Dextrose *einen Aldehydalkohol* darstellt (s. Ber. 19, 1128). Durch Oxydation der Dextrosecarbonsäure mit Salpetersäure entsteht Pentaoxypimelinsäure (s. u.).

Lävulosecarbonsäure $C_7H_{14}O_8$ entsteht aus Lävulose durch Einwirkung von CNH und Salzsäure (Ber. 19, 222); durch Kochen mit Kalk

entsteht das Ca-Salz $(C_7H_{13}O_8)_2Ca$, aus welchem durch Oxalsäure ein Gemenge der Säure mit ihrem Lacton $C_7H_{12}O_7$ ausgeschieden wird. Durch Reduction mit HJ-Säure entsteht zunächst ein Heptolacton $C_7H_{12}O_2$, welches weiter zu einer Heptylsäure $C_7H_{14}O_2$ reducirt wird. Letztere ist identisch mit der Methylnormalbutylessigsäure (S. 217). Es ergiebt sich hieraus, dass die *Lävulose einen Ketonalkohol* $CH_2(OH).CO...$ darstellt (Ber. 19, 227.)

Eine pentahydrische Dicarbonsäure ist die

Pentaoxypimelinsäure $C_7H_{12}O_9 = C_5H_5(OH)_5\begin{matrix}CO_2H\\CO_2H\end{matrix}$. Ihr Lacton $C_7H_{10}O_8$ entsteht aus dem Lacton der Dextrosecarbonsäure (s. o.) durch Oxydation mit Salpetersäure. Es ist krystallinisch und schmilzt bei 143° (Ber. 19, 1917).

Kohlenhydrate.

Unter Kohlenhydraten versteht man eine Gruppe von Verbindungen mit 6 oder einem Multiplum von 6 Atomen Kohlenstoff, in welchen das Verhältniss von Wasserstoff zu Sauerstoff dasselbe ist wie im Wasser. Sie sind als Derivate der 6-werthigen Grenzalkohole $C_6H_{14}O_6$ aufzufassen. Man unterscheidet unter ihnen folgende Gruppen:

$C_6H_{12}O_6$	$C_{12}H_{22}O_{11}$	$(C_6H_{10}O_5)_n$
Traubenzucker	Rohrzucker	Dextrin
oder Dextrose	Milchzucker	Gummi
Fruchtzucker	Maltose	Stärke
oder Lävulose	Melicitose	Cellulose.
Galactose.		

Die Körper der ersten Gruppe, welche Glycosen genannt werden, enthalten 2 Atome Wasserstoff weniger als die sechswerthigen Grenzalkohole $C_6H_8(OH)_6$, und können einige derselben durch nascirenden Wasserstoff in letztere übergeführt werden; so entsteht aus Dextrose und Lävulose Mannit, während Galactose Dulcit bildet. In Folge dieses Verhaltens, wie auch wegen ihrer Fähigkeit ammoniakalische Silber- und alkalische Kupferoxydlösungen zu reduciren, wurden die Glycosen als Aldehyde der 6-werthigen Grenzalkohole aufgefasst nach der Formel

$$CH_2(OH).CH(OH).CH(OH).CH(OH).CH(OH).CHO.$$

Da aber die Reductionsfähigkeit nicht allein der Aldehydgruppe CHO, sondern auch einigen anderen Atomgruppirungen eigen ist (v. S. 172), und die allen Aldehyden zukommende Reaction, durch SO_2 entfärbte Rosanilinsalzlösungen zu röthen, bei den Glycosen

nicht eintritt, so erscheint es möglich, dass dieselben als Ketonalkohole (v. S. 328), nach der Formel

$$CH_2(OH).CH(OH).CH(OH).CH(OH).CO.CH_2.OH$$

aufzufassen sind (v. Ber. 14, 2529). Nach den neuesten Untersuchungen ist die Dextrose ein Aldehydalkohol und nach der erstern Formel zusammengesetzt, während die Lävulose den Keton-alkohol, mit der Gruppe $CH_2(OH).CO.C..$, darstellt (s. S. 481 u. Ber. 19, 767; 20, 825). Der Aldehyd- oder Ketonnatur entspricht auch ihre Eigenschaft sich mit Phenylhydrazin zu verbinden (s. S. 487).

Sehr charakteristisch für die Glycosen ist ihre Gährungsfähigkeit durch Hefe, wobei sie in Alkohol und CO_2 zerfallen:

$$C_6H_{12}O_6 = 2C_2H_6O + 2CO_2.$$

Die Körper der zweiten Gruppe $C_{12}H_{22}O_{11}$ bilden die wahren Zuckerarten und sind als Anhydridverbindungen der Glycosen zu betrachten, entstanden durch Zusammentritt von zwei Molecülen unter Ausscheidung von 1 Mol. Wasser. Sie stehen zu den Glycosen in ähnlicher Beziehung, wie das Diaethylenglycol zum Glycol oder das Diglycerin zum Glycerin, und werden daher als Disaccharate oder Biosen (Ber. 18, 646) bezeichnet:

$$2C_6H_{12}O_6 - H_2O = C_{12}H_{22}O_{11}.$$

Umgekehrt können die Disaccharate wieder in die sie componirenden Glycosen gespalten werden (v. S. 484). So giebt

Rohrzucker + H_2O = Dextrose + Lävulose
Milchzucker + H_2O = Dextrose + Galactose
Maltose + H_2O = Dextrose + Dextrose.

Milchzucker und Maltose reduciren alkalische Kupferlösung und verbinden sich gleich den Glycosen mit Phenylhydrazin; sie enthalten daher noch die Aldehyd- oder Ketongruppe der Glycosen. Im Rohrzucker dagegen, welcher alkalische Kupferlösung nicht reducirt und sich nicht mit Phenylhydrazin verbindet, sind bei der Vereinigung der zwei Glycosen die reducirenden Gruppen umgeändert.

Durch Hefe wird von den Disaccharaten nur Maltose direct vergährt, während Rohrzucker und Milchzucker zunächst in ihre Glycosen gespalten werden.

Die Körper der dritten Gruppe, von der empirischen Zusammensetzung $C_6H_{10}O_5$, besitzen wahrscheinlich alle ein höheres Moleculargewicht, da sie beim Kochen mit verdünnten Säuren gewöhnlich in mehrere Kohlenhydrate zerfallen. So entstehen

aus der Stärke Maltose und Dextrin, welchen beiden wenigstens die verdoppelte Formel $C_{12}H_{20}O_{10}$ zukommt. Man kann sie daher als Polysaccharate bezeichnen.

Die Kohlenhydrate finden sich sehr häufig in den Pflanzen, einige auch in thierischen Organismen. Die Zellmembrane aller Pflanzen bestehen aus Cellulose und enthalten Stärke, Gummi und verschiedene Zuckerarten abgelagert. Die Glycosen sind meist in den reifen Früchten enthalten.

Künstlich ist von den Kohlenhydraten nur die Lävulose durch gemässigte Oxydation von Mannit dargestellt worden (S. 475). Synthetisch konnte bisher keines der natürlich vorkommenden Kohlenhydrate erhalten werden; wohl aber sind zwei zuckerähnliche Substanzen, Methylenitan und Formose, durch Condensation von Formaldehyd ($6CH_2O = C_6H_{12}O_6$) gewonnen worden (s. S. 492).

Fast alle Kohlenhydrate lenken in Lösungen die Polarisationsebene theils nach rechts, theils nach links ab. Das specif. Drehungsvermögen (v. S. 43) ist meist durch die Temperatur und die Concentration der Lösung beeinflusst. Ferner zeigen die Lösungen häufig die Erscheinung, dass sie nach einigem Stehen ein anderes Drehungsvermögen besitzen (Birotation und Semirotation, vgl. Traubenzucker). Der Eintritt der constanten Rotation kann meist durch kurzes Erhitzen der Lösungen erreicht werden. Die Bestimmung des Drehungsvermögens der Lösung einer bestimmten Zuckerart mittelst des Saccharimeters wird häufig zur Ermittelung ihres procentischen Gehaltes angewandt — optische Zuckerprobe.

Beim Kochen mit verdünnten Säuren werden alle Di- und Polysaccharate in Glycosen gespalten (invertirt) (S. 483). Ueber die Geschwindigkeit der Inversion der Disaccharate s. Ber. 18, 3047. Die gleiche Spaltung erleiden sie durch die Einwirkung verschiedener ungeformter Fermente (eiweissartiger Körper unbekannter Zusammensetzung), wie der Diastase, welche sich beim Keimen von Gerste und andern Körnerfrüchten bildet, der Synaptase oder des Emulsins, das in süssen und bittern Mandeln enthalten ist. Aehnlich wirken das lösliche Ferment der Hefe, ferner Speichel, Bauchspeichel und andere thierische Secrete. So wird durch Hefe Rohrzucker in Dextrose und Lävulosen gespalten, Stärke in Dextrin und Maltose.

Viele Kohlenhydrate erleiden leicht durch Gährung eine weitergehende Zersetzung; dieselbe ist fast stets durch die An-

wesenheit lebender mikroscopischer Organismen verursacht, deren Keime in der Luft vorhanden sind. Es muss daher die Zersetzung (Gährung) als das Produkt des Lebensprocesses dieser Organismen aufgefasst werden, zu dessen Unterhaltung gewisse Bedingungen nöthig sind: eine bestimmte Temperatur und Verdünnung der Lösung, Anwesenheit von Eiweissstoffen, mineralischen Salzen, Luft und dergl. Genauer sind folgende Gährungsarten bekannt.

Die Alkoholgährung wird durch Hefe bewirkt, welche aus kleinen (0,01 Mm. grossen) Zellen des Hefepilzes (*Sacharomyces cerevisiae* und *vini*) besteht, die sich beim Gähren durch Knospenbildung vermehren. Die Alkoholgährung findet bei Temperaturen von 3—35° C. statt und verläuft am schnellsten bei 20—30°. Zur Einleitung derselben ist anfangs Sauerstoff nothwendig, später geht sie auch ohne Luftzutritt vor sich. Bei dieser Gährung zerfallen die Glycosen hauptsächlich in Alkohol und Kohlendioxyd: $C_6H_{12}O_6 = 2C_2H_6O + 2CO_2$. Zugleich entstehen etwas Glycerin (bis zu 2,5%), Bernsteinsäure (0,6%) und Fuselöle. Die Glycosen gähren direct; Dextrose etwas schneller als Lävulose. Die Disaccharate $C_{12}H_{22}O_{11}$ werden zuerst durch das lösliche Ferment der Hefe in Glycosen gespalten; ihre Gährung geht daher langsamer vor sich und bedarf mehr Hefe.

Ausser durch Saccharomycesarten wird die Alkoholgährung auch durch andere Sprosspilze, wie *Mucor mucedo* hervorgerufen. Sehr interessant sind die verschiedenartigen Gährungserscheinungen, die durch Spaltpilze (*Schizomyceten*) hervorgebracht werden und scheint es, dass die Bildung von Fuselölen (Butyl- und Amylalkohol) bei der gew. Hefegährung durch dieselben verursacht ist.

Alkoholgährung ohne Mitwirkung von Organismen findet in unverletzten reifen Früchten (Weintrauben, Kirschen) statt, wenn dieselben in einer CO_2-Atmosphäre verweilen.

Die Milchsäure-gährung, bei welcher die Glycosen, Rohrzucker, Milchzucker und die Gummiarten direct in Milchsäure zerfallen:

$$C_6H_{12}O_6 = 2C_3H_6O_3,$$

wird durch stäbchenförmige Organismen (Bacterien) bewirkt, deren Entwickelung die Anwesenheit faulender Eiweissstoffe (faulen Käse) verlangt und nur in nicht zu sauren Flüssigkeiten vor sich geht (vergl. S. 348). Die günstigste Temperatur beträgt 30—50°. Bei längerem Gähren erleiden die gebildeten milchsauren Salze die Buttersäuregährung, welche durch das Auftreten anderer stabförmiger Organismen verursacht wird (vergl. S. 212): $2C_3H_6O_3 = C_4H_8O_2 + 2CO_2 + 2H_2$.

Bei der schleimigen Gährung, bei welcher kettenförmig gereihte Zellen (von 0,001 Mm. Durchmesser) auftreten, wird Traubenzucker unter Entwickelung von CO_2 in eine schleimige, gummiartige Substanz umgewandelt. Zugleich entstehen auch Mannit und Milchsäure.

Beim Erhitzen mit verdünnten Alkalien bräunen sich die Glycosen und verwandeln sich in humusartige Körper. Die Di-

und Polysaccharate sind beständiger. Beim Schmelzen mit Kali- oder Natronhydrat entsteht aus allen Oxalsäure.

Aus alkalischen Lösungen von Kupferoxydsalzen (vermittelt durch Weinsäure) scheiden die Glycosen $C_6H_{12}O_6$ beim Erwärmen Kupferoxydul aus, und zwar reducirt 1 Mol. Glycose sehr nahe 5 Atome Cu als Cu_2O. Es beruht hierauf das gew. massanalytische Verfahren der Zuckerbestimmung mittelst der sog. Fehling'schen Flüssigkeit. Die Di- und Polysaccharate reduciren letztere selbst nicht beim Kochen; nur Maltose reducirt beim Erwärmen, Milchzucker erst beim Kochen. Es müssen daher die nicht reducirenden Zuckerarten, zur Bestimmung nach diesem Verfahren, zuerst durch Kochen mit verdünnten Säuren in Glycosen umgewandelt (invertirt) werden. Aehnlich reduciren die Glycosen, ferner Maltose und Milchzucker, auch die edlen Metalle aus ihren Salzlösungen.

Man bereitet die Fehling'sche Flüssigkeit gewöhnlich, indem man 34,64 Gr. krystallisirtes Kupfersulfat in Wasser löst, dann 200 Gr. Seignettesalz und 600 Ccm. Natronlauge vom specif. Gewicht 1,12 hinzufügt und die Lösung auf 1 Liter verdünnt. 10 Ccm. dieser Lösung verlangen zur vollständigen Reduction 0,05 Gr. Glycose. Da das Ende der Reduction nur schwierig zu erkennen ist, so empfiehlt es sich häufig das ausgeschiedene Kupferoxydul gewichtsanalytisch zu bestimmen (Ber. 13, 826).

Aus einer Lösung von essigsaurem Kupfer, die mit wenig Essigsäure versetzt ist (13,3 Gr. Kupferacetat und 2 Gr. Eisessig auf 200 Cc. Wasser gelöst — Barfoed'sches Reagens), wird durch die Glycosen schon bei gew. Temperatur Cu_2O reducirt, während Maltose erst beim Erwärmen einwirkt.

Viele Kohlenhydrate besitzen die Fähigkeit sich mit Basen, wie CaO, BaO, PbO, zu Verbindungen zu vereinigen, welche man Saccharate nennt, und die den Alkoholaten entsprechen (s. S. 494). Auch mit NaCl und einigen anderen Salzen bilden sie krystallinische Verbindungen.

Ferner kann der Wasserstoff der Hydroxyle auch durch Säureradicale vertreten werden. Durch Einwirkung von Salpeterschwefelsäure entstehen Salpetersäureester (sog. Nitrokörper). Die Ester der Essigsäure werden am besten durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid, namentlich bei Gegenwart von Wasser-entziehendem Natriumacetat dargestellt und gelingt es so meist alle Hydroxyle zu substituiren.

Da die Elementaranalyse meist keine sichere Entscheidung über die Anzahl der eingetretenen Acetylgruppen giebt, so bestimmt man dieselben durch Verseifen mit titrirten Alkalilösungen; in vielen Fällen wendet man besser Magnesia an (Ber. 12, 1531). Oder man zerlegt die

Acetylverbindungen durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure und titrirt die überdestillirte Essigsäure (Ann. 220, 217).

Der Nachweis von Hydroxylen kann auch mittelst Phenylisocyanat geschehen, mit welchem sie sich zu Carbanilsäureestern verbinden (v. S. 281) (Ber. 18, 968 u. 2606).

Bei der Einwirkung von Chlorsulfonsäure SO_3HCl auf die Kohlenhydrate entstehen, ähnlich wie bei den ein- und mehrwerthigen Alkoholen, Aetherschwefelsäuren (Ber. 17, 2457).

Ester der Zuckerarten mit organischen Säuren finden sich vielfach in den Pflanzen und werden Glycoside genannt. So sind die Gerbstoffe Glycoside aromatischer Säuren. Beim Erhitzen mit Säuren oder Alkalien, wie auch durch Einwirkung von Fermenten, werden alle Glycoside in ihre Componenten gespalten.

Bei längerem Kochen mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure werden wie es scheint alle Kohlenhydrate, besonders leicht die Lävulose, in Lävulinsäure umgewandelt (s. S. 266). Durch Einwirkung von Chlorwasser und Silberoxyd entsteht aus Dextrose, Rohrzucker, Dextrin, Stärke und Maltose Gluconsäure $C_6H_{12}O_7$ (S. 477), mit Silberoxyd allein Glycolsäure; während aus Milchzucker und Galactose Lactonsäure $C_6H_{12}O_7$ gebildet wird. Beim Kochen von Dextrose und Lävulose mit Kalk entsteht Saccharinsäure $C_6H_{12}O_6$ (S. 473). Durch alkalische Kupferlösung wird Dextrose hauptsächlich zu Tartronsäure $CH(OH)(CO_2H)_2$ oxydirt. Durch conc. Salpetersäure werden fast alle Kohlenhydrate entweder zu Zuckersäure oder zu Schleimsäure oxydirt; nur aus Milchzucker entstehen beide Säuren zugleich.

Mit einer alkoh. Lösung von α-Naphtol und Schwefelsäure versetzt, geben viele Zuckerarten (wie auch Polysaccharate $C_6H_{10}O_5$ und Glycoside) tiefviolette Färbungen und Niederschläge (Reaction von Molisch, Ber. 19, Ref. 746).

Sehr bemerkenswerth ist die auf dem Vorhandensein von Aldehyd- oder Ketongruppen beruhende Eigenschaft der Zuckerarten mit Phenylhydrazin Verbindungen zu bilden. Die Glycosen (Dextrose, Lävulose, Galactose und Sorbin) verbinden sich in der Kälte allmählich mit einem Mol. Phenylhydrazin (ganz wie die Aldehyde und Ketone) zu Glycosephenylhydrazinen:

$$\underset{\text{Glycose}}{C_6H_{12}O_6} + N_2H_3.C_6H_5 = \underset{\text{Glycosephenylhydrazin.}}{C_6H_{12}O_5{:}N_2H.C_6H_5} + H_2O$$

Beim Erwärmen mit essigsaurem Hydrazin aber (oder mit HCl-Hydrazin mit essigsaurem Natrium) vereinigen sich die Glycosen, wie auch Milchzucker und Maltose, mit 2 Mol. Phenylhydrazin zu gelben unlöslichen Verbindungen, welche als Azone oder Osazone bezeichnet worden sind (s. Ber. 17, 579; 20, 821 u. 1089):

$$\underset{\text{Glycose}}{C_6H_{12}O_6} + 2N_2H_3.C_6H_5 = \underset{\text{Phenylglucosazon.}}{C_6H_{10}O_4(N_2H.C_6H_5)_2} + 2H_2O + H_2.$$

Die Reaction erfolgt in der Weise, dass in dem zunächst gebildeten

Glycosephenylhydrazin eine Alkoholgruppe zu CO oxydirt wird, welches dann mit einem zweiten Molecül Phenylhydrazin reagirt. Die Oxydation geschieht durch Abspaltung von 2H-Atomen, die mit überschüssigem Phenylhydrazin Anilin + NH_3 bilden. Die Osazone enthalten die Atomgruppe $\begin{matrix}-C:N_2H.C_6H_5\\ |\\ -C:N_2H.C_6H_5\end{matrix}$ ebenso wie die Phenylhydrazinverbindungen des Glyoxals (S. 330) und der Dioxyweinsäure (S. 478) (Ber. 18, 822).

Dextrose und Lävulose geben dasselbe Glucosazon:

$CH_2(OH).CH(OH).CH(OH).CH(OH).C(N_2H.C_6H_5).CH(N_2H.C_6H_5)$,

wodurch die aus ihren Carboxylverbindungen erschlossene Constitution der Dextrose und Lävulose (S. 483) Bestätigung findet. Milchzucker und Maltose verbinden sich mit Phenylhydrazin zu Osazonen $C_{12}H_{20}O_9(N_2H.C_6H_5)_2$. Rohrzucker bildet dasselbe Phenylglycosazon $C_6H_{12}O_4(N_2H.C_6H_5)_2$ wie Traubenzucker und Lävulose, indem es zunächst in letztere gespalten wird.

Osazone werden ferner auch von den Aldehydverbindungen gebildet, welche durch gemässigte Oxydation von mehrwerthigen Alkoholen (wie Glycerin und Mannit) entstehen (Ber. 20, 1088).

Wie mit Phenylhydrazin vermögen die reducirenden Kohlenhydrate auch mit Orthophenylendiaminen Verbindungen zu bilden (Ber. 20, 281).

---

1. Glycosen $C_6H_{12}O_6$.

Traubenzucker, Dextrose $C_6H_{12}O_6$ auch Glycose, Stärkezucker oder Krümelzucker genannt, wahrscheinlich den normalen Pentaoxy-hexylaldehyd $CH_2(OH).(CH.OH)_4.CHO$ darstellend (s. S. 483), findet sich (stets neben Lävulose) in sehr vielen süssen Früchten und im Honig, und ist auch in thierischen Organismen enthalten — in besonders reichlicher Menge im Harn bei der zuckrigen Harnruhr (*Diabetes mellitus*). Er entsteht bei der Einwirkung verdünnter Säuren auf Rohrzucker, Stärke, Cellulose und viele Glycoside (v. S. 483). Man gewinnt ihn am besten (fabrikmässig) aus Stärke, welche nur Dextrose bildet.

Stärke (50 Th.) wird in kochende verdünnte Schwefelsäure (100 Th. Wasser und 5 Th. SO_4H_2) eingetragen, wobei sie sich zu Dextrin löst, welches durch mehrstündiges Kochen unter Druck in Dextrose umgewandelt wird (v. Ber. 13, 1761). Hierauf sättigt man die Schwefelsäure mit Calciumcarbonat, filtrirt den Gyps ab, entfärbt die Lösung mittelst Thierkohle und dampft ein. Der so gewonnene Traubenzucker des Handels bildet eine amorphe compacte Masse und enthält meist nur 60% Dextrose, neben einer Dextrin-artigen Substanz Gallisin $C_{12}H_{24}O_{10}$, welche nicht vergährbar ist (Ber. 17, 2456) und Wasser. Durch Krystallisation aus Weingeist kann aus ihm reine Dextrose mit 1 Mol. Wasser abgeschieden werden. Der sog. hart krystallisirte Trauben-

zucker (von Anthon), von unbekannter Darstellung, scheint ein Gemenge des Hydrates mit dem Anhydride zu sein.

Aus dem Honig, einem Gemenge von Dextrose und Lävulose, kann man die Dextrose abscheiden, indem man denselben auf porösen Thonplatten ausbreitet; die gelöste Lävulose wird aufgesogen und es hinterbleibt Dextrose als körnig krystallinische Masse. Durch Waschen mit Alkohol entzieht man derselben die leichter lösliche Lävulose.

Am leichtesten gewinnt man reinen krystallisirten Traubenzucker, indem man in 80% Alkohol, der mit $^1/_{15}$ Vol. rauchender Salzsäure versetzt ist, feingepulverten Rohrzucker einträgt, so lange derselbe beim Schütteln sich noch löst. Aus der abgegossenen Lösung krystallisirt Traubenzucker aus (Zeitschr. analyt. Chem. 15, 192 u. Jour. pract. Chem. 20, 244).

Der Traubenzucker krystallisirt aus Wasser oder verdünntem Alkohol mit 1 Mol. Wasser in Warzen, die aus mikroscopischen rhombischen Tafeln bestehen; er erweicht bei 60°, schmilzt bei 86°, und verliert bei 110° das Krystallwasser. Aus heissem absolutem Alkohol, leichter aus Methylalkohol, krystallisirt der Traubenzucker ohne Wasser in feinen Prismen, die meist warzenförmig gruppirt sind und bei 146° schmelzen. 100 Th. Wasser von 15° lösen 81,6 Th. $C_6H_{12}O_6$ und 87,8 Th. $C_6H_{12}O_6 + H_2O$. Auch aus wässeriger Lösung (mit 12—15% Wasser) krystallisirt Traubenzucker bei 30—35° wasserfrei aus (Ber. 15, 1105).

Die wässerige Lösung von Traubenzucker zeigt *Birotation*, d. h. eine frisch bereitete Lösung lenkt nahezu doppelt so stark die Polarisationsebene ab, als nach dem Stehen; die Ablenkung wird bei gew. Temperatur erst nach 24 Stunden constant, während beim Kochen die Constanz schon in einigen Minuten eintritt. Ferner nimmt die specif. Drehung der Dextrose mit der Concentration beträchtlich zu (s. Ber. 17, 2234). Das wahre Drehungsvermögen der Dextrose $C_6H_{12}O_6$, in wasserfreier Lösung gedacht (v. S. 44) bei + 20° ist: $A^D = + 58{,}7$ (Tollens).

Der Traubenzucker besitzt einen weniger süssen Geschmack als der Rohrzucker und dient zum Gallisiren und Petiotisiren des Weines. Er löst sich in Schwefelsäure ohne Schwärzung auf; durch Alkalien wird er bald gebräunt. Er reducirt die Edelmetalle aus ihren Salzen (ammoniak. Silberlösung unter Spiegelbildung), fällt Quecksilber aus alkalischer Quecksilbercyanidlösung, und (beim Erwärmen) Kupferoxydul aus alkalischen Kupferoxydlösungen (S. 486). Essigsaures Kupferoxyd wird beim Erwärmen zu Cu_2O reducirt. Eisenoxydsalze, auch Ferridcyankalium, werden zu Oxydulsalzen reducirt. Durch Einwirkung von Natriumamalgam wird Traubenzucker in Mannit verwandelt; zugleich entstehen Aethyl-, Isopropyl- und β-Hexylalkohol.

Mit Baryt und Kalk bildet der Traubenzucker Saccharate, welche durch Alkohol gefällt werden, wie $C_6H_{12}O_6.CaO$ und $C_6H_{12}O_6.BaO$. Mit Chlornatrium entstehen verschiedene Verbindungen, von denen $2C_6H_{12}O_6.NaCl + H_2O$ sich zuweilen beim Verdunsten von diabetischem Harn ausscheidet.

Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid entsteht die Diacetyl- und die Triacetyl-verbindung $C_6H_7O\begin{cases}(OH)_2\\(O.C_2H_3O)_3\end{cases}$; letztere ist in Wasser schwer löslich. Beim weiteren Erhitzen mit Anhydrid und Natriumacetat entsteht Octoacetyldiglycose $C_{12}H_{14}(C_2H_3O)_8O_{11}$, bei 134° schmelzend.

Beim Erhitzen mit Acetylchlorid entsteht die sog. Acetochlorhydrose $C_6H_7O\begin{cases}Cl\\(O.C_2H_3O)_4\end{cases}$, eine krystallinische Masse, welche durch Salpetersäure in die Verbindung $C_6H_7O\begin{cases}O.NO_2\\(O.C_2H_3O)_4\end{cases}$ übergeht.

Mit freiem Phenylhydrazin verbindet sich Dextrose in wässeriger Lösung zu **Dextrosephenylhydrazin** $C_6H_{12}O_5(N_2H.C_6H_5)$ (s. S. 487), das in Wasser und heissem Alkohol leicht löslich ist und aus letzterem in feinen Krystallen sich abscheidet, die bei 145° schmelzen. Durch Erwärmen mit conc. Salzsäure wird es in seine Componenten gespalten (Ber. 20, 824. Beim Erwärmen von Dextrosephenylhydrazin mit salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat in wässeriger Lösung scheidet sich **Phenylglycosazon** $C_6H_{10}O_4(N_2H.C_6H_5)_2$ (s. S. 487) in feinen gelben Nadeln ab, die bei 204—205° zu einer rothen Flüssigkeit schmelzen. Dasselbe entsteht auch direct aus Dextrose wie auch aus Lävulose (s. S. 488), ferner auch aus Glycosamin und Isoglycosamin (s. u.). Zur Darstellung von Phenylglycosazon nimmt man am besten Invertzucker (Ber. 19, 1921). Durch Einwirkung von Zinkstaub und Essigsäure entsteht aus ihm Isoglycosamin (s. u.).

Glycosamin $C_6H_{13}NO_5 = C_6H_{11}O_5.NH_2$, ein Amidderivat der Dextrose, entsteht aus Chitin (namentlich in Hummerschalen enthalten) durch Erwärmen mit conc. Salzsäure, wobei sich das HCl-Salz in feinen Nadeln abscheidet (Ber. 17, 243). Das freie Glycosamin, aus dem schwefelsauren Salz durch Baryt abgeschieden, bildet in Alkohol schwer lösliche Nadeln. Durch Salpetersäure wird Glycosamin zu Isozuckersäure oxydirt (S. 481). Mit Phenylhydrazin verbindet es sich zu Phenylglycosazon (Ber. 19, 50).

Isoglycosamin $C_6H_{13}NO_5$ entsteht aus Phenylglycosazon durch Reduction (und Spaltung) mittelst Zinkstaub und Essigsäure. Das essigsaure Salz bildet feine Nadeln und färbt sich über 135°. Es reducirt ammoniak. Silberlösung und alkalische Kupferlösung, verbindet sich mit Phenylhydrazin wieder zu Phenylglycosazon und scheint ein Derivat der Lävulose zu sein (Ber. 19, 1920).

Fruchtzucker, Lävulose $C_6H_{12}O_6$ wahrscheinlich der Keton-

alkohol $CH_2(OH).(CH.OH)_3.CO.CH_2.OH$ (s. S. 483) findet sich in den meisten süssen Früchten, zugleich mit einer gleichen Menge Dextrose; es scheint, dass in den Pflanzen zuerst Rohrzucker entsteht, der durch ein Ferment zugleich in Dextrose und Lävulose gespalten wird. Er findet sich ferner im Honig (neben Dextrose). Der durch Kochen von Rohrzucker mit Säuren oder durch Einwirkung von Fermenten entstehende Invertzucker besteht aus einem Gemenge gleicher Theile Lävulose und Dextrose; letztere krystallisirt namentlich im Sonnenlicht aus. Künstlich ist die Lävulose durch gemässigte Oxydation von Mannit mittelst MnO_4K oder Salpetersäure erhalten worden (S. 475).

Zur Darstellung von Lävulose mengt man 10 Th. Invertzucker (erhalten durch Erwärmen von Rohrzucker mit verdünnter Salzsäure) mit 6 Th. Calciumhydrat und 40 Th. Wasser. Aus der erhaltenen Masse wird die flüssig gebliebene Kalkverbindung der Dextrose abgepresst und es hinterbleibt die feste Kalkverbindung der Lävulose. Man zersetzt dieselbe mittelst Oxalsäure, filtrirt den oxalsauren Kalk ab und verdampft die Lösung.

Am leichtesten erhält man die Lävulose aus Inulin (S. 498) durch Erhitzen mit Wasser, wobei des Inulin vollständig in Lävulose umgewandelt wird.

Die Lävulose bildet einen dicken Syrup, der bei 100° zu einer gummiartigen, zerfliesslichen Masse eintrocknet. Zieht man den Syrup wiederholt mit kaltem absolutem Alkohol aus, so krystallisirt die Lävulose allmählig in feinen seideglänzenden Nadeln, von der Formel $C_6H_{12}O_6$, die bei 95° schmelzen und bei 100° Wasser verlieren. Sie löst sich in Wasser und Alkohol leichter als Dextrose, und lenkt die Polarisationsebene nach links ab — und zwar stärker als Dextrose. Das specifische Drehungsvermögen nimmt mit steigender Temperatur stark ab; der Einfluss der Concentration ist noch nicht untersucht. Ihr specif. Drehungsvermögen in 20%-Lösung bei 20° ist $(\alpha)_D = -71{,}4$ (Ber. 19, 393). In Folge dessen ist der Invertzucker (Dextrose + Lävulose) links drehend. Die Lävulose gährt durch Hefe langsamer als Dextrose; bei der Gährung von Invertzucker enthält daher die Lösung zuletzt nur Lävulose. In ihrem chemischen Verhalten ist die Lävulose der Dextrose sehr ähnlich. Sie reducirt alkalische Kupferlösung in gleicher Menge wie Dextrose, wird durch Natriumamalgam in Mannit verwandelt und verbindet sich mit Phenylhydrazin zu demselben Glycosazon. Dagegen verhält sie sich bei Oxydationen meist anders als Dextrose. Während letztere durch Salpetersäure zu Zuckersäure $C_6H_{10}O_8$, durch Chlor und Bromwasser zu Glyconsäure $C_6H_{12}O_7$ oxydirt

wird, erleidet die Lävulose (ihrer Ketonnatur entsprechend) meist eine Spaltung. Durch Salpetersäure entsteht aus ihr nicht Zuckersäure, sondern Glycolsäure und inact. Weinsäure; durch Halogene oder Queksilberoxyd entstehen Glycolsäure und Erythritsäure (S. 463).

Mit CNH verbindet sich Lävulose zu dem krystallinischen Cyanhydrin $C_6H_{12}O_5(OH).CN$, das durch Salzsäure Lävulosecarbonsäure (S. 481) bildet.

Galactose $C_6H_{12}O_6$, **Lactose**, entsteht neben Dextrose aus Milchzucker beim Kochen mit verdünnten Säuren; ferner aus solchen Gummiarten, welche mit Salpetersäure oxydirt viel Schleimsäure bilden. Zur Darstellung kocht man Milchzucker mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure (Ann. 227, 224). Sie krystallisirt in zu Warzen gruppirten feinen Nadeln oder Blättchen, die bei 166° schmelzen, und ist in Wasser viel schwerer löslich als Dextrose; in Alkohol ist sie fast unlöslich. Die Lösung lenkt nach rechts ab und zeigt ähnlich dem Traubenzucker Birotation. Sie reducirt leicht alkalische Kupferlösung. Durch Hefe scheint sie nur unter bestimmten Bedingungen zu gähren (Ber. 20, 1005). Durch Natriumamalgan wird sie zu Dulcit reducirt. Durch Kochen mit Schwefelsäure bildet sie, gleich der Dextrose und Lävulose, Lävulinsäure und Ameisensäure; dagegen entsteht durch Salpetersäure Schleimsäure, durch Bromwasser Galactonsäure.

Mit Phenylhydrazin verbindet sich Galactose zu **Phenylgalactosazon** $C_6H_{10}O_4(N_2H.C_6H_5)_2$ (s. S. 487), das bei 193° unter Zersetzung schmilzt.

Als **Galactone** sind verschiedene Pflanzensubstanzen bezeichnet worden, die durch Inversion Galactose geben (Ber. 20, 1003).

Sorbin $C_6H_{12}O_6$ findet sich in den Vogelbeeren und bildet grosse Krystalle, die sehr süss schmecken. Reducirt alkalische Kupferlösung, ist aber mit Hefe nicht gährungsfähig. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird es nicht verändert. Bei Gegenwart von Kreide und faulem Käse erleidet es die Milchsäuregährung. Bei der Oxydation mittelst Salpetersäure entstehen Weinsäure, Traubensäure und Aposorbinsäure (S. 474).

Mit Phenylhydrazin verbindet sich Sorbin zu **Phenylsorbinazon** $C_6H_{10}O_4(N_2H.C_6H_5)_2$ (s. S. 487), das bei 164° schmilzt.

Zu den Glycosen wurden ferner noch **Inosit** und **Dambose**, die mit ihnen jedoch nur die gleiche Formel haben, gerechnet. Nach meinen Untersuchungen sind dieselben Derivate des Benzols.

Eine künstlich dargestellte Glycose-ähnliche Substanz ist die sog. Formose $C_6H_{12}O_6$, welche durch Condensation von wässerigem Formaldehyd (S. 176) mittelst Kalkhydrat bei gew. Temperatur gebildet wird (Journ. pr. Ch. 33, 321). Sie stellt eine gummiartige Masse dar, schmeckt süss und reducirt Fehling'sche Lösung, vermag aber nicht zu gähren, ist optisch inactiv und bildet keine Lävulinsäure (s. Ber. 20, 141). Mit Phenylhydrazin verbindet sie sich zu dem Osazon $C_{18}H_{24}N_4O_4$, das bei

121° schmilzt. Etwas verschieden von dieser Formose ist die durch Einwirkung von Zinn auf Formaldehyd entstehende Pseudoformose (Ber. 19. Ref. 596).

Ein dritter Glycose-ähnlicher Körper, Methylenitan $C_6H_{10}O_5$ ist durch Kochen von Formaldehyd mit Kalkwasser erhalten worden (Ber. 16, 919).

2. Disaccharate $C_{12}H_{22}O_{11}$. Biosen.

Rohrzucker $C_{12}H_{22}O_{11} = C_{12}H_{14}O_3(OH)_8$, Saccharose (v. S. 483), findet sich im Safte vieler Pflanzen, namentlich im Zuckerrohr, in einigen Ahornarten und in den Runkelrüben (10—15%), aus denen er fabrikmässig dargestellt wird. Während die Glycosen hauptsächlich in den Früchten vorkommen, ist der Rohrzucker meist im Stamme der Pflanzen enthalten.

Die technische Gewinnung des Rohr- oder Rübenzuckers ist in chemischer Beziehung sehr einfach. Der ausgepresste oder durch Diffusion gewonnene Saft wird mit etwas Kalkmilch aufgekocht (geschieden), um die Säuren zu sättigen und die Eiweissstoffe zu fällen. Der dann mit CO_2 saturirte und durch Thierkohle filtrirte Dünnsaft wird im Zweikörperapparat (von Robert) concentrirt und der Dicksaft weiter in Vacuumapparaten zu einem Syrup eingedampft, aus welchem sich beim Erkalten der feste Rohrzucker abscheidet. Der so gewonnene Rohzucker wird weiter durch Abschleudern in Centrifugen und Decken mit reiner Zuckerlösung gereinigt — raffinirter Zucker.

Die vom krystallinischen Zucker abgeschiedene syrupförmige Mutterlauge, Melasse genannt, enthält gegen 50% Rohrzucker, dessen Krystallisation durch die Anwesenheit von Salzen und anderen Substanzen verhindert wird. Dieselbe wird entweder durch Gähren auf Spiritus und Schlempekohle verarbeitet, oder man scheidet aus ihr vortheilhafter nach dem Osmose- und Elutionsverfahren den Rohrzucker ab. Nach dem letztern Verfahren werden aus der Melasse mittelst Kalk oder Strontian zunächst schwer lösliche Saccharate dargestellt (S. 494), welche man durch Waschen mit Wasser oder verdünntem Alkohol (Elution) von den Beimengungen befreit. Die gereinigten Saccharate werden dann durch Kohlensäure zerlegt (saturirt) und der gewonnene Dünnsaft, wie oben ausgeführt, weiter verarbeitet.

Der Rohrzucker krystallisirt bei langsamem Verdunsten der Lösungen in grossen monoklinen Prismen und löst sich in $^1/_3$ Th. Wasser von mittlerer Temperatur; in Alkohol ist er schwierig löslich. Sein sp. Gew. beträgt 1,606. Die wässerige Lösung lenkt nach rechts ab, der Einfluss der Concentration auf die specif. Drehung ist gering; letztere nimmt aber (umgekehrt wie bei Traubenzucker) mit der Concentration ab. Das wahre Drehungsvermögen A_D beträgt bei $20^0 + 64{,}1^0$ (s. S. 44). Der Rohrzucker schmilzt bei 160° und erstarrt beim Abkühlen zu einer

amorphen glasigen Masse (Gerstenzucker), welche nach längerer Zeit wieder krystallinisch und undurchsichtig wird. Auf 190—200° erhitzt, verwandelt er sich in eine braune, nicht mehr krystallisationsfähige Masse — Caramel genannt, welche zum Färben von Liqueuren dient.

Beim Kochen mit verdünnten Säuren zerfällt der Rohrzucker in Dextrose und Lävulose (Invertzucker). Mit conc. Schwefelsäure gemischt, verwandelt er sich in schwarze, humusartige Körper. Beim Kochen mit Salpetersäure entstehen Zuckersäure, inact. Weinsäure und Oxalsäure.

Mit Basen bildet der Rohrzucker Saccharate (S. 486). Wässerige Zuckerlösung löst Kalk leicht auf. Löst man in verdünnter Zuckerlösung (mit 6—12%) staubfeinen gebrannten Kalk (CaO) (1 Mol. auf 1 Mol. Zucker) auf, so wird durch Alkohol das einbasische Saccharat $C_{12}H_{22}O_{11}.CaO + 2H_2O$ gefällt, das bei 100° entwässert eine in kaltem Wasser leicht lösliche, weisse amorphe Masse darstellt. Bei 2 Mol. CaO entsteht das zweibasische Saccharat $C_{12}H_{22}O_{11}.2CaO$, das in der Kälte sich in schönen Krystallen ausscheidet. Fügt man zu der Lösung des zweibasischen Saccharates bei Temperaturen unter 35° noch CaO hinzu, so scheidet sich aller Zucker als dreibasisches Saccharat $C_{12}H_{22}O_{11}.3CaO$, das in Wasser sehr schwer löslich ist, aus. Es beruht hierauf das Substitutions- oder Ausscheidungsverfahren von C. Steffen zur Gewinnung des Zuckers aus der Melasse (Ber. 16, 2764). Ganz ähnliche Saccharate entstehen auch mit Strontian und Baryt (Ber. 16, 984). Beim Kochen von Zuckerlösung mit Bleioxyd entsteht $C_{12}H_{18}Pb_2O_{11}$.

Erhitzt man Rohrzucker mit überschüssigem Essigsäureanhydrid auf 160°, so entsteht der Octacetylester $C_{12}H_{14}O_3(O.C_2H_3O)_8$ — eine weisse, in Wasser und Essigsäure unlösliche Masse. Durch Einwirkung von conc. Salpetersäure und Schwefelsäure entsteht das Tetranitrat $C_{12}H_{18}(NO_2)_4O_{11}$ (Nitrosaccharose), eine weisse Masse, die heftig explodirt.

Milchzucker $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$, **Lactose**, ist bis jetzt nur im Thierreich aufgefunden worden und findet sich in der Milch der Säugethiere, in der Amniosflüssigkeit der Kühe und in einigen pathologischen Secreten.

Man gewinnt den Milchzucker aus den Molken, der Flüssigkeit, welche bei der Käsebereitung nach Ausscheidung des Caseïns und Fettes hinterbleibt. Dieselben werden zur Krystallisation eingedampft, und der ausgeschiedene Milchzucker durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt.

Der Milchzucker krystallisirt mit 1 Mol. Wasser in weissen, harten rhombischen Prismen. Löst sich in 6 Th. kalten oder $2^1/_2$ Th. heissen Wassers und schmeckt schwach süss; in Alkohol ist er unlöslich. Die wässerige Lösung dreht nach rechts und zeigt Birotation (S. 489). Nach Eintritt der constanten Drehung durch

Erhitzen variirt das sp. Drehungsvermögen beträchtlich mit der Concentration. Bei 140° verliert der Milchzucker das Krystallwasser, bräunt sich, schmilzt bei 205° und erleidet weiter Zersetzung. Aehnlich den Glycosen reducirt er ammoniak. Silberlösung schon in der Kälte, alkalische Kupferlösung aber erst beim Kochen. Zerfällt beim Erhitzen mit verdünnten Säuren in Galactose und Dextrose; gährt mit Hefe nur schwierig, erleidet aber leicht die Milchsäuregährung. Mit Salpetersäure oxydirt giebt er Zuckersäure, Schleimsäure und die weitern Oxydationsproducte. Bei der Einwirkung von Bromwasser und Silberoxyd entsteht Lactonsäure $C_6H_{12}O_7$ (S. 477).

Beim Erhitzen mit Essigsäure-anhydrid entsteht ein Octoacetylester. Eine sog. Nitrolactose $C_{12}H_{17}(NO_3)_5O_{11}$ krystallisirt aus Alkohol in Blättchen, schmilzt bei 139° und explodirt bei 155°.

Mit Phenylhydrazin verbindet er sich zu **Phenylactosazon** $C_{12}H_{20}O_9(N_2H.C_6H_5)_2$, das bei 200° schmilzt (Ber. **20**, 829).

Maltose $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$ ist die bei der Einwirkung von Malzdiastase (S. 484) auf Stärke (beim Branntwein- und Biermaischen) neben Dextrin entstehende, direct gährungsfähige Zuckerart (früher für Dextrose gehalten). Ferner entsteht sie als Zwischenproduct bei der Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf Stärke und von Fermenten (Diastase, Speichel, Pankreas) auf Glycogen (S. 498).

Bei der normalen Verzuckerung von verkleisterter Stärke durch Diastase bei einer Temperatur von 50—63° werden sehr nahe $^2/_3$ Maltose und $^1/_3$ Dextrin gebildet, nach der Gleichung

$$\underset{\text{Stärke}}{3C_6H_{10}O_5} + H_2O = \underset{\text{Maltose}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + \underset{\text{Dextrin.}}{C_6H_{10}O_5}$$

Die bei höheren Temperaturen (über 63°) entstehende Maltosemenge nimmt beständig ab, bis 75°, wo die Wirkung der Diastase aufgehoben wird (Ber. **12**, 949). Diese Verhältnisse sind für die Branntwein- und Bierfabrikation von Bedeutung. Bei der ersteren wird die durch Verzuckerung bei 60° gewonnene Maische abgekühlt und mit Hefe versetzt, wobei die Maltose direct vergährt und das Dextrin durch die Nachwirkung der Diastase zunächst in Traubenzucker verwandelt und dann vergohren wird; die Vergährung der Stärke ist daher eine nahezu vollständige. Bei der Bierbrauerei wird dagegen die verzuckerte Maische aufgekocht zur Zerstörung der Diastase, so dass bei der Einwirkung von Hefe fast nur die Maltose vergährt, das Dextrin aber zurückbleibt.

Zur Darstellung von Maltose wird durch Kochen mit Wasser verkleisterte Stärke bei 60° mit Diastase (Malz) verzuckert, die Lösung aufgekocht, das Filtrat zum Syrup eingedampft und durch starken Alkohol die Maltose entzogen (Ann. **220**, 209).

Die Maltose wird meist als harte weisse, aus feinen Nadeln bestehende Krystallmasse erhalten, die bei 100° das Krystall-

wasser verliert. Sie ist dem Traubenzucker ihren Eigenschaften nach sehr ähnlich. Sie vergährt direct mit Hefe und reducirt alkalische Kupferlösung, aber nur gegen $^2/_3$ so viel als Traubenzucker; 100 Th. Maltose entsprechen ihrem Reductionsvermögen nach 61 Theilen, bei vierfach verdünnter Fehling'scher Lösung aber 66,8 Th. Traubenzucker (Ann. **220**, 220). Auf das Barfoed'sche Reagens (S. 486) wirkt sie erst beim Erwärmen ein. Ihr Drehungsvermögen ist durch die Temperatur und Concentration der Lösung nur wenig beeinflusst, $[\alpha]_D = +\ 140{,}6^0$ (Ann. 220, 200).

Durch Diastase wird die Maltose nicht weiter verändert; beim Kochen mit verdünnten Säuren wird sie völlig in Traubenzucker verwandelt. Durch Salpetersäure wird sie gleich letzterem zu Zuckersäure, durch Chlorwasser und Silberoxyd zu Gluconsäure (S. 477) oxydirt. Beim Erhitzen mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid entsteht Octoacetylmaltose $C_{12}H_{14}(C_2H_3O)_8O_{11}$, welche bei 150—155° schmilzt.

Durch Kochen mit Kalkwasser bildet Maltose Isosaccharin (S. 473). Mit Phenylhydrazin verbindet sie sich zu Phenylmaltosazon $C_{12}H_{20}O_9(N_2H.C_6H_5)_2$ (s. S. 488), das bei 82° schmilzt.

Myrose, Trehalose $C_{12}H_{22}O_{11} + 2H_2O$ findet sich in einigen Pilzen, im Mutterkorn und in der orientalischen Trehala. Sie unterscheidet sich vom Rohrzucker durch die Leichtlöslichkeit in Alkohol, grössere Beständigkeit und stärkeres Rotationsvermögen.

Melicitose $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$ findet sich im Saft von Pinus larix, ist dem Rohrzucker sehr ähnlich, aber weniger süss und stärker polarisirend.

Ein Trisaccharat ist wahrscheinlich die

Melitose, Raffinose $C_{18}H_{32}O_{16} + 5H_2O$ (oder $C_{36}H_{64}O_{32} + 10H_2O$) Melitriose. Sie findet sich in grösserer Menge in der australischen Manna (von Eucalyptusarten) und im Baumwollensamenmehl, in geringer Menge in den Zuckerrüben, und häuft sich, da sie leichter löslich ist als Rohrzucker, bei der Zuckerfabrikation in der Melasse an. Aus letzterer krystallisirt sie in den Nachproducten mit dem Zucker aus, dessen Krystalle dadurch eigenthümlich zugespitzt erscheinen und ein grösseres Drehungsvermögen zeigen (Pluszucker).

Man gewinnt die Raffinose am leichtesten aus Raffinose-haltiger Melasse oder aus dem sog. Pluszucker durch Behandeln mit Alkohol, in welchem die Raffinose schwerer löslich ist als Rohrzucker (Ann. **232**, 173). Die quantitative Bestimmung der Raffinose in der Melasse und den Nachproducten geschieht durch Extraction mit Methylalkohol (Ber. **19**, 2872), durch Polarisation und Inversion, oder durch Ermittelung der durch Oxydation mit Salpetersäure gebildeten Schleimsäuremenge (Ber. **19**, 3116).

Sie krystallisirt in Nadeln, ist in Wasser leichter, in Alkohol schwerer löslich als Rohrzucker, leicht löslich in Methylalkohol, verliert im Vacuum und beim Erwärmen das Krystallwasser. Sie ist stärker rechtsdrehend als Rohrzucker: $(\alpha)_D = 104^0$. Sie reducirt nicht Fehling'sche Lösung, gährt aber leicht mit Hefe. Beim Kochen mit Schwefelsäure bildet sie Lävulinsäure; durch Salpetersäure entsteht ausschliesslich Schleimsäure.

3) Kohlenhydrate $(C_6H_{10}O_5)_n$.

Stärke, Amylum $(C_6H_{10}O_5)_n$ oder $C_{36}H_{62}O_{31}$ (s. S. 483) findet sich in vielen Pflanzenzellen in Gestalt mikroskopischer runder oder länglicher Körner abgelagert, die eine organisirte Structur besitzen. Die Grösse der Körner wechselt bei verschiedenen Pflanzen von 0,002—0,185 Mm. Lufttrockene Stärke enthält 10—20 % Wasser; über Schwefelsäure getrocknet hält sie noch Wasser zurück, das erst bei 100° entweicht. Die Stärkekörner sind in kaltem Wasser und in Alkohol unlöslich. Beim Erhitzen mit Wasser quellen sie bei 50° auf, platzen, lösen sich theilweise und bilden eine schleimige filtrirbare Lösung — den Stärkekleister, welcher die Polarisationsebene nach rechts lenkt. Der lösliche Theil wird Granulose genannt, der unlösliche Stärkecellulose. Alkohol fällt aus der Lösung ein weisses, in Wasser lösliches Pulver — lösliche Stärke. Besonders charakteristisch für Stärke, sowohl die gelöste als die in Körnern, ist ihre Blaufärbung durch Jod (s. Ber. 20, 694); die Färbung verschwindet beim Erhitzen und erscheint wieder nach dem Abkühlen.

Beim Kochen mit verdünnten Säuren wird die Stärke in Dextrin und Dextrose übergeführt. Beim Erhitzen auf 160—200° verwandelt sie sich in Dextrin. Durch Einwirkung von Malzdiastase bildet sie Dextrin und Maltose.

Concentrirte Schwefelsäure löst Stärke zu einer Schwefelsäure-Verbindung, welche mit Basen Salze bildet. Beim Erhitzen mit Essigsäure entsteht die Triacetylverbindung $C_6H_7O_2(O.C_2H_3O)_3$, eine amorphe Masse, welche mit Alkalien wieder Stärke regenerirt. Durch Einwirkung von conc. Salpetersäure entstehen Nitrate.

Andere Stärke-ähnliche Substanzen sind:

Paramylon $C_6H_{10}O_5$ findet sich in Gestalt weisser Körner in der Infusorienart *Euglena viridis*. Es gleicht der gewöhnlichen Stärke, wird aber durch Jod nicht gefärbt und löst sich in Kalilauge.

Lichenin $C_6H_{10}O_5$, Moosstärcke, findet sich in vielen Flechten, so im isländischen Moos (*Cetraria islandica*), welchen es durch Kochen mit Wasser entzogen wird. Die Lösung gesteht zu einer Gallerte, die zu einer harten Masse eintrocknet und mit kochendem Wasser wieder eine Gallerte bildet. Durch Jod wird es schmutzig blau gefärbt. Bildet beim Kochen mit verdünnten Säuren Dextrose.

Inulin findet sich in den Wurzeln der Georginen, der Cichorie und vieler Compositae (wie *Inula Helenium*) und bildet ein weisses Pulver, das sich in kochendem Wasser klar auflöst. Durch Jod wird es gelb gefärbt. Beim Kochen mit Wasser wird es vollständig in Lävulose verwandelt.

Glycogen $C_6H_{10}O_5$, Leberstärke, findet sich in der Leber der Säugethiere und stellt, durch Alkohol aus der Lösung gefällt, ein mehlartiges Pulver dar, das mit kaltem Wasser einen Kleister bildet und beim Erwärmen sich auflöst. Durch Jod wird es rothbraun gefärbt. Durch Kochen mit verdünnten Säuren wird es in Dextrose, durch Fermente in Maltose umgewandelt.

Gummiarten $(C_5H_{10}O_5)_n$. Man versteht unter Gummi in den Pflanzen sehr verbreitete, amorphe durchsichtige Substanzen, die mit Wasser schon in der Kälte klebende Flüssigkeiten bilden und durch Alkohol gefällt werden. Sie sind geruch- und geschmaklos. Einige von ihnen lösen sich ganz klar in Wasser auf, während andere nur aufquellen und sich durch Papier nicht filtriren lassen; erstere bezeichnet man als eigentliche Gummiarten, letztere als Pflanzenschleime. Durch Salpetersäure werden sie zu Schleimsäure und Oxalsäure oxydirt.

Dextrin (Stärkegummi, Leiocom). Man versteht unter diesem Namen in Wasser leicht lösliche, durch Alkohol fällbare Substanzen, die als Zwischenproducte bei der Umwandlung von Stärke in Maltose und Dextrose entstehen, — so beim Erhitzen von Stärke für sich auf 170—200°, beim Erhitzen derselben mit verdünnter Schwefelsäure. Es entstehen hierbei verschiedene Modificationen: Amylodextrin, Erythrodextrin, Achroodextrin, die noch nicht genügend untersucht sind. Sie bilden gummiartige amorphe Massen, deren wässerige Lösungen rechtsdrehend sind — daher der Name Dextrin. Sie reduciren die Fehling'sche Lösung selbst nicht beim Kochen und sind nicht direct gährungsfähig; bei Gegenwart von Diastase werden sie aber durch Hefe vergährt (in der Branntweinmaische, s. S. 495), indem sie zunächst in Dextrose verwandelt werden. Ebenso bilden sie Dextrose beim Kochen mit verdünnten Säuren.

Im Grossen bereitet man das Dextrin, welches als Ersatz von Gummi dient, indem man Stärke mit 2%-iger Salpetersäure befeuchtet, an der Luft austrocknen lässt und auf 110° erhitzt.

Arabin, Gummi, fliesst aus vielen Pflanzen flüssig aus und erstarrt zu einer durchsichtigen, glasähnlichen amorphen Masse, die sich in Wasser leicht klar auflöst. Das arabische oder Senegalgummi besteht aus dem Kalium- und Calciumsalz der Arabinsäure oder Gummisäure, welche man rein erhält, wenn man die Lösung mit etwas Salzsäure versetzt und Alkohol hinzufügt. Sie fällt dann als weisse, amorphe Masse aus, welche bei 100° getrocknet glasartig wird und die Zusammensetzung $(C_6H_{10}O_5)_2 + H_2O$ zeigt. Sie bildet mit den meisten Basen in Wasser leicht lösliche Verbindungen.

Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure bilden einige Gummiarten, wie arabisches Gummi, vorzugsweise Galactose, mit Salpetersäure geben sie Schleimsäure; andere (wie Kirschgummi) geben mit Schwefelsäure Arabinose $C_5H_{10}O_5$ (S. 472), mit Salpetersäure Oxalsäure und nicht Schleimsäure.

Bassorin, Pflanzenschleim, bildet den Hauptbestandtheil des Traganthgummis (aus Astragalusarten), des Bassoragummis und des Kirsch- und Pflaumengummis (welche letztere auch Arabin enthalten). Es quillt mit Wasser zu einer schleimigen Flüssigkeit auf, die sich nicht filtriren lässt; in Alkalien löst es sich leicht auf.

Cellulose $C_{12}H_{20}O_{10}$, Holzfaserstoff, Lignose, bildet den Hauptbestandtheil der Zellenwände aller Pflanzen und zeigt eine organisirte Structur. Zur Gewinnung von reiner Cellulose digerirt man Pflanzenfasern, am besten Watte, successive mit verdünnter Kalilauge, verdünnter Salzsäure, Wasser, Alkohol und Aether, wobei alle Beimengungen (die incrustirenden Substanzen) entzogen werden und die Cellulose als weisse, amorphe Masse hinterbleibt. Feines, sog. schwedisches Filtrirpapier besteht aus fast ganz reiner Cellulose.

Die Cellulose ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich, löst sich aber in der ammoniakalischen Lösung von Kupferoxyd unverändert auf und wird aus dieser Lösung durch Säuren, verschiedene Alkalisalze und durch Zuckerlösung als Gallerte gefällt, welche nach dem Waschen mit Alkohol ein weisses amorphes Pulver bildet. In concentrirter Schwefelsäure quillt die Cellulose auf und löst sich zu einem Kleister, aus welchem Wasser einen stärkeähnlichen Körper (Amyloid) fällt, der durch Jod blau gefärbt wird. Nach längerer Einwirkung von Schwefelsäure löst sich die Cellulose zu Dextrin, das beim Kochen der mit Wasser verdünnten Lösung in Traubenzucker übergeht.

Taucht man ungeleimtes Filtrirpapier kurze Zeit in Schwefelsäure, die mit $^1/_2$ Volum Wasser verdünnt ist, und wäscht dann mit Wasser aus, so entsteht das sog. Pergamentpapier (vegetabilisches Pergament), das dem gewöhnlichen Pergament sehr ähnlich ist und vielfache Anwendung findet.

Erhitzt man Cellulose (Baumwolle) mit Essigsäure-anhydrid auf 180°, so entsteht die Hexaacetyl-verbindung $C_{12}H_{14}O_4(O.C_2H_3O)_6$, eine amorphe Masse, die sich in conc. Essigsäure löst.

Bei der Einwirkung kalter conc. Salpetersäure, oder besser eines Gemenges von Salpetersäure und Schwefelsäure auf Cellulose oder Baumwolle entstehen Salpetersäureester, sog. Nitrocellulosen. Dass diese Körper nicht Nitroverbindungen, sondern wahre Ester der Salpetersäure sind, ergiebt sich daraus, dass sie bei der Einwirkung von Alkalien in Cellulose und Salpetersäure gespalten werden (vgl. S. 443). Auch durch Schwefelalkalien und Ferrochlorid wird Cellulose regenerirt, indem der Stickstoff als Ammoniak oder Stickstoffoxyd entweicht. Durch Eisensulfat in conc. salzsaurer Lösung wird nur Stickoxyd entwickelt (Ber. 13, 172).

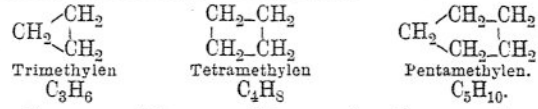
Je nach der Einwirkungsart zeigen die entstehenden Producte verschiedene Eigenschaften. Taucht man reine Baumwolle während etwa 3—10 Minuten in ein kaltes Gemenge von 1 Th. Salpetersäure (NO_3H) mit 2—3 Th. Schwefelsäure und wäscht dann sorgfältig mit Wasser aus, so erhält man Schiessbaumwolle (Pyroxylin). Dieselbe ist in Alkohol und Aether, wie auch in dem Gemenge beider, unlöslich und explodirt sehr heftig, wenn sie in geschlossenem Raum durch Schlag oder Percussion entzündet wird. An der Luft angezündet verbrennt sie heftig, aber ohne zu explodiren. Taucht man Baumwolle längere Zeit in ein warmes Gemenge von 20 Th. gepulvertem Salpeter mit 30 Th. conc. Schwefelsäure, so erhält man lösliches Pyroxylin, das sich in einem Gemenge von Aether mit wenig Alkohol auflöst. Die Lösung, Collodium genannt, hinterlässt beim Verdunsten das Pyroxylin in Gestalt eines dünnen, durchsichtigen, in Wasser unlöslichen Häutchens und dient zum Verkleben von Wunden und in der Photographie.

Ihrer Zusammensetzung nach stellt die explosive unlösliche Schiessbaumwolle Cellulose-hexanitrat $C_{12}H_{14}(O.NO_2)_6O_4$ dar, während das in Aether-Alkohol lösliche Pyroxylin wesentlich aus dem Tetranitrat $C_{12}H_{16}(O.NO_2)_4O_6$ und dem Pentanitrat $C_{12}H_{15}(O.NO_2)_5O_5$ besteht (Ber. 13, 186).

Polymethylen-verbindungen.

Die im Vorhergehenden abgehandelten sog. Fettverbindungen enthalten alle offene, nicht geschlossene Kohlenstoffketten, in welchen man endständige und mittelständige Kohlen-

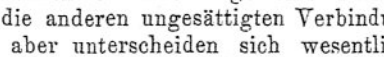
stoffatome unterscheiden kann (s. S. 22). Dagegen enthalten die zahlreichen Körper der Benzolklasse eine in allen Gliedern gleichartige, daher als geschlossen anzunehmende Kohlenstoffkette von 6-Kohlenstoff-Atomen (siehe Benzol). Als Vorstufen zu dem sehr beständigen Benzolkerne erscheinen die erst in neuester Zeit entdeckten geschlossenen Ketten des Trimethylens, Tetramethylens und Pentamethylens.



In diesen geschlossenen Ringen oder Kernen mit *symmetrisch gebundenen* C-*Atomen*, sind alle C-Atome gleichwerthig, so dass Isomerien nur bei Eintritt von 2 oder mehreren substituirenden Gruppen gebildet werden können. Diese Stammsubstanzen und ihre Derivate besitzen dieselbe allgemeine Formel C_nX_{2n} wie die Olefine und die anderen ungesättigten Verbindungen derselben Reihe; letztere aber unterscheiden sich wesentlich durch ihre grosse Additionsfähigkeit (s. S. 60). Die Trimethylenderivate vermögen zwar Brom und HBr (nicht aber H_2 oder J_2) bei energischer Einwirkung aufzunehmen; dagegen reihen die Tetra- und Pentamethylen-derivate schon völlig sich den Hexahydrobenzolderivaten an.

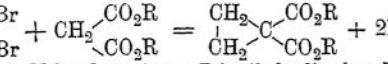
1) Trimethylengruppe.

Das **Trimethylen** C_3H_6 (s. oben) entsteht aus Trimethylenbromid (S. 82) durch Erhitzen mit metallischem Natrium (Freund, 1882):



Gleich dem isomeren Propylen (S. 62) stellt es ein Gas dar, und unterscheidet sich von letzterem dadurch, dass es nur schwierig sich mit Brom und HJ verbindet — unter Bildung von Trimethylenbromid resp. Normalpropyljodid, wobei eine Sprengung des Trimethylenringes anzunehmen ist.

Derivate des Trimethylens werden aus Malonsäureester, Acetessigester und analogen Verbindungen durch Einwirkung von Alkylenbromiden und Natriumalkoholat (2 Mol.) gebildet (v. S. 257 und 392) (**Perkin**, Ber. 17, 54 u. 323):



Malonsäureester α-Trimethylendicarbonsäureester.

Trimethylencarbonsäure $CH_2\begin{cases}CH_2\\CH.CO_2H\end{cases}$, isomer mit Vinylessigsäure (Isocrotonsäure, S. 226), entsteht (neben Butyrolacton) aus α-Trimethylendicarbonsäure durch Abspaltung von CO_2 beim Erhitzen über 160°. Sie bildet ein schwach riechendes Oel, das gegen 190° siedet. Im Unterschiede zu den isomeren Crotonsäuren verbindet sie sich nicht mit Brom. Ihr Aethylester $C_4H_5O_2.C_2H_5$, aus dem Silbersalz mit Aethyljodid erhalten, siedet bei 133° und vermag auch nicht Brom zu binden.

Dicarbonsäuren:

α-Trimethylendicarbonsäure $CH_2\begin{cases}CH_2\\C(CO_2H)_2\end{cases}$, isomer mit der hypot. Vinylmalonsäure $C_2H_3.CH(CO_2H)_2$ oder **Vinaconsäure** (s. Ann. **227**, 25). Ihr Diaethylester entsteht aus Malonsäureester mit Aethylenbromid (s. o.); zugleich entsteht durch Einwirkung des Aethylenbromides auf 2 Mol. Malonsäureester Butantetracarbonsäureester (S. 471). Der Diaethylester bildet ein bei 207° siedendes Oel. Durch Verseifen mit Barytwasser entsteht die freie Säure, die aus Chloroform wasserfrei in Prismen krystallisirt und bei 140° schmilzt; über 160° zerfällt sie in CO_2 und Trimethylencarbonsäure (neben Butyrolacton). Beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure geht sie in die isomere Butyrolactoncarbonsäure (S. 458) über. Mit HBr-Säure verbindet sie sich unter Sprengung des Trimethylenringes (ähnlich wie Trimethylen) zu Bromaethylmalonsäure (S. 458). Mit Brom verbindet sie sich in analoger Weise zu Dibromaethylmalonsäure, die bei 100—110° unter Zersetzung schmilzt (**18**, 3414). Nach diesen Reactionen könnte die Säure als Vinylmalonsäure angesprochen werden, indessen spricht für die Trimethylen-natur, dass sie nicht weiter alkylirt werden kann, und dass sie durch Salpetersäure nicht, wie die Monoalkylmalonsäuren (s. S. 393), (Ber. **19**, 1049) angegriffen wird.

β-Trimethylendicarbonsäure $CH_2\begin{cases}CH.CO_2H\\CH.CO_2H\end{cases}$ entsteht (neben ihrem Anhydrid) aus α-Trimethylentricarbonsäure (s. u.) durch Abspaltung von CO_2 beim Erhitzen auf 190°; ferner aus β-Trimethylentetracarbonsäure (s. u.) durch Abspaltung von $2CO_2$. Sie krystallisirt in glasglänzenden Prismen und schmilzt bei 137°. Ihr Anhydrid $C_3H_4\begin{cases}CO\\CO\end{cases}O$ krystallisirt in Nadeln, schmilzt bei 57° und verbindet sich mit Wasser bei 140° wieder zu der Säure.

Tricarbonsäuren:

α-Trimethylentricarbonsäure $CH_2\begin{cases}C(CO_2H)_2\\CH.CO_2H\end{cases}$. Ihr Aethylester entsteht, in analoger Weise wie der Dicarbonsäureester (s. o.), aus Malonsäureester mit αβ-Dibrompropionsäureester $CH_2Br.CHBr.CO_2.R$. Eine angenehm riechende Flüssigkeit, die bei 276° siedet (Ber. **17**, 1187). Derselbe Ester entsteht aus Malonsäureester mit α-Bromacrylsäureester und ist daher vielleicht $CH_2{:}C(CO_2H).CH(CO_2H)_2$ (Ber. **20**, Ref 140, 258).

Die aus dem Ester abgeschiedene freie Tricarbonsäure bildet glänzende Prismen und schmilzt bei 184°, indem sie in CO_2 und β-Trimethylendicarbonsäure zerfällt.

Symm. **Trimethylentricarbonsäure** $(CO_2H)CH\begin{matrix}\diagup CH.CO_2H\\ | \\ \diagdown CH.CO_2H\end{matrix}$ entsteht aus der α-Tetracarbonsäure durch Abspaltung von CO_2 und schmilzt gegen 147° (Ber. 17, 1652).

Tetracarbonsäuren:

α-Trimethylentetracarbonsäure $(CO_2H)_2C\begin{matrix}\diagup CH.CO_2H\\ | \\ \diagdown CH.CO_2H\end{matrix}$. Ihr Tetraaethylester entsteht aus Malonsäureester mit Dibrombernsteinsäureester und siedet bei 246°. Die freie Tetracarbonsäure schmilzt bei 95—100° unter Zerfall in CO_2 und symm. Tricarbonsäure.

β-Trimethylentetracarbonsäure $CH_2\begin{matrix}\diagup C(CO_2H)_2\\ | \\ \diagdown C(CO_2H)_2\end{matrix}$. Ihr Tetraaethylester entsteht aus der Dinatriumverbindung des Propantetracarbonsäureesters (S. 471) durch Brom:

$$CH_2\begin{matrix}\diagup CNa(CO_2R)_2\\ \diagdown CNa(CO_2R)_2\end{matrix} + 2Br = CH_2\begin{matrix}\diagup C(CO_2R)_2\\ | \\ \diagdown C(CO_2R)_2\end{matrix} + 2NaBr$$

Die durch Verseifen entstehende freie Säure zerfällt über 180° in $2CO_2$ u. β-Trimethylendicarbonsäure (Ber. 19, 1053).

Ketonsäuren.

Acetyl-trimethylencarbonsäure $CH_3.CO.C_3H_4.CO_2H$. Ihr Aethylester entsteht aus Acetessigester durch Einwirkung von Aethylenbromid und 2 Mol. Natriumaethylat:

$$\begin{matrix}CH_2Br\\ | \\ CH_2Br\end{matrix} + CH_2\begin{matrix}\diagup CO.CH_3\\ \diagdown CO_2R\end{matrix} = \begin{matrix}CH_2\diagdown\\ | \\ CH_2\diagup\end{matrix}C\begin{matrix}\diagup CO.CH_3\\ \diagdown CO_2R\end{matrix} + 2HBr.$$

Zugleich entsteht durch Einwirkung von $C_2H_4Br_2$ auf 2 Mol. Natriumacetessigester Diacetyladipinsäureester (S. 265). Der Aethylester ist flüssig und siedet gegen 195°. Als Keton verbindet er sich mit Phenylhydrazin. Mit HBr-Säure bildet er, durch Sprengung des Trimethylenringes (s. o.) Bromaethylacetessigester (S. 329) (Ber. 19, 2565). Die aus dem Ester abgeschiedene freie Acetyl-trimethylencarbonsäure ist ein dickes Oel und zerfällt bei 200° in CO_2 und **Acetyltrimethylen** $CH_3.CO.C_3H_5$, das bei 113° siedet.

Benzoyl-trimethylencarbonsäure $C_6H_5.CO.C_3H_4.CO_2H$, analog der Acetverbindung aus Benzoylessigester $C_6H_5.CO.CH_2.CO_2R$ entstehend, krystallisirt aus Aether in grossen Prismen, schmilzt bei 149° und zerfällt in CO_2 und **Benzoyltrimethylen** $C_6H_5.CO.C_3H_5$, ein bei 239° siedendes Oel, das als Keton mit Hydroxylamin ein Oxim bildet (Ber. 19, 2565).

Durch Kochen mit Alkalien werden Acetyl- und Benzoyl-trimethylencarbonsäureester, ungleich den Acetessigestern nicht gespalten.

Aus Paranitro-benzoylessigester $C_6H_4(NO_2).CO.CH_2.CO_2R$ entsteht in analoger Weise **Paranitrobenzoyl-trimethylencarbonsäureester** (Ber. 18, 958).

2) Tetramethylenderivate.

Die Tetramethylenderivate (s. S. 501) entstehen analog den Trimethylenderivaten aus Malonsäureester bei der Einwirkung von Trimethylenbromid und Natriumalkoholat (2 Mol.) (Perkin):

$$CH_2\begin{matrix}CH_2Br\\CH_2Br\end{matrix} + CH_2(CO_2R)_2 = CH_2\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}C(CO_2R)_2 + 2HBr.$$

Tetramethylencarbonsäure $C_4H_7.CO_2H$, isomer mit Allylessigsäure, entsteht aus der Dicarbonsäure durch Abspaltung von CO_2, und bildet ein bei 194° siedendes Oel, das fettsäureähnlich riecht.

Beim Destilliren ihres Kalksalzes entsteht nicht Tetramethylen C_4H_8, sondern **Ditetramethylenketon** $C_4H_7.CO.C_4H_7$, eine Pfeffermünz-ähnlich riechende Flüssigkeit, die bei 205° siedet (Ber. 19, 3113).

α-Tetramethylen-dicarbonsäure $C_4H_6(CO_2H)_2$. Ihr Diaethylester (isomer mit Allylmalonsäureester, S. 421) entsteht (neben Pentantetracarbonsäureester, S. 471) aus Trimethylenbromid und Malonsäureester (s. oben), bildet ein campherartig riechendes Oel und siedet gegen 224° (Ber. 16, 1787). Die aus dem Ester abgeschiedene freie Säure ist in Aether und Benzol leicht löslich, nicht in Chloroform und Benzin, krystallisirt in glänzenden Prismen und schmilzt bei 155°, unter Zersetzung in CO_2 und die Monocarbonsäure.

β-Tetramethylendicarbonsäure $\begin{matrix}CH_2\text{–}CH.CO_2H\\|\quad\quad|\\CH_2\text{–}CH.CO_2H\end{matrix}$ entsteht aus der Tetracarbonsäure (s. u.) beim Erhitzen mit Wasser auf 180° durch Abspaltung von $2CO_2$. Sie ist krystallinisch und schmilzt bei 130°; bei 300° spaltet sie Wasser ab und bildet das Anhydrid $C_4H_6(CO)_2O$, das bei 77° schmilzt (Ber. 19, 2042).

Die dritte **Tetramethylendicarbonsäure** $(CO_2H)CH\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}CH.CO_2H$ scheint die sog. **Tetrylendicarbonsäure** zu sein, deren Aethylester aus α-Chlorpropionsäureester mit Natriumaethylat entsteht und bei 230° siedet (Ann. 208, 333). Die aus ihm abgeschiedene freie Säure ist krystallinisch, schmilzt bei 171° und sublimirt in Nadeln. Die Säure und der Ester verbinden sich nicht mit nasc. Wasserstoff, HBr oder Brom.

Tetramethylen-tetracarbonsäure $\begin{matrix}CH_2\text{–}C(CO_2H)_2\\|\quad\quad\quad|\\CH_2\text{–}C(CO_2H)_2\end{matrix}$. Ihr Aethylester entsteht aus Butantetracarbonsäureester (ihrer Dinatriumverbindung) (S. 471) durch Brom (ähnlich wie β-Trimethylentetracarbonsäureester, s. o.):

$$\begin{matrix}CH_2.CNa(CO_2R)_2\\|\\CH_2.CNa(CO_2R)_2\end{matrix} + Br_2 = \begin{matrix}CH_2\text{–}C(CO_2R)_2\\|\quad\quad\quad|\\CH_2\text{–}C(CO_2R)_2\end{matrix} + 2NaBr.$$

Die aus dem flüssigen Ester erhaltene freie Tetracarbonsäure ist krystallinisch, schmilzt bei 145–150° und zerfällt in $2CO_2$ und β-Tetramethylendicarbonsäure (Ber. 19, 2041).

Ketonsäuren.

Bei der Einwirkung von Trimethylenbromid auf Acetessigester entsteht nicht (wie mit Aethylenbromid, S. 503) der analoge **Acetyl-tetra-**

methylencarbonsäureester $CH_2\begin{smallmatrix}CH_2\\CH_2\end{smallmatrix}C\begin{smallmatrix}CO.CH_3\\CO_2R\end{smallmatrix}$, sondern der Ester einer isomeren Säure, welche vielleicht die Carboxylsäure des Anhydrids des Acetobutylalkohols darstellt, da sie beim Destilliren in CO_2 und das Anhydrid des Acetobutylalkohols (S. 329) zerfällt. In analoger Weise wirkt $C_3H_6Br_2$ auch auf Benzoylessigester und Acetondicarbonsäureester (S. 425) ein (Ber. 19, 2557).

Eine wahre Diketonsäure ist die

Diacetyl-tetramethylendicarbonsäure $(CH_3CO)_2C_4H_4(CO_2H)_2$. Ihr Diaethylester entsteht aus der Dinatriumverbindung des Diacetyladipinsäureesters (S. 265) durch Einwirkung von Brom (s. o.):

$$\begin{smallmatrix}CH_2.CNa\begin{smallmatrix}CO.CH_3\\CO_2R\end{smallmatrix}\\|\\CH_2.CNa\begin{smallmatrix}CO_2R\\CO.CH_3\end{smallmatrix}\end{smallmatrix} + Br_2 = \begin{smallmatrix}CH_2-C\begin{smallmatrix}CO.CH_3\\CO_2R\end{smallmatrix}\\|\\CH_2-C\begin{smallmatrix}CO_2R\\CO.CH_3\end{smallmatrix}\end{smallmatrix} + 2NaBr.$$

Er ist flüssig und wird durch Eisenchlorid violetroth gefärbt. Die aus ihm erhaltene freie Säure krystallisirt mit $2H_2O$, die es bei 80° verliert, und schmilzt wasserfrei unter Zersetzung bei 210° (Ber. 19, 2048).

---

5) Pentamethylenderivate.

Pentamethylen-tetracarbonsäure $CH_2\begin{smallmatrix}CH_2-C(CO_2H)_2\\CH_2-C(CO_2H)_2\end{smallmatrix}$. Ihr Tetraaethylester entsteht aus der Dinatriumverbindung des Pentantetracarbonsäureesters (S. 471) mit Brom (Ber. 18, 3246):

$$CH_2\begin{smallmatrix}CH_2.CNa(CO_2R)_2\\CH_2.CNa(CO_2R)_2\end{smallmatrix} + Br_2 = CH_2\begin{smallmatrix}CH_2-C(CO_2R)_2\\CH_2-C(CO_2R)_2\end{smallmatrix} + 2NaBr.$$

Die aus dem öligen Ester erhaltene freie Tetracarbonsäure zerfällt bei 200—220° in $2CO_2$ und

Pentamethylen-dicarbonsäure $C_5H_8(CO_2H)_2$, die in Warzen krystallisirt und bei 160° schmilzt. Bei 300° zerfällt sie in Wasser und ihr Anhydrid $Cs_5H_8(CO)_2O$, das gegen 65° schmilzt (Ber. 18, 3251).

Ketoderivate des Pentamethylens, die Leuconsäure $C_5O_5 = CO\begin{smallmatrix}CO-CO\\|\\CO-CO\end{smallmatrix}$ und die **Krokonsäure** $C_5O_5H_2$ werden bei den Trichinoylderivaten C_6O_6 abgehandelt werden.

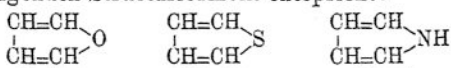
Das **Hexamethylen** $C_6H_{12} = CH_2\begin{smallmatrix}CH_2-CH_2\\CH_2-CH_2\end{smallmatrix}CH_2$ ist als Hexahydrobenzol bei den Benzolderivaten angeführt.

Ein **Heptamethylen**-derivat C_7H_{14} scheint aus Diacetyladipinsäureester (S. 265) erhalten worden zu sein (Ber. 19, 2052).

Furfuran-, **Thiophen-** und **Pyrrol**-derivate.

Die geschlossenen Ketten der Polymethylene bestehen blos aus Kohlenstoffatomen; es existiren aber auch Ketten, welche ausser den C-Atomen noch andere mehrwerthige Elemente (namentlich O, S und N) enthalten. Solche geschlossene Ketten stellten sich bei den Fettkörpern wiederholt dar; so in den Anhydriden der Dicarbonsäuren wie (Bernsteinsäureanhydrid, S. 404), im Succinimid $\begin{matrix} CH_2.CO \\ | \\ CH_2.CO \end{matrix}\!\!>NH$ (S. 404), in der Parabansäure (S. 427) in den Cyanursäure- und Melamin-derivaten (S. 298) etc. Indessen sind alle diese Ketten, in denen meist 2 Carbonyle CO durch O, S oder N geschlossen sind, wenig beständig und gehen leicht in die normalen offenen Ketten über. Beständiger ist die nur eine CO-Gruppe haltende Kette der γ-Lactone $CH_2\!<\!\begin{matrix} CH_2-CH_2 \\ O \end{matrix}\!>\!CO$ (s. S. 342). Noch fester ist die Bindung in den, dem Benzolring sich anreihenden, geschlossenen Ketten des **Furfurans** C_4H_4O, **Thiophens** C_4H_4S und **Pyrrols** $C_4H_4(NH)$, deren Constitution höchst wahrscheinlich folgenden Structurformeln entspricht:

$$\begin{matrix} CH=CH \\ | \\ CH=CH \end{matrix}\!\!>O \qquad \begin{matrix} CH=CH \\ | \\ CH=CH \end{matrix}\!\!>S \qquad \begin{matrix} CH=CH \\ | \\ CH=CH \end{matrix}\!\!>NH$$

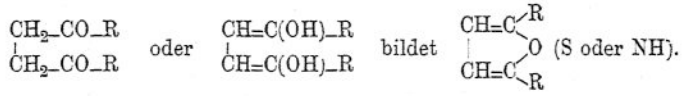


Furfuran Thiophen Pyrrol.

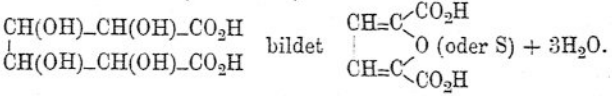
Entsprechend diesen analogen Formeln zeigen diese drei Stammsubstanzen und ihre Derivate viele Aehnlichkeiten in ihrem Gesammtverhalten, wie auch in speciellen Eigenschaften. So geben Furfuran, Thiophen und Pyrrol mit Isatin und Schwefelsäure blauviolette, mit Phenanthrenchinon und Schwefelsäure violetrothe Farbstoffe. Andererseits zeigen diese Verbindungen und ihre Derivate eine grosse, das Thiophen namentlich eine überraschende Aehnlichkeit mit dem Benzol und seinen Derivaten, indem fast alle den Benzolkörpern, im Unterschiede zu den Fettkörpern, eigenthümlichen Reactionen auch bei ihnen Geltung haben. So geben sie mit den Halogenen, ungeachtet der zweiwerthigen Bindungen, nicht direct Additionsproducte (wie die Olefine), sondern meist, wie die Benzolverbindungen, zunächst Substitutionsproducte.

Den angenommenen Structurformeln entsprechen auch völlig ihre allgemeinen synthetischen Bildungsmethoden. Alle drei Verbindungsformen entstehen aus γ-Diketonverbindungen, welche die Atomgruppe $-CO.CH_2.CH_2.CO-$ enthalten, durch Austritt von Wasser und Schliessung der 2 Carbonyl-kohlenstoffatome durch O, S oder N (s. S. 333). Man kann annehmen, dass hierbei die Diketon-

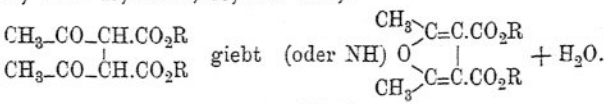
form eine Umlagerung in die labile ungesättigte Dihydroxylform erleidet (Synthesen von Paal, Ber. 17, 2757; 18, 367) etc:

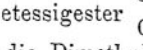


Dem entsprechend reagiren auch analoge Hydroxylverbindungen; so entstehen aus Schleimsäure und Isozuckersäure durch Wasserentziehung Furfurandicarbonsäure, durch Destillation mit BaS Thiophencarbonsäure (s. S. 480):

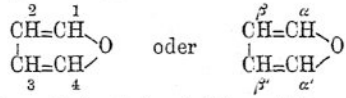


Aus Diacetylbernsteinsäure (S. 264) entstehen Dimethylfurfurandicarbonsäure und Dimethylpyrroldicarbonsäure (Synthesen von Knorr, Ber. 17, 2863; 18, 299 etc.):



Aus Acetonylacetessigester  (S. 262) entstehen in gleicher Weise die Dimethylmonocarbonsäuren etc.

Zur Unterscheidung der möglichen Isomerien unter den Derivaten bezeichnet man die substituirbaren Wasserstoffatome oder die C-Atome im Furfuran, Thiophen und Pyrrol, ähnlich wie im Benzol, mit Zahlen:



Die Stellungen 1 und 4 sind gleichwerthig, ebenso die Stellen 2 und 3; erstere bezeichnet man auch als α-, letztere als β-Stellungen. Es ist hieraus ersichtlich, dass die Monoderivate des Furfurans etc. in je 2 Isomeren (α-Derivate und β-Derivate) existiren können.

---

1) Furfurangruppe.

Furfuran C_4H_4O (s. o.), früher für Tetrolphenol $C_4H_3.OH$ gehalten, ist zuerst durch Destillation des Baryumsalzes, der Brenzschleimsäure (S. 510) mit Natronkalk gewonnen: ($C_4H_3O.CO_2H$ =

$C_4H_4O + CO_2$) und ist im Vorlauf des Fichtenholztheeres enthalten. Es bildet eine in Wasser unlösliche Flüssigkeit, von eigenthümlichem Geruch, die bei 32° siedet. Durch Natrium wird es nicht verändert und verbindet sich nicht mit Phenylhydrazin. Mit Isatin und Phenanthrechinon bildet es Farbstoffe (s. o.). Mit Salzsäure reagirt es sehr heftig unter Bildung einer braunen amorphen Substanz (ähnlich dem Pyrrolroth, S. 524). Ein mit Salzsäure befeuchteter Fichtenspahn wird von den Dämpfen grün gefärbt.

Bromirte Furfurane können aus den bromirten Brenzschleimsäuren oder durch directe Bromirung von Furfuran erhalten werden; mit überschüssigem Brom bilden sich weitere Additionsproducte.

Alkylirte Furfurane.

Methylfurfuran $C_4H_3(CH_3)O$ ist wahrscheinlich das sog. Sylvan, das im Fichtentheeröl vorkommt und bei 63° siedet (Ber. 13, 881).

α-Dimethylfurfuran $C_4H_2(CH_3)_2O$ (1,4) entsteht bei der Destillation von Carbopyrotritarsäure (S. 512) und ist auch direct synthetisch aus Acetonylaceton durch Erhitzen mit $ZnCl_2$ oder P_2O_5 erhalten worden (s. S. 333). Eine eigenthümlich riechende, bewegliche Flüssigkeit, die bei 94° siedet. Durch conc. Mineralsäuren wird es beim Erhitzen verharzt (Ber. 20, 1085).

α-Methylphenylfurfuran $C_4H_2\left(\begin{matrix}CH_3\\C_6H_5\end{matrix}\right)O$ (1,4) entsteht aus Acetophenonaceton $\begin{matrix}CH_2.CO.CH_3\\|\\CH_2.CO.C_6H_5\end{matrix}$ beim Erwärmen mit Essiganhydrid oder Salzsäure (Ber. 17, 915 u. 2759). Es krystallisirt aus Alkohol in glänzenden Nadeln, schmilzt bei 42° und siedet bei 235—240°. Durch Natrium in alkoh. Lösung entsteht aus ihm die Tetrahydro-verbindung $C_{11}H_{14}O$.

Nitroaethylenfurfuran $C_4H_3O.CH:CH(NO_2)$ entsteht durch Condensation von Furfurol $C_4H_3O.CHO$ mit Nitroaethan und bildet gelbe Prismen, die bei 75° schmelzen (Ber. 18, 1362). Giebt durch Nitriren ein Nitrofurfuran-nitroaethylen.

Butylenfurfuran $C_4H_3O.C_4H_7$ ist durch Condensation von Furfurol mit Isobuttersäure (s. u.), aus der zunächst gebildeten Säure, erhalten worden: *eine bei 153° siedende Flüssigkeit (Ber. 17, 850).*

Alkohole.

Furfuralkohol $C_5H_6O_2 = C_4H_3O.CH_2.OH$ (die einwerthige Gruppe C_4H_3O wird Furfur genannt) entsteht aus seinem Aldehyde dem Furfurol durch Einwirkung von Natriumamalgam und Essigsäure, leichter beim Behandeln mit wässeriger Natronlauge (Ber. 19, 2154), wobei zugleich Furfurancarbonsäure gebildet wird ($2C_4H_4O.CHO + H_2O = C_4H_3O.CH_2.OH + C_4H_3O.CO_2H$). Er wird durch Aether als farbloser Syrup extrahirt, der gummiartig eintrocknet. Durch Salzsäure wird er grün gefärbt.

Aethylfurfur-carbinol $\begin{matrix}C_4H_3O\\C_2H_5\end{matrix}\!\!>\!CH.\dot{O}H$, entsteht aus Furfurol durch Zinkaethyl und siedet bei 180° (Ber. 17, 1968).

Aldehyde und Ketone.

α-Furfurol $C_5H_4O_2 = C_4H_3O.CHO$, (1=4) der Aldehyd des Furfuralkohols oder der Brenzschleimsäure entsteht durch Destillation von Kleie mit verdünnter Schwefelsäure, oder von Zucker, wie auch der meisten Kohlenhydrate und Glycoside, und kann in kleinsten Mengen mittelst der Rothfärbung durch Anilin oder Xylidin nachgewiesen werden (s. Ber. **20**, 541).

Zur Darstellung destillirt man 1 Th. Weizenkleie mit 1 Th. Schwefelsäure verdünnt, mit 3 Th. Wasser, und scheidet aus dem Destillat das Furfuran durch Zusatz von Kochsalz, nochmalige Destillation etc. ab. (Ann. **116**, 257; **156**, 198).

Das Furfurol ist eine farblose, aromatisch riechende Flüssigkeit, vom sp. Gew. 1,163 bei 13°, die bei 162° siedet. Löst sich in 12 Th. Wasser von 13°, sehr leicht in Alkohol. Es bräunt sich an der Luft und zeigt alle Eigenschaften eines Aldehydes. Es verbindet sich mit Bisulfiten, giebt durch Natriumamalgam Furfuralkohol, durch Silberoxyd Pyroschleimsäure, durch Kalilauge (gleich den Benzaldehyden) sowohl den Alkohol als die Säure (s. o.). Mit Hydroxylamin verbindet es sich zu Furfuraldoxim $C_4H_3O.CH:N(OH)$, das bei 89° schmilzt und gegen 205° siedet. Ebenso bildet es mit Phenylhydrazin Phenylfurfurazid $C_4H_3O.CH(N_2H)C_6H_5$, das bei 96°. schmilzt. Ferner zeigt das Furfurol fast alle Condensationsreactionen des Benzaldehydes (s. u.). Mit Dimethylanilin bildet es einen grünen Farbstoff, der dem Malachitgrün entspricht.

Die Aldehydgruppe befindet sich im Furfurol in der α-Stellung. Es ergiebt sich dies daraus, dass die aus ihm entstehende Furonsäure zu der normalen α-Pimelinsäure reducirt werden kann (s. S. 512).

Mit den Aldehyden und Ketonen der Fettklasse condensirt sich Furfurol zu in der Seitenkette ungesättigten Furfuranaldehyden und -Ketonen. Die Reaction erfolgt leicht, wie beim Benzaldehyd, beim Erwärmen mit verdünnter Natronlauge, (Ber. **12**, 2342). So entsteht mit Aethylaldehyd oder Paraldehyd nach der Gleichung

$$C_4H_3O.CHO + CH_3.CHO = C_4H_3O.CH:CH.CHO.$$

Furfuracroleïn $C_7H_6O_2$, das bei 51° schmilzt und über 200° siedet. Der mit Propionaldehyd entstehende **Furfurcrotonaldehyd** $C_4H_3O.CH:C(CH_3).CHO$ ist ein ätherisch riechendes Oel. Mit Aceton entsteht **Furfuraceton** $C_4H_3O.CH:CH.CO.CH_3$ etc.

Durch Cyankalium in alkoholischer Lösung erleidet das Furfuran eine eigenthümliche Umwandlung zu **Furoïn** (ganz wie Benzaldehyd zu Benzoïn, s. d.):

$$2C_4H_3O.CHO = \begin{matrix} C_4H_3O.CO \\ | \\ C_4H_3O.CH.OH \end{matrix} \quad \text{Furoïn.}$$

Das Furoïn $C_{10}H_8O_4$ ist krystallinisch und schmilzt bei 135°; in alkalischer Lösung wird es durch den Sauerstoff der Luft zu **Furil** $C_{10}H_6O_4 = C_4H_3O.CO.CO.C_4H_3O$ oxydirt, das dem Benzil entspricht. Durch CNK wird Furil in Furfurol und Brenzschleimsäureester gespalten (Ber. **16**, 658). Beim Erwärmen mit Kalilauge geht Furil in die isomere **Furilsäure** über, welche der Benzilsäure (s. d.) entspricht.

In analoger Weise wie Furoïn aus Furfurol, entstehen aus einem Gemenge von Furfurol mit Benzaldehyden durch Einwirkung von Cyankalium gemischte Furoïne, wie **Benzfuroïn** $C_4H_3.CO.CH(OH).C_6H_5$.

Amidderivate.

Furfurylamin $C_4H_3O.CH_2.NH_2$ entsteht durch Reduction von Furfuronitril $C_4H_3O.CN$ (S. 511) und von Phenylfurfurazid (S. 509) mit Natriumamalgam, als eine bei 146° siedende Flüssigkeit (Ber. **20**, 399).

Durch Einwirkung von wässerigem Ammoniak auf Furfurol entsteht, ähnlich wie aus Benzaldehyd Hydrobenzamid (s. dieses), das sog. **Furfuramid** $(C_5H_4O)_3N_2$:

$$3C_4H_3O.CHO + 2NH_3 = \begin{matrix} C_4H_3O.CH{:}N \\ C_4H_3O.CH{:}N \end{matrix}\!\!>\!CH.C_4H_3O + 3H_2O.$$

Es ist in Alkohol und Aether leicht löslich, krystallisirt in gelblichen Nadeln und schmilzt bei 117°. Es reagirt neutral und verbindet sich nicht mit Säuren. Durch Säuren oder beim Kochen mit Wasser wird es wieder in Furfurol und NH_3 gespalten. Durch Erhitzen auf 120° oder Kochen mit Kalilauge erleidet es eine Umlagerung (ähnlich wie Hydrobenzamid in Amarin) in die isomere Base **Furfurin** $C_{15}H_{12}N_2O_3$, welche bei 116° schmilzt und mit 1 Aeq. der Säuren Salze bildet. Sie entspricht ganz dem Amarin der Benzolklasse.

Amidverbindungen des Benzols von sehr verschiedener Zusammensetzung entstehen durch Verbindung von Furfurol mit Anilinen und aromatischen Diaminen (mit 1 und 2 Mol. derselben) (Ann. **201**, 355). Es entstehen so auch Rosanilin-ähnliche Farbbasen, deren Salze intensiv roth gefärbt sind, wie Furoxylidin $C_4H_3O.CH(C_8H_8.NH_2)_2$, und zum Nachweis von Furfurol dienen können (Ber. **20**, 541).

Säuren.

α-Furfurancarbonsäure $C_5H_4O_3 = C_4H_3O.CO_2H$, **Brenzschleimsäure** entsteht durch Oxydation von Furfurol mit Silberoxyd oder alkoh. Kalilösung und durch Destillation von Schleimsäure und Isozuckersäure (s. S. 507), und enthält daher das Carboxyl in der α-Stellung.

Zur Darstellung von Brenzschleimsäure destillirt man Schleimsäure (je 30 gr.) aus einer Retorte (Ann. **165**, 256). Vortheilhafter gewinnt man sie aus Furfurol mit alkoh. Kalilauge (Ann. **165**, 279).

Die Brenzschleimsäure ist in heissem Wasser und in Alkohol leicht löslich, krystallisirt in Nadeln oder Blättchen, schmilzt bei 134° und sublimirt schon gegen 100°. Sie ist eine einbasische Säure. Ihr Aethylester $C_4H_3O.CO_2.C_2H_5$ schmilzt bei 34° und

siedet bei 210°. Ihr Chlorid $C_4H_3O.COCl$, durch Destillation der Säure mit PCl_5 erhalten, siedet bei 170° und bildet mit Ammoniak das Amid $C_4H_3O.CO.NH_2$, das mit PCl_3 Furfuronitril $C_4H_3O.CN$ bildet.

Mit Bromdampf bildet Brenzschleimsäure ein **Tetrabromid** $C_4H_3OBr_4.CO_2H$, das durch Chromsäure zu Dibrombernsteinsäure oxydirt wird. Beim Eindampfen von Brenzschleimsäure mit Bromwasser (2 Mol.) entsteht Fumarsäure; mit überschüssigem Bromwasser entsteht sog. Mucobromsäure $C_4H_2Br_2O_3$, durch Chlorwasser Mucochlorsäure $C_4H_2Cl_2O_3$ (s. S. 419).

α-Brombrenzschleimsäure $C_4H_2BrO.CO_2H$ (4 oder α′) entsteht durch Erhitzen des Tetrabromides (s. o.) und durch Bromiren von Brenzschleimsäure in Eisessiglösung. Sie bildet perlmutterglänzende Blättchen, die bei 184° schmelzen (s. Ber. 19, Ref. 241). **β-Brombrenzschleimsäure** $C_4H_2Br.CO_2H$ entsteht aus den zwei Dibrombrenzschleimsäuren durch Zink und schmilzt bei 129°.

Zwei **Dibrombrenzschleimsäuren** $C_4HBr_2.CO_2H$ sind aus Brenzschleimsäuretetrabromid mit alkoh. Natron erhalten worden. Die ββ′-Säure schmilzt bei 192°, die βα′-Säure bei 168° (Ber. 17, 1759).

Nitrobrenzschleimsäure $C_4H_2(NO_2)O.CO_2H$ entsteht durch Nitriren von Furfurandicarbonsäure mit Salpeter-Schwefelsäure und durch Oxydation von Nitrofurfuran-nitroaethylen (S. 508). Krystallisirt aus Wasser in hellgelben Tafeln, die bei 183° schmelzen (Ber. 18, 1362).

Eine der Brenzschleimsäure isomere Säure, die **Isobrenzschleimsäure** $C_5H_4O_4$ entsteht zugleich mit ersterer bei der Destillation von Schleimsäure und ist in kaltem Wasser sehr leicht löslich. Sie schmilzt bei 82° und sublimirt schon unter 100° in Blättchen.

Isomer mit beiden Säuren ist ferner die Pyrocomensäure.

α-Dimethylfurfuran-β-carbonsäure, Pyrotritarsäure $C_7H_8O_3 = C_4H(CH_3)_2O.CO_2H$ (s. Ber. 20, 1074), **Uvinsäure**, ist zunächst durch Destillation von Weinsäure (neben Brenztraubensäure) erhalten worden, und entsteht auch aus Brenztraubensäure durch längeres Kochen mit Barythydrat oder mit Natriumacetat etc. Synthetisch ist sie (ihr Aethylester) aus Acetonylacetessigester durch Einwirkung von rauchender Salzsäure (s. S. 507) erhalten worden (Ber. 17, 2765). Ferner entsteht sie aus Carbopyrotritarsäure und aus Methronsäure (S. 512), durch Abspaltung von CO_2, beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt, in welcher Weise sie am leichtesten gewonnen wird.

Die Pyrotritarsäure ist auch in heissem Wasser nur schwer löslich (in 400 Theilen) und krystallisirt daraus in Nadeln, die bei 135° schmelzen. Sie ist leicht sublimirbar und mit Wasserdampf leicht flüchtig. Beim Erhitzen mit Wasser auf 150—160° wird sie in CO_2 und Acetonylaceton (S. 332) gespalten. Beim raschen Destilliren zerfällt sie in CO_2 und α-Dimethylfurfuran. Ueber Brompyrotritarsäure siehe Ber. 20, 1077.

α-Methylphenylfurfurancarbonsäure $C_4H\begin{pmatrix}CH_3\\C_6H_5\end{pmatrix}O.CO_2H$. Ihr Aethylester entsteht aus Acetophenonacetessigester $\begin{matrix}C_6H_5.CO.CH_2\\CH_3.CO.CH.CO_2R\end{matrix}$ (v. S. 507) durch

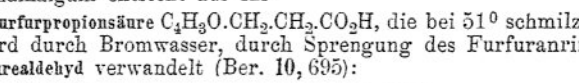
Einwirkung von Salzsäure. Die durch Verseifen daraus gewonnene freie Säure schmilzt bei 181° und zerfällt beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Methylphenylfurfuran (S. 508) (Ber. 17, 2764).

Säuren des Furfurans mit *ungesättigten* Seitenketten entstehen aus Furfurol durch Condensation mit Fettsäuren, beim Erhitzen mit den Anhydriden und Natriumsalzen der Fettsäuren, — in analoger Weise wie aus Benzaldehyd Zimmtsäure (s. diese) gebildet wird. So entsteht mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat Furfuracrylsäure:

$$\underset{\text{Furfuran}}{C_4H_3O.CHO} + CH_3.CO_2Na = \underset{\text{Furfuracrylsäure.}}{C_4H_3O.CH{:}CH.CO_2Na} + H_2O$$

Furfuracrylsäure $C_7H_6O_3$ entsteht auch aus Furfuracroleïn (S. 509) durch Oxydation mit Silberoxyd, ist in Wasser schwer löslich, krystallisirt in langen Nadeln, riecht zimmtartig und schmilzt bei 135°. Durch Natriumamalgam entsteht aus ihr

Furfurpropionsäure $C_4H_3O.CH_2.CH_2.CO_2H$, die bei 51° schmilzt. Letztere wird durch Bromwasser, durch Sprengung des Furfuranringes, in **Furonsäurealdehyd** verwandelt (Ber. 10, 695):



aus dem durch Silberoxyd Furonsäure gebildet wird. Die **Furonsäure** $C_7H_8O_5 = \overset{CH.CO_2H}{\overset{\|}{CH}}.CO.CH_2.CH_2.CO_2H$, krystallisirt aus heissem Wasser in feinen Nadeln, die bei 180° schmelzen. Durch Natriumamalgam entsteht aus ihr **Hydrofuronsäure** $C_7H_{10}O_5$, die mit HJ-Säure und Phosphor erhitzt norm. Pimelinsäure $C_5H_{10}(CO_2H)_2$ (S. 413) bildet (s. Ber. 11, 1358).

Furfurangelicasäure $C_9H_{10}O_2 = C_4H_3O.C{:}C\overset{CH_2.CH_3}{\underset{CO_2H}{<}}$, aus Furfurol und Buttersäure (s. o.), schmilzt bei 88° und giebt mit Natriumamalgam die entsprechende **Furfurvaleriansäure.**

Dicarbonsäuren.

α-Furfurandicarbonsäure $C_6H_4O_5 = C_4H_2O(CO_2H)_2$ **Dehydroschleimsäure** entsteht beim Erhitzen von Schleimsäure mit HCl- oder HBr-Säure auf 100° (s. S. 480). Sie ist in Wasser schwer löslich, krystallisirt in Nadeln und zerfällt beim Erhitzen ohne zu schmelzen in CO_2 und Brenzschleimsäure.

α-Dimethylfurfuran-β-dicarbonsäure $C_8H_8O_5 = C_4(CH_3)_2O(CO_2H)_2$, **Carbopyrotritarsäure**, entsteht aus Diacetbernsteinsäureester (S. 264) durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure; beim Erhitzen des Esters für sich oder durch Einwirkung von conc. Salzsäure entsteht der primäre Ester $C_8H_7O_5.C_2H_5$, beim Stehen mit Schwefelsäure aber der Diaethylester $C_8H_6O_5(C_2H_5)_2$ (Ber. 17, 2864). Die Carbopyrotritarsäure krystallisirt aus heissem Wasser

in feinen Nadeln, schmilzt bei 231° und zersetzt sich höher erhitzt in CO_2 und Pyrotritarsäure

Isomer mit der Carbopyrotritarsäure ist **Methronsäure** $C_8H_8O_5 = C_4(CH_3)_2O(CO_2H)_2$, welche durch Erwärmen von Acetessigester mit bernsteinsaurem Natrium und Essigsäureanhydrid gebildet wird (Ber. 18, 3410). Sie ist in Wasser leichter löslich und schmilzt bei 200°. Bei höherer Temperatur zerfällt sie ebenfalls in CO_2 und Pyrotritarsäure und stellt daher eine Dimethylfurfurandicarbonsäure dar (Ber. **20**, 1075).

Thiophengruppe.

Das Thiophen C_4H_4S, ein Analogon des Furfurans C_4H_4O, (s. S. 306), zeigt in weit höherem Grade als letzteres eine volle Aehnlichkeit mit Benzol C_6H_6 und giebt ganz analoge Derivate; es kann als ein Benzol aufgefasst werden, in welchem, ohne wesentliche Aenderungen der Eigenschaften, eine der drei Acetylengruppen CH:CH (s. S. 539) durch Schwefel vertreten ist. Durch Ersetzung der 4 H-Atome im Benzol durch andere Elemente oder Gruppen leiten sich zahlreiche, den Benzolderivaten ganz analoge Verbindungen ab. Alle Thiophenverbindungen zeigen die Eigenschaft, beim Mengen mit wenig Isatin und conc. Schwefelsäure eine intensiv dunkelblaue Färbung — die sog. Indopheninreaction zu geben (v. Ber. **16**, 1473). Die Isomerien der Derivate des Thiophens entsprechen ganz denen des Furfurans und werden in gleicher Weise bezeichnet (s. S. 507). Die α-Derivate (in denen die dem Schwefelatome benachbarten H-Atome ersetzt sind) wurden früher als β-Derivate, die wahren β-Derivate als γ-Derivate betrachtet und bezeichnet; im Nachfolgenden sind die wahren, dem Thiophenschema entsprechenden Bezeichnungen (S. 506) angewandt worden (s. Ann. **236**, 200; Ber. **19**, 2890). Ueber die synthetischen Bildungsmethoden der Thiophenderivate s. S. 507.

Die Entdeckung der merkwürdigen Thiophengruppe erfolgte 1883 durch V. Meyer.

Das **Thiophen** C_4H_4S und seine Homologen finden sich im gew., nicht völlig gereinigten Steinkohlentheeröl, und zwar sind die einzelnen Thiophene, da sie dieselben Siedepunkte besitzen, in den entsprechenden käuflichen Benzolkohlenwasserstoffen (gegen 0,6 %) enthalten: das Thiophen im Benzol, das Methylthiophen (Thiotolen) $C_4H_3S.CH_3$ im Toluol $C_6H_5.CH_3$, das Dimethylthiophen (Thioxen) $C_4H_2S(CH_3)_2$ im Xylol $C_6H_4(CH_3)_2$ etc. Die thiophenhaltigen Benzole zeigen alle die sog. Indopheninreaction, welche erst nach dem völligen Reinigen der Benzole durch Schütteln mit Schwefelsäure (wodurch die Thiophene entzogen werden) ausbleibt. Synthetisch entsteht das Thiophen bei verschiedenen Reactionen,

so beim Leiten von Schwefelaethyl durch glühende Röhren, oder von Aethylen oder Leuchtgas über erhitzten Pyrit FeS_2, beim Erhitzen von Crotonsäure, Buttersäure, Paraldehyd etc. mit P_2S_5. In reichlicher Menge entsteht es durch Erhitzen eines Gemenges von Bernsteinsäureanhydrid oder bernsteinsaurem Natrium mit Dreifach-Schwefelphosphor (Volhard):

$$\begin{matrix}CH_2.CO_2Na\\ |\\ CH_2.CO_2Na\end{matrix} \text{ und } P_2S_3 \text{ bilden } \begin{matrix}CH{=}CH\\ |\\ CH{=}CH\end{matrix}\!\!>\!S.$$

Zur Darstellung von Thiophen schüttelt man gew. Benzol mit wenig concentrirter Schwefelsäure (10—4%) einige Stunden, trennt die schwarze Säureschicht (welche das Thiophen als Thiophensulfosäure enthält) von dem nunmehr reinen Benzol ab und verdünnt sie sofort mit Wasser. Die Reinigungsschwefelsäure enthält neben der Thiophensulfosäure auch Benzolsulfosäure, aber um so weniger, je weniger Schwefelsäure angewandt wurde; bei 4% Schwefelsäure resultirt fast reine Thiophensulfosäure. Zur Abscheidung des Thiophens aus der Sulfosäure, führt man letztere in das Bleisalz über und zersetzt dieses durch Destillation mit Chlorammonium (Ber. 17, 792). Oder man zersetzt die mit Wasser versetzte Thiophensulfosäure durch Destillation im Wasserdampfstrom (Ber. 18, 497).

Ferner kann aus dem Rohbenzol durch Behandeln mit wenig Brom die ganze Menge des Thiophens als Dibromthiophen $C_4H_2Br_2S$ gewonnen werden (Ber. 18, 1490).

Zur Gewinnung des Thiophens aus Bernsteinsäure erhitzt man ein Gemenge von bernsteinsaurem Natrium (100 gr.) mit Dreifach-Schwefelphosphor (100 gr.) in einer Retorte über freiem Feuer bis zum Beginn der Reaction. Aus dem Destillat wird im Wasserbade das Thiophen abgetrieben (Ber. 18, 454).

Das Thiophen ist eine farblose, benzolähnlich riechende Flüssigkeit, die bei 84° siedet; specif. Gew. 1,062 bei 23°. In einer Mischung von fester Kohlensäure und Aether erstarrt es krystallinisch. Durch Natrium wird es selbst beim Kochen nicht verändert. Mit Schwefelsäure und wenig Isatin gemengt giebt es eine dunkelblaue Färbung; ebenso beim Mengen seiner Lösung in Schwefelsäure mit einer Lösung von Phenanthrenchinon in Eisessig (Reaction von Laubenheimer) (s. Ber. 19, 673). In gleicher Weise wie Phenanthrenchinon reagiren alle Dicarbonylverbindungen CO.CO, wie Benzil, Alloxan etc. (Ber. 16, 2972).

Homologe Thiophene.

Die homologen Thiophene, in denen Wasserstoff des Thiophens durch Alkyle ersetzt ist, können aus Jodthiophen durch Einwirkung von Alkyljodiden und Natrium (ganz analog der Fittig'schen Synthese der Benzole) gewonnen werden (Ber. 17, 1559):

$$C_4H_3JS + C_2H_5J + 2Na = C_4H_3(C_2H_5)S + 2NaJ.$$

Natürlich gebildet im Steinkohlentheeröl finden sich nur die methylirten Thiophene. Sie entsprechen ganz den homologen Benzolen und geben mit Isatin und Phenanthrenchinon ähnliche Färbungen wie Thiophen.

1) Methylthiophene, Thiotolene $C_4H_3S.CH_3$.

α-Thiotolen $C_4H_3S.CH_3$, mit dem Methyl in der α-Stellung (S. 513) wird in reinem Zustande aus Jodthiophen mittelst Methyljodid und Natrium gewonnen. Es siedet bei 126° und giebt durch Oxydation α-Thiophensäure.

β-Thiotolen $C_4H_3S.CH_3$ entsteht aus brenzweinsaurem Natrium beim Erhitzen mit P_2S_3 (Ber. 18, 454):

$$\begin{array}{l} CH_3.CH.CO_2Na \\ \quad\;\; | \\ \quad CH_2.CO_2Na \end{array} \text{ und } P_2S_3 \text{ geben } \begin{array}{l} CH_3.CH{=}CH \diagdown \\ \quad\;\; | \qquad\quad S. \\ \quad CH{=}CH \diagup \end{array}$$

Es siedet ebenfalls bei 113° und giebt durch Oxydation β-Thiophensäure.

Beide Thiotolene finden sich im Steinkohlentheer (im Toluol) und können in gleicher Weise wie Thiophen daraus abgeschieden werden. Ihr Gemenge wurde früher für ein besonderes Thiotolen gehalten, weil das daraus erhaltene Tribromthiophen und die Thiophensäure verschieden schienen von den entsprechenden α- und β-Thiophenderivaten; es hat sich aber erwiesen, dass sie ein Gemenge beider darstellen (Ber. 18, 3005).

2) Dimethylthiophene, Thioxene $C_4H_2S(CH_3)_2$.

α-Dimethylthiophen $C_4H_2S(CH_3)_2$ (1,4) ist synthetisch aus Acetonylaceton (S. 333) durch Erhitzen mit P_2S_3 erhalten und siedet bei 135° (Ber. 18, 2252). Ferner entsteht es aus α-Jodthiotolen mittelst Methyljodid und Natrium (Ber. 20, 1747). Mit ihm identisch scheint das aus Xylol abgeschiedene **Thioxen** $C_4H_2S(CH_3)_2$ zu sein (Ber. 18, 1636), das bei 137° (corr.) siedet. Mit Isatin geben beide eine kirschrothe, mit Phenanthrenchinon etc. eine violette Färbung. Durch Kaliumpermanganat wird es zu α-Thiophendicarbonsäure oxydirt. Ueber ein isomeres Thioxen aus β-Thiotolen s. Ber. 19, 1857.

α-Aethylthiophen $C_4H_3S.C_2H_5$, aus α-Jod- oder Bromthiophen mit Aethylbromid und Natrium erhalten, ist dem Aethylbenzol ganz ähnlich und siedet bei 132—134°. Durch Chamäleonlösung wird es zu Thiënylglyoxylsäure und dann zu α-Thiophensäure oxydirt.

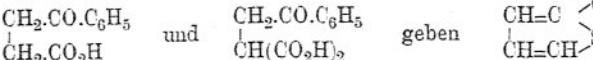
β-Aethylthiophen $C_4H_3S.C_2H_5$ entsteht aus Aethylbernsteinsäure durch Erhitzen mit P_2S_3, ist der α-Verbindung ganz ähnlich, giebt aber durch Oxydation β-Thiophensäure (Ber. 19, 3284).

α-Normalpropyl-thiophen $C_4H_3S.C_3H_7$ siedet bei 158° und giebt durch Oxydation nur α-Thiophensäure (Ber. 20, 1740). **Isopropylthiophen** $C_4H_3S.C_3H_7$ kann nicht mittelst Natrium, sondern nur mittelst Aluminiumchlorid aus Thiophen und Isopropylbromid erhalten werden. Es siedet bei 154° und giebt mit Phenanthrenchinon, verschieden von allen anderen homologen Thiophenen, direct eine intensiv violette Färbung (Ber. 19, 673).

α-Methyloctylthiophen $C_4H_2S\begin{pmatrix}CH_3\\C_8H_{17}\end{pmatrix}$ (1,4) aus α-Methylthiophen ist

identisch mit dem aus α-Octylthiophen, wodurch *die Gleichheit der beiden α-Stellungen* (1) und (4) im Thiophen erwiesen wird (Ber. **19**, 649).

α-Phenylthiophen $C_4H_3S.C_6H_5$ entsteht aus β-Benzoylpropionsäure oder β-Benzoylisobernsteinsäure durch Erhitzen mit P_2S_5 oder P_2S_3.



β-Benzoylpropionsäure β-Benzoylisobernsteinsäure α-Phenylthiophen.

Das α-Phenylthiophen krystallisirt aus Alkohol in kleinen Tafeln und schmilzt bei 40—41° (Ber. **19**, 3140).

α-Methylphenylthiophen $C_4H_2S\begin{pmatrix}CH_3\\C_6H_5\end{pmatrix}$ entsteht aus Acetophenonaceton $C_6H_5.CO.CH_2.CH_2.CO.CH_3$ (v. S. 507) mit P_2S_5, schmilzt bei 51° und siedet gegen 270°.

Halogenderivate.

Chlor und Brom wirken auf die Thiophene schon in der Kälte ein, und zwar viel energischer als auf die Benzole; auch Jod wirkt bei Gegenwart von Quecksilberoxyd (s. S. 70) schon bei gew. Temperatur ein. Alle drei Halogene treten zunächst in die α-Stellung ein. In ihren Eigenschaften sind die Halogenthiophene den Halogenbenzolen ganz ähnlich.

α-Chlorthiophen C_4H_3ClS siedet bei 130°, **Dichlorthiophen** $C_4H_2Cl_2S$ bei 170°. **Tetrachlorthiophen** C_4Cl_4S schmilzt bei 36° und siedet gegen 220 bis 240°.

Beim Bromiren von Thiophen entsteht schon in der Kälte hauptsächlich Dibrom- neben wenig Monobromthiophen.

α-Bromthiophen C_4H_3BrS siedet bei 150° und giebt mit Aethyljodid und Natrium α-Aethylthiophen. **α-Dibromthiophen** $C_4H_3Br_2S$ (1,4) siedet bei 211°. Seine Bildung kann zur Abscheidung allen Thiophens aus thiophenhaltigem Benzol dienen (Ber. **18**, 1490). **Tribromthiophen** C_4HBr_3S schmilzt bei 29° und siedet bei 260°. **Tetrabromthiophen** C_4Br_4S, das letzte Product der Bromirung, krystallirt in glänzenden Nadeln, schmilzt bei 112° und siedet bei 326°.

α-Jodthiophen C_4H_3JS, durch Einwirkung von Jod und Quecksilberoxyd auf Thiophen (s. o.) schon in der Kälte entstehend, ist flüssig und siedet bei 182°. Giebt mit Chlorkohlensäureester und Natrium (s. u.) α-Thiophencarbonsäure. **Dijodthiophen** $C_4H_2J_2S$ schmilzt bei 40°.

Nitroderivate.

Die Nitrirung des Thiophens durch Salpetersäure (vergl. Nitrobenzole) findet sehr energisch statt, so dass zur Mässigung der Reaction es nöthig ist, mit Thiophendampf beladene Luft in die rauchende Salpetersäure zu leiten, wobei Mono- und Dinitrothiophen entstehen (Ber. **17**, 2648).

Nitrothiophen $C_4H_3(NO_2)S$ ist dem Paranitrotoluol ganz ähnlich, krystallisirt in der Kälte in hellgelben Prismen, schmilzt bei 44° und siedet bei 225°; riecht Nitrobenzol-ähnlich.

Dinitrothiophen $C_4H_2(NO_2)_2S$ ist dem Dinitrobenzol sehr ähnlich. Es schmilzt bei 52° und siedet bei 290° und ist mit Wasserdampf

flüchtig. Die alkoh. Lösung wird durch Kalilauge dunkelroth gefärbt. Die gleiche Färbung von Dinitrobenzol rührt von beigemengtem Dinitrothiophen her (Ber. 17, 2778). Durch wiederholtes Destilliren mit Wasser wird das Dinitrothiophen in eine bei 78° schmelzende Modification umgewandelt.

Amidoderivate.

Die Reduction des Nitrothiophens findet weit schwieriger statt als die der Nitrobenzole und gelingt nur durch Einwirkung von Zink und Salzsäure auf die verdünnte alkoh. Lösung (Ber. 18, 1490).

Amidothiophen, Thiophenin $C_4H_3S.NH_2$, dem Anilin entsprechend, ist ein hellgelbes Oel, das an der Luft rasch verharzt. Sein HCl-Salz bildet sehr zerfliessliche Nadeln. Mit salpetriger Säure bildet es keine Diazoverbindungen. Mit Salzen des Diazobenzols bildet Thiophenin sogleich beständige gemischte Azofarbstoffe, wie $C_6H_5.N:N.C_4H_2S.NH_2.HCl$ (Ber. 18, 2316).

Sulfosäuren.

Die Thiophensulfosäuren entstehen, analog den Benzolsulfosäuren (s. d.), durch Lösen von Thiophen in Schwefelsäure, meist schon bei gew. Temperatur. Ferner können sie auch aus den Thionylketonen (S. 518) gewonnen werden (Ber. 19, 674, 2623):

$$C_4H_3S.CO.CH_3 + SO_4H_2 = C_4H_3S.SO_3H + CH_3CO_2H.$$

α-Thiophensulfosäure $C_4H_3S.SO_3H$ entsteht aus Thiophen beim Schütteln mit gew. Schwefelsäure (Ber. 19, 1615). Die aus ihrem Bleisalz durch Schwefelwasserstoff abgeschiedene freie Säure bildet sehr zerfliessliche Krystalle. Beim Destilliren giebt sie Thiophen und bildet ganz analoge Derivate (Chlorid, Amid etc.) wie Benzolsulfosäure.

β-Thiophensulfosäure $C_4H_3S\,SO_3H$ entsteht aus α-Dibromthiophensulfosäure durch Natriumamalgam und ist der α-Säure ganz ähnlich.

α-Thiophendisulfosäure $C_4H_2S(SO_3H)_2$ (1,4) entsteht aus der α-Monosulfosäure durch rauchende Schwefelsäure, während **β-Thiophendisulfosäure** $C_4H_2S(SO_3H)_2$ (2,3) aus α-Dibromthiophen-disulfosäure $C_4Br_2S(SO_3H)_2$ durch Natriumamalgam erhalten wird (Ber. 19, 184).

Sulfosäuren der homologen Thiophene können nicht durch Sulfurirung der letzteren, sondern nur aus ihren Ketonderivaten gewonnen werden. So entsteht aus Methylthiënyl-methylketon die **Methylthiophensulfosäure** $C_4H_2(CH_3)S.SO_3H$ (Ber. 19, 1620):

$$C_4H_2(CH_3)S.CO.CH_3 + SO_4H_2 = C_4H_2(CH_3)S.SO_3H + CH_3.CO_2H.$$

Phenole.

α-Oxythiophen $C_4H_3S.OH$ ist nicht bekannt. Das ihm entsprechende **Thiënylsulfhydrat** $C_4H_3S.SH$ entsteht aus α-Thiophensulfosäure durch Reduction ihres Chlorides $C_4H_3S.SO_2Cl$ mit Zink und Salzsäure; es findet sich auch in dem Rohproduct der Thiophendarstellung aus Bernsteinsäure mit P_2S_5. Es bildet ein gelbliches, sehr unangenehm riechendes Oel, das gegen 166° siedet. Mit Benzoldiazokörpern verbindet es sich zu Azofarbstoffen, während Phenol nicht so reagirt (Ber. 19, 1617).

α-Oxymethylthiophen, Oxythiotolen $C_4H_2(CH_3)S.OH$ (1,4) entsteht synth. aus Lävulinsäure $CH_3.CO.CH_2.CH_2.CO_2H$ durch Erhitzen mit P_2S_5 (

P_2S_3 entsteht durch weitere Reduction des Oxythiotolens Thiotolen S. 545). Es ist ein farbloses Oel, von unangenehmem Geruch, das gegen 200° siedet. Es löst sich in Alkalien und wird auch durch Kohlensäure wiederausgeschieden (Ber. 19, 555).

Aldehyde und Ketone.

α-Thiophenaldehyd $C_4H_3S.CHO$ entsteht durch Destillation von Thiënyl-glyoxylsäure $C_4H_3S.CO.COOH$ (v. Ber. 19, 1855) als ein gelbliches, nach Benzaldehyd $C_6H_5.CHO$ riechendes Oel, das bei 198° siedet. Es zeigt alle Eigenschaften der Aldehyde, giebt die Reactionen mit Fuchsinschwefligsäure und Diazobenzolsulfosäure (s. S. 172) und verbindet sich mit Hydroxylamin zu Thiophenaldoxim, mit Phenylhydrazin zu dem Thiophenhydrazid $C_4H_3S.CH(N_2H.C_6H_5)$, das bei 119° schmilzt (Ber. 19, 637, 1854). Mit Dimethylanilin condensirt sich Thiophenaldehyd, ähnlich dem Benzaldehyd, zu einem grünen Farbstoff, der dem Malachitgrün entspricht.

Durch Oxydation, schon an der Luft, entsteht aus Thiophenaldehyd α-Thiophensäure. Durch Einwirkung von wässeriger Kalilauge entstehen aus Thiophenaldehyd Thiophensäure und Thiophenalkohol:

$$2C_4H_3S.CHO + KOH = C_4H_3S.CO_2K + C_4H_3S.CH_2.OH.$$

Thiophenalkohol $C_4H_3S.CH_2.OH$, Thiënylcarbinol stellt eine aromatisch riechende Flüssigkeit dar, die bei 207° siedet, und ist dem Benzylalkohol $C_6H_5.CH_2.OH$ ganz ähnlich.

Ketonderivate des Thiophens werden, analog wie in der Benzolklasse, nach der Reaction von Friedel, durch Einwirkung von Säurechloriden auf die Thiophene bei Gegenwart von Aluminiumchlorid gebildet (Ber. 17, 2643):

$$C_4H_4S + C_2H_3OCl = C_4H_3S.CO.CH_3 + HCl.$$

α-Thiënylmethylketon $C_4H_3S.CO.CH_3$, **Acetothiënon**, das Analogon des Acetophenons $C_6H_5.CO.CH_3$, entsteht aus Thiophen und Acetylchlorid mittelst $AlCl_3$; ein bei 213° siedendes Oel, vom Geruch des Acetophenons. Als Keton verbindet es sich mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin. Durch Oxydation mit Chamäleon bildet es zunächst Thiophenglyoxylsäure $C_4H_3S.CO.CO_2H$ und dann α-Thiophensäure (Ber. 19, 2115).

Methylthiënyl-methylketon $C_4H_2(CH_3)S.CO.CH_3$, Acetylthiotolen, aus α-Methylthiophen und Acetylchlorid siedet bei 216°.

Acetylthioxen $C_4H(CH_3)_2S.CO.CH_3$, aus Thioxen und Acetylchlorid, siedet bei 224° und giebt durch Oxydation mit Chamäleon Thiophentricarbonsäure.

Beim Erhitzen mit conc. Schwefelsäure werden aus diesen Ketonen durch Abspaltung des Säureradicals Thiophensulfosäuren gebildet (S. 517); in der Kälte aber entstehen durch Einwirkung von SO_3 oder Pyroschwefelsäure Sulfosäuren der Ketone (Ber. 19, 2624).

Ein Nitril des Thiophens ist das

Thiënylcyanid $C_4H_3S.CN$, **Thiophennitril**, das aus Thiophensulfosäure-Kalium durch Destillation mit Cyankalium oder Blutlaugensalz gebildet wird. Es ist dem Benzonitril (Phenylcyanid) ganz ähnlich, bildet ein bei 190° siedendes Oel, vom Geruch des Bittermandelöls.

Thiophencarbonsäuren.

Die Carbonsäuren des Thiophens entstehen nach ganz analogen Methoden wie die aromatischen Säuren (s. d.) und zwar: 1) durch Oxydation der homologen Thiophene mittelst alkalischer Chamäleonlösung (Ber. 18, 546), wobei die Seitengruppen zu Carboxyl verbrannt werden. Aus Aethylthiophen entsteht zunächst Thiophenglyoxylsäure $C_4H_3S.CO.CO_2H$, welche weiter zu Thiophensäure verbrannt wird. In gleicher Weise entstehen auch aus den Thiophenketonen zunächst Ketonsäuren und dann die Carbonsäuren (Ber. 18, 537).

2) Aus Monojod- oder Bromthiophen durch Einwirkung von Chlorkohlensäureester und Natriumamalgam

$$C_4H_3JS + ClCO_2.C_2H_5 + 2Na = C_4H_3S.CO_2C_2H_5 + NaCl + NaJ.$$

Die Thiophencarbonsäuren sind den Benzolcarbonsäuren in ihren äussern Eigenschaften und Reactionen ganz ähnlich. Durch Destillation mit Kalk wird aus ihnen durch Abspaltung von CO_2 wieder Thiophen gebildet: $C_4H_3S.CO_2H = C_4H_4S + CO_2$.

α-Thiophencarbonsäure $C_4H_3S.CO_2H$ entsteht durch Oxydation von α-Aethylthiophen mit Chamäleonlösung, durch Einwirkung von Chlorkohlensäureester und Natrium auf Mono- oder Dijodthiophen (Ber. 18, 2304), durch Erhitzen von Schleimsäure mit Schwefelbaryum (s. S. 507), indem zugleich CO_2 abgespalten wird. Sie ist der Benzoësäure sehr ähnlich, krystallisirt aus heissem Wasser in flachen Nadeln, schmilzt bei 126,5° und siedet bei 260°. Mit Wasserdampf ist sie leicht flüchtig. Ihre Dämpfe reizen gleich denen der Benzoësäure stark zum Husten. Ihr Aethylester $C_4H_3S.CO_2.C_2H_5$ siedet bei 218°.

β-Thiophencarbonsäure $C_4H_3S.CO_2H$ (2=3) entsteht aus β-Methylthiophen (S. 515) durch Oxydation mit Chamäleon (Ber. 18, 3003, 19, 3284). Sie krystallisirt aus heissem Wasser in dicken Nadeln, ist mit Wasserdampf leicht flüchtig, schmilzt bei 136° und sublimirt in Blättern.

Durch Zusammenkrystallisirenlassen von 2 Theilen der α-Säure mit 1 Th. der β-Säure resultiren homogene Nadeln, die constant bei 116—117° schmelzen und sich durch fractionirte Krystallisation nicht mehr in ihre Componenten trennen lassen (Ber. 19, 2891). Dieselbe Verbindung, bei 118° schmelzend, entsteht auch durch Oxydation von rohem Thiotolen (aus α- und β-Thiotolen bestehend, s. S. 515) (Ber. 18, 548), ferner aus dem Thiophennitril $C_4H_3S.CN$ (aus Thiophensulfosäure, S. 517) durch Verseifen mit alkoh. Kali. Diese Verbindung wurde früher für eine besondere isomere Thiophencarbonsäure gehalten und als α-Thiophencarbonsäure bezeichnet (s. Ann. 236, 200).

Methylthiophensäuren.

α-Methylthiophensäure $C_4H_2S\begin{cases}CH_3\\CO_2H\end{cases}$ (1,4), **α-Thiotolensäure**, entsteht aus Mono- und Dijodthiotolen mittelst Chlorkohlensäureester und Natriumamalgam (Ber. **18**, 2304. **19**, 656), ferner durch Oxydation von synth. Thioxen mit Chamäleonlösung (neben der Dicarbonsäure) (Ber. **18**, 2254). Sie schmilzt bei 137° (142°) und giebt durch Oxydation die entsprechende Dicarbonsäure.

β-Methylthiophensäure $C_4H_2S\begin{cases}CH_3\\CO_2H\end{cases}$; **β-Thiotolensäure**, entsteht aus Jod-β-Thiophen mit Chlorkohlensäureester (Ber. **19**, 657) und durch Oxydation von Acetyl-β-Thiotolen $C_4H_2S(CH_3)CO.CH_3$. Sie schmilzt bei 144° und giebt durch Oxydation keine Dicarbonsäure (Ber. **19**, 680).

α-Thiënylessigsäure $C_4H_3S.CH_2.CO_2H$ entsteht durch Reduction von α-Thiënylglycolsäure (s. o.) beim Erwärmen mit HJ-Säure und Phosphor; ist in kaltem Wasser schwer löslich und schmilzt bei 76°.

α-Aethylthiophensäure $C_4H_2(C_2H_5)S.CO_2H$ (1,4) entsteht aus Jodaethylthiophen und Chlorkohlensäureester und schmilzt bei 71°.

Ketonsäuren und Oxysäuren.

α-Thienylglyoxylsäure $C_4H_3S.CO.CO_2H$ entsteht aus Acetylthiophen wie auch aus Aethylthiophen durch gemässigte Oxydation mit Chamäleon (Ber. **18**, 537; **19**, 2115); eine strahlig krystallinische Masse, in Wasser leicht löslich, schmilzt völlig wasserfrei bei 91,5°. Beim Erhitzen zerfällt sie in CO_2 und Thiophenaldehyd.

Ueber 3 isomere Methylthiënyl-glyoxylsäuren s. Ber. **20**, 1746.

Durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Thienylglyoxylsäure entsteht die

Thienylglycolsäure $C_4H_3S.CH(OH).CO_2H$, welche der Mandelsäure $C_6H_5.CH(OH).CO_2H$ entspricht. Sie ist in Wasser leicht löslich und schmilzt bei 115° (Ber. **19**, 3281).

Von den 4 möglichen Thiophendicarbonsäuren ist nur die

α-Thiophendicarbonsäure $C_4H_2S(CO_2H)_2$ (1,4) bekannt. Sie entsteht durch Oxydation von Thioxen, von α-Methyl- und α-Aethylthiophensäure und von Acetyl-aethylthiophen (S. 518) mit Chamäleon (Ber. **19**, 3275), aus α-Thiophendisulfosäure mittelst des Dicyanides (Ber. **19**, 191), aus Dibromthiophen mit Chlorkohlensäureester. Sie ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich, bildet ein krystallinisches Pulver, und sublimirt ohne zu schmelzen über 300°. In ihren meisten Eigenschaften gleicht sie der Terephtalsäure $C_6H_4(CO_2H)_2$ (1,4). Durch Einwirkung von Natriumamalgam entsteht aus ihr

Tetrahydrothiophendicarbonsäure $C_4H_6S(CO_2H)_2$, die in kaltem Wasser leicht löslich ist und bei 162° schmilzt. Sie reducirt ammoniak. Silberlösung beim Erwärmen, bildet beim Erhitzen mit Schwefelsäure CO und SO_2 und gleicht hierin ganz den Hydrophtalsäuren (Ber. **19**, 3274).

Thiophentricarbonsäure $C_4HS(CO_2H)_3$ entsteht aus Acetylthioxen durch Oxydation mit Chamäleon. Ihr Trimethylester krystallisirt aus Alkohol in Blättchen und schmilzt bei 118° (Ber. **18**, 2303).

Eine in der Seitenkette ungesättigte Säure ist die

Thienylacrylsäure $C_4H_3S.CH{:}CH.CO_2H$, welche ganz der Zimmtsäure entspricht. Sie entsteht, analog der letzteren, aus Thiophenaldehyd mittelst Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (v. Furfuracrylsäure, S. 512). Sie krystallisirt aus heissem Wasser in Nadeln und schmilzt bei 138° (Ber. 19, 1856).

Condensirte Thiophenderivate.

Dithiënyl $C_4H_3S.C_4H_3S$, das dem Diphenyl $C_6H_5.C_6H_5$ entspricht, entsteht beim Leiten von dampfförmigem Thiophen durch eine roth glühende Röhre. Es ist dem Diphenyl ganz ähnlich, krystallisirt in glänzenden Blättchen, schmilzt bei 83° und siedet bei 266°.

Aehnlich den Benzolen condensirt sich Thiophen mit Aldehyden der Fettreihe zu Verbindungen, die den Diphenylmethan-derivaten (s. diese) ganz analog sind:

$$CH_2O + 2C_4H_4S = CH_2{<}^{C_4H_3S}_{C_4H_3S} + H_2O$$

Dithiënylmethan.

Dithiënylmethan $C_4H_3S.CH_2.C_4H_3S$, aus Thiophen u. Methylal (S. 310) durch Schwefelsäure entstehend, ist ein (ähnlich dem Diphenylmethan) nach Orangen riechendes Oel, das bei 267° siedet. Erstarrt in der Kälte und schmilzt bei 43°.

Dithiënyltrichloraethan $(C_4H_3S)_2CH.CCl_3$ entsteht aus Thiophen und Chloral $HOC.CCl_3$, bildet tafelförmige Krystalle und schmilzt bei 76°.

Thiënylphenylmethan $C_4H_3S.CH_2.C_6H_5$ entsteht aus Thiophen und Benzylalkohol $C_6H_5.CH_2.OH$ durch Schwefelsäure, und bildet ein bei 265° siedendes Oel, das fruchtartig riecht.

Dithiënylketon $C_4H_3S.CO.C_4H_3S$, **Thiënon**, ist dem Benzophenon $(C_6H_5)_2CO$ ganz analog und entsteht nach analogen Methoden: durch Einwirkung von Phosgen auf Thiophen bei Gegenwart von Aluminiumchlorid (Ber. 18, 3012):

$$COCl_2 + 2C_4H_4S = CO(C_4H_3S)_2 + 2HCl$$

und durch Destillation von α-thiophensaurem Calcium. Es krystallisirt aus Alkohol in Nadeln oder Blättchen, schmilzt bei 88° und siedet bei 326°.

Thiënyl-phenylketon $C_4H_3S.CO.C_6H_5$ entsteht aus Thiophen und Benzoylchlorid mittelst Aluminiumchlorid: $C_4H_3S + C_6H_5.COCl = C_4H_3O.CO.C_6H_5 + HCl$. Es schmilzt bei 55° und siedet gegen 360°. Mit Natronkalk erhitzt zerfällt es in Thiophen und Benzoësäure.

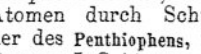
Ein Analogon der Triphenylmethanderivate (s. d.) ist das

Thienyldiphenylmethan $C_4H_3O.CH{<}^{C_6H_5}_{C_6H_5}$. Es entsteht durch Condensation von Thiophen mit Benzhydrol $(C_6H_5)_2.CH.OH$ durch P_2O_5. Krystallisirt in weissen Blättchen, schmilzt bei 63° und siedet gegen 335°. (Ber. 19, 1624).

Die höher condensirten Thiophenderivate, wie Thionaphten C_8H_6S und Thiophten $C_6H_4S_2$ werden bei den entsprechenden Benzolderivaten abgehandelt werden.

Penthiophenderivate.

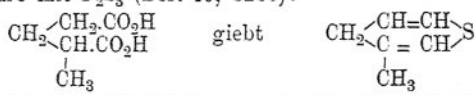
In dem Thiophenkern ist, ähnlich wie im γ-Lactonring, eine Kette von 4 C-Atomen durch Schwefel geschlossen. Ein analoger Stammkern ist der des **Penthiophens**, in welchem (wie in den δ-Lactonen, S. 342) eine Kette von 5 C-Atomen durch Schwefel geschlossen ist:



Penthiophen.

Es sind bisher nur wenige Derivate desselben bekannt.

β-Methylpenthiophen $C_5H_5S.CH_3$ entsteht, in analoger Weise wie Thiophen aus Bernsteinsäure, durch Erhitzen des Na-Salzes der β-Methylglutarsäure mit P_2S_3 (Ber. 19, 3266):



Es ist ein farbloses stark lichtbrechendes Oel, das bei 134° siedet; sp. Gew. 0,994 bei 19°. Durch Natrium wird es nicht verändert. In seinem Gesammtverhalten ist es dem Thiophen sehr ähnlich. Mit Isatin und Schwefelsäure giebt es eine dunkelgrüne, mit Phenanthrenchinon eine violettrothe Färbung.

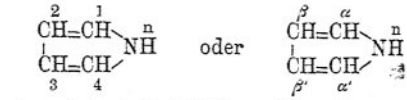
Durch Einwirkung von Acetylchlorid und $AlCl_3$ entsteht aus ihr **Methylpenthiophen-methylketon** $C_5H_6(CH_3)S.CO.CH_3$, Acetyl-methylpenthiophen, ein schweres nach Acetophenon $C_6H_5.CO.CH_3$ riechendes Oel, das gegen 235° siedet. Mit Hydroxylamin bildet es ein Ketoxim, das bei 68° schmilzt.

Der Penthiophenring ist weniger beständig als der des Thiophens; das Methylpenthiophen wird durch ganz verdünnte Chamäleonlösung schon in der Kälte völlig zerstört.

Pyrrolgruppe.

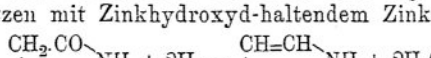
Im Stammkern des Pyrrols C_4H_5N ist eine Kette von vier Kohlenstoffatomen durch Stickstoff geschlossen, welcher mit einem H-Atom zu einer Imidgruppe vereinigt ist (S. 506). In Folge dessen besitzen die Pyrrole einen, wenn auch nur schwach ausgeprägten basischen Charakter: sie lösen sich allmählich in Säuren, bilden aber keine Salze, sondern werden durch dieselben verharzt. Die Constitution des Pyrrols und seine Beziehungen zum Furfuran und Thiophen ergeben sich aus den analogen synthetischen Bildungsweisen (s. S. 507), welche spezieller im Folgenden dargelegt sind (s. S. 530).

Die möglichen Isomerien der Pyrrolderivate leiten sich, ähnlich wie beim Furfuran und Thiophen, aus folgenden Symbolen ab:



Die Stellungen 1 und 4 sind gleichwerthig, ebenso die Stellungen 2 und 3; erstere werden auch als α-Stellungen, letztere als β-Stellungen bezeichnet. Dementsprechend existiren die Monoderivate des Pyrrols (in denen die CH-Gruppen substituirt sind) in je zwei Isomeren, — als α- und als β-Derivate. Von den Biderivaten $C_4H_2R_2(NH)$ sind je vier Isomere möglich; diejenigen, in welchen die beiden α-Stellungen ersetzt sind, werden in Folgendem als α- oder (1,4)-Derivate bezeichnet, die $\beta\beta'$-Verbindungen als β- oder (2,3)-Derivate etc. Die Derivate, in welchen der Imidwasserstoff ersetzt ist, werden N- oder n-Derivate genannt.

Pyrrol C_4H_4:NH ist zuerst im Steinkohlentheer und in Knochentheer aufgefunden worden und wegen seiner Eigenschaft, einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspahn roth zu färben, Pyrrol genannt worden. Es entsteht beim Durchleiten von Acetylen und Ammoniak durch glühende Röhren: $2C_2H_2 + NH_3 = C_4H_4NH + H_2$; beim Destilliren des Ammoniumsalzes der Zuckersäure oder Schleimsäure, oder beim Erhitzen desselben mit Glycerin auf 200°. Sehr interessant ist seine Bildung aus Succinimid beim Erhitzen mit Zinkhydroxyd-haltendem Zinkstaub:



ferner durch Erhitzen von Pyroglutaminsäure (S. 457). In analoger Weise entsteht aus Dichlormaleïnsäureimid (S. 419) durch PCl_5 Tetrachlorpyrrol C_4Cl_4NH (Ber, 19, 3027).

Zur Gewinnung des Pyrrols aus Knochentheeröl schüttelt man letzteres mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 30), um die basischen Substanzen (wesentlich Pyridinbasen) zu entziehen. Das rückständige Oel enthält Nitrile der Fettsäuren (von der Propionsäure bis zur Stearinsäure), welche durch Kochen mit Kalilauge verseift werden können, ferner Benzolkohlenwasserstoffe, Pyrrol und dessen Homologe (Ber. 13, 65). Das durch Destillation von fettfreiem Knochenleim gewonnene Oel enthält neben Pyrocoll (S. 531) fast nur Pyrrole (Ber. 14, 1108). Zur Abscheidung des Pyrrols wird der bei 115—130° siedende Theil des gereinigten Oels mit metall. Kalium behandelt, wobei sich festes Pyrrolkalium C_4H_4NK (s. u.) abscheidet, das auch durch Kochen mit festem Aetzkali erhalten werden kann (Ber. 19, 173). Das feste Pyrrolkalium wird mit Aether gewaschen, mit Wasser zerlegt und das Oel mit Wasser-

dampf destillirt; nach dem Trocknen über geschmolzenem Aetzkali wird das Oel fractionirt.

Das Pyrrol bildet eine chloroformähnlich riechende, farblose Flüssigkeit, die sich an der Luft bräunt und bei 131° siedet; specif. Gew. 0,9752 bei 12,5°. In Wasser ist es wenig löslich, leicht in Alkohol und Aether. Seine Dämpfe färben einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspahn anfangs blass-, später intensiv carminroth. Mit Isatin und Schwefelsäure giebt es eine indigblaue Färbung; ebenso mit Phenanthrenchinon etc. (v. S. 514) (Ber. 17, 142, 1034; 19, 106). Das Pyrrol ist eine sehr schwache Base, die durch verdünnte Säuren in der Kälte nur sehr langsam gelöst wird, aber keine Salze bildet; beim Erwärmen wird es in ein rothes, an der Luft sich bräunendes Pulver — Pyrrolroth $C_{12}H_{14}N_2O$ verwandelt. Durch Salpetersäure wird das Pyrrol verharzt und zu Oxalsäure oxydirt.

Sehr bemerkenswerth ist die Umwandlung von Pyrrol in Chlor- und Brompyridin beim Erhitzen von Pyrrolkalium, oder von Pyrrol und Natriumalkoholat, mit Chloroform oder Bromoform (Ber. 18, 732):

$$\begin{matrix} CH{=}CH \\ | \\ CH{=}CH \end{matrix}\!\!>\!NH + CHBr_3 + 2NaOH = \underset{\text{Brompyridin.}}{\begin{matrix} CH{=}CH{-}CBr \\ | \quad\quad \| \\ CH{=}CH{-}N \end{matrix}} + 2NaBr + 2H_2O$$

Das Pyrrol ist ein secundäres Amin; der Wasserstoff der Imidgruppe NH kann in ihm durch Kalium (nicht Natrium), durch Säureradicale und durch Alkyle ersetzt werden.

Kalium löst sich in Pyrrol unter lebhafter H-Entwickelung zu **Pyrrolkalium** C_4H_4NK, das sich als krystallinische Masse abscheidet; dasselbe kann auch durch Kochen von Pyrrol mit festem Aetzkali erhalten werden (Ber. 19, 173). Durch Wasser wird es in Pyrrol und Kalilauge gespalten. Natrium wirkt auf Pyrrol nur beim Erhitzen unter Druck.

n-Acetylpyrrol $C_4H_4N.CO.CH_3$ entsteht durch Erhitzen von Pyrrol mit Essigsäureanhydrid (neben Pyrrolmethylketon); leichter gewinnt man es aus Pyrrolkalium und Acetylchlorid. Es bildet ein eigenthümlich riechendes Oel, das bei 178° siedet. Beim Erwärmen mit Kalilauge wird es in Pyrrol und Essigsäure gespalten; durch Salzsäure wird es verharzt.

Durch Einwirkung von Cyanchlorid auf Pyrrolkalium entsteht **Cyanpyrrol** $C_4H_4N.CN$, das sich (ähnlich dem Cyanamid, S. 298) leicht zu einem Melaminderivat polymerisirt.

Durch Einwirkung von Chlorkohlensäureester auf Pyrrolkalium entsteht **n-Pyrrolcarbonsäureester** $C_4H_4N.CO_2.C_2H_5$, **Pyrrolurethan**, das dem gew. Urethan (S. 374) entspricht. Es bildet ein bei 180° siedendes Oel, das

beim Kochen mit Alkalien in seine Componenten gespalten wird. Beim Erhitzen mit wässerigem Ammoniak entsteht aus ihm **Pyrrolcarbamid** $C_4H_4N.CO.NH_2$, **Pyrrolharnstoff**, eine krystallinische Substanz, die bei 166° schmilzt und unverändert flüchtig ist.

Durch Einwirkung von Phosgen auf Pyrrolkalium entsteht (neben dem isomeren Dipyrrolketon, S. 529) **Carbonylpyrrol** $CO{<}^{NC_4H_4}_{NC_4H_4}$, das grosse Krystalle bildet, bei 63° schmilzt und bei 238° destillirt. Auf 250° im Rohr erhitzt, wird es in das isomere Dipyrrylketon $CO{<}^{C_4H_3NH}_{C_4H_3NH}$ verwandelt (Ber. 18, 1828).

n-Alkylderivate.

Die alkylirten Pyrrole $C_4H_4{:}NR$, welche das Alkyl am Stickstoffatom gebunden enthalten, entsprechen den gew. Aminen (S. 139) und werden als n- oder N-Alkylpyrrole bezeichnet. Isomer mit ihnen sind die homologen Pyrrole, in welchen die Alkyle an Kohlenstoff gebunden sind (S. 526). Die n-Alkylpyrrole entstehen durch Einwirkung der Alkyljodide auf Pyrrolkalium C_4H_4NK; ferner (analog der Bildung des Pyrrols, durch Destillation der Aminsalze der Schleimsäure oder Zuckersäure, oder durch Erhitzen der alkylirten Succinimide $C_4H_4{<}^{CO}_{CO}{>}NR$ (S. 405) mit Zinkstaub. Die n-Alkylpyrrole sind dem Pyrrol sehr ähnlich und geben mit Isatin und Phenanthrenchinon intensive Färbungen; durch Säuren werden sie weniger leicht verharzt.

n-Methylpyrrol $C_4H_4N.CH_3$ siedet bei 113°; sp. Gew. 0,9203 bei 10°. **n-Aethylpyrrol** $C_4H_4N.C_2H_5$ siedet bei 131°; sp. Gew. 0,9042 bei 10°. Seine Dämpfe färben einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspahn intensiv roth. Durch Kochen mit Salzsäure wird aus ihm Aethylamin gebildet. Durch Kalium wird es nicht angegriffen. **n-Isoamylpyrrol** $C_4H_4N.C_5H_{11}$ siedet bei 180 - 184°. **n-Allylpyrrol** $C_4H_4N.C_3H_5$, aus Pyrrolkalium und Allyljodid, ist nur unter vermindertem Druck destillirbar.

n- Phenylpyrrol $C_4H_4N.C_6H_5$, aus schleimsaurem oder zuckersaurem Anilin, bildet campherartig riechende, glänzende Schuppen, die sich an der Luft röthen, und schmilzt bei 62°.

Substituirte Pyrrole.

Tetrachlorpyrrol C_4Cl_4NH entsteht aus Dichlormaleïnsäureimid durch Einwirkung von PCl_5 (S. 419), ferner aus dem Perchlorid des Perchlorpyrocolls durch Einwirkung von Zink und Essigsäure (S. 531). Es krystallisirt aus Benzin in farblosen Blättchen, die leicht flüchtig sind und bei 110° unter Zersetzung schmelzen.

Tetrajodpyrrol C_4J_4NH, **Jodol**, entsteht durch Einwirkung von Jod auf Pyrrol bei Gegenwart indifferenter Lösungsmittel, leichter bei Gegenwart von Substanzen, die den entstehenden

HJ binden, wie Jodsäure (v. S. 70) oder Aetzalkalien (Ber. 19, Ref. 327); ferner durch Erhitzen von Tetrachlorpyrrol mit Jodkalium in alkoholischer Lösung (Ber. 19, 3027). Das Jodol krystallisirt in gelbbraunen kleinen Prismen, die sich gegen 140° zersetzen. Es ist in Wasser fast unlöslich; 100 Th. Alkohol von 90% lösen bei 15° 5,8 Th. In geringer Menge vorsichtig mit Schwefelsäure erwärmt, löst es sich mit intensiv grüner Färbung, die später schmutzig violett wird. Zufolge seiner Geruchlosigkeit und der dem Jodoform ähnlichen Wirkung findet es an Stelle des letzteren unter dem Namen Jodol als Antisepticum Anwendung (Ber. 20. Ref. 220).

Die Einwirkung von Salpetersäure auf die Pyrrolverbindungen ist meist eine sehr heftige, so dass nur wenige direct nitrirt werden können.

Dinitropyrrol $C_4H_2(NO_2)_2NH$ entsteht aus Pyrrolmethylketon $C_4H_3(CO.CH_3)NH$ (neben Nitroderivaten des letzteren) durch Einwirkung von kalter rauchender Salpetersäure; ferner durch Nitrirung von α-Pyrrolcarbonsäure $C_4H_3(NH).CO_2H$ (Ber. 19, 1078). Es krystallisirt aus heissem Wasser in grossen gelblichen Blättern, die bei 152° schmelzen. Es besitzt das Verhalten einer Säure, löst sich in kohlensauren Alkalien und bildet gelbgefärbte Salze.

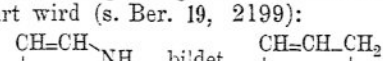
Homologe Pyrrole.

Die homologen Pyrrole enthalten die Alkyle an Kohlenstoff gebunden. Im Unterschiede zu den isomeren n-Alkylpyrrolen (S. 525) bilden sie bei der Einwirkung von Kalium oder beim Kochen mit festem Aetzkali Kaliumverbindungen; hierbei reagiren die niederen Alkylpyrrole vor den höheren (Ber. 19, 2199). Natürlich gebildet finden sie sich im Knochenöl. Künstlich werden sie aus den entsprechenden, synthetisch dargestellten Carbonsäuren durch Abspaltung von CO_2 gewonnen (s. S. 530). Direct synthetisch sind einige aus γ-Diketonen, wie Acetonylaceton $CH_3.CO.CH_2.CH_2.CO.CH_3$ und Acetophenonaceton $C_6H_5.CO.CH_2.CH_2.CO.CH_3$, durch Erhitzen mit alkoh. Ammoniak erhalten worden (s. S. 333 und 507).

$$\begin{matrix} CH_2.CO.R \\ | \\ CH_2.CO.R \end{matrix} + NH_3 = \begin{matrix} CH{=}CR \\ | \\ CH{=}CR \end{matrix}\!\!>\!NH + 2H_2O.$$

Sie sind dem Pyrrol sehr ähnlich, gegen Säuren aber meist beständiger als dieses. In wässeriger Lösung geben sie, gleich dem Pyrrol, mit Sublimatlösung einen weissen käsigen Niederschlag. Sehr bemerkenswerth ist die beim Erwärmen mit conc. Salzsäure erfolgende Umwandlung von Alkylpyrrolen in Pyri-

dinderivate, wobei die 4-gliedrige Kohlenstoffkette in die 5-gliedrige übergeführt wird (s. Ber. 19, 2199):



Die möglichen Isomerien der Derivate leiten sich vom Schema S. 523 ab; die Monoderivate existiren in zwei isomeren Formen, als α- und β-Derivate.

Methylpyrrole $C_4H_3(NH).CH_3$, Homopyrrole. Beide Isomere, α- und β-, finden sich in der bei 140—150° siedenden Fraction des Knochenöls, konnten aber nicht getrennt werden. Durch Einwirkung von Kohlendioxyd auf ihre Kaliumverbindung entstehen zwei isomere Methylpyrrolcarbonsäuren $C_4H_3(CH_3)(NH).CO_2H$, aus welchen durch Abspaltung von CO_2 die reinen Methylpyrrole erhalten werden. **α-Methylpyrrol** siedet bei 148°, **β-Methylpyrrol** siedet bei 143°. Beide werden an der Luft leichter verändert als Pyrrol. Durch Oxydationsmittel werden sie zu Essigsäure und CO_2 oxydirt. Mit Aetzkali geschmolzen bilden sie die entsprechenden Pyrrolcarbonsäuren (α und β). Beim Erhitzen des Gemenges beider Methylpyrrole mit Essigsäureanhydrid entsteht ein n-Acetyl-methylpyrrol $C_4H_3(CH_3)N.CO.CH_3$ und ein Methylpyrrol-methylketon $C_4H_2\begin{pmatrix}CH_3\\C_2H_3O\end{pmatrix}NH$ (Ber. 19, 1408).

α-Dimethylpyrrol $C_4H_2(CH_3)_2NH$ (1,4) ist im Knochenöl enthalten; es entsteht aus seiner Mono- und Dicarbonsäure (S. 533) durch Abspaltung von CO_2, ferner synthetisch aus Acetonylaceton durch Erhitzen mit alkoh. Ammoniak (S. 533). Es ist ein farbloses, bei 165° siedendes Oel, das sich an der Luft rasch röthet. Die Färbungen mit Isatin und Phenanthrenchinon sind weniger intensiv (Ber. 18, 1566, 2254).

α,β'-Dimethylpyrrol $C_4H_2(CH_3)_2NH$ (2,4) entsteht aus seiner Mono- und Dicarbonsäure (S. 533) durch Abspaltung von CO_2. Ein chloroformähnlich riechendes Oel, das sich an der Luft leicht bräunt und bei 160° siedet (Ann. 236, 326).

Aethylpyrrol $C_4H_3(C_2H_5)NH$ entsteht durch Einwirkung von Zinkchlorid auf ein Gemenge von Pyrrol mit Aldehyd:

$$C_4H_4NH + 2C_2H_4O = C_4H_3(C_2H_5)NH + C_2H_4O_2.$$

Es siedet bei 165°. Durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid entsteht aus ihm n-Acetyl-aethylpyrrol $C_4H_3(C_2H_5)N.CO.CH_3$ und Aethylpyrrolmethylketon $C_4H_2(NH)\begin{matrix}C_2H_5\\CO.CH_3\end{matrix}$ (Ber. 19, 2189).

Trimethylpyrrol $C_4H(CH_3)_3NH$. Beide möglichen Isomeren desselben scheinen in dem bei 180—195° siedenden Theil des Knochentheers enthalten zu sein (Ber. 14, 1342).

Propylpyrrol $C_4H_3(C_3H_7)NH$ entsteht, analog dem Aethylpyrrol, durch Einwirkung von Zinkchlorid auf ein Gemenge von Pyrrol mit Aceton, und bildet ein bei 175° siedendes Oel (Ber. 19, 851).

α-Methylphenylpyrrol $C_4H_2(NH)\begin{matrix}CH_3\\C_6H_5\end{matrix}$ entsteht aus Acetophenonaceton

$C_6H_5.CO.CH_2.CH_2.CO.CH_3$ beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak (S. 507). Es krystallisirt in glänzenden weissen Blättern, die sich an der Luft röthen, schmilzt bei 101° und sublimirt theilweise unzersetzt.

α-Diphenylpyrrol $C_4H_2(NH)\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}$ (1,4) entsteht durch Destillation von Pyrrolidibenzoësäure (S. 533) und schmilzt bei 143,5° (Ber. **20**, 1490).

α-Dimethylpyrrole, in denen auch der Imidwasserstoff durch Alkyle ersetzt ist, entstehen aus ihren Dicarbonsäuren (erhalten aus Diacetbernsteinsäureester mit primären Aminen, S. 530) durch Abspaltung von $2CO_2$ (Ann. **236**, 303).

αα Dimethyl-n-methylpyrrol $C_4H_2(CH_3)_2N.CH_3$. Trimethylpyrrol, siedet bei 169°. **α-Dimethyl-n-phenylpyrrol** $C_4H_2(CH_3)_2N.C_6H_5$, ist fest, schmilzt bei 52° und siedet bei 252° (corr.). **α-Dimethyl-α-napthylpyrrol** $C_4H_2(CH_3)_2N.C_{10}H_7$ schmilzt bei 71° und siedet bei 341° (corr.).

α-Methylphenylpyrrole, in denen auch der Imidwasserstoff durch Alkyle ersetzt ist, entstehen aus ihren Monocarbonsäuren (erhalten aus Acetophenonacetessigester mit Aminen, (S. 530) durch Abspaltung von CO_2 (Ber. **18**, 2595).

α-Methylphenyl-n-allylpyrrol $C_4H_2\begin{pmatrix}CH_3\\C_6H_5\end{pmatrix}N.C_3H_5$ schmilzt bei 52° und siedet bei 278°. **α-Methylphenyl-n-phenylpyrrol** $C_4H_2\begin{pmatrix}CH_3\\C_6H_5\end{pmatrix}N.C_6H_5$ schmilzt bei 84°.

In analoger Weise entstehen Pyrrolderivate, in denen der Imidwasserstoff durch *zweiwerthige* Radicale ersetzt ist, durch Einwirkung von Diaminen (wie Aethylendiamin, Phenylendiamin, Benzidin) auf Acetonylaceton, wie auch auf Acetophenonacetessigester. So entsteht aus Aethylendiamin und Acetonylaceton (Ber. **19**, 3157) der Körper:

$$C_4H_2(CH_3)_2:N.CH_2.CH_2.N:C_4H_2(CH_3)_2.$$

Gleich den Aminen und Diaminen reagiren mit Acetonylaceton und Acetophenonacetessigester auch andere Amidoverbindungen, wie Amidophenole und Amidosäuren (Glycocoll) unter Bildung von complicirteren Imidderivaten des Pyrrols (Ber. **19**, 558 und 3158).

Pyrrolazoverbindungen.

Bei der Einwirkung der Salze der Benzoldiazoverbindungen auf Pyrrol, die homologen Pyrrole und die n-Alkylpyrrole $C_4H_4N.R$ entstehen durch Eintritt von 1 und 2 Mol. der Diazoverbindungen Azoverbindungen und Disazoverbindungen des Pyrrols, welche den Azofarbstoffen der Benzolklasse (s. diese) ganz analog sind:

$C_4H_3(NH).N:N.C_6H_5$ und $C_4H_2(NH)\begin{matrix}N:N.C_6H_5\\N:N.C_6H_5\end{matrix}$

Pyrrolazolbenzol — Pyrroldisazobenzol

Die Monoazoverbindungen entstehen in saurer, die Disazoverbindungen in neutraler oder alkalischer Lösung; die ersteren lösen sich in conc. Schwefelsäure mit gelber, die letzteren mit dunkelblauer Farbe (Ber. **19**, 2251).

Pyrrolketone, Pseudoacetylpyrrole.

Die Pyrrolmethylketone entstehen (neben den isomeren n-Acetylpyrrolen (S. 244) durch Erhitzen der Pyrrole mit Essigsäureanhydrid, und werden auch aus den n-Acetylpyrrolen durch moleculare Umlagerung beim Erhitzen auf 250° gebildet (Ber. 18, 1828):

$$C_4H_4N.CO.CH_3 \text{ bildet } C_4H_3(NH).CO.CH_3.$$

Sie enthalten die Acetylgruppe an Kohlenstoff gebunden und werden beim Kochen mit Kalilauge, im Unterschiede zu den n-Acetylpyrrolen, nicht gespalten. Als Ketone verbinden sie sich mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin.

α-Pyrrylmethylketon $C_4H_3(CO.CH_3)NH$, Pseudoacetylpyrrol, aus Pyrrol mit Essigsäureanhydrid entstehend (Ber. 16, 2348), krystallisirt aus heissem Wasser in langen Nadeln, schmilzt bei 90°, siedet gegen 220° und ist mit Wasserdampf flüchtig. Mit Hydroxylamin verbindet es sich zu dem Acetoxim $C_4H_3\left(C\begin{matrix}=N.OH\\ CH_3\end{matrix}\right)NH$, das bei 146° schmilzt. Durch Oxydation mit Chamäleon entsteht aus ihm die Ketonsäure $C_4H_3(NH).CO.CO_2H$ (S. 532). Durch Einwirkung von Natriumamalgam entstehen Pyrrylmethylcarbinol $C_4H_3(NH).CH(OH).CH_3$ und Pyrrylmethylpinakon (Ber. 19, 2204).

Durch Einwirkung von Brom auf Pyrrylmethylketon in Eisessiglösung entstehen Bromsubstitutionsprodukte. Durch Eintragen in kalte rauchende Salpetersäure werden, neben Dinitropyrrol (S. 526), zwei Mononitro- und ein Dinitroprodukt des Pyrrolmethylketon's gebildet (Ber. 19, 1078).

Pyrryl-aethylketon $C_4H_3(CO.C_2H_5)NH$, **Propionylpyrrol**, aus Pyrrol mit Propionsäureanhydrid entstehend (neben n-Propionylpyrrol $C_4H_4N.CO.C_2H_5$), schmilzt bei 52° und destillirt gegen 225° (Ber. 20, 1761).

Pyrryl-phenylketon $C_4H_3(CO.C_6H_5)NH$ **Benzoylpyrrol**, entsteht aus Pyrrol durch Erhitzen mit Bensoësäureanhydrid und schmilzt bei 78°

Durch stärkeres Erhitzen von Pyrrylmethylketon mit Essigsäureanhydrid auf 250° entsteht das Diketon

Pyrrylen-dimethyldiketon $C_4H_2(CO.CH_3)_2NH$, Diacetylpyrrol, das aus heissem Wasser in feinen Nadeln krystallisirt und bei 162° schmilzt. Durch Chamäleon wird es zu Carbopyrrylglyoxylsäure (S. 532) oxydirt (Ber. 19, 1957).

Dipyrrylketon $CO(C_4H_3.NH)_2$ entsteht neben Carbonylpyrrol (S. 525) durch Einwirkung von Phosgen auf Pyrrolkalium und durch moleculare Umlagerung von Carbonylpyrrol beim Erhitzen auf 250°. Es schmilzt bei 100° und wird durch Kochen mit Kalilauge nicht gespalten. Neben Dipyrrylketon entsteht aus Carbonylpyrrol zugleich das isomere **Pyrroylpyrrol** $C_4H_4N.CO.C_4H_3NH$, das bei 63° schmilzt (Ber. 18, 1828).

Pyrrolcarbonsäuren.

Die vom Pyrrol derivirenden Säuren sind den aromatischen (vom Benzol derivirenden) Säuren ganz analog; ihre Bildungsweisen sind namentlich denen der Oxybenzoësäuren sehr ähnlich (s. diese). Sie entstehen: durch Oxydation der homologen Pyrrole beim Schmelzen mit Kalihydrat ($C_4H_3(NH).CH_3$ bildet $C_4H_3(NH).CO_2H$); durch Einwirkung von Kohlendioxyd auf die Kaliumverbindungen der Pyrrole:

$$C_4H_4NK + CO_2 = C_4H_3(NH).CO_2K,$$

oder durch Erhitzen der Pyrrole mit Ammoniumcarbonat; ferner durch Einwirkung von Vierfachchlorkohlenstoff und alkoh. Kali auf Pyrrol (Ber. 17, 1439):

$$C_4H_4NH + CCl_4 + 4KOH = C_4H_3(NH).CO_2H + 4KCl + 2H_2O.$$

Rein synthetisch ist die Dimethylpyrroldicarbonsäure (ihr Ester) aus Diacetbernsteinsäureester (S. 264) durch Einwirkung von Ammoniak erhalten worden (v. S. 507):

$$\begin{matrix} CH_3.CO.CH.CO_2R \\ | \\ CH_3.CO.CH.CO_2R \end{matrix} + NH_3 = \begin{matrix} CH_3 \\ \diagdown \\ NH \\ \diagdown \\ CH_3 \end{matrix} \begin{matrix} C{=}C.CO_2R \\ | \\ C{=}C.CO_2R \end{matrix} + 2H_2O.$$

In gleicher Weise wie Ammoniak reagiren auch die primären Amine (Amidverbindungen) unter Bildung von am Stickstoff alkylirten Dicarbonsäuren (Knorr, Ber. 18, 299, 1558):

$$\begin{matrix} CH_3.CO.CH.CO_2R \\ | \\ CH_3.CO.CH.CO_2R \end{matrix} + NHR = \begin{matrix} CH_3 \\ \diagdown \\ RN \\ \diagdown \\ CH_3 \end{matrix} \begin{matrix} C{=}C.CO_2R \\ | \\ C{=}C.CO_2R \end{matrix} + 2H_2O$$

α-Dimethyl-n-alkylpyrroldicarbons.

Ebenso entstehen aus Acetophenonacetessigester durch Einwirkung von Ammoniak und von primären Aminen Monocarbonsäuren des Methylphenylpyrrols, resp. deren am Stickstoff alkylirte Derivate (Paal, Ber. 18, 2591):

$$\begin{matrix} C_6H_5.CO.CH_2 \\ | \\ CH_3.CO.CH.CO_2R \end{matrix} + NH_2R = \begin{matrix} C_6H_5 \\ \diagdown \\ RN \\ \diagdown \\ CH_3 \end{matrix} \begin{matrix} C{=}CH \\ | \\ C{=}C.CO_2R \end{matrix} + 2H_2O$$

Acetophenonacetessigester α-Methylphenyl-n-alkylpyrrolcarbonsäure.

Durch Einwirkung von Amidosäuren (wie Glycocoll $H_2N.CH_2.CO_2H$) auf Acetonylaceton (S. 332) und auf Acetophenon-acetessigester entstehen Pyrrolsäuren, in denen die Säurereste am Stickstoff gebunden sind (Paal, Ber. 19, 559, 3157), wie

Dimethylpyrrol-benzoësäure.

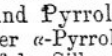
Analoge Verbindungen entstehen auch aus Diacetylbernsteinsäureester (Ann. 236, 314).

Aus den Dicarbonsäuren können durch Abspaltung von 1 Mol. CO_2 die Ester der Monocarbonsäuren erhalten werden. Sowohl die Mono- als Dicarbonsäuren spalten beim Erhitzen leicht Kohlensäure ab und bilden die entsprechenden Alkylpyrrole.

α-Pyrrolcarbonsäure $C_4H_3(NH).CO_2H$, **Carbopyrrolsäure**, ist zuerst aus ihrem Amide erhalten worden, das neben Pyrrol beim Destilliren von schleimsaurem Ammonium gebildet wird. Sie entsteht (neben β-Pyrrolcarbonsäure) aus Pyrrolkalium durch Einwirkung von CO_2 bei 200°, aus Pyrrol durch Erhitzen mit CCl_4 und alkoh. Kalilauge, durch Oxydation von Methylpyrrol beim Schmelzen mit Aetzkali. Man gewinnt sie am leichtesten durch Erhitzen von Pyrrol mit wässerigem Ammoniumcarbonat auf 120 bis 130° (Ber. 17, 1150). Sie krystallisirt aus Wasser in farblosen Blättchen oder Prismen, die sich beim Trocknen grün färben, und schmilzt im geschlossenen Röhrchen bei 192°, unter Zersetzung in CO_2 und Pyrrol. Die wässerige Lösung wird durch Bleiacetat nicht gefällt. Beim Erwärmen mit verdünnten Säuren wird sie in CO_2 und Pyrrolroth zersetzt.

Die Ester der α-Pyrrolcarbonsäure werden durch Einwirkung von Alkyljodiden auf das Silbersalz gewonnen. Der **Methylester** $C_4H_3(NH).CO_2.CH_3$ schmilzt bei 73°, der **Aethylester** bei 39°.

Das **Amid** $C_4H_3(NH).CO.NH_2$ entsteht neben Pyrrol beim Destilliren von brenzschleimsaurem Ammonium und bildet glänzende Blättchen, die bei 176,5° schmelzen. Durch Kochen mit Barytwasser wird es in NH_3 und Carbopyrrolsäure zerlegt.

Das Amidanhydrid der Pyrrolcarbonsäure (dem Lactid, S. 350, analog) ist das sog. **Pyrocoll**  $= (C_4H_3NCO)_2$, das bei der Destillation von Leim gebildet wird (S. 523) und künstlich beim Erhitzen von Pyrrolcarbonsäure mit Essigsäureanhydrid entsteht. Es krystallisirt in gelblichen Blättchen und schmilzt gegen 268°. Beim Kochen mit Kalilauge zerfällt es in Pyrrolcarbonsäure. Durch Einwirkung von Brom auf Pyrocoll entstehen **Mono-, Di-** und **Tetrabrom-pyrocoll**, aus denen durch Kochen mit Alkalien gebromte Pyrrolcarbonsäuren gebildet werden. Durch Erhitzen mit PCl_5 entstehen **Perchlorpyrocoll** $C_{10}Cl_6N_2O_2$ und dessen **Octochlorid** $C_{10}Cl_6(Cl_8)N_2O_2$. Letzteres bildet mit Zink und Essigsäure Perchlorpyrrol $C_4Cl_4(NH)$; durch Kochen mit Essigsäure entsteht aus ihm Dichlormaleïnsäureimid (S. 419).

Durch Lösen von Pyrocoll in rauchender Salpetersäure entsteht **Dinitropyrocoll** $C_{12}H_4(NO_2)_2N_2O_2$, das gelbe Krystalle bildet und sich in Alkalien zu **Nitropyrrolcarbonsäure** $C_4H_2(NO_2)(NH).CO_2H$ löst. Letztere krystallisirt aus Wasser in feinen Nadeln und schmilzt bei 146°. Durch directes Nitriren von α-Pyrrolcarbonsäure entsteht Dinitropyrrol (Ber. 19, 1079).

β-Pyrrolcarbonsäure $C_4H_3(NH).CO_2H$ (2 = 3) entsteht beim Schmelzen von β-Methylpyrrol mit Kalihydrat und (neben der α-Säure) durch Erhitzen von Pyrrolkalium im CO_2-Strom bei 200°. Aus der wässerigen Lösung beider Säuren wird durch Bleiacetat nur die β-Säure als Bleisalz gefällt. Sie krystallisirt in feinen Nadeln, die im geschlossenen Röhrchen bei 162° schmelzen, unter Zersetzung in CO_2 und Pyrrol. In gleicher Weise zersetzt sie sich schon beim Eindampfen der wässerigen Lösung.

Methylpyrrolcarbonsäuren $C_4H_2(CH_3)(NH).CO_2H$.

Von den 6 möglichen Isomeren sind 2 bekannt. Dieselben entstehen durch Einwirkung von CO_2 auf die Kaliumverbindung des rohen Methylpyrrols (α und β); das Bleisalz der β-Säure ist schwer löslich. Die α-Säure krystallisirt aus Wasser in kleinen Blättchen und schmilzt bei 169°; die β-Säure schmilzt bei 142°. Beide Säuren zerfallen, über ihren Schmelzpunkt erhitzt, in CO_2 und die entsprechenden Methylpyrrole; die β-Säure schon beim Verdampfen ihrer wässerigen Lösung.

α-Dimethylpyrrol-β-carbonsäure $C_4H(CH_3)_2(NH).CO_2H$. Ihr Aethylester entsteht aus dem Monoacetylester der α-Dimethylpyrrol-dicarbonsäure (S. 533) durch Abspaltung von CO_2 beim Destilliren; er schmilzt bei 118°. Die freie Säure bildet feine Nadeln, schmilzt bei 210—213° und zerfällt dabei, wie auch durch starke Säuren, in CO_2 und α-Dimethylpyrrol (S. 527).

α-Methylphenylpyrrol-β-carbonsäure $C_4H\begin{pmatrix}CH_3\\C_6H_5\end{pmatrix}(NH).CO_2H$. Ihr Aethylester entsteht durch Einwirkung von Ammoniak auf Acetophenonacetessigester (s. S. 530). Die freie Säure krystallisirt aus Eisessig in gelblichen Nadeln, zersetzt sich theilweise schon bei 175° und schmilzt gegen 190°.

Derivate derselben, welche am N-Atom Alkyle oder Phenyl-gruppen enthalten, entstehen in gleicher Weise durch Einwirkung von primären Aminen auf Acetophenonacetessigester (s. S. 530).

Ketonsäuren.

α-Pyrroylcarbonsäure $C_4H_3(NH).CO.CO_2H$, **Pyrrylglyoxylsäure**, entsteht durch Oxydation von α-Pyrrylmethylketon (S. 529) mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung (Ber. 17, 2949). Sie krystallisirt mit Wasser in gelblichen Nadeln, die bei 74—76° unter Zersetzung schmelzen und über Schwefelsäure wasserfrei werden. Die wasserfreie Säure bildet aus Benzol gelbe Nadeln, die sich gegen 114° zersetzen. Durch Eisenchlorid wird die wässerige Lösung intensiv roth gefärbt. Durch Schmelzen mit Kalihydrat entsteht aus ihr α-Pyrrolcarbonsäure (19, 1957).

Pyrrylmethylketoncarbonsäure $C_4H_2(NH)\begin{cases}CO.CH_3\\CO_2H\end{cases}$. **Acetylpyrrolcarbonsäure.** Ihr Methylester entsteht aus α-Pyrrolcarbonsäure-methylester durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 250° und schmilzt bei 113°. Die freie Säure wird durch Chamäleon zu Carbopyrrylglyoxylsäure oxydirt (Ber. 19, 1961).

Carbopyrrylglyoxylsäure $C_4H_2(NH)\begin{cases}CO.CO_2H\\CO_2H\end{cases}$ entsteht auch durch Oxydation von Pyrrylendimethyldiketon (S. 529) mit Chamäleonlösung und ist sehr unbeständig. Ihr Dimethylester schmilzt bei 145°. Durch Oxydation beim Schmelzen mit Kalihydrat entsteht aus ihr eine Pyrroldicarbonsäure (Ber. 19, 1959).

Dicarbonsäuren.

α-Pyrroldicarbonsäure $C_4H_2(NH)\begin{cases}CO_2H\\CO_2H\end{cases}$ (1,4) entsteht durch Oxydation von Carbopyrrylglyoxylsäure (s. o.) beim Schmelzen mit Aetzkali. Sie scheidet sich aus Alkohol in warzigen Krusten ab, schwärzt sich beim Erhitzen gegen 200° und zerfällt in Kohlendioxyd und Pyrrol. Das Silbersalz $C_6H_3NO_4Ag_2$ wird als käsiger Niederschlag gefällt. Der Dimethylester $C_6H_3NO_4(CH_3)_2$, aus dem Silbersalz mit Aethyljodid erhalten, schmilzt bei 132°. Der Diaethylester schmilzt bei 82° (Ber. 19, 1960).

α-Dimethylpyrrol-β-dicarbonsäure $C_4(CH_3)_2(NH)\begin{cases}CO_2H\\CO_2H\end{cases}$ (1,4—2,3). Ihr Aethylester entsteht aus Diacetylbernsteinsäureester mit Ammoniak (s. S. 530), krystallisirt in feinen Nadeln und schmilzt bei 99°. Durch Verseifen mit alkoh. Kali entsteht aus dem Diaethylester die Estersäure, welche bei 227° schmilzt, und die freie Dicarbonsäure. Letztere wird aus der Lösung ihrer Salze durch Mineralsäuren in feinen Nadeln gefällt, und krystallisirt aus Alkohol in langen Nadeln. Sie schmilzt bei 251° und zerfällt glatt in $2CO_2$ und Dimethylpyrrol; die gleiche Zersetzung erleidet sie schon beim Kochen mit Wasser und durch conc. Säuren (Ber. 18, 1558).

Ueber die Derivate der Dimethylpyrroldicarbonsäure mit am Stickstoff gebundenen Alkylen und Säureresten, wie Dimethylpyrroldicarbonessigsäure $C_4(CH_3)_2(N.CH_2.CO_2H)(CO_2H)_2$ s. S. 530 und Ann. **236**, 303. Durch Einwirkung von Hydroxylamin und von Phenylhydrazin auf Diacetbernsteinsäureester entstehen die Verbindungen (Ann. **236**, 294):

$C_4(CH_3)_2(N.OH)(CO_2R)_2$ und $C_4(CH_3)_2(N.NH.C_6H_5)(CO_2R)_2$.

Unsymm. Dimethylpyrroldicarbonsäure $C_4(CH_3)_2(NH)\begin{cases}CO_2H\\CO_2H\end{cases}$. Ihr Diaethylester entsteht aus dem Gemenge von Acetessigester mit Nitrosoacetessigester (nicht aus Isonitroso-imidobuttersäureester, S. 261) durch Reduction mit Zinkstaub in essigsaurer Lösung (Ann. **236**, 317). Er schmilzt bei 135° und bildet ein Kaliumsalz $C_{12}H_{16}KNO_4$. Durch Verseifen des Diaethylesters entstehen zwei isomere Estersäuren (bei

202° und 197° schmelzend) und die freie Dicarbonsäure, die in Wasser ziemlich leicht löslich ist und bei 197° schmilzt, unter Zersetzung in CO_2 und $\alpha\beta'$-Dimethylpyrrol (S. 527).

Pyrroldibenzoesäure $C_4H_2(NH)\begin{matrix}C_6H_5.CO_2H\\C_6H_5.CO_2H\end{matrix}$ entsteht durch Einwirkung von Ammoniak auf Aethylendibenzoylcarbonsäure:

$$\begin{matrix}CH_2.CO.C_6H_4.CO_2H\\|\\CH_2.CO.C_6H_4.CO_2H\end{matrix} + NH_3 = \begin{matrix}CH=C\langle^{C_6H_4.CO_2H}\\|\quad\quad NH\\CH=C\langle_{C_6H_4.CO_2H}\end{matrix} + 2H_2O.$$

Beim Destilliren mit Kalk zerfällt sie in $2CO_2$ und α-Diphenylpyrrol (S. 527) (Ber. **20**, 1487).

Durch Erhitzen von Phtalsäureanhydrid mit Pyrrol entsteht das Pyrrolenphtalid $C_6H_4\begin{matrix}C(NC_4H_3)\\CO\end{matrix}O$, ein Derivat des Phtalides (s. dieses) (Ber. **19**, 2201).

Hydrüre des Pyrrols.

Durch Addition von Wasserstoff zu Pyrrol entstehen Dihydropyrrol oder Pyrrolin C_4H_6NH und Tetrahydropyrrol oder Pyrrolidin C_4H_8NH:

Pyrrolin und Pyrrolidin

zwei Stammsubstanzen, von denen sich, ähnlich wie vom Pyrrol, durch Ersetzung der Wasserstoffatome eine Reihe von Derivaten ableiten. Das Pyrrolidin ist dem Piperidin (s. d.) ganz analog.

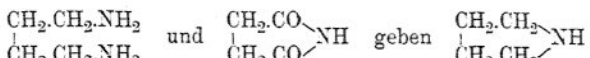
Pyrrolin C_4H_6NH entsteht aus Pyrrol durch Erwärmen mit Zinkstaub und Essigsäure. Eine in Wasser leicht lösliche Flüssigkeit, die bei 91° siedet. Es reagirt alkalisch, riecht nach Ammoniak, verbindet sich mit Säuren zu Salzen und stellt eine secundäre Base dar. Mit salpetriger Säure bildet es das Nitrosamin $C_4H_6N(NO)$, das bei 38° schmilzt.

Mit Methyljodid verbindet sich Pyrrol zu dem Dimethylammoniumjodid $C_4H_6N(CH_3)_2J$, aus dem durch Silberoxyd das Ammoniumhydroxyd $C_4H_6N(CH_3)_2.OH$ gebildet wird.

n-Methylpyrrolin $C_4H_6N.CH_3$ entsteht aus n-Methylpyrrol mit Zinkstaub und Essigsäure, ist dem Pyrrolin sehr ähnlich und siedet bei 80°. Mit Methyljodid verbindet es sich zu demselben Dimethyljodid.

Pyrrolidinverbindungen.

Pyrrolidin C_4H_8NH, **Tetramethylenimin** (s. o.) ist zuerst aus Pyrrolin durch Erhitzen mit HJ-Säure und Phosphor auf 250° erhalten worden (Ber. **18**, 2079). Synthetisch entsteht es aus Tetramethylendiamin (S. 321) durch Destillation des HCl-Salzes; ferner aus Succinimid (S. 405) durch Einwirkung von Natrium auf die alkoh. Lösung (Ber. **20**, 2215).

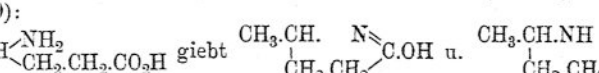


Tetramethylendiamin — Succinimid — Pyrrolidin.

Das Pyrrolidin ist eine alkalische Flüssigkeit, von Piperidin-ähnlichem Geruch, die bei 83° siedet.

Mit Methyljodid verbindet es sich zu HJ-**Methylpyrrolidin** $C_4H_8N.CH_3$, das auch aus n-Methylpyrrolin durch Reduction mit HJ-Säure erhalten werden kann. Mit CH_3J verbindet sich Methylpyrrolidin zu dem Dimethylammoniumjodide $C_4H_8N(CH_3)_2J$, das ein ganz analoges Verhalten zeigt wie Piperidindimethyljodid $C_5H_{10}N(CH_3)_2J$ (s. d.); beim Schmelzen mit Kalihydrat entsteht aus ihm ein sog. Dimethylpyrrolidin $C_4H_7N(CH_3)_2$, das mit CH_3J das Ammoniumjodid $C_4H_7N(CH_3)_3J$ giebt, welches beim Schmelzen mit Kalihydrat in Trimethylamin $N(CH_3)_3$ und den Kohlenwasserstoff C_4H_6 (Pyrrolylen) gespalten wird (s. Ber. 18, 2081).

β-Methylpyrrolidin $C_4H_7(CH_3)NH$ ist synthetisch aus γ-Amidovaleriansäure (S. 364), durch Reduction des zunächst gebildeten Methyloxypyrrolidins mittelst Natrium und Alkohol erhalten worden (Ber. **19**, 2414 und **20**, 249):

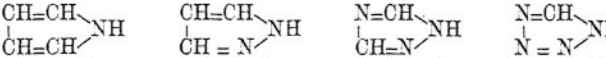


γ-Amidovaleriansäure — Methyloxypyrrolidin — Methylpyrrolidin.

Das β-Methylpyrrolidin ist eine betäubend riechende, stark alkalische Flüssigkeit, die bei 97° siedet. **Methyloxypyrrolidin** C_5H_9NO entsteht aus der γ-Amidovaleriansäure $C_5H_9(NH_2)O_2$ beim Erhitzen auf 250° und bildet sehr zerfliessliche Krystalle.

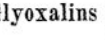
In analoger Weise entsteht aus der Amidotrimethyl-butylactinsäure (aus Diacetonamin, S. 192, mit CNH erhalten) ein **Oxytrimethylpyrrolin** $C_7H_{13}ON$ und daraus ein **Trimethylpyrrolidin** $C_4H_5(CH_3)_3NH$ (Ann. **232**, 206).

Durch Ersetzung im Pyrrol von Methingruppen CH durch Stickstoff deriviren die 5-gliedrigen stickstoffhaltigen Kerne oder Stammsubstanzen **Pyrazol** $C_3H_4N_2$, **Triazol** $C_2H_3N_3$ und **Tetrazol** CH_2N_4 mit den Structurformeln



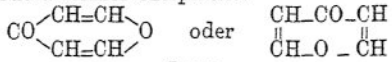
Pyrrol — Pyrazol — Triazol — Tetrazol.

Da diese Stammsubstanzen nicht in freiem Zustande bekannt sind, sondern nur in ihren mit Benzolresten gebildeten Derivaten, so werden sie erst im Folgenden, nach den Benzolverbindungen abgehandelt werden.

Der mit dem Pyrazol isomere 5-gliedrige Kern mit zwei N-Atomen des **Glyoxalins**  ist mit seinen Derivaten beim Glyoxal aufgeführt worden (s. S. 331).

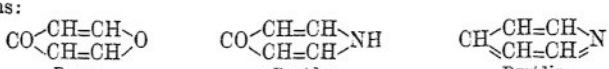
Pyrongruppe.

In diese Gruppen werden einige Verbindungen zusammengefasst, deren Constitution noch nicht völlig aufgeklärt ist, welche aber alle Derivate eines ihnen gemeinsamen Stammkerns des Pyrons oder Pyrokomans $C_5H_4O_2$ zu sein scheinen, dessen Constitution wahrscheinlich folgender Structurformel entspricht:



Pyron.

Der durch Sauerstoff geschlossene fünfgliedrige Pyronring ist dem Furfuranring analog constituirt, aber in Folge des Einflusses der CO-Gruppe weit weniger beständig; bei verschiedenen Reactionen zerfällt er leicht in Bruchstücke: Aceton, Essigsäure, Oxalsäure. Sehr bemerkenswerth ist der leichte Uebergang der meisten Pyronderivate durch Einwirkung von Ammoniak in Derivate des γ-Pyridons und des Pyridins:



Pyron — γ-Pyridon — Pyridin.

Die wichtigsten hierher gehörenden Verbindungen sind:

$C_5H_4O_2$ Pyron

$C_5H_3O_2.OH$ Oxypyron, Pyromekonsäure

$C_5H(CH_3)_2O_2.CO_2H$ Dimethylpyroncarbonsäure, Dehydracetsäure.

$C_5H_3O_2.CO_2H$ Pyroncarbonsäure, Komansäure. Cumalinsäure

$C_5H_2O_2{<}^{OH}_{CO_2H}$ Komensäure

$C_5(CH_3)_2O_2{<}^{CO_2H}_{CO_2H}$ Dimethylpyrondicarbonsäure, Carbonyldiacetsäure

$C_5H_2O_2(CO_2H)_2$ Pyrondicarbonsäure, Chelidonsäure

$C_5HO_2{<}^{OH}_{(CO_2H)_2}$ Oxypyrondicarbonsäure, Mekonsäure.

Pyron $C_5H_4O_2$, **Pyrokoman**, entsteht beim Erhitzen von Komansäure und von Chelidonsäure auf 250° durch Abspaltung von 1 resp. 2 Mol. CO_2 (Ber. 17, Ref. 423). Ein neutraler fester Körper, der in Wasser leicht löslich ist, bei 32,5° schmilzt und gegen 315° siedet.

Komansäure $C_6H_4O_4 = C_5H_3O_2.CO_2H$, **Pyroncarbonsäure**, entsteht aus Chelidonsäure durch Erhitzen im luftverdünnten Raum; besser gewinnt man sie aus ihrem Aethylester $C_6H_3(C_2H_5)O_4$ (bei 102° siedend), der durch Erhitzen von primärem Chelidonsäureester auf 255° erhalten wird (Ber. 18, Ref. 381). Ferner entsteht sie aus Chlorkomensäure durch Erhitzen mit HJ-Säure (Ber. 17, Ref. 169). Die Komansäure ist in Wasser schwer löslich, krystallisirt in Prismen und schmilzt bei 250° unter Spaltung in CO_2 und Pyron. Beim Kochen mit Kalk zerfällt sie in Aceton, Oxalsäure und Ameisensäure. Mit wässerigem Ammoniak erwärmt, bildet sie eine Oxypicolinsäure, die beim Erhitzen in CO_2 und Pyridon zerfällt.

Chelidonsäure $C_7H_4O_6 = HO.CO.\overset{CH\_CO\_CH}{\overset{\|\quad\quad\|}{C\ \_\ O\ \_\ C}}.CO_2H$ **Pyrondicarbonsäure** (?), findet sich zugleich mit Aepfelsäure in Chelidonium majus. Darstellung

s. Ann. 57, 274. Sie krystallisirt mit 1 Mol. H_2O in seideglänzenden Nadeln, ist in kaltem Wasser und Alkohol schwer löslich, und schmilzt unter Zersetzung gegen 220°. Sie ist eine zweibasische Säure und bildet farblose Salze. Durch überschüssige Alkalien jedoch wird sie gelb gefärbt, indem **Xanthochelidonsäure** $C_7H_6O_7$ entsteht, die auch mit 3 und 4 Aeq. der Metalle Salze bildet, aus denen durch Säuren wieder Chelidonsäure ausgefällt wird (Ber. 17, Ref. 424).

Durch Kochen mit Alkalien zerfällt die Chelidonsäure glatt in Aceton und 2 Mol. Oxalsäure. Durch Erhitzen mit HJ-Säure wird sie in α-Pimelinsäure (S. 413) übergeführt. Mit Hydroxylamin bildet sie kein Acetoxim. Mit Ammoniak verbindet sie sich zu einer Oxypyridindicarbonsäure $C_7H_5NO_5 + H_2O$ (Chelidamsäure).

Cumalinsäure $C_6H_4O_4 = C_5H_3O_2.CO_2H$, **Pyroncarbonsäure** (?), isomer mit Komansäure, entsteht aus Aepfelsäure beim Erhitzen mit conc. Schwefelsäure oder $ZnCl_2$ bis zum Aufhören der CO-Entwickelung. Beim Zusatz von Wasser scheidet sie sich krystallinisch ab, und kann der Lösung durch Aether entzogen werden (Ber. 17, 936, 2385). Sie ist in kaltem Wasser schwer löslich, krystallisirt in kleinen Prismen und schmilzt bei 206° unter Zersetzung; ebenso zerfällt sie beim Kochen mit Wasser, wobei wahrscheinlich Crotonaldehyd entsteht. Gleich der Chelidonsäure und Mekonsäure bildet sie mit überschüssigen Basen gelbgefärbte Salze. Mit wässerigem Ammoniak bildet sie schon in der Kälte eine Oxypyridincarbonsäure $C_5H_4NO.CO_2H$ (Ber. 17, 2387).

Pyrokomensäure, Pyromekonsäure $C_5H_4O_3 = C_5H_3O_2(OH)$, **Oxypyron** (?) entsteht aus Komensäure und Mekonsäure (s. u.) beim Destilliren durch Abspaltung von 1 resp. 2 Mol. CO_2. Sie ist in Wasser leicht löslich, krystallisirt in grossen Tafeln, schmilzt bei 121°, destillirt bei 228° und sublimirt schon bei 100°. Sie besitzt nur einen schwach sauren Charakter und bildet mit 1 Aeq. der Basen nur unbeständige Salze. Mit Acetylchlorid bildet sie die Acetylverbindung $C_5H_3N_2(O.C_2H_3O)$ die bei 91° schmilzt. Mit salpetriger Säure bildet Pyrokomensäure eine Nitrosoverbindung, aus der verschiedene Derivate des **Pyromekazons** $C_5H_3NO_3$ gewonnen werden (Journ. pract. Chem. 27, 260).

Komensäure $C_6H_4O_5 = C_5H_2O_2(OH).CO_2H$, Oxypyroncarbonsäure (?) entsteht aus Mekonsäure (s. u.) durch Abspaltung von CO_2 beim Erhitzen auf 200° oder Kochen mit Wasser. Sie ist in kaltem Wasser schwer löslich und krystallisirt in harten Warzen. Sie ist einbasisch, bildet aber auch Salze mit 2 Aeq. der Basen. Ihr Aethylester $C_6H_3O_5.C_2H_5$ schmilzt bei 126° und gibt mit Salpetersäure eine Nitrosäure, welche durch Reduktion **Amidokomensäure** $C_6H_5NO_5$ bildet. Durch Einwirkung von PCl_5 auf Komensäure entstehen **Mono-** und **Dichlorkomensäure**, die durch Erhitzen mit HJ-Säure in Komansäure übergeführt werden. Beim Erwärmen mit Ammoniak wird Komensäure in Komenaminsäure (Dioxypicolinsäure) übergeführt (Ber. 17, Ref. 105 und 169).

Mekonsäure $C_7H_4O_7 = C_5HO_2(OH)(CO_2H)_2$, **Oxypyrondicarbonsäure**, findet sich an Morphium gebunden im Opium, dem eingetrockneten Saft des Mohnes (Papaver somniferum); der wässerige Auszug scheidet, mit Calciumcarbonat neutralisirt, beim Verdampfen mekonsaures Calcium aus,

das durch Salzsäure zerlegt wird (Ann. **83**, 352). Sie krystallisirt mit 3 Mol. H_2O in Tafeln oder Prismen, ist in heissem Wasser und Alkohol leicht löslich, verliert bei 100° das Krystallwasser, und zerfällt beim Erhitzen auf 120—200° oder beim Kochen mit Wasser in CO_2 und Komensäure. Durch Eisenoxydsalze wird ihre Lösung dunkelroth gefärbt. Sie ist zweibasisch, bildet aber auch mit überschüssigen Basen (gleich der Chelidonsäure) gelbgefärbte dreibasische Salze. Mit Hydroxylamin verbindet sich Mekonsäure zu der Isonitrosoverbindung $C_7H_4(N.OH)O_6$, während Komensäure und Pyrokomensäure nicht reagiren (Ber. **17**, 2081). Mit Ammoniak bildet Mekonsäure Komenaminsäure (s. o.).

Dehydracetsäure $C_8H_8O_4 = \begin{matrix} CH_3.C\_ & O\_ & C.CH_3 \\ \| & & \| \\ CH\_CO\_C & & .CO_2H \end{matrix}$, Dimethylpyroncarbonsäure (s. Ber. **18**, 452 und 682) entsteht bei der Darstellung von Acetessigester als Nebenprodukt, und durch längeres Kochen von Acetessigester; ferner aus Acetylchlorid durch Einwirkung von Pyridin (Ber. **19**, 77). Man gewinnt sie aus Acetessigester beim Leiten seiner Dämpfe durch eine mit Bimstein gefüllte erhitzte Röhre (Ber. **9**, 323); oder man kocht Acetessigester am Rückflusskühler mehrere Stunden und destillirt den unveränderten Ester ab.

Die Dehydracetsäure ist in kaltem Wasser und Alkohol schwer löslich, leicht in Aether, krystallisirt in Nadeln, schmilzt bei 108° und siedet bei 269°. Sie ist einbasisch und bildet Salze mit nur 1 Aeq. der Basen. Als Ketonsäure verbindet sie sich mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin (Ber. **17**, 1522, vergl. **18**, 453); ebenso mit Natriumbisulfit. Beim Kochen mit Alkalien zerfällt sie in CO_2, Aceton und Essigsäure. Mit Ammoniak gekocht bildet Dehydracetsäure Oxylutidincarbonsäure, welche Oxylutidin und Lutidin giebt (Ber. **18**, 452 und 682).

Eine mit Dehydracetsäure isomere Säure, die **Isodehydracetsäure** $C_8H_8O_4$, entsteht durch Spaltung des durch Schwefelsäure aus Acetessigester gebildeten Condensationsproduktes (Ann. **222**, 9). Sie ist identisch mit der durch HCl aus Acetessigester erhaltenen sog. Carbacetessigsäure (Ber. **19**, 2402).

Carbonyldiacetsäure $C_9H_8O_6 = C_5(CH_3)_2O_2(CO_2H)_2$, **Dimethylpyrondicarbonsäure.** Ihr Diaethylester entsteht durch Einwirkung von Kohlenoxychlorid auf die Cu-Verbindung des Acetessigesters durch Austritt von Wasser aus dem zunächstgebildeten Carbonyl-diacetessigester (Ber. **19**, 20):

$$\begin{matrix} CH_3.CO & & CO.CH_3 \\ | & & | \\ HO.OC.CH\_CO\_CH & & .CO_2H \end{matrix} \quad \text{giebt} \quad \begin{matrix} CH_3.C\_ & O\_ & C.CH_3 \\ \| & & \| \\ HO.CO.C\_CO\_C & & .CO_2H \end{matrix} + H_2O.$$

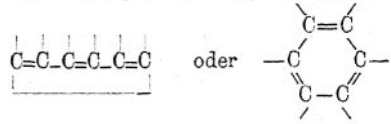
Der Diaethylester ist krystallinisch, in Alkohol und Aether leicht löslich und schmilzt bei 80°. Durch Einwirkung von Ammoniak entsteht aus ihm Lutidon(=Dimethylpyridon)-dicarbonsäure (Ber. **20**, 154):

$$\begin{matrix} CH_3.C\_ & O\_ & C.CH_3 \\ \| & & \| \\ HO.CO.C\_CO\_C & & .CO_2H \end{matrix} \quad \text{giebt} \quad \begin{matrix} CH_3.C\_NH\_C.CH_3 \\ \| \\ HO.CO.C\_CO\_C.CO_2H \end{matrix}$$

II. Klasse.

Aromatische Verbindungen oder Benzolderivate.

Als aromatische Verbindungen bezeichnete man Substanzen, welche meist aus aromatischen Oelen und Harzen gewonnen wurden und die sich im Allgemeinen von den Fettkörpern oder Methanderivaten durch verschiedene Eigenthümlichkeiten, namentlich einen grösseren Kohlenstoffgehalt unterschieden. Die theorethischen Vorstellungen über die Constitution dieser Verbindungen beruhen im Wesentlichen auf den von Kekulé im Jahre 1865 entwickelten Anschauungen — Benzoltheorie von Kekulé. Alle aromatischen Verbindungen leiten sich von einem aus 6 Atomen Kohlenstoff bestehenden Kerne ab, dessen einfachste Verbindung das Benzol C_6H_6 darstellt. Die Structur dieses Benzolkerns ist eine derartige, dass die 6 C-Atome eine geschlossene ringförmige Kette bilden, indem sie wahrscheinlich mit einander abwechselnd ein- und zweiwerthig gebunden sind, wie das durch folgende Darstellungen verdeutlicht wird:

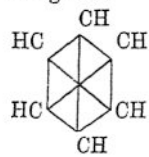


An jedes der 6 C-Atome ist im Benzol C_6H_6 1 Wasserstoffatom gebunden; alle anderen aromatischen Verbindungen leiten sich durch Ersetzung des Wasserstoffs ab und sind daher Derivate des Benzols.

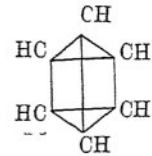
Die Annahme von drei zweiwerthigen Kohlenstoffbindungen (ähnlich wie in den ungesättigten Fettkörpern) erklärt am einfachsten die Fähigkeit der Benzolderivate, Additionsprodukte mit 2, 4 und 6 Atomen Chlor, Brom oder Wasserstoff zu bilden (s. S. 551); sie veranschaulicht am deutlichsten die synthetischen Bildungsweisen der Benzolderivate (s. S. 549), des Naphtalins, Phenanthrens etc. und scheint ferner auch aus dem grösseren Brechungsvermögen der Benzolverbindungen gefolgert werden zu müssen (vgl. S. 42). Auch die Volumzunahme bei der Umwandlung der normalen Benzole in ihre Hexahydrüre spricht für das Vorhandensein von 3 zweiwerthigen Kohlenstoffbindungen (s. S. 38).

Die angeführte Benzolformel von Kekulé giebt aber keinen Ausdruck für die Gleichwerthigkeit der Stellungen (1,2) und (1,6) (s. S. 523). Es sind daher, wie auch aus anderen Gründen, noch verschiedene andere Benzolformeln aufgestellt worden (s. G. Schultz, Chemie des Steinkohlentheers p. 111), von denen die *Prismenformel* von Ladenburg, die *Diagonalformel* von Claus und *Octaëderformel* von J. Thomsen noch in letzter Zeit Vertretung gefunden haben (s. J. Thomsen, Ber. **19**, 2944; Ladenburg, Ber. **20**, 62; Claus, Ber. **20**, 1422).

Den drei letzteren Formeln zu Folge ist im normalen Benzolkern jedes C-Atom mit 3 andern C-Atomen einwerthig verbunden und finden sich demnach im Benzolkern 9 einwerthige Kohlenstoffbindungen, wie sich das aus den folgenden Schemas der Diagonalformel und der Prismenformel ergiebt:



und



Das Stattfinden von 9 einwerthigen Bindungen sollte durch die Molecularvolume der Benzolverbindungen und besonders durch ihre Verbrennungswärme erwiesen werden (Theorie der Bildungswärme von J. Thomsen Ber. **13**, 1808 und Thermochemische Untersuchungen Bd. IV, 1886). Nach den neuesten Untersuchungen jedoch sprechen die Molecularvolume vielmehr für die Existenz von 3 zweiwerthigen Bindungen im Benzolkern (wie das der Benzolformel von Kekulé entspricht) (s. S. 38); während die aus der Verbrennungswärme abgeleiteten Schlussfolgerungen nach J. Brühl nicht begründet sind (Journ. pract. Chem. (2) Bd. **35**, 1). Ebenso wird auch durch die neuesten Untersuchungen über das Brechungsvermögen mit grosser Wahrscheinlichkeit erwiesen, dass im Benzol 3 (im Naphtalin 5) zweiwerthige oder Aethylenbindungen (CH=CH) bestehen (Brühl, Ber. **20**, 2288). Weitere Beweise für die Existenz von 3 zweiwerthigen Bindungen sind von A. v. Baeyer durch die Erforschung der Beziehungen zwischen den Derivaten des normalen und des reducirten Benzolkerns (s. S. 551) erbracht worden (Ber. **19**, 1797). Schliesslich ist noch hervorzuheben, dass alle neueren synthetischen Bildungsweisen des Benzolkerns (so die des α-Naphtols aus Phenylisocrotonsäure), ferner die ausschliessliche Befähigung der Orthoderivate, Anhydridverbindungen und Condensationsprodukte zu bilden, nur in der Benzolformel von Kekulé einfache Deutung finden.

Dennoch darf nicht ausser Acht gelassen werden, dass das Wesen der chemischen Affinität und die Art der Bindung der Atome völlig unbekannt sind und in unseren gegenwärtigen Structurformeln keinen vollen Ausdruck finden, dass daher auch die Benzolformel von Kekulé keine absolute Geltung haben kann. Es erscheint möglich dass, ausser der normalen Form, auch noch labile oder pseudomere Formen des Benzolkerns existiren (v. Ber. **20**, 2302). So findet die successive Einführung

von Chinongruppen O_2 in den Benzolkern nur in der Diagonalformel Erklärung (Ber. 20, 327). Das im späteren angewandte Sechseckschema (S. 544) abstrahirt von diesen Detailfragen und beansprucht nur eine Formulirung der Isomerien zu geben.

Die geschlossene Benzolkette zeichnet sich durch ihre grosse Beständigkeit aus, indem sie nur schwierig durch chemische Einwirkungen auseinander gerissen oder zerstört werden kann. Dieselbe Beständigkeit zeigen auch fast alle Benzolderivate. Sie sind in ihren äussern Eigenschaften meist besser charakterisirt, leichter krystallisirbar und reactionsfähiger als die Fettkörper.

Der Wasserstoff des Benzols kann leicht durch die Halogene und die Gruppen Nitro und Sulfo ersetzt werden:

C_6H_5Cl	$C_6H_5(NO_2)$	$C_6H_5(SO_3H)$
$C_6H_4Cl_2$	$C_6H_4(NO_2)_2$	$C_6H_4(SO_3H)_2$
. . .	. . .	. . .

Die *Bindung* der Halogenatome im Benzol ist eine weit *festere* als in den Methanderivaten; dieselben können meistens nicht mittelst doppelter Umsetzung gegen andere Gruppen ausgetauscht werden. Besonders charakteristisch für die Benzolderivate ist die Bildung von Nitrokörpern bei der directen Einwirkung von Salpetersäure, während die Fettkörper hierbei gewöhnlich oxydirt und zersetzt werden.

Durch Reduction der Nitrokörper entstehen die Amidoverbindungen:

$C_6H_5.NH_2$	$C_6H_4(NH_2)_2$	$C_6H_3(NH_2)_3$
Amidobenzol	Diamidobenzol	Triamidobenzol.

Als Zwischenprodukte der Reduktion erscheinen die sog. Azoverbindungen, während bei Einwirkung von salpetriger Säure auf die Amidoverbindungen die Diazoverbindungen gebildet werden; beide Körperclassen sind in der Fettreihe nur ausnahmsweise bekannt (v. S. 149).

Das Benzol besitzt einen mehr negativen Charakter als die Methankohlenwasserstoffe; die Phenylgruppe C_6H_5 steht gleichsam zwischen den positiven Alkylen C_nH_{2n+1} und den negativen Säureradicalen. Es zeigt sich das in der geringeren Basicität der Phenylamine (wie $C_6H_5.NH_2$) im Vergleich zu den Alkylaminen. Das Diphenylamin $(C_6H_5)_2NH$ ist eine noch schwächere Base; ihre Salze werden schon durch Wasser zerlegt. Das Triphenylamin $(C_6H_5)_3N$ vermag nicht mehr Salze zu bilden.

Das gleiche zeigt sich in den Hydroxylderivaten, die, ungleich den Alkoholen, einen mehr säureähnlichen Charakter besitzen. Die Phenole (wie $C_6H_5.OH$, Carbolsäure) bilden mit basischen Hydroxyden leicht Metallderivate; das Trioxybenzol $C_6H_3(OH)_3$ (Pyrogallussäure) reagirt schon ganz wie eine Säure.

Ersetzt man im Benzol Wasserstoff durch Hydroxyle, so entstehen die den Alkoholen vergleichbaren Phenole:

$C_6H_5.OH$	$C_6H_4(OH)_2$	$C_6H_3(OH)_3$
Phenol	Dioxybenzol	Trioxybenzol.

Aehnlich den tertiären Alkoholen enthalten die Phenole die Gruppe C.OH an drei C-Affinitäten gebunden (v. S. 98) und können daher durch Oxydation keine entsprechenden Aldehyde, Ketone oder Säuren bilden.

Durch Eintritt von Kohlenwasserstoffgruppen C_nH_{2n+1} in das Benzol deriviren die homologen Benzolkohlenwasserstoffe:

C_6H_6	$C_6H_5.CH_3$	$C_6H_4(CH_3)_2$	$C_6H_3(CH_3)_3$
Benzol	Methylbenzol	Dimethylbenzol	Trimethybenzol
$C_6H_5.C_2H_5$	$C_6H_4(C_2H_5)_2$	$C_6H_5.C_3H_7$	
Aethylbenzol	Diaethylbenzol	Propylbenzol,	

Ferner existiren ungesättigte Kohlenwasserstoffe:

$C_6H_5.CH{=}CH_2$	$C_6H_5.C{\equiv}CH$ etc.
Aethenylbenzol	Acetenylbenzol.

In diesen Kohlenwasserstoffen bewahrt der Benzolrest die specifischen Eigenschaften des Benzols; sein Wasserstoff kann leicht durch Halogene und die Gruppen NO_2 und SO_3H ersetzt werden. Dagegen verhalten sich die Seitenketten ganz analog den Kohlenwasserstoffen der Fettreihe; ihr Wasserstoff kann durch Halogene, nicht aber (bei Einwirkung von Salpetersäure oder Schwefelsäure) durch die Gruppen NO_2 und SO_3H substituirt werden. Je nachdem die Halogene (oder andere Gruppen) in den Benzolrest oder in die Seitenketten eintreten, deriviren verschiedene Isomere, wie

$$C_6H_4Cl.CH_3 \text{ und } C_6H_5.CH_2Cl$$
$$C_6H_3Cl_2.CH_3, \quad C_6H_4Cl.CH_2Cl \text{ und } C_6H_5.CHCl_2.$$

Die im Benzolrest enthaltenen Halogenatome sind sehr fest gebunden und einer doppelten Umsetzung meist nicht fähig, während die in den Seitenketten ganz in derselben Weise reagiren, wie in den Methanderivaten.

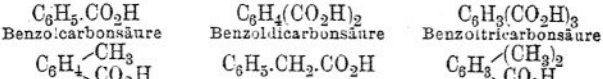
Ersetzt man in den Seitenketten Wasserstoff durch Hydroxyle, so entstehen die wahren Alkohole der Benzolreihe:

$C_6H_5.CH_2.OH$	$C_6H_5.CH_2.CH_2.OH$	$C_6H_4{<}^{CH_3}_{CH_2.OH}$
Benzylalkohol	Phenylaethylalkohol	Tolylalkohol.

von denen die primären durch Oxydation Aldehyde und Säuren bilden:

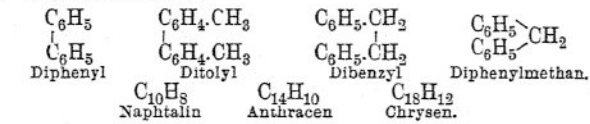
$C_6H_5.CHO$	$C_6H_5.CH_2.CHO$	$C_6H_4{<}^{CH_3}_{CHO}$
Benzylaldehyd	Phenylaethylaldehyd	Tolylaldehyd.

Die Säuren können auch durch directe Einführung von Carboxylgruppen in das Benzol oder durch Oxydation der Homologen des Benzols gebildet werden:

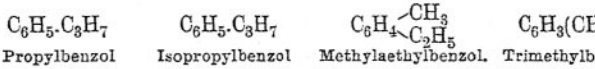


In diesen Säuren, wie auch in den Alkoholen und Aldehyden, ist der Wasserstoff des Benzolrestes ebenfalls durch Halogene und die Gruppen NO_2, SO_3H, OH etc. ersetzbar.

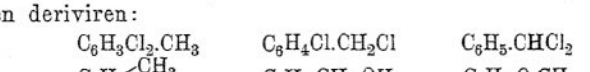
Ferner können mehrere Benzolreste direct oder durch Vermittelung einzelner Kohlenstoffatome zu höhern Kohlenwasserstoffen zusammentreten:



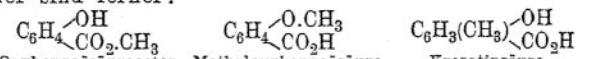
Structur der Isomeren. Unter den Benzolderivaten sind zahlreiche Isomerien möglich. Eine Art der Isomerie entspricht ganz derjenigen in der Fettreihe; sie beruht auf der Isomerie der nähern Gruppen und ihrer verschiedenen Bindung im Benzolrest oder in der Seitenkette. So sind von einem Kohlenwasserstoff C_9H_{12} folgende Isomere möglich:



Die durch Substitution des Benzolrestes entstehenden Producte sind isomer mit denen, welche durch Substitution der Seitenketten deriviren:



Isomer sind ferner:



etc.

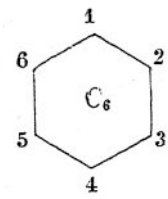
Eine andere Art der Isomerie der Benzolderivate beruht auf der Structur des Benzolkernes und wird durch die relativen Stellungen der substituirenden Gruppen im Benzolkern bedingt; man bezeichnet diese Art als Orts- oder Stellungsisomerie.

Alle bis jetzt bekannten Thatsachen sprechen mit voller Bestimmtheit dafür, dass der Benzolkern oder das Benzol eine symmetrische Structur besitzt, dass alle 6 Wasserstoffatome, oder richtiger die 6 Affinitäten des Benzolkerns gleichartig sind (ähnlich wie die 4 Affinitäten des Kohlenstoffs). Wird im Benzol irgend ein Wasserstoffatom durch ein anderes Atom oder eine Atomgruppe ersetzt, so kann jede so entstehende Verbindung nur in je einer Modification existiren; es giebt nur *ein* Chlorbenzol, ein Nitrobenzol, ein Amidobenzol, ein Toluol, eine Benzoësäure etc. Die Verbindungen

C_6H_5Cl $C_6H_5(NO_2)$ $C_6H_5.NH_2$ $C_6H_5.CH_3$ $C_6H_5.CO_2H$ etc.

sind nur je in einer Modification bekannt.

Die Gleichwerthigkeit der 6 Affinitäten des Benzolkerns ergiebt sich nicht nur aus der Thatsache, dass bis jetzt kein Monoderivat des Benzols C_6H_5X in mehr als einer Modification dargestellt werden konnte, sondern kann auch in directer Weise nachgewiesen werden. So sind im Benzol 4 verschiedene Wasserstoffatome (1, 2, 3, 4) durch Hydroxyl ersetzt worden; in jedem Fall resultirt aber immer nur ein und dasselbe Phenol $C_6H_5.OH$ (Ladenburg, Ber. 7, 1684). Da nun ferner im Benzol je zwei gleichwerthige Ortho- und Metastellungen existiren (2 = 6 und 3 = 5, s. S. 547), so müssen alle 6 Affinitäten des Benzolkerns gleichwerthig sein.



Wegen dieser Symmetrie des aus 6 Atomen Kohlenstoff bestehenden Benzolkernes bezeichnet man denselben auch durch ein regelmässiges Sechseck; die Zahlen bedeuten die 6 Affinitäten, welche in den Benzolverbindungen durch andere Atome oder Gruppen gesättigt sind *).

Obgleich nun die 6 Wasserstoffatome im Benzol gleichwerthig sind, so ist indessen aus der graphischen Darstellung ersichtlich, dass von jedem durch Ersetzung zweier Wasserstoffatome im Benzol entstehenden Biderivat $C_6H_4X_2$ je drei Modificationen existiren können, deren Isomerie durch die relative

*) Die Seite 539 angeführte Benzolformel von Kekulé bietet keinen vollen Ausdruck für die Gleichwerthigkeit der 6 Affinitäten, da nach derselben die Combinationen _CX=CX_ und =CX_CX= d. h. die Benzolbiderivate (1,2) und (1,6) verschieden erscheinen, es aber nachgewiesen ist, dass dieselben identisch sind (s. S. 547). Das *Sechseckschema* abstrahirt von der Bindungsweise der vierten Kohlenstoffaffinitäten im Benzolring (s. S. 540), bietet aber einen vollen Ausdruck für die Gleichwerthigkeit der sechs Valenzen.

Stellung der zwei eintretenden Gruppen im Benzol bedingt wird. In der That sind von den meisten Biderivaten je *drei Modificationen* bekannt, von *keinem aber mehr als drei.* So giebt es drei Dioxybenzole, drei Bromnitrobenzole, drei Nitrophenole, drei Oxybenzoësäuren, drei Bromtoluole, drei Dimethylbenzole, drei Dicarbonsäuren u. s. w.; die Körper

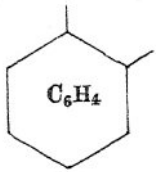
$C_6H_4\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}$ $C_6H_4\begin{matrix}Br\\NO_2\end{matrix}$ $C_6H_4\begin{matrix}Br\\NH_2\end{matrix}$ $C_6H_4\begin{matrix}CO_2H\\OH\end{matrix}$

$C_6H_4\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$ $C_6H_4\begin{matrix}CO_2H\\CO_2H\end{matrix}$ etc.

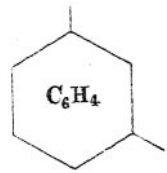
existiren in je drei Modificationen.

Ferner lassen sich die in obiger Reihe stehenden Körper durch verschiedenartige Reactionen in einander umwandeln; und zwar in der Weise, dass jede der drei isomeren Modificationen (bei normalen Reactionen) in die entsprechende Modification des andern Körpers übergeführt wird. Es existiren mithin 3 isomere Reihen von Biderivaten des Benzols, welche man als Ortho-, Meta- und Para-reihe bezeichnet: — und zwar benennt man als Orthoverbindungen diejenigen, welche zu der Reihe der Phtalsäure gehören; als Meta- oder Isoverbindungen die dem Isoxylol und der Isophtalsäure entsprechenden; als Paraverbindungen diejenigen, welche der Parabrombenzoësäure und Terephtalsäure entsprechen.

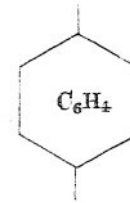
Die Zugehörigkeit einer isomeren Modification zu einer der drei Reihen wird daher rein empirisch durch ihre directe oder indirecte Ueberführung in eine der drei Dicarbonsäuren $C_6H_4(CO_2H)_2$ (Phtalsäure, Isophtalsäure und Terephtalsäure) festgestellt. Es ist indessen gelungen, mit voller Sicherheit auch die relativen Stellungen der substituirenden Gruppen im Benzolkern zu ermitteln. In den Orthoverbindungen sind 2 benachbarte Wasserstoffatome des Benzols ersetzt (der Oerter 1 : 2 oder 1 : 6, wobei 1 ein beliebiges der sechs gleichwerthigen Wasserstoffatome bezeichnet); die Metaverbindungen besitzen die Structur 1 : 3 oder 1 : 5, während in den Paraverbindungen zwei gegenüberstehende (durch zwei Kohlenstoffatome getrennte) Affinitäten gebunden sind (die Oerter 1 : 4). Deutlicher sind die verschiedenen Stellungen aus folgenden graphischen Darstellungen ersichtlich:



Orthoderivate (1,2)



Metaderivate (1,3)



Paraderivate (1,4)

Als Hauptrepräsentanten der drei isomeren Reihen seien folgende Körper angeführt:

	(1,2)	(1,3)	(1,4)
$C_6H_4{<}^{OH}_{OH}$	Brenzcatechin	Resorcin	Hydrochinon.
$C_6H_4{<}^{OH}_{CO_2H}$	Salicylsäure	Oxybenzoësäure	Paraoxybenzoësäure.
$C_6H_4{<}^{CH_3}_{CH_3}$	Orthoxylol	Isoxylol	Paraxylol.
$C_6H_4{<}^{CO_2H}_{CO_2H}$	Phtalsäure	Isophtalsäure	Terephtalsäure.

Die Gründe, welche zur Annahme einer solchen Structur der isomeren Biderivate führen, können hier nur angedeutet werden; es sind folgende:

1) Die Phtalsäure wird durch Oxydation des Naphtalins erhalten; die Structur des Naphtalins (siehe dieses) ist nun höchst wahrscheinlich eine solche, dass in der aus ihm entstehenden Phtalsäure die beiden Carboxylgruppen nur die Stellung (1,2) haben können (Graebe).

2) Das Mesitylen $C_6H_3(CH_3)_3$ besitzt eine symmetrische Structur; die 3 Methylgruppen haben in ihm die Stellung (1, 3, 5, s. S. 549). Es folgt dies aus der Bildung des Mesitylens durch Condensation von drei Molecülen Aceton (A. Baeyer), ferner, mit voller Sicherheit, aus den Substitutionsproducten des Mesitylens (Ladenburg, Ber. VII, 1133). Ebenso spricht die Bildung der Uvitinsäure durch Condensation von Brenztraubensäure (S. 550) dafür, dass in ihr und folglich auch im Mesitylen die drei Seitengruppen die Stellung (1, 3, 5) haben. Ersetzt man nun im Mesitylen eine Methylgruppe durch Wasserstoff, so erhält man das Isoxylol genannte Dimethylbenzol $C_6H_4(CH_3)_2$, in welchem die zwei Methylgruppen nur die Stellung (1, 3) = (1, 5) haben können. Durch Oxydation des Isoxylols entsteht die Isophtalsäure $C_6H_4{<}^{CO_2H}_{CO_2H}$.

3) Aus dem Sechseckschema ist ersichtlich, dass für die Parastellung nur ein einziger Ort (der Ort 4 im Verhältniss zu 1) möglich ist, während für die Meta- und Orthostellung je zwei gleichwerthige

Oerter (die Oerter 3 und 5, resp. 2 und 6) existiren. Es lässt sich dies nun, auch ganz abgesehen von jeder graphischen Vorstellung des Benzolkerns, rein experimentell nachweisen. Es ist bewiesen, dass die Oerter 3 und 5 im Verhältniss zu 1 gleichwerthig, mithin die Metaderivate (1, 3) und (1, 5) identisch sind (Ann. **192**, 206. **222**, 68). In gleicher Weise sind die Orthoderivate (1, 2) und (1, 6) identisch, mithin die Oerter 2 und 6 gleichwerthig (Ber. **2**, 141 und Ann. **192**, 213), — während die Parastellung nur einmal im Benzolkern vorkommt (vgl. ferner Ber. **10**, 1218). Es ist nachgewiesen, dass der Paraoxybenzoësäure, dem Parabromtoluol und daher auch der Terephtalsäure diese Parastellung zukommt. Auch die neuesten Untersuchungen bestätigen an dem Oxymethylaethyl-benzonitril die Gleichheit der Stellungen 2 und 6 (Ber. **18**, Ref. 148); ebenso am Bromnitroparatoluïdin die Gleichheit der Oerter 3 und 5 (Ann. **234**, 159).

Ausser den angegebenen Grundlagen zur Ortsbestimmung im Benzolkern giebt es noch eine andere Methode (von Körner), welche genau zu denselben Resultaten geführt hat.

Ersetzt man in einer Paraverbindung (z. B. im Paradibrombenzol $C_6H_4Br_2$), noch ein Wasserstoffatom (etwa durch Nitro), so ist aus dem Sechseckschema ersichtlich, dass nur ein einziger Körper, nur ein Nitroparadibrombenzol entstehen kann, da die Oerter 2, 3, 5 und 6 (in welche die Nitrogruppe eintreten kann) zur Parastellung 1, 4 gleichwerthig sind. Aus dem Metadibrombenzol (1, 3) können dagegen 3 isomere Mononitroproducte entstehen, in welchen die Nitrogruppe die Oerter 2, 4 (= 6) oder 5 einnimmt. Das Orthodibrombenzol (1, 2) endlich kann 2 Mononitroderivate geben, mit der Stellung der Nitrogruppe in 3 (= 6) und 4 (= 5). Es sind daher 6 isomere Nitrodibrombenzole $C_6H_3\begin{cases}NO_2\\Br_2\end{cases}$ möglich: 1 das sich vom Para-, 3 die sich vom Meta- und 2 die sich vom Ortho-dibrombenzol ableiten. Umgekehrt kann durch Rückwärtsersetzung der Nitrogruppe durch Wasserstoff nur aus einem Nitrodibrombenzol Paradibrombenzol resultiren; aus drei anderen Nitrodibrombenzolen wird Meta-, aus 2 anderen Orthodibrombenzol entstehen. Diese Methode der Ortsbestimmung ist nun von Körner an den isomeren Tribrombenzolen mit Sicherheit durchgeführt worden (Gazzetta chimica ital. IV, 305). Auch die Untersuchung der 6 isomeren Dinitro- (oder Diamido-) Benzoësäuren $C_6H_3\begin{cases}CO_2H\\(NO_2)_2\end{cases}$ hat zu denselben Resultaten geführt (Griess. Ber. 5, 192 und 7, 1223). Ein weiterer Beweiss ergiebt sich aus den Derivaten der drei isomeren Xylole; vom Metaxylol leiten sich je 3 Nitroxylole, Xylidine und Xylenole ab, vom Orthoxylol 2, vom Paraxylol nur eines. Es folgt daraus, dass das Isoxylol und die Isophtalsäure die Stellung (1, 3) besitzen, das Orthoxylol und die Phtalsäure (1, 2), das Paraxylol und die Terephtalsäure aber (1, 4) sind (Ber. 18, 2687).

Dass in den Orthoverbindungen in der That zwei benachbarte C-Atome des Benzolkerns die Seitengruppen tragen, ergibt sich ferner aus ihrer Fähigkeit zu vielfachen sog. Condensationen und verschieden-

artigen Anhydridbildungen (vergl. die Phenylendiamine, Thioaniline, Cumarine, Indole, Phtalsäureanhydride etc.). Ferner sprechen auch krystallographische Gründe dafür, dass die Metaverbindungen in der Mitte zwischen den Ortho- und Paraverbindungen stehen (v. Zeitschr. f. Kryst. 1879, 171).

Das Sechseckschema des Benzols drückt mithin nicht nur alle Isomerieverhältnisse der Benzolderivate aus, sondern verdeutlicht vielfach auch ihr chemisches und physikalisches Verhalten.

Wenn im Benzol 3 oder mehr Wasserstoffatome ersetzt sind, so muss man zwei Fälle unterscheiden: die substituirenden Gruppen sind gleich oder ungleich. Im ersteren Falle sind von den Triderivaten, wie $C_6H_3(CH_3)_3$, je drei Isomere möglich, mit den Stellungen:

(1, 2, 3,) (1, 2, 4) und (1, 3, 5).

Man bezeichnet dieselben als *benachbarte* (1, 2, 3) oder (v) = vicinale, als *unsymmetrische* (1, 2, 4) oder (a) = asymm. und als *symmetrische* (1, 3, 5) oder (s)-Triderivate.

Für die Tetraderivate mit 4 gleichen Gruppen $C_6H_2X_4$ existiren (analog den Biderivaten) ebenfalls drei isomere Structurfälle:

(1, 2, 3, 4) (1, 2, 4, 5) und (1, 2, 3, 5).
benachbart symmetrisch unsymmetrisch.

Bei fünf und sechs gleichen Gruppen ist nur je eine Modification möglich; es giebt nur ein Pentachlorbenzol C_6HCl_5, nur ein Hexachlorbenzol C_6H_6.

Sind die substituirenden Gruppen ungleich, so ist die Zahl der möglichen Isomeren weit grösser; man kann dieselben leicht aus dem Sechseckschema ableiten. So entsprechen der Formel der Dinitrobenzoësäure $C_6H_3(NO_2)_2.CO_2H$ 6 isomere Körper:

(1, 2, 3) (1, 2, 4) (1, 2, 5) (1, 2, 6) (1, 3, 4) (1, 3, 5)

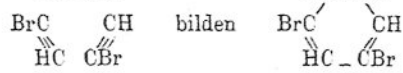
wo der Ort 1 durch die Carboxylgruppe vertreten ist.

Bildung der Benzolderivate. Die Benzolverbindungen können nur ausnahmsweise durch synthetische Reactionen aus Methanderivaten erhalten werden. Da sie in der Hitze meist sehr beständig sind (namentlich die Kohlenwasserstoffe und Aniline), so entstehen sie häufig beim Glühen der Methanderivate. So bilden sich beim Erhitzen von Acetylen in der Rothgluth Benzol und andere Kohlenwasserstoffe:

$$3C_2H_2 = C_6H_6.$$

Sehr leicht erfolgt die *Polymerisirung* des flüssigen Bromacetylens (S. 68) durch den Einfluss des Lichtes in das feste symm. Tribrombenzol (Ber. 18, Ref. 374):

$$3C_2HBr = C_6H_3Br_3 \text{ (1, 3, 5) oder}$$



Ebenso entsteht aus Jodacetylen C_2HJ beim Aufbewahren symm. Trijodbenzol $C_6H_3J_3$. Aus Dijodacetylen C_2J_2 entsteht im Licht oder beim Erwärmen Hexajodbenzol C_6J_6 (Ber. 18, 2276).

In ähnlicher Weise entsteht aus Allylen $CH_3.C{:}CH$ (S. 68) beim Destilliren der Lösung in Schwefelsäure symm. Trimethylbenzol (Mesitylen):

$$3CH{:}C.CH_3 = C_6H_3(CH_3)_3.$$

Noch leichter findet die Polymerisation des Crotonylens $CH_3.C{:}C.CH_3$ (S. 69) statt, indem es schon beim Schütteln mit Schwefelsäure in Hexamethylbenzol $C_{12}H_{18}$ umgewandelt wird (Ber. 14, 2073):

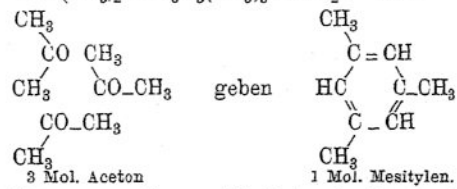
$$3CH_3.C{:}C.CH_3 = C_6(CH_3)_6.$$

Auf derselben Polymerisirung beruht die Umwandlung von Propiolsäure (S. 231) im Licht in Trimesinsäure (symm. Benzoltricarbonsäure) (Ber. 19, 2185):

$$3HC{:}C.CO_2H = C_6H_3(CO_2H)_3 \text{ (1, 3, 5).}$$

Sehr bemerkenswerth ist die Bildung von Benzolverbindungen aus Ketonen, indem hierbei wahrscheinlich die *Condensation* in ähnlicher Weise stattfindet, wie bei der Bildung von Crotonaldehyd aus Aldehyd (s. S. 179) und von Mesityloxyd aus Aceton (v. S. 191). So entsteht aus Aceton beim Destilliren mit Schwefelsäure in reichlicher Menge symm. Trimethylbenzol (Mesitylen):

$$3CO(CH_3)_2 = C_6H_3(CH_3)_3 + 3H_2O \text{ oder}$$



In derselben Weise entsteht aus Methylaethylketon $CH_3.CO.C_2H_5$ symm. Triaethylbenzol $C_6H_3(C_2H_5)_3$, aus Methylpropylketon $CH_3.$

$CO.C_3H_7$ Tripropylbenzol $C_6H_3(C_3H_7)_3$, aus Methylphenylketon $CH_3.CO.C_6H_5$ Triphenylbenzol $C_6H_3(C_6H_5)_3$.

Auch beim Erhitzen von Phoron mit Schwefelsäure wird Mesitylen (neben Aceton) gebildet, während durch P_2O_5 oder $ZnCl_2$ Pseudocumol entsteht.

Auf einer ähnlichen Ketoncondensation beruht die Bildung von Uvitinsäure $C_9H_8O_4$ beim Kochen von Pyrotraubensäure mit Baryt:

$$\underset{\text{Brenztraubensäure}}{3CH_3.CO.CO_2H} \text{ bilden } \underset{\text{Uvitinsäure}}{C_6H_3(CH_3)(CO_2H)_2}$$

ferner von Oxyuvitinsäure $C_6H_2(CH_3)\begin{cases}OH\\(CO_2H)_2\end{cases}$ bei der Einwirkung von Natriumacetessigsäureester auf Chloroform (s. Ann. 222, 258).

Eine andere synthetische Bildungsweise von Benzolderivaten beruht auf einer ähnlichen Condensation, wie sie bei der Bildung von Acetessigester stattfindet (s. S. 256). Dieselbe erfolgt durch die Einwirkung von Natrium auf verschiedene Säureester, indem Natriumaethylat oder Alkohol abgespalten wird, und kann als *Estercondensation* bezeichnet werden.

So entsteht aus Bernsteinsäureaethylester durch Einwirkung von Natrium der sog. Succinylbernsteinsäureester (Chinontetrahydrodicarbonsäureester) (s. S. 265 und Herrmann Ber. 16, 1411) (Baeyer 19, 428):

$$\begin{matrix}RO_2C.CH_2\\|\\CH_2.CO.OR\end{matrix} + \begin{matrix}RO.CO.CH_2\\|\\CH_2.CO_2R\end{matrix} = \begin{matrix}RO_2C.CH.CO.CH_2\\|\quad\quad|\\CH_2.CO.CH.CO_2R\end{matrix} + 2ROH.$$

Ferner entsteht durch Erhitzen von Natriummalonsäureester Phloroglucintricarbonsäureester (S. 401) (Baeyer, Ber. 18, 3454):

$$\begin{matrix}RO_2C.CHNa\\|\\CO.OR\end{matrix}\quad\begin{matrix}RO.CO.CHNa.CO_2R\\|\\CHNa.CO.OR\\|\\CO_2R\end{matrix} = \begin{matrix}RO_2C.CH.CO.CH.CO_2R\\|\quad\quad|\quad\quad|\\CO.CH.CO\\|\\CO_2R\end{matrix} + 3RONa$$

3 Mol. Na-Malonsäureester — Phloroglucintricarbonester

Aehnlich entsteht aus Acetondicarbonsäureester (S. 425) beim Erhitzen seiner Na-Verbindung Dioxyphenylessigdicarbonsäureester, der leicht in Orcin umgewandelt werden kann (Pechmann, Ber. 19, 1446):

$$2CO\begin{matrix}CH_2.CO_2K\\CH_2.CO_2K\end{matrix} = C_6HO_2\begin{cases}CH_2.CO_2R\\(CO_2R)_2\end{cases} + ROH + H_2O.$$

Es findet hierbei zunächst eine Ester- und dann eine Ketoncondensation statt.

Durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemenge von Essigsäureester mit Ameisensäureester entsteht, unter Abspaltung von Natriumaethylat und Wasser, Trimesinsäureester $C_6H_3(CO_2.C_2H_5)_3$ (1, 3, 5) (Piutti, Ber. 20, 537).

Durch Verkettung der beiden endständigen C-Atome entsteht aus Hexyljodid C_6H_3J beim Erhitzen mit JCl_5 Hexachlorbenzol C_6Cl_6, beim Erhitzen mit Brom schon bei 200° Hexabrombenzol C_6Br_6.

Bemerkenswerth ist ferner die synthetische Bildung von Benzolhexacarbonsäure $C_6(CO_2H)_6 = C_{12}H_6O_{12}$ (Mellithsäure) durch Oxydation von Graphit oder Holzkohle mit Chamäleonlösung. Ferner die Bildung der Kaliumverbindung des Hexaoxybenzols $C_6(OH)_6$ durch Erhitzen von CO mit Kalium (Nietzki, Ber. 18, 1836):

$$6CO + 6H = C_6O_6H_6.$$

Additionsproducte.

Manche Benzolderivate sind befähigt direct 2, 4 und 6 Atome Chlor, Brom oder Wasserstoff zu binden, indem hierbei wahrscheinlich die 3 zweiwerthigen Bindungen der Kohlenstoffatome (ähnlich wie bei den Aethylenen) in einwerthige Bindungen übergeführt werden:

$$C_6H_6.Cl_2 \quad C_6H_6.Cl_4 \quad C_6H_6.Cl_6.$$

Die so entstehenden Additionsproducte enthalten noch die ringförmig geschlossene Benzolkette und sind die Verbindungen C_6X_{12} nicht befähigt, weitere Affinitäten zu binden, wodurch, unter Sprengung des Benzolringes, Hexanderivate C_6X_{14} entstehen würden. Sie sind daher wahre Benzolderivate und werden leicht wieder in normale Benzolderivate C_6X_6 übergeführt (v. S. 555 und 556).

Durch die neuesten Untersuchungen von Baeyer ist es erwiesen, dass das Hexahydrobenzol $C_6H_6.H_6$ in der That identisch ist mit dem (dem Tetra- und Pentamethylen analogen) Hexamethylen C_6H_{12} (Baeyer, Ber. 19, 1798):

$$C_6H_6.H_6 = CH_2\begin{matrix}\diagup CH_2-CH_2\diagdown \\ \diagdown CH_2-CH_2\diagup\end{matrix}CH_2.$$

Der normale Benzolring, in welchem jedes C-Atom mit 3 Affinitäten an Kohlenstoff gebunden ist, wird nach Baeyer als *tertiärer* Benzolring, der reducirte C_6H_{12} als *secundärer* Benzolring bezeichnet.

Die Sprengung des geschlossenen (normalen oder reducirten) Benzolringes findet nur schwierig und ausnahmsweise statt. Bemerkenswerth ist die Spaltung von Protocatechusäure, Brenzcatechin etc. durch salpetrige Säure unter Bildung von Dioxyweinsäure (S. 478). Ferner die Spaltung von Benzol durch Chlor-

säure unter Bildung von Trichloracetylacrylsäure und Maleïnsäure (s. S. 268). In gleicher Weise entsteht aus Gallussäure die sog. Isotrichlorglycerinsäure (S. 451). Durch sehr energische Oxydationen werden die Benzolkörper völlig zerstört, unter Bildung von CO_2, Ameisensäure oder Essigsäure.

Kohlenwasserstoffe. C_nH_{2n-6}.

Die Homologen des Benzols entstehen durch Ersetzung von Wasserstoff im Benzol durch Alkyle:

C_6H_6	$C_6H_5.CH_3$	$C_6H_4(CH_3)_2$	$C_6H_3(CH_3)_3$	$C_6H_2(CH_3)_4$
Benzol	Toluol	Xylole	Trimethylbenzole	Durol.
Siedep. 80,5°	110°	137—140°	163—166°	190°

$C_6H_5.C_2H_5$	$C_6H_5.C_3H_7$	$C_6H_5.C_3H_7$	$C_6H_5.C_4H_9$
Aethylbenzol	Propylbenzol	Isopropylbenzol	Isobutylbenzol.
134°	157°	151°	163°

Durch den Eintritt einer Methylgruppe in den Benzolkern wird der Siedepunkt um etwa 29—26° erhöht; der Eintritt in die Seitenkette bewirkt eine Erhöhung von etwa 23—19°. Die ortsisomeren Körper (S. 543) haben gewöhnlich sehr nahe liegende Siedepunkte; die Orthoderivate sieden meist um etwa 5°, die Metaderivate um 1° höher als die Paraderivate.

Bildungsweisen. Die wichtigsten allgemeinen Bildungsweisen der Benzolkohlenwasserstoffe sind folgende:

1) Einwirkung von Natrium auf ein Gemenge bromirter Benzolkohlenwasserstoffe mit Bromiden oder Jodiden der Alkyle in ätherischer Lösung — Reaction von Fittig, (v. S. 50):

$$C_6H_5Br + CH_3J + 2Na = C_6H_5.CH_3 + NaJ + NaBr$$

$$C_6H_4Br.C_2H_5 + C_2H_5J + 2Na = C_6H_4\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix} + NaJ + NaBr \text{ etc.}$$

Zur Ausführung dieser Synthesen mengt man das Bromid mit dem Alkyljodide und mit Aether (Wasser- und Alkohol-frei), fügt metallisches Natrium in dünnen Scheiben hinzu, lässt einige Zeit stehen und erwärmt dann auf dem Wasserbade mit Rückflusskühler; einige Tropfen Essigester befördern zuweilen die Reaction. Die Para- und Orthoderivate, wie $C_6H_4Br.CH_3$ und $C_6H_4Br_2$, reagiren meist leicht; bei den schwieriger angreifbaren Metaderivaten nimmt man an Stelle der Alkyljodide die Bromide, oder man wendet jodirte Benzole an.

2) Einwirkung der Alkylhaloide auf Benzolkohlenwasserstoffe bei Gegenwart von Aluminiumchlorid (Zinkchlorid oder Eisenchlorid) — Reaction von Friedel und Crafts.

Es entstehen hierbei wahrscheinlich zuerst metallorganische Verbindungen, wie $C_6H_5.Al_2Cl_5$, die dann auf die Alkylhaloide einwirken:

$$C_6H_6 + CH_3Cl = C_6H_5.CH_3 + HCl$$
$$C_6H_6 + 2CH_3Cl = C_6H_4(CH_3)_2 + 2HCl \text{ etc.}$$

Es gelingt so selbst Hexamethylbenzol $C_6(CH_3)_6$ darzustellen. In ähnlicher Weise reagiren mit den Benzolkohlenwasserstoffen sehr verschiedenartige Halogenverbindungen, wie Chloroform (s. Diphenylmethan) und die Säurechloride (s. Ketone).

Zur Ausführung dieser Synthesen fügt man zu dem Benzol $AlCl_3$ ($^1/_5$—$^1/_3$ Th.) und leitet unter Erwärmen CH_3Cl oder C_2H_5Cl ein; oder man fügt zu dem Gemenge des Benzolkörpers mit dem Chloride oder Bromide $AlCl_3$ und erwärmt bis die HCl-Entwickelung nahezu beendet ist (Ber. **16**, 1745). Zuweilen wirkt CS_2 als Verdünnungsmittel günstig. Das Produkt wird dann allmählig mit Wasser versetzt, mit Sodalösung erwärmt, und das abgeschiedene Oel destillirt. Ueber die Methylirung der homologen Benzole s. Ber. **14**, 2624. Eine Zusammenstellung der mittelst $AlCl_3$ ausgeführten Synthesen s. Friedel, Ann. Chim. Phys. (6) I, 449.

Die Einwirkung von $AlCl_3$ ist häufig eine weit complicirtere, indem nicht nur synthetische Reactionen, sondern auch sog. Zersplitterungen, Abspaltungen und Uebertragungen von Alkylen bewirkt werden. So entstehen aus Toluol:Benzol, Xylol etc. (s. Anschütz, Ber. **18**, 338 und 657; Friedel, Ber. **18**, Ref. 336). Eine Zusammenstellung der complicirten Reactionen s. Ann. **235**, 150 und 299.

Eine ähnliche Alkylirung des Benzolkerns findet statt, wenn man die HCl-Salze der alkylirten Aniline für sich, oder die HCl-Aniline mit Methylalkohol auf 250—300° erhitzt, wobei schliesslich die Amidgruppe eliminirt wird (v. Ber. **13**, 1729); ferner beim Erhitzen der Aniline mit Fettalkoholen und Zinkchlorid auf 250° (Ber. **16**, 105):

$$C_6H_5.NH_2 + C_2H_5.OH = C_6H_4\begin{matrix}NH_2\\C_2H_5\end{matrix} + H_2O.$$

In gleicher Weise entstehen aus Phenol $C_6H_5.OH$ beim Erhitzen mit Fettalkoholen und $ZnCl_2$ homologe Phenole (s. diese). Bemerkenswerth ist ferner die leichte Bildung von Isobutylbenzol, beim Erhitzen von Benzol und Isobutylalkohol mit $ZnCl_2$.

3) Trockene Destillation eines Gemenges der aromatischen Säuren mit Kalk oder Natronkalk (v. S. 49); zur Beförderung der Wärmeleitung fügt man Eisenfeile hinzu. Hierbei werden unter Abspaltung aller Carboxyle die Stammkohlenwasserstoffe abgeschieden:

$$C_6H_5.CO_2H = C_6H_6 + CO_2$$
$$C_6H_4(CO_2H)_2 = C_6H_6 + 2CO_2$$
$$C_6H_4(CH_3).CO_2H = C_6H_5.CH_3 + CO_2.$$

4) Erhitzen von sauerstoffhaltigen Derivaten, wie von Phenolen und Ketonen, mit Zinkstaub oder HJ-Säure und Phosphor; es ist bemerkenswerth, dass hierbei z. B. Benzophenon $C_6H_5.CO.C_6H_5$ leicht, dagegen Diphenylaether $C_6H_5.O.C_6H_5$ nicht reducirt wird.

5) Die synthetischen Bildungsweisen von Benzolen aus Fettkörpern, namentlich Acetylenen und Ketonen, sind S. 549 erwähnt worden.

6) Trockene Destillation verschiedenartiger nicht flüchtiger Kohlenstoffverbindungen, wie Holz, Harze, bituminöse Schiefer und besonders Steinkohle. Auch flüchtige Methanderivate (wie CH_4, Alkohol, Aether) bilden beim Durchleiten ihrer Dämpfe durch glühende Röhren unter Entwickelung von Wasserstoff: Acetylen, Benzol und seine Homologen, Styrol C_8H_8, Naphtalin $C_{10}H_8$, Anthracen etc. (*Pyrogene Synthesen*). In gleicher Weise verhalten sich Petroleum und Braunkohlentheer, welche Aethankohlenwasserstoffe enthalten; desgleichen ein Gemenge von Benzoldampf mit Aethylen (Ber. 20, 660).

Als Haupt- und fast ausschliessliches Material zur Gewinnung der Benzolkohlenwasserstoffe dient der Steinkohlentheer, welcher bei der Gasfabrikation in grosser Menge gewonnen wird. Durch Destillation scheidet man den Theer in leichtes und schweres Steinkohlentheeröl. Ersteres von etwa 60—180° siedend, enthält hauptsächlich Benzol, Toluol, die 3 Xylole und Trimethylbenzole und Durol; in Betreff ihrer Natur und Bildung s. Ber. 18, 3032, 19, 2513. Zur Abscheidung dieser Kohlenwasserstoffe schüttelt man das leichte Oel mit etwas Schwefelsäure und dann Kalilauge, wäscht, trocknet und fractionirt über Natrium. Das schwere Steinkohlentheeröl, welches von 160 bis 220° siedet und in Wasser untersinkt, besteht hauptsächlich aus Phenol, Kresol und Naphtalin. Der höher siedende Theil des Theeröls enthält die festen Kohlenwasserstoffe: Naphtalin $C_{10}H_8$, Acenaphten $C_{12}H_{10}$, Anthracen und Phenanthren $C_{14}H_{10}$, Pyren $C_{16}H_{10}$, Chrysen $C_{18}H_{12}$ und andere. Natürlich gebildet finden sich einige Benzolkohlenwasserstoffe in geringer Menge in einigen Naphtaarten (s. S. 57) (über ihren Nachweis mittelst Brom und $AlBr_3$ s. Ber. 16, 2295); ferner in verschiedenen aetherischen Oelen (zugleich mit Aldehyden, Alkoholen und Säuren).

Durch Destillation von Campher mit Zinkchlorid oder Schwefelphosphor entstehen, neben Phenolen, Benzol und seine Homologen (s. Cymol, S. 562).

Eigenschaften. Die Benzolkohlenwasserstoffe sind meist flüchtige Flüssigkeiten, die, in Wasser unlöslich, sich in Alkohol und Aether lösen; einige, welche nur Methylgruppen enthalten (Durol, Penta- und Hexamethylen), sind bei gewöhnlicher Temperatur fest. In conc. Schwefelsäure lösen sie sich beim Erwärmen zu Sulfosäuren (wie $C_6H_5.SO_3H$), aus welchen durch

trockene Destallition oder durch Erhitzen mit conc. HCl-Säure wieder die Kohlenwasserstoffe abgespalten werden können (siehe Benzolsulfosäuren). Es beruht hierauf ein Verfahren zur Trennung der Benzole von den Grenzkohlenwasserstoffen, sowie zu ihrer Reindarstellung. In conc. Salpetersäure lösen sich die Benzole zu Nitrokörpern.

Durch Oxydation mittelst Salpetersäure, Chromsäuremischung, Kaliumpermanganat oder Ferridcyankalium werden die Seitenketten der Benzolhomologen in CO_2H-Gruppen übergeführt, wodurch Säuren gebildet werden (s. aromatische Säuren). Das Benzol wird durch energische Oxydation zu CO_2 verbrannt; in sehr geringer Menge entstehen hierbei Benzoësäure und Phtalsäure.

Mit Chromylchlorid CrO_2Cl_2 bilden die homologen Benzole Verbindungen, aus denen durch Wasser aromatische Aldehyde (s. diese) gebildet werden.

Beim Erhitzen mit conc. HJ-Säure oder mit Jodphosphonium PH_4J auf etwa 300° bilden die Benzolkohlenwasserstoffe Wasserstoffadditionsproducte (S. 551); und zwar entsteht mit PH_4J aus Toluol das Dihydrür $C_7H_8.H_2$, aus Isoxylol das Tetrahydrür $C_8H_{10}.H_4$, aus Mesitylen das Hexahydrür $C_9H_{12}.H_6$, während mit viel HJ-Säure aus allen Benzolen schliesslich die Hexahydrüre C_nH_{2n} gebildet werden. Diese Hexahydrüre bilden wahrscheinlich die aus dem kaukasischen Petroleum (S. 57) abgeschiedenen sog. Naphtene (Ber. **20**, 1853).

Die Benzolhydrüre lösen sich beim Schütteln mit rauchender Schwefelsäure auf, unter Einwickelung von CO und SO_2 und Bildung von Sulfosäuren der normalen Benzole. So entsteht aus dem sog. Oktonaphten C_8H_{16} m-Xylolsulfosäure. Auch durch andere Oxydationsmittel werden die addirten H-Atome häufig abgespalten oder es findet eine vollständige Verbrennung der Benzolhydrüre statt. Durch rauchende Salpetersäure werden die Benzolhydrüre theils zu Nitroverbindungen der normalen Benzole gelöst, theils (beim Erwärmen) völlig verbrannt (Ber. **20**, 1850). Beim Kochen mit ammoniakalischer Silberlösung reduciren viele Hydro-additionsproducte metallisches Silber.

---

1) **Benzol** C_6H_6, im Steinkohlentheer enthalten, entsteht durch trockene Destillation aller nur CO_2H-Seitengruppen enthaltenden Benzolcarbonsäuren (s. S. 553).

Zur Gewinnung des Benzols trennt man aus dem gereinigten Steinkohlentheeröl die bei 80—85° siedende Fraction ab, lässt sie in einer Kältemischung gefrieren und presst das feste Benzol in der Kälte ab. Um ganz reines Benzol zu erhalten, destillirt man ein Gemenge von Benzoësäure (1 Th.) mit CaO (3 Th.).

Das gewöhnliche Steinkohlentheerbenzol, auch das gew. gereinigte, enthält stets Thiophen C_4H_4S und giebt daher die Indopheninreaction (s. S. 513). Mit Natrium erhitzt giebt es die Na_2S-Reaction. Durch

conc. Schwefelsäure wird es gebräunt, durch N_2O_3-haltige Schwefelsäure violett gefärbt (Ber. **16**, 1473).

Das Benzol ist eine bewegliche, ätherisch riechende Flüssigkeit, vom sp. Gew. 0,899 bei 0^0 (0,8799 bei 20^0). Es erstarrt gegen 0^0, schmilzt bei $+ 8^0$ und siedet bei $80{,}5^0$. Brennt mit leuchtender Flamme, mischt sich mit absol. Alkohol und Aether und löst sehr leicht Harze und Fette, wie auch Schwefel, Jod und Phosphor.

Benzolhexahydrür $C_6H_6.H_6$ (s. oben) siedet bei 69^0; sp. Gew. 0,76 bei 0^0.

2) **Toluol** $C_7H_8 = C_6H_5.CH_3$, aus dem Steinkohlentheeröl, entsteht bei der trockenen Destillation von Tolubalsam und vieler Harze. Synthetisch wird es erhalten durch Einwirkung von Natrium auf C_6H_5Br und CH_3J; ferner durch Destillation von Toluylsäure $C_6H_4\begin{smallmatrix}CH_3\\CO_2H\end{smallmatrix}$ mit Kalk. Es ist dem Benzol sehr ähnlich, siedet bei $110{,}3^0$ und hat das sp. Gew. 0,882 bei 0^0 (0,8656 bei 20^0). Erstarrt noch nicht bei -28^0. Mit verdünnter Salpetersäure oder Chromsäure oxydirt, bildet es Benzoësäure $C_6H_5.CO_2H$; mit Chromylchlorid entsteht Benzaldehyd.

Das gew., nicht völlig gereinigte Toluol enthält etwas Thiotolen und giebt daher die Phenanthrenchinonreaction (s. S. 514 u. Ber. **17** 1338).

Toluoldihydrür $C_7H_8.H_2$ siedet bei 105—108^0. **Toluolhexahydrür** $C_7H_8.H_6$ siedet bei 97^0; sp. Gew. 0,772 bei 0^0.

3) Kohlenwasserstoffe C_8H_{10}:

$C_6H_4(CH_3)_2$ — 3 Isomere $C_6H_5.C_2H_5$ — 1 Modific.

Die 3 Dimethylbenzole $C_6H_4(CH_3)_2$ oder Methyltoluole (Ortho-, Meta- und Para) werden **Xylole** genannt und finden sich im Steinkohlentheeröl. Beim Einleiten von CH_3Cl in ein Gemenge von Benzol oder Toluol mit $AlCl_3$ (S. 553) entsteht Orthoxylol neben wenig Paraxylol (Ber. **14**, 2627).

Der bei 136—141^0 siedende Antheil des Steinkohlentheeröls enthält, neben Aethanen (bis zu 10%), wechselnde Mengen von Metaxylol (bis 85%), Paraxylol (bis 20%) und Orthoxylol (bis 20%). Beim Kochen des Gemenges mit verdünnter Salpetersäure (1 Th. NO_3H mit 3 Th. Wasser) werden Ortho- und Paraxylol zu den entsprechenden Toluylsäuren $C_6H_4(CH_3).CO_2H$ oxydirt, während Metaxylol und die Aethane unverändert bleiben. Schüttelt man das rohe Xylol mit gew. Schwefelsäure, so lösen sich Ortho- und Metaxylol zu Sulfosäuren; das Natriumsalz der Orthoxylolsulfosäure ist in Wasser schwer löslich. Paraxylol löst sich nur in rauchender Schwefelsäure. Beim Destilliren von Rohxylol mit Wasserdampf geht Paraxylol zuerst über (Ber. **10**, 1013, **14**, 2625, **17**, 444).

Orthoxylol (1, 2) entsteht aus Orthobromtoluol mit CH_3J und Natrium und wird aus Toluol mittelst CH_3Cl und $AlCl_3$ gewonnen (Ber. 14, 2628); zugleich entsteht hierbei auch Metaxylol (Ber. 18, 342). Es siedet bei 142—143° (i. D.). Durch verdünnte Salpetersäure wird es zu o-Toluylsäure $C_6H_4(CH_3).CO_2H$ und Phtalsäure oxydirt, durch Chromsäuremischung wird es zu CO_2 verbrannt; durch Kaliumpermanganat entsteht nur Phtalsäure (Ber. 19, 3084).

Durch ein Gemenge von NO_3H und SO_4H_2 wird das Orthoxylol nur bei andauerndem Erhitzen (6—8) Stunden nitrirt. Durch Bromiren bei 150° entsteht o-Xylylenbromid $C_6H_4(CH_2Br)_2$, das bei 94° schmilzt (Ber. 17, 123).

Beim Erhitzen der 3 Xylole mit PCl_5 im Rohr tritt das Chlor zunächst in die Seitengruppen ein (Ber. 19, Ref. 24). Das so erhaltene o-Xylylenchlorid $C_6H_4(CH_2Cl)_2$ entsteht auch aus Phtalylalkohol, schmilzt bei 54° und siedet unter 20 mm. Druck bei 145°.

o-Xyloldihydrür C_8H_{12} stellt das aus Cantharidin durch Erhitzen mit P_2S_5 dargestellte sog. Cantharen dar. Es besitzt einen Terpentin-ähnlichen Geruch und verharzt leicht an der Luft (Ber. 19, 1406).

Metaxylol oder **Isoxylol** (1, 3) wird aus Steinkohlentheeröl gewonnen und entsteht aus dem Mesitylen $C_6H_3(CH_3)_3$ (1, 3, 5) durch Vermittelung der Mesitylensäure $C_6H_3\{^{CO_2H}_{(CH_3)_2}$ beim Erhitzen derselben mit Kalk. Aus Metabromtoluol $C_6H_4Br.CH_3$ konnte es nicht erhalten werden, wohl aber in geringer Menge aus Metajodtoluol. Es siedet bei 139°; sp. Gew. 0,878 bei 0°. Durch verdünnte Salpetersäure wird es erst bei 130° oxydirt (s. o.); durch Chromsäuremischung wird es schwerer angegriffen als Paraxylol und giebt Isophtalsäure $C_6H_4(CO_2H)_2$. Durch $KMnO_4$ entstehen Isotoluylsäure und Isophtalsäure. Beim Erhitzen mit HJ oder PH_4J entstehen die Hydrüre: $C_8H_{10}.H_4$ und $C_8H_{10}.H_6$. Letzteres siedet bei 118° und giebt mit Salpeter-Schwefelsäure Trinitroisoxylol; es scheint identisch zu sein mit dem sog. Octonaphten (S. 555).

Durch Chloriren von Metaxylol in der Siedehitze entsteht m-Tolylchlorid $C_6H_4(CH_3).CH_2Cl$, das bei 195° siedet.

Beim Erwärmen von Metaxylol mit rauchender NO_3H entsteht ein Dinitroproduct, das bei 93° schmilzt. Durch Einwirkung von SO_4H_2 und NO_3H entsteht ein Trinitroproduct $C_6H(NO_2)_3(CH_3)_2$, das bei 176° schmilzt. Durch Reduction dieser Nitroproducte erhält man charakteristische Amidoproducte. Durch kalte rauchende NO_3H entsteht die Mononitroverbindung, welche bei +2° schmilzt und bei 237—239° siedet.

Paraxylol (1, 4) entsteht auch durch Destillation von Campher mit $ZnCl_2$ und wird rein erhalten durch Einwirkung von Natrium und CH_3J auf Parabromtoluol $C_6H_4Br.CH_3$ oder leichter auf Paradibrombenzol $C_6H_4Br_2$ (Ber. 10, 1356). Siedet bei 136—137; sp. Gew. 0,862 bei 19°. Das reine Paraxylol erstarrt in der Kälte zu monoklinen Prismen, die bei 15° schmelzen. Durch verdünnte Salpetersäure wird es zuerst zu Paratoluylsäure, dann zu Terephtalsäure $C_6H_4(CO_2H)_2$ oxydirt. Chromsäure bildet direct Terephtalsäure. Rauchende Salpeter-

säure bildet zwei isomere Dinitroparaxylole $C_6H_2(NO_2)_2(CH_3)_2$: das eine schmilzt bei 93°, das andere, in Alkohol schwerer lösliche, bei 123,5°. Durch $NO_3H + SO_4H_2$ entsteht ein Trinitroderivat $C_6H(NO_2)_3(CH_3)_2$, das bei 137° schmilzt. Durch Reduction der Nitroderivate entstehen wenig charakteristische Amidoderivate. Paraxylol löst sich nur in rauchender Schwefelsäure; seine Sulfosäure bildet grosse Krystalle und ist schwer löslich.

Aethylbenzol $C_6H_5.C_2H_5$ entsteht durch Einwirkung von Natrium auf C_6H_5Br und C_2H_5Br, von HJ-Säure auf Styrol $C_6H_5.C_2H_3$ und wird am besten durch Einwirkung von C_2H_5Cl und $AlCl_3$ auf Benzol gewonnen. Es siedet bei 134°; spec. Gew. 0,866 bei 22°. Durch verdünnte Salpetersäure und Chromsäure wird es zu Benzoësäure oxydirt; durch CrO_2Cl_2 entsteht Phenylacetaldehyd $C_6H_5.CH_2.CHO$. Durch rauchende Salpetersäure entstehen 2 flüssige Mononitroproducte $C_6H_4(NO_2).C_2H_5$ (1, 2) und (1, 4); ersteres siedet bei 227°, letzteres bei 245°. Die Halogenderivate des Aethylbenzols s. p. 571.

---

4) **Kohlenwasserstoffe** C_9H_{12}.

$C_6H_3(CH_3)_3$	$C_6H_4\begin{cases}CH_3\\C_2H_5\end{cases}$	$C_6H_5.C_3H_7$
Trimethylbenzole 3 Isomere	Methylaethylbenzole 3 Isomere	Propylbenzole 2 Isomere.

a) Trimethylbenzole.

1) **Mesitylen**, symmetrisches Trimethylbenzol $C_6H_3(CH_3)_3$ (1, 3, 5) findet sich im Steinkohlentheeröl und entsteht durch Destillation von Aceton oder Allylen mit Schwefelsäure; ferner auch aus Phoron (S. 549).

Zur Darstellung destillirt man aus einer Retorte ein Gemenge von Aceton (1 Vol.) mit SO_4H_2 (1 Vol.), die mit $^1/_2$ Vol. Wasser verdünnt ist, unter Zusatz von Sand. Das Destillat besteht aus zwei Schichten; die obere ölige Schicht wird abgehoben, mit Sodalösung gewaschen und fractionirt.

Es ist eine angenehm riechende Flüssigkeit, die bei 163° siedet. Beim Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure werden successive die Methylgruppen oxydirt und es entstehen Mesitylsäure, Mesidinsäure (Uvitinsäure) und Trimesinsäure $C_6H_3(CO_2H)_3$ (1, 3, 5). Durch Chromsäuremischung wird das Mesitylen zerstört unter Bildung von Essigsäure. Beim Erhitzen mit PH_4J auf 280° entsteht das Hexahydrür $C_9H_{12}.H_6$, das bei 138° siedet und bei der Oxydation dieselben Producte bildet wie Mesitylen.

Nitromesitylen $C_9H_{11}(NO_2)$, durch Nitrirung von Mesitylen in Eisessig, schmilzt bei 44°. Dinitromesitylen schmilzt bei 86°. Die Trinitroverbindung, durch Eintragen von Mesitylen in die kalte Mischung von NO_3H und SO_4H_2 erhalten, krystallisirt aus Benzol in grossen farblosen Nadeln, ist in heissem Alkohol und Aether schwer löslich und schmilzt bei 232°.

$C_6H_2Cl(CH_3)_3$ siedet bei 205°. $C_6HCl_2(CH_3)_3$ schmilzt bei 59° und siedet gegen 244°. $C_6Cl_3(CH_3)_3$ schmilzt bei 204°.

$C_6H_2Br(CH_3)_3$ erstarrt unter 0°, siedet bei 225°. $C_6HBr_2(CH_3)_3$ schmilzt bei 60°, $C_6Br_3(CH_3)_3$ bei 224°.

Isomerien unter diesen Substitutionsproducten sind der symmetrischen Structur des Mesitylens wegen nicht möglich (Ann. **179**, 163).

Durch Einwirkung von Brom auf siedendes Mesitylen entstehen die Mesitylbromide $C_6H_3(CH_3)_2.CH_2Br$, $C_6H_3(CH_3)(CH_2Br)_2$ und $C_6H_3(CH_2Br)_3$; letzteres schmilzt bei 94° (s. Ber. **19**, Ref. 25).

2) **Pseudocumol** $C_6H_3(CH_3)_3$ (1, 3, 4), unsymm. Trimethylbenzol, findet sich neben Mesitylen im Steinkohlentheeröl (bei 162—168° siedend) in annähernd gleicher Menge, kann aber nicht mittels fractionirter Destillation abgetrennt werden.

Zur Trennung des Pseudocumols von Mesitylen löst man das Gemenge in conc. Schwefelsäure und verdünnt mit Wasser: die schwer lösliche Cumolsulfosäure scheidet sich als Krystallbrei aus, während die Mesitylensulfosäure gelöst bleibt (Ber. **9**, 258). Durch Erhitzen der Sulfosäuren mit HCl-Säure auf 175° (v. S. 554) erhält man die Kohlenwasserstoffe.

Synthetisch entsteht es durch Einwirkung von Natrium und CH_3J auf Brom-paraxylol (1, 4) und Brom-metaxylol (1, 3) — daher die Structur (1, 3, 4). In geringer Menge wird es durch Erhitzen von Phoron mit P_2O_5 oder $ZnCl_2$ erhalten. Das Pseudocumol siedet bei 166°. Durch Salpetersäure wird es zu Xylylsäure und sog. Paraxylylsäure und dann zu Xylidinsäure $C_6H_3(CH_3)(CO_2H)_2$ oxydirt (s. diese).

Durch NO_3H und SO_4H_2 entsteht die Trinitroverbindung $C_6(NO_2)_3(CH_3)_3$, die, in Alkohol schwer löslich, aus Benzol in dicken, bei 185° schmelzenden Prismen krystallisirt. Durch Reduction mit H_2S entsteht aus ihr Nitro-cumidinsulfosäure (Ber. **20**, 966).

Fügt man allmählich Brom zu kaltem Pseudocumol, so bildet sich zuerst ein krystallinisches Monobromid (bei 73° schmelzend); bei weiterem Zusatz wird die Masse flüssig und erstarrt wieder zu dem Tribromid $C_6Br_3(CH_3)_3$, das bei 224° schmilzt. Ueber Pseudocumolsulfosäuren s. Ber. **19**, 1218.

Giesst man das aus Steinkohlentheeröl erhaltene rohe Cumol (gegen 163—168° siedend) in ein Gemenge von rauchender NO_3H und SO_4H_2, so resultirt eine krystallinische Masse, welche 3 Trinitrocumole enthält. Beim Krystallisiren aus Benzol scheidet sich zuerst das Mesitylen-derivat in langen Nadeln, dann das Pseudocumolderivat in dicken Prismen aus.

3) **Hemimellithol** $C_6H_3(CH_3)_3$ (1, 2, 3), benachb. Trimethylbenzol, ist zuerst aus α-Isodurylsäure $C_6H_2(CH_3)_3.CO_2H$ erhalten worden. Es findet sich im Steinkohlentheer (Ber. **19**, 2517) und entsteht synthetisch aus Brom-m-Xylol durch Natrium und Methyljodid. Es siedet bei 168—170°.

b) Aethyltoluole $C_6H_4\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}$.

o-Aethyltoluol, aus o-Bromtoluol, mittelst Aethylbromid und Natrium erhalten, siedet bei 160°. **m-Aethyltoluol**, aus m-Bromtoluol, sie-

det gegen 150° und giebt durch Oxydation Isophtalsäure. **p-Aethyltoluol** (1, 4), aus p-Bromtoluol, siedet bei 161—162° und bildet durch Oxydation Paratoluylsäure und Terephtalsäure.

c) Propylbenzole $C_6H_5.C_3H_7$.

Normalpropyl-benzol, aus C_6H_5Br mittelst Propyljodid oder -bromid und Natrium, ferner aus Benzylchlorid $C_6H_5.CH_2Cl$ mittelst Zinkaethyl erhalten, siedet bei 157°; spec. Gew. 0,881 bei 0°. Durch Bromiren in der Kälte entsteht aus ihm p-Brompropylbenzol $C_6H_4Br.C_3H_7$, das bei 220° siedet und mit Natrium und CO_2 normale Cuminsäure giebt (Ber. **15**, 698). Durch Bromiren in der Hitze entsteht $\beta\gamma$-Dibrompropylbenzol $C_6H_5.CHBr.CHBr.CH_3$ (Ber. **17**, 709). Mit Chromylchlorid giebt Propylbenzol Phenylpropionaldehyd $C_6H_5.CH_2.CH_2.CHO$.

Isopropylbenzol $C_6H_5.C_3H_7$, **Cumol** genannt, ist zuerst durch Destillation von Cuminsäure mit Kalk erhalten worden. Es entsteht synthet. durch Einwirkung von $AlCl_3$ auf ein Gemenge von Benzol mit Isopropylbromid oder Normal-propylbromid; im letzteren Falle findet eine Umlagerung der Normalpropylgruppe statt (s. S. 74 und 562). Ebenso entsteht es aus Normal- und aus Iso-propylchlorid. Seine Bildung aus Benzalchlorid $C_6H_5.CHCl_2$ mittelst Zinkmethyl bestätigt, dass in ihm die Isopropylgruppe enthalten ist.

Das Cumol siedet bei 153°; sp. Gew. 0,879 bei 0°. Parabromcumol $C_6H_4Br.C_3H_7$ giebt mit Natrium und CO_2 gew. Cuminsäure.

Im Thierkörper wird Normalpropylbenzol zu Benzoësäure, Isopropylbenzol aber zu Propylphenol oxydirt (Ber. **17**, 2551). Durch Oxydation mit Salpetersäure oder Chromsäuremischung entsteht aus beiden Benzoësäure.

---

4) Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{14}$:

$C_6H_2(CH_3)_4$	$C_6H_3\{^{C_2H_5}_{(CH_3)_2}$	$C_6H_4\{^{C_2H_5}_{C_2H_5}$	$C_6H_4\{^{C_3H_7}_{CH_3}$	$C_6H_5.C_4H_9$
3 Isomere	6 Isomere	3 Isomere	6 Isomere	4 Isomere.

a) **Tetramethylbenzole** $C_6H_2(CH_3)_4$.

Das symmetr. **Durol** (1, 2, 4, 5) entsteht aus Brompseudocumol $C_6H_2Br(CH_3)_3$ und aus Dibromisoxylol $C_6H_2Br_2(CH_3)_2$ mit CH_3J und Na, ferner aus Toluol mit CH_3Cl und $AlCl_3$ (Ann. **216**, 200). Es findet sich auch im Steinkohlentheeröl (Ber. **18**, 3034). Es ist krystallinisch, von campherähnlichem Geruch, schmilzt bei 79—80° und siedet bei 190°. Durch Salpetersäure wird es zu Durylsäure und Cumidinsäure $C_6H_2(CH_3)_2(CO_2H)_2$ oxydirt (woraus sich die symm. Constitution des Durols ergiebt, Ber. **11**, 31). Dibromdurol schmilzt bei 199°, Dinitrodurol $C_6(NO_2)_2(CH_3)_4$ bei 205°.

Durch Schütteln mit conc. Schwefelsäure wird Durol kaum gelöst. Beim Erwärmen auf 100° erleidet es eine eigenthümliche Um-

wandlung, unter Bildung von Hexamethylbenzol und der Sulfosäuren von Prehnitol, Pseudocumol und Isoxylol, die mittelst ihrer Amide getrennt werden können (Ber. **19**, 1212).

Das unsymm. **Isodurol** (1, 3, 5, 6 CH_3) entsteht aus Brommesitylen mit CH_3J und Na, und aus Mesitylen mittelst CH_3Cl und $AlCl_3$ (neben Durol (Ber. **18**, 338). Es siedet bei 195° und erstarrt nicht in der Kälte. Dibromisodurol schmilzt bei 209°, Dinitroisodurol bei 156°. Durch Oxydation mit Salpetersäure giebt Isodurol 3 Isodurylsäuren $C_6H_2(CH_3)_3.CO_2H$ (Ber. **15**, 1853) und schliesslich Mellophansäure.

Das benachb. Tetramethylbenzol (1, 2, 3, 4), **Prehnitol** genannt, entsteht aus Durol durch Erwärmen mit conc. Schwefelsäure (s. o.) und wird aus seiner Sulfosäure durch Erhitzen mit Salzsäure abgeschieden. Es ist flüssig und siedet bei 204°; erstarrt nur in einer Kältemischung und schmilzt dann bei —4°. Durch Oxydation mit Salpetersäure entsteht Prehnitylsäure $C_6H_2(CH_3)_3.CO_2H$ (Ber. **19**, 1214).

Identisch mit Prehnitol ist wahrscheinlich auch das aus Brompseudocumol erhaltene Tetramethylbenzol (Ber. **19**, 1553).

b) Symm. **Aethyldimethylbenzol** $C_6H_3\begin{cases}(CH_3)_2\\C_2H_5\end{cases}$ (1, 3, 5) entsteht (zugleich mit Methyldiaethylbenzol) durch Destillation eines Gemenges von Dimethylketon und Methylaethylketon mit Schwefelsäure (vergl. S. 549). Es siedet bei 185° und wird durch Salpetersäure zu Mesitylensäure und Uvitinsäure oxydirt. Das zugleich entstehende Methyldiaethylbenzol $C_6H_3\begin{cases}CH_3\\(C_2H_5)_2\end{cases}$ (1, 3, 5) siedet bei 198—200°.

(1, 2, 4)-**Aethyldimethylbenzol** (Laurol) entsteht durch Erhitzen von Campher mit $ZnCl_2$ oder Jod, siedet bei 189° und giebt mit Salpetersäure oxydirt Paraxylylsäure $C_6H_3(CH_3)_2.CO_2H$ (Ber. **16**, 2258).

c) p-**Diaethylbenzol** $C_6H_4(C_2H_5)_2$ (1, 4), aus p-Bromaethylbenzol oder p-Dibrombenzol, siedet bei 181° und wird zu p-Aethylbenzoësäure und Terephtalsäure oxydirt.

d) **Methylpropylbenzole** $C_6H_4\begin{cases}CH_3\\C_3H_7\end{cases}$.

Von den 6 möglichen Isomeren werden die mit der normalen Propylgruppe als Cymole, die mit Isopropyl als Isocymole bezeichnet.

Orthocymol (1, 2), aus Orthobromtoluol und Propyljodid mit Natrium entstehend, siedet bei 181—182°.

Metacymol (1, 3), aus Metabromtoluol und Propyljodid, siedet bei 176—177°. **Metaisocymol** (1, 3) findet sich im Harzöl und entsteht aus Toluol und Isopropyljodid bei Gegenwart von $AlCl_3$. Es siedet bei 171—175° und wird durch Chromsäure zu Isophtalsäure oxydirt. Ueber Sulfosäuren desselben s. Ber. **16**, 2748 und Ann. **235**, 275.

Paracymol $C_6H_4\begin{cases}CH_3\\C_3H_7\end{cases}$ (1, 4), Methyl-normalpropylbenzol, gew. **Cymol** genannt, findet sich im römischen Kümmelöl (von Cuminum Cyminum), neben Cuminaldehyd, und in einigen andern ätherischen Oelen. Es entsteht aus Thymol und Carvacrol $C_6H_3(OH)(CH_3)C_3H_7$

durch Erhitzen mit P_2S_5, oder mittelst PCl_5 und Natriumamalgam; ferner aus Campher $C_{10}H_{16}O$ und einigen Isomeren desselben durch Erhitzen mit P_2S_5 (neben Metaisocymol, Ber. 16, 791 und 2259) oder mit P_2O_5 (in reinem Zustande); (mit $ZnCl_2$ erhitzt bildet Campher eine Reihe von Benzolhomologen, aber wie es scheint kein Cymol, Ber. 16, 624 und 2255). Aus Terpentinöl und andern Terpenen $C_{10}H_{16}$ entsteht Cymol durch Entziehung von 2H, beim Erhitzen mit SO_4H_2 oder besser mit Jod, oder durch Einwirkung von Alkalien oder Anilin auf das Dibromid $C_{10}H_{16}Br_2$. Bemerkenswerth ist die Bildung von Cymol beim Kochen von Cuminalkohol $C_6H_4(C_3H_7).CH_2.OH$ (mit Isopropyl) mit Zinkstaub, wobei eine Umwandlung der Isopropylgruppe stattfindet*). Synthetisch entsteht es aus Parabromtoluol $C_6H_4Br.CH_3$ mit Normalpropyljodid und Natrium.

Zur Darstellung von Cymol mengt man gepulverten Campher mit P_2O_5 (gleiche Theile) und erwärmt zur Vollendung der Reaction. Das gebildete Cymol wird abgegossen, nochmals mit wenig P_2O_5 gekocht und dann über Natrium destillirt (Ann. 172, 307). Oder man schüttelt römisch Kümmelöl mit der conc. Lösung von Natriumbisulfit, welches den zugleich im Oele enthaltenen Cuminaldehyd auflöst, trennt das Oel ab und fractionirt es.

Das Cymol ist eine angenehm riechende Flüssigkeit, die bei 175—176° siedet; sp. Gew. 0,8722 bei 0°. Es zeigt ein charakteristisches Absorptionsspectrum. In conc. Schwefelsäure löst es sich beim Erwärmen zu einer Sulfosäure, deren charakteristisches Baryumsalz $(C_{10}H_{13}SO_3)_2Ba + 3H_2O$ in glänzenden Blättchen krystallisirt.

Durch verdünnte Salpetersäure und Chromsäuremischung wird Cymol zu Paratoluylsäure $C_6H_4(CH_3)CO_2H$ und Terephtalsäure, im Thierorganismus aber, oder beim Schütteln mit Natronlauge und Luft eigenthümlicherweise zu gew. Cuminsäure $C_6H_4(C_3H_7).CO_2H$ (mit Isopropyl) oxydirt. Durch Kaliumpermanganat wird aus Cymolsulfosäure dieselbe Oxypropylsulfbenzoësäure $C_6H_3(C_3H_6.OH)\begin{cases}CO_2H\\SO_3H\end{cases}$ gebildet wie aus Paraisocymolsulfosäure (Ber. 14, 1136).

Durch Einwirkung von conc. Salpetersäure auf Cymol entsteht nicht Nitrocymol, sondern p-Tolylmethylketon (Ber. 19, 588; 20, Ref. 373).

Paraisocymol (1, 4) konnte nicht aus Parabromtoluol und Isopro-

*) Ueber die merkwürdigen zahlreichen Umlagerungen von Normalpropyl-verbindungen in Isopropyl-verbindungen s. Widmann Ber. 19, 251 und 278; Fileti, Ber. 20, Ref. 168. Die Methylgruppe in der Parastellung zum Propyl prädisponirt zur Bildung von Normalpropyl, die Carboxylgruppe zur Bildung von Isopropyl.

pyljodid erhalten werden, entsteht aber aus Parabromcumol $C_6H_4Br.C_3H_7$ mit Methyljodid und Natrium. Es riecht ähnlich dem Paracymol und siedet bei 171—172°; sp. Gew. 0,870 bei 0°.

e) **Butylbenzole** $C_6H_5.C_4H_9$. *Normalbutylbenzol* siedet bei 180°, *Isobutylbenzol* siedet bei 167°. Sie entstehen aus Brombenzol mittelst der Butylbromide und aus Benzylchlorid $C_6H_5.CH_2Cl$ mittelst Propyljodid resp. Isopropyljodid. Isobutylbenzol entsteht auch durch rasches Erhitzen von Benzol mit Isobutylalkohol auf 300° (Ber. 15, 1425). Das *secund. Butylbenzol* $C_6H_5.CH(CH_3)C_2H_5$ entsteht aus β-Bromaethylbenzol (S. 571) mittelst Zinkaethyl, siedet bei 171°. Alle drei Butylbenzole geben durch Oxydation Benzoësäure.

Von höheren Homologen des Benzols seien erwähnt:

Pentamethylbenzol $C_6H(CH_3)_5 = C_{11}H_{16}$ entsteht (neben Hexamethylbenzol) aus Toluol, Xylol, Mesitylen etc. durch Einwirkung von Methylchlorid und $AlCl_3$ (s. Ber. **20**, 896). Es ist krystallinisch, schmilzt bei 51,5° und siedet bei 231°. Durch conc. Schwefelsäure erleidet das Pentamethylbenzol eine ähnliche Veränderung wie Durol (S. 560); es entstehen Hexamethylbenzol und Prehnitolsulfosäure:

$$2C_6H(CH_3)_5 + SO_4H_2 = C(CH_3)_6 + C_6H(CH_3)_4.SO_3H + H_2O.$$

Durch Chlorsulfonsäure SO_3ClH entsteht das Sulfon und die Sulfosäure des Pentamethylbenzols (Ber. **20**, 896).

Norm. **Amylbenzol** $C_6H_5.C_5H_{11}$, aus Benzylbromid $C_6H_5.CH_2Br$ und Butylbromid, siedet bei 201°. **Isoamylbenzol** siedet bei 193°.

Hexamethylbenzol $C_6(CH_3)_6 = C_{12}H_{18}$ entsteht neben Pentamethylbenzol (Ber. **20**, 896), ferner durch Polymerisation von Crotonylen $CH_3.C{:}C.CH_3$ beim Schütteln mit Schwefelsäure (s. S. 549) und durch Erhitzen von HCl-Xylidin mit Methylalkohol auf 300° (S. 543). Bemerkenswerth ist seine Bildung aus Durol und Pentamethylbenzol durch Einwirkung von conc. Schwefelsäure (s. o.). Es krystallisirt aus Alkohol in Prismen. oder Tafeln, schmilzt bei 169° und siedet bei 264°. In Schwefelsäure ist es unlöslich, da es keine Sulfosäure zu bilden vermag. Durch Kaliumpermanganat wird es zu Benzolhexacarbonsäure $C_6(CO_2H)_6$ (Mellithsäure) oxydirt.

Dipropylbenzol $C_6H_4(C_3H_7)_2$ (1, 4), aus p-Dibrombenzol und Propyljodid, siedet bei 219° und giebt mit verdünnter Salpetersäure oxydirt p-Propylbenzoësäure $C_6H_4(C_3H_7).CO_2H$ (normale Cuminsäure). **Propylisopropylbenzol** $C_6H_4(C_3H_7).C_3H_7$, aus Cumylchlorid $C_6H_4{<}^{CH_2Cl}_{CH(CH_3)_2}$ und Zinkaethyl, siedet bei 212° und giebt mit Salpetersäure oxydirt ebenfalls p-Propylbenzoësäure.

Symm. Triaethylbenzol $C_6H_3(C_2H_5)_3$ (1, 3, 5) entsteht durch Destillation von Aethylmethylketon $C_2H_5.CO.CH_3$ mit Schwefelsäure (v. S. 549); ferner durch Einwirkung von Aethylen und $AlCl_3$ auf Benzol. Es ist

flüssig und siedet bei 214—218°; giebt mit Chromsäuremischung oxydirt Trimesinsäure.

Tetraaethylbenzol $C_6H_2(C_2H_5)_4 = C_{14}H_{22}$, aus Benzol und Aethylbromid mit $AlCl_3$ erhalten, ist flüssig, siedet bei 251° und giebt durch Oxydation mit MnO_4K Prehnitsäure $C_6H_2(CO_2H)_4$.

Norm. **Octylbenzol** $C_6H_5.C_8H_{17} = C_{14}H_{22}$, aus Brombenzol und norm. Octylchlorid, siedet bei 262—264° und erstarrt in der Kälte. Giebt durch Oxydation Benzoësäure (Ber. 19, 2717).

Hexaaethylbenzol $C_6(C_2H_5)_6 = C_{18}H_{30}$, aus Benzol und Aethylchlorid oder -bromid mit $AlCl_3$, krystallisirt in grossen Prismen, schmilzt bei 126° und siedet bei 305°.

Hexadecylbenzol $C_6H_5.C_{16}H_{31}$ und **Octodecylbenzol** $C_6H_5.C_{18}H_{37}$ sind durch Einwirkung von Hexadecyljodid und Octodecyljodid auf Jodbenzol erhalten worden (Ber. 19, 2983). Ersteres schmilzt bei 27° und siedet unter 15 mm. bei 230°; letzteres schmilzt bei 36° und siedet unter 15 mm. bei 249°.

Halogenderivate.

Die Benzolkohlenwasserstoffe werden durch Chlor und Brom leichter substituirt als die Grenzkohlenwasserstoffe. Die Substitution findet bei den homologen Benzolen sowohl im Benzolrest als in den Seitengruppen statt:

$$C_6H_3Cl_2.CH_3 \quad C_6H_4Cl.CH_2Cl \quad C_6H_5.CHCl_2.$$

Am Benzolkern sind die Halogenatome sehr fest gebunden, und werden durch Einwirkung von Kalilauge, Silberoxyd, Ammoniak, Natriumsulfit etc. nicht ausgetauscht. Treten aber noch Nitrogruppen ein, so werden die Halogene reactionsfähiger. Die Halogenatome in den Seitengruppen verhalten sich ganz wie in den Fettkörpern.

Die allgemeinen Bildungsweisen der Halogenproducte sind denen in der Fettreihe ganz ähnlich (vergl. S. 70).

1) Brom und Chlor zeigen bei der Substitution ein bemerkenswerthes Verhalten. In der Kälte und bei Gegenwart von Jod, $MoCl_5$ oder Fe_2Cl_6 (auch beim Erhitzen) substituiren sie fast nur den Benzolrest; aus Toluol $C_6H_5.CH_3$ entstehen $C_6H_4Cl.CH_3$, $C_6H_4Br.CH_3$ und weitere Substitutionsproducte (s. Ber. 13, 1216). Dagegen wird beim Einleiten von Chlor oder Bromdämpfen in heisses Toluol (und dessen Homologe) fast nur die Seitenkette substituirt; es entstehen $C_6H_5.CH_2Cl$, $C_6H_5.CHCl_2$ und $C_6H_5.CCl_3$. Wirkt man abwechselnd in der Wärme und in der Kälte (oder bei Gegenwart von Jod) ein, so kann man alternirend Wasserstoffatome in den Seitenketten oder am Kern substituiren (Beilstein).

Jod wirkt nur ausnahmsweise substituirend ein (vgl. S. 70).

Aehnlich wie die Hitze wirkt auch directes Sonnenlicht, wobei Chlor und Brom meist nur auf die Seitenketten einwirken (Schramm, Ber. 18, 608; 19, 214). Als Chlor- und Bromüberträger wirkt ausser Jod und $SbCl_5$ auch Eisenchlorid (v. S. 70); letzteres eignet sich auch zur Jodirung (Ann. 231, 195).

Beim Erhitzen der homologen Benzole mit PCl_5 im Rohr werden zunächst nur die Seitengruppen chlorirt (Ber. 19, Ref. 24).

Die Einwirkung von Chlor und Brom verlangsamt sich allmählich mit der Zahl der schon eingetretenen Halogenatome. Zur weitern Chlorirung erhitzt man die Substanz mit Phosphorchlorid, Molybdänchlorid oder Chlorjod (Ber. 8, 1296). Bei solchen energischen Chlorirungen werden bei den Benzolhomologen die Seitenketten zuletzt abgespalten. So entsteht aus Toluol, Xylol, Cumol, Cymol etc. zuletzt Perchlorbenzol C_6Cl_6, während die Seitengruppen als CCl_4 abgespalten werden. In gleicher Weise verhalten sich Naphtalin, Anthracen, Phenanthren und viele andere Benzolkörper (Ber. 16, 2869). Eine gleiche Spaltung findet beim Erhitzen mit jodhaltigem Brom statt, wobei C_6Br_6 und CBr_4 gebildet werden. Aehnlich, aber leichter (Ber. 16, 2891) wirkt auch Brom mit Al_2Br_6 ein; aus Cymol entstehen $C_6Br_5.CH_3$ und Isopropylbromid.

2) Einwirkung der Halogenverbindungen des Phosphors auf die Phenole und aromat. Alkohole (S. 542), indem sowohl die im Benzolrest als auch in den Seitenketten befindlichen Hydroxyle durch Halogene ersetzt werden (v. S. 71).

$$C_6H_4\begin{cases}CH_3\\OH\end{cases} + PCl_5 = C_6H_4\begin{cases}CH_3\\Cl\end{cases} + POCl_3 + HCl$$

$$C_6H_5.CH_2.OH + PCl_5 = C_6H_5.CH_2Cl + POCl_3 + HCl.$$

3) Ein sehr wichtiges, nur bei den Benzolderivaten anwendbares Verfahren zur Darstellung von Halogenproducten besteht in der Umwandlung der Diazoverbindungen (siehe diese). Durch verschiedenartige Reactionen kann die Diazogruppe durch Chlor, Brom und Jod ersetzt werden. Es dient dies Verfahren, um im Benzolrest Nitro- oder Amidogruppen durch Vermittelung der Diazoverbindungen durch Halogene zu ersetzen:

$\underset{\text{Nitrobenzol}}{C_6N_5.NO_2}$ giebt $\underset{\text{Amidobenzol}}{C_6H_5.NH_2}$, $\underset{\text{Diazobenzol}}{C_6H_5.N_2X}$ und $\underset{\text{Halogenbenzol.}}{C_6H_5(Cl,Br,J).}$

Ferner erhält man Halogenproducte aus substituirten Amidoproducten, indem man die Amidogruppe, durch Vermittelung der Diazoverbindung, durch Wasserstoff ersetzt:

$$C_6H_3Br_2.NH_2 \text{ giebt } C_6H_4Br_2.$$

4) Zerlegung substituirter Säuren beim Erhitzen mit Kalk (vergl. S. 553):

$$\underset{\text{Chlorbenzoësäure}}{C_6H_4Cl.CO_2H} = \underset{\text{Chlorbenzol.}}{C_6H_5Cl} + CO_2.$$

Lässt man überschüssiges Chlor oder Brom auf Benzol oder Chlorbenzole im Sonnenlicht einwirken, so entstehen Additionsproducte (S. 551):

$C_6H_6.Cl_2$	$C_6H_6.Cl_4$	$C_6H_6.Cl_6$
$C_6H_5Cl.Cl_2$	$C_6H_5Cl.Cl_4$	$C_6H_5Cl.Cl_6$ etc.

Hexachlorbenzol $C_6H_6Cl_6$ entsteht auch beim Einleiten von Chlor in kochendes Benzol; zugleich bilden sich auch Substitutionsproducte. Die Additionsproducte sind fast alle fest und nicht unzersetzt flüchtig. Beim Destilliren oder beim Erhitzen mit Alkalien wird die Hälfte des addirten Chlors (oder Broms) als Chlorwasserstoff abgespalten:

$$C_6H_5Cl.Cl_4 = C_6H_3Cl_3 + 2HCl.$$

Durch andauernde Einwirkung von Natriumamalgam auf die alkoholischen Lösungen werden die Halogene in den Substitutionsproducten wieder durch Wasserstoff ersetzt; ebenso durch Erhitzen mit HJ-Säure und Phosphor (s. S. 70).

Derivate des Benzols.

Monochlorbenzol C_6H_5Cl, Phenylchlorid (die Gruppe C_6H_5 wird Phenyl genannt), durch Chloriren von Benzol und durch Einwirkung von PCl_5 auf Phenol $C_6H_5.OH$ erhalten, siedet bei 132° und erstarrt bei —40°; sp. Gew. 1,128bei 0°.

Dichlorbenzole $C_6H_4Cl_2$. Beim Chloriren von Benzol entsteht hauptsächlich festes Para- und nur wenig flüssiges Orthodichlorbenzol.

Paradichlorbenzol (1, 4) bildet monokline Nadeln, schmilzt bei 56° und siedet bei 173°. Es entsteht auch aus Paranitranilin, aus Parachlorphenol und aus Paraphenolsulfosäure mittelst PCl_5. Giebt ein bei 55° schmelzendes Mononitroproduct $C_6H_3Cl_2.NO_2$ (1, 4, NO_2).

Metadichlorbenzol (1, 3) aus Metachloranilin, aus β-Dichloranilin $C_6H_3Cl_2.NH_2$ und aus gew. Dinitrobenzol, ist flüssig und siedet bei 172°. Giebt ein bei 32° schmelzendes Mononitroproduct (1, 3, 4 — NO_2 in 4).

Orthodichlorbenzol (1, 2), aus Benzol und aus Orthochlorphenol, ist flüssig, siedet bei 179° und giebt ein bei 43° schmelzendes Mononitroproduct (1, 2, 4—NO_2 in 4).

Trichlorbenzole $C_6H_3Cl_3$.

Das *gewöhnl.* (*unsymmet.*) Trichlorbenzol (1, 2, 4) entsteht durch Chloriren von Benzol oder der 3 Dichlorbenzole; ferner aus Benzolhexachlorid und aus α-Dichlorphenol. Schmilzt bei 17° und siedet bei 213°. Giebt ein bei 58° schmelzendes Nitroproduct (1, 2, 4, 5—NO_2 in 5).

Das *symmet.* Trichlorbenzol (1, 3, 5) entsteht aus gew. Trichloranilin und aus $C_6H_5Cl.Cl_4$. Lange Nadeln, die bei 63,5° schmelzen und bei 208° sieden.

Das *benachb.* Trichlorbenzol (1, 2, 3) entsteht aus dem Trichloranilin (1, 2, 3, 4). In Alkohol schwer lösliche Tafeln, die bei 54° schmelzen und bei 218° sieden (Ann. 192, 228).

Tetrachlorbenzole $C_6H_2Cl_4$.

Das *gewöhnl.* (symmetr.) Tetrachlorbenzol (1, 2, 4, 5) entsteht durch Chloriren von Benzol, ferner aus der Nitroverbindung des gew. Trichlorbenzols (bei 58° schmelzend). Schmilzt bei 138° und siedet bei 243—246°. Giebt beim Kochen mit Salpetersäure Chloranil $C_6Cl_4O_2$ ($O_2 = 1, 4$). Das *unsymmetr.* Tetrachlorbenzol (1, 3, 4, 5) = (1, 2, 4, 6) entsteht aus gew. Trichloranilin. Nadeln die bei 51° schmelzen und bei 246° sieden.

Das *benachb.* Tetrachlorbenzol (1, 2, 3, 4) entsteht aus benachb. Trichloranilin (aus Metachloranilin); bildet lange Nadeln, schmilzt bei 46° und siedet bei 254° (Ann. 192, 236).

Pentachlorbenzol C_6HCl_5 ist nur in einer Modification möglich. Es entsteht durch Chloriren, und bildet Nadeln, die bei 86° schmelzen und bei 276° sieden.

Hexachlorbenzol C_6Cl_6 (Chlorkohlenstoff von Julin) entsteht durch Chloriren von Benzol und anderen Benzolkörpern (vergl. S. 565) bei Gegenwart von $SbCl_5$ oder JCl_3, und beim Durchleiten von $CHCl_3$ oder C_2Cl_4 durch glühende Röhren. Schmilzt bei 226° und siedet bei 332°. Beim Erhitzen mit Kalihydrat auf 250° bildet es Perchlorphenol (Ber. 18, 335).

Benzolhexachlorid $C_6H_6Cl_6$, durch Einwirkung von Chlor auf Benzol im Sonnenlicht oder auf siedendes Benzol erhalten, schmilzt bei 157°. Zersetzt sich beim Destilliren in $C_6H_3Cl_3 + 3HCl$. Ueber ein isomeres Hexachlorid s. Ber. 18, Ref. 149.

Monobrombenzol C_6H_5Br, aus Benzol und aus Phenol, ist eine bei 155° siedende Flüssigkeit, vom sp. Gew. 1,517 bei 0°.

Dibrombenzole $C_6H_4Br_2$. Beim Bromiren von Benzol (beim Erhitzen) (Ber. 10, 1354) entsteht hauptsächlich die Para- und nur wenig der Orthoverbindung.

Paradibrombenzol (1, 4), aus Benzol, Parabromphenol und Parabromanilin, schmilzt bei 89° und siedet bei 218°; giebt ein bei 85° schmelzendes Mononitroproduct (1, 4, NO_2). *Metadibrombenzol* (1, 3), aus gew. Dinitrobenzol und aus Dibromanilin, erstarrt nicht bei —20°, siedet bei 219°; giebt zwei Mononitroproducte, eins bei 61° (1, 3, 4 —NO_2 in 4) (Hauptproduct), das andere (1, 3, 2—NO_2 in 2) bei 82,5° schmelzend. *Orthodibrombenzol* (1, 2), aus Orthonitranilin und aus Orthonitrobrombenzol, wird unter 0° fest, schmilzt bei —1° und siedet bei 224°. Giebt ein bei 58,6° schmelzendes Nitroproduct (1, 2, 4— NO_2 in 4).

Tribrombenzole $C_6H_3Br_3$. Dieselben sind zuerst in umfassender Weise von Körner in ihren Beziehungen zu den drei Dibrombenzolen untersucht und ihrer Structur nach erforscht worden (vgl. S. 547).

Das *gewöhnl. unsymm.* Tribrombenzol (1, 3, 4) wird durch directes Bromiren von Benzol erhalten. Es entsteht aus allen drei Dibrombenzolen, daher (1, 3, 4); ferner aus $C_6H_6Br_6$, aus gew. Dibromphenol und aus gew. Dibromanilin. Schmilzt bei 44°; siedet bei 275°. Das *symmetrische* Tribrombenzol (1, 3, 5), aus Tribromanilin, schmilzt bei 119,5° und siedet gegen 278°.

Das dritte *benachbarte* Tribrombenzol (1, 2, 3) entsteht ähnlich dem entsprechenden Trichlorbenzol und schmilzt bei 87°.

Tetrabrombenzole $C_6H_2Br_4$. Das *gewöhnl.*, durch Bromiren von Benzol und Nitrobenzol entstehend, bildet bei 175° schmelzende Nadeln. Das *unsymmetr.* (1, 3, 5 Br.) entsteht aus gew. Tribromanilin, und gew. Tribromphenol, schmilzt bei 97—99° und siedet gegen 329°.

Pentabrombenzol C_6HBr_5, das einzig mögliche, durch Bromiren von Benzol erhalten, schmilzt gegen 240°.

Hexabrombenzol C_6Br_6 entsteht aus Benzol (Toluol, etc. S. 565) durch Erhitzen mit Brom auf 300—400°; ferner durch Erhitzen von CBr_4 auf 300°. In Alkohol und Aether fast unlösliche Nadeln, die über 310° schmelzen.

Benzolhexabromid $C_6H_6Br_6$ entsteht aus Benzol und Brom im Sonnenlicht, ist krystallinisch und zerfällt beim Erhitzen in unsymm. Tribrombenzol und HBr.

Jodbenzol C_6H_5J entsteht durch Erhitzen von Benzol mit Jod und Jodsäure auf 200°, durch Einwirkung von Jodphosphor auf Phenol, ferner aus Anilin mittelst der Diazoverbindung. Farblose Flüssigkeit, die bei 185° siedet; sp. Gew. 1,69.

Dijodbenzole $C_6H_4J_2$: (1, 4) schmilzt bei 129°, siedet gegen 277°; (1, 3) schmilzt bei 40,5° und siedet bei 284°; beide krystallisiren in Blättern. (1, 2) krystallisirt erst in der Kälte.

Trijodbenzol $C_6H_3J_3$ schmilzt bei 76° und sublimirt leicht.

Fluorbenzol C_6H_5Fl ist aus fluorbenzoësaurem Kali erhalten worden. Eine benzolähnlich riechende Flüssigkeit, die bei 85° siedet (Ber. 17, Ref. 109). p-*Fluortoluol* $C_6H_4Fl.CH_3$, in analoger Weise erhalten, riecht nach Bittermandelöl und siedet bei 114°; giebt durch Oxydation p-Fluorbenzoësäure.

Diese Fluorbenzole können auch aus den Benzoldiazoamidoverbindungen mit Fettresten durch Einwirkung von conc. HFl-Säure erhalten werden (Ber. 19, Ref. 753). **Fluornitrobenzol** $C_6H_4(NO_2)Fl$ (1, 4) schmilzt bei 24° und siedet bei 205°.

Derivate des Toluols.

Chlortoluole $C_6H_4Cl.CH_3$. Beim Chloriren und Bromiren von Toluol (in der Kälte oder bei Gegenwart von Jod oder Fe_2Cl_6 S. 565) entstehen Para- und Orthoproducte in nahezu gleichen Mengen. Erstere sind fest und sieden etwas höher als die

flüssigen Orthoproducte. In reinem Zustande erhält man die Halogentoluole aus den Amidotoluolen (Toluidinen), indem man die NH_2-Gruppe mittelst der Diazoverbindung durch Halogene ersetzt: $C_6H_4(NH_2).CH_3$ giebt $C_6H_4X.CH_3$. Beim Erhitzen mit Chromsäuremischung (siehe aromat. Säuren) werden die Para- und Metaderivate (durch Ueberführung der Gruppe CH_3 in CO_2H) zu den entsprechenden substituirten Benzoësäuren oxydirt, während die Orthoderivate nur schwierig angegriffen und vollständig verbrannt werden. Dagegen werden beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure, durch Kaliumpermanganat oder Ferridcyankalium, alle 3 Isomere (auch Ortho) zu Säuren oxydirt.

Parachlortoluol $C_6H_4Cl.CH_3$ (1, 4) erstarrt bei 0°, schmilzt bei 6,5° und siedet bei 160°. Giebt mit Chromsäure oder Salpetersäure oxydirt Parachlorbenzoësäure. *Orthochlortoluol* (1, 2), aus Toluol und Orthotoluidin, ist flüssig und siedet bei 156°; wird durch Chromsäure verbrannt. Durch gew. Schwefelsäure wird es bei 150° zu einer Sulfosäure gelöst; p-Chlortoluol bleibt zurück. *Metachlortoluol* (1, 3) ist aus Chlorparatoluidin $C_6H_3Cl(NH_2).CH_3$ durch Ersetzung von NH_2 durch H erhalten worden. Siedet bei 150° und giebt Metachlorbenzoësäure. Ueber Nitrochlortoluole s. Ber. **19**, 2440.

Benzylchlorid $C_6H_5.CH_2Cl$, α-Chlortoluol, durch Chloriren von kochendem Toluol (S. 564) und aus Benzylalkohol $C_6H_5.CH_2.OH$ erhalten, ist eine Flüssigkeit, die bei 176° siedet. Das Chloratom ist in ihm leicht eines doppelten Austausches fähig. Beim Kochen mit Wasser (30 Th.) wird es in Benzylalkohol übergeführt. Beim Erhitzen mit Wasser und Bleinitrat entsteht Benzaldehyd, durch Oxydation Benzoësäure.

Erhitzt man Benzylchlorid mit Wasser auf 200°, so entsteht ein Chlorid $C_{14}H_{13}Cl$, aus dem beim Destilliren Benzyltoluol $C_6H_5.CH_2.C_6H_4.CH_3$, Anthracen $C_{14}H_{10}$ und andere Körper erhalten werden.

Beim Nitriren von $C_6H_5.CH_2Cl$ entsteht vorherrschend Paranitrobenzylchlorid neben dem Orthonitroproduct, welche durch Oxydation die entsprechenden Nitrobenzoësäuren geben (Ber. **17**, 385; Ann. **224**, 100. Dagegen werden aus $C_6H_5.CHO$, $C_6H_5.CO.CH_3$, $C_6H_5.CO_2H$ und $C_6H_5.CN$ hauptsächlich Metanitroproducte gebildet.

o- und p-Nitrobenzylchlorid werden auch aus o- und p-Nitrotoluol beim Chloriren in der Hitze erhalten; o- und m-Nitrobenzylchlorid werden am leichtesten aus o- und m-Nitrobenzylalkohol mit PCl_5 gewonnen (Ber. **18**, 2402).

Ortho-nitrobenzylchlorid $C_6H_4(NO_2).CH_2Cl$ schmilzt bei 49°; Meta- bei 45—47°; Para- bei 73°. Durch Pyrogallin wird letzteres zu Nitrotoluol reducirt.

Dichlortoluole $C_7H_6Cl_2$:

$C_6H_3Cl_2.CH_3$	$C_6H_4Cl.CH_2Cl$	$C_6H_5.CHCl_2$
Dichlortoluole	Chlorbenzylchloride	Benzalchlorid.

Der erste Körper muss in 6 Modificationen existiren; die entsprechen-

den 6 Dibromtoluole sind alle erhalten worden. Vom zweiten Körper müssen 3 Isomere existiren, während das Benzalchlorid nur in einer Modification möglich ist.

Benzalchlorid $C_6H_5.CHCl_2$ (Benzylenchlorid, Clorobenzol) entsteht beim Chloriren von kochendem Toluol und aus Bittermandelöl $C_6H_5.CHO$ mittelst PCl_5. Eine bei 206° siedende Flüssigkeit, vom sp. Gew. 1,295 bei 16°. Beim Erhitzen mit Wasser auf 120° bildet es Bittermandelöl.

Durch Nitriren von Benzalchlorid oder Einleiten von Chlor in p-Nitrotoluol konnten keine fassbaren Nitroproducte gewonnen werden (Ber. 18, 996). **p-Nitrobenzalchlorid** $C_6H_4(NO_2).CHCl_2$ ist aus p-Nitrobenzaldehyd mit PCl_5 erhalten worden und schmilzt bei 46°.

Durch Erhitzen von p-Nitrotoluol mit Brom auf 120—140° entstehen leicht **p-Nitrobenzylbromid** $C_6H_4(NO_2).CH_2Br$ und **p-Nitrobenzalbromid** $C_6H_4(NO_2).CHBr_2$; ersteres schmilzt bei 100°, letzteres bei 82° (Ann. 185, 268).

Trichlortoluole $C_7H_5Cl_3$:

$C_6H_2Cl_3.CH_3$	$C_6H_3Cl_2.CH_2Cl$	$C_6H_4Cl.CHCl_2$	$C_6H_5.CCl_3$
6 Isomere	6 Isomere	3 Isomere	1 Modificat.

Beim Chloriren von Toluol entstehen zwei **Trichlortoluole** $C_6H_2Cl_3.CH_3$, α- (1, 2, 4, 5—CH_3 in 1) und β- (1, 2, 3, 4). Ersteres schmilzt bei 82° und siedet bei 230°; letzteres schmilzt bei 41° und siedet bei 232° (Ber. 18, 421). Diamido-α-Trichlortoluol giebt, seiner Constitution entsprechend, durch Oxydation Trichlortoluchinon.

Benzotrichlorid $C_6H_5.CCl_3$ auch aus Benzoylchlorid $C_6H_5.COCl$ durch Einwirkung von PCl_5 erhalten, ist flüssig und siedet 213°. Beim Erhitzen mit Wasser auf 100° bildet es Benzoësäure.

Pentachlortoluol $C_6Cl_5.CH_3$ schmilzt bei 218° und siedet bei 301°. Beim weiteren Chloriren wird die Methylgruppe substituirt, später aber die Seitengruppe abgespalten, indem Hexachlorbenzol C_6Cl_6 entsteht (vgl. S. 565).

Monobromtoluole $C_6H_4Br.CH_3$.

Parabromtoluol (1, 4) aus Toluol und aus Paratoluidin, schmilzt bei 28,5° und siedet bei 185°; giebt Parabrombenzoësäure. *Metabromtoluol* (1, 3) entsteht durch Bromiren von Acetparatoluidin $C_6H_4\begin{cases}CH_3\\NH.C_2H_3O\end{cases}$ und Ersetzen der Amidgruppe durch Wasserstoff, ferner in gleicher Weise aus Acetorthotoluidin. Siedet bei 184° und giebt Metabrombenzoësäure. *Orthobromtoluol* (1, 2), zugleich neben Para beim Bromiren von Toluol entstehend, und aus Orthotoluidin, siedet bei 182—183°; sp. Gew. 1,40 bei 20°. Wird durch Chromsäuremischung allmählich verbrannt; verdünnte Salpetersäure oxydirt es zu Orthobrombenzoësäure.

Benzylbromid $C_6H_5.CH_2Br$, durch Bromiren von siedendem Toluol und durch Einwirkung von HBr auf Benzylalkohol entstehend, ist eine stark zu Thränen reizende Flüssigkeit, die bei 201° siedet; sp. Gew. 1,438 bei 22°.

Dibromtoluole $C_6H_3Br_2.CH_3$. Alle 6 möglichen Isomeren sind auf verschiedene Weise dargestellt worden (Ber. 13, 970).

Benzalbromid $C_6H_5.CHBr_2$, aus Benzaldehyd, zersetzt sich beim Destilliren.

o-Brombenzylbromid $C_6H_4Br.CH_2Br$, aus o-Bromtoluol, schmilzt bei 30° und bildet mit Natrium Anthracen und Phenanthren; durch Chromsäuremischung wird es nicht oxydirt. **p-Brombenzylbromid**, aus p-Bromtoluol, schmilzt bei 61°.

Jodtoluole $C_6H_4J.CH_3$.

Parajodtoluol (1, 4), aus Paratoluidin, krystallisirt in glänzenden Blättchen, schmilzt bei 35° und siedet bei 211°. Giebt mit Chromsäure Parajodbenzoësäure. *Metajodtoluol* (1, 3), aus flüss. Metatoluidin, ist flüssig und siedet bei 207°; giebt mit Chromsäure oxydirt Metajodbenzoësäure. *Orthojodtoluol* (1, 2), aus Orthotoluidin, ist flüssig und siedet bei 205°. Giebt mit verdünnter Salpetersäure oxydirt Orthojodbenzoësäure.

Benzyljodid $C_6H_5.CH_2J$ entsteht aus Benzylchlorid durch Einwirkung von HJ-Säure bei gew. Temperatur; schmilzt bei 24° und zersetzt sich beim Destilliren.

Derivate des Aethylbenzols $C_6H_5.CH_2.CH_3$.

Durch Ersetzung des Wasserstoffs des Aethyls leiten sich je zwei isomere Mono- und je 3 isomere Biderivate ab:

$C_6H_5.CH_2.CH_2Cl$	$C_6H_5.CHBr.CH_3$
α-Chloraethylbenzol	β-Bromaethylbenzol.

Die α-Derivate werden auch als ω-Derivate, die β-Derivate als α-Derivate bezeichnet.

α-Chloraethylbenzol entsteht durch Chloriren von Aethylbenzol in der Wärme. Ein Oel, das bei 200—204° siedet, unter Zersetzung in HCl und Styrol. Mit CNK entsteht aus ihm ein Cyanid und dann Hydrozimmtsäure. **β-Chloraethylbenzol** ist aus Phenylmethylcarbinol $C_6H_5.CH(OH).CH_3$ durch HCl erhalten worden und siedet bei 194°.

α-Bromaethylbenzol, aus Styrol mit HBr-Säure, zerfällt beim Erwärmen in HBr und Styrol. **β-Bromaethylbenzol** entsteht durch Bromiren von Aethylbenzol in der Wärme oder im Sonnenlicht (Ber. 18, 351) und aus Phenylmethylcarbinol (s. o.) mit HBr. Es siedet unter theilweiser Zersetzung in HBr und Styrol. Reagirt nicht mit CNK oder mit CO_2 und Natrium.

α-Dichloraethylbenzol $C_6H_5.CH_2.CHCl_2$, aus Phenylacetaldehyd $C_6H_5.CH_2.CHO$ mit PCl_5, ist ein stechend riechendes Oel, das mit alkoh. Kali α-Chlorstyrol bildet (Ber. 18, 982). **β-Dichloraethylbenzol** $C_6H_5.CCl_2CH_3$ entsteht aus Acetophenon $C_6H_5.CO.CH_3$ mit PCl_5. **$\alpha\beta$-Dichloraethylbenzol** $C_6H_5.CHCl.CH_2Cl$, Styrolchlorid, aus Styrol durch Addition von 2Cl, bildet mit alkoh. Kali α-Chlorstyrol.

$\alpha\beta$-Dibromaethylbenzol $C_6H_5.CHBr.CH_2Br$, Styrolbromid, entsteht aus Styrol mit Brom, und durch Bromiren von Aethylbenzol im zerstreuten

Licht (Ber. 18, 354). Es ist fest, schmilzt bei 74° und bildet mit alkoh. Kali β-Bromstyrol. **β-Dibromaethylbenzol** $C_6H_5.CBr_2.CH_3$, durch Bromiren von Aethylbenzol im Sonnenlicht entstehend (ibid.), ist flüssig.

Die Halogenderivate der höheren Benzole sind meist bei den letzteren erwähnt worden.

Nitroderivate.

Alle Benzolderivate geben bei der Einwirkung von Salpetersäure leicht Nitroverbindungen (v. S. 85), indem der Benzolrest (nicht aber die Seitenketten) substituirt wird:

$$C_6H_5.CH_3 + NO_3H = C_6H_4(NO_2).CH_3 + H_2O.$$

Zur Darstellung derselben trägt man die Substanz allmählich in conc. oder rauchende Salpetersäure ein, wobei sie sich unter Entwickelung brauner Dämpfe auflösen muss, widrigenfalls man erwärmt. Giesst man dann die Lösung in Wasser, so scheiden sich die in Wasser gew. unlöslichen Nitroproducte aus. Energischer wirkt ein Gemenge von Salpetersäure (1 Th.) und Schwefelsäure (2 Th.), indem letztere das entstehende Wasser bindet; es entstehen hierbei meist Di- und Trinitroproducte. Eine gemässigtere Nitrirung erzielt man, wenn man die Substanz zuerst in Eisessig löst. Je mehr Alkylgruppen ein Benzolkohlenwasserstoff enthält, um so leichter ist er nitrirbar.

Nitroderivate substituirter Kohlenwasserstoffe entstehen: 1) Durch Nitrirung der Halogenderivate, während umgekehrt, bei Einwirkung von Chlor und Brom auf Nitroderivate beim Erwärmen, die Nitrogruppe meist eliminirt wird. 2) Durch Einwirkung von PCl_5 und PBr_5 auf Nitrophenole wie $C_6H_4(NO_2).OH$, wobei die Hydroxylgruppe durch Halogene ersetzt wird. 3) Aus Nitroamidoverbindungen, indem man vermittelst der Diazoverbindungen die Amidogruppe durch Halogene ersetzt. 4) Durch Zersetzung von Nitrosäuren beim Erhitzen mit Kalk (S. 553).

Durch verschiedene reducirende Substanzen werden die Nitrokörper in Amidokörper übergeführt (S. 577). Bei der Einwirkung von Natriumamalgam oder alkoholischem Kali entstehen Azoverbindungen. Die Nitroverbindungen sind meist schwach gelblich gefärbt; durch Ammoniak werden sie dunkler gelb gefärbt. Die Mononitrobenzole sieden meist unzersetzt, die Dinitrokörper sind nicht flüchtig.

Derivate des Benzols.

Nitrobenzol $C_6H_5.NO_2$ wird durch Lösen von Benzol in einem Gemenge von gew. Salpetersäure und Schwefelsäure gewonnen.

Eine hellgelbe, nach Bittermandelöl riechende Flüssigkeit (unechtes Bittermandelöl, Mirbanöl), vom sp. Gew. 1,20° bei 0°. Erstarrt bei + 3° krystallinisch und siedet bei 205°.

Dinitrobenzole $C_6H_4(NO_2)_2$. Beim Nitriren von Benzol mit rauchender Salpetersäure bei kurzem Aufkochen entstehen alle drei Dinitrobenzole; beim Krystallisiren aus Alkohol scheidet sich das in grösster Menge gebildete Metaderivat zuerst aus, während o- und p-Dinitrobenzol in Lösung bleiben (Ber. 7, 1372). Ueber die Gewinnung des o-Dinitrobenzols s. Ber. 17, Ref. 20.

Die Orthoverbindung tauscht (ähnlich anderen Orthodinitrobenzolen) beim Kochen mit Natronlauge eine NO_2-Gruppe gegen OH aus, unter Bildung von o-Nitrophenol $C_6H_4(NO_2).OH$. Ebenso geben die Orthodinitrokörper beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak (und mit Anilinen) o-Nitraniline wie $C_6H_4(NO_2).NH_2$. Die Metadinitrobenzole werden beim Erwärmen mit Ferridcyankalium und Natronlauge zu Dinitrophenolen oxydirt; mit Anilin vereinigen sie sich zu molecularen Verbindungen. m- und p-Dinitrobenzol vereinigen sich auch mit Benzolen, mit Naphtalin etc. (Ber. **16**, 234),

Gewöhnl. Meta-dinitrobenzol (1, 3) entsteht auch aus gewöhnl. Dinitrotoluol (1, 2, 4 — CH_3 in 1) und aus α- und β-Dinitranilin, und wurde früher para genannt. Krystallisirt in langen farblosen Nadeln, die in kaltem Alkohol schwer löslich sind; schmilzt bei 89,9° und siedet bei 297° corr. Giebt durch Reduction (1, 3)-Nitranilin und (1, 3)-Phenylendiamin (bei 63° schmelzend). Beim Erwärmen mit Ferridcyankalium und Natronlauge bildet es α- und β-Dinitrophenol $C_6H_3(NO_2)_2.OH$.

Durch Erhitzen von m-Dinitrobenzol mit alkoholischem Cyankalium wird eine Nitrogruppe verdrängt, unter Bildung von **Nitrooxyaethyl-benzonitril** $C_6H_3(NO_2)(O.C_2H_5).CN$, das mit alkoh. Kali erhitzt Dioxyaethyl-benzonitril $C_6H_3(O.C_2H_5)_2.CN$ bildet, welches beim Schmelzen mit Kali Dioxybenzoësäure $C_6H_3(OH)_2CO_2H$ (1, 2, 6—CO_2 in 1) giebt. Paradinitrobenzol (nicht aber Ortho) scheidet beim Kochen mit alkoh. Cyankalium ebenfalls Kaliumnitrit aus (Ber. 17. Ref. 19). Durch Erhitzen von Nitrooxyaethyl-benzonitril mit Kaliummethylat entsteht durch Ersetzung der Nitrogruppe Oxyaethyl-oxymethyl-benzonitril $C_6H_3(CN)\begin{matrix}O.C_2H_5\\O.CH_3\end{matrix}$ (1, 2, 6—CN in 1) (s. S. 547 u. Ber. 18, Ref. 148).

Paradinitrobenzol (1, 4), bildet farblose Nadeln, ist schwerer in Alkohol löslich, schmilzt bei 173° und giebt (1, 4)-Nitranilin und (1, 4)-Phenylendiamin (bei 140° schmelzend).

Orthodinitrobenzol (1, 2), in kleinster Menge beim Nitriren entstehend, krystallisirt aus heissem Wasser in Tafeln, schmilzt bei 118°. Giebt (1, 2)-Nitranilin und (1, 2)-Phenylendiamin (bei 99° schmelzend).

Symm. Trinitrobenzol $C_6H_3(NO_2)_3$ (1, 3, 5) durch Erhitzen von Metadinitrobenzol mit HNO_3 und Pyroschwefelsäure auf 140° entstehend, krystallisirt in weissen Blättchen oder Nadeln; schmilzt bei 121—122°. Beim Erwärmen mit Ferridcyankalium und Natronlauge bildet es

Trinitrophenol (Pikrinsäure). Mit den Benzolen und Anilinen vereinigt es sich zu molecularen Verbindungen (Ber. 13, 2346). Aus p-Dinitrobenzol entsteht in gleicher Weise das **unsymm. Trinitrobenzol** (1, 2, 4) (Ber. 17, Ref. 233).

Nitrohalogenbenzole $C_6H_4X(NO_2)$.

Beim Nitriren von Chlor-, Brom- und Jodbenzol entstehen Para- und Ortho-mononitroproducte und zwar erstere in grösserer Menge (vgl. S. 568). Die Metaproducte werden aus Metanitranilin $C_6H_4(NO_2).NH_2$ (aus gew. Dinitrobenzol) gewonnen, indem man die Amidogruppe mittelst der Diazoverbindungen durch Halogene ersetzt. In gleicher Weise können auch die Para- und Orthoverbindungen aus den entsprechenden Nitranilinen erhalten werden. Auch aus Nitrophenolen $C_6H_4(NO_2).OH$ können mit PCl_5 die Chlornitroverbindungen gebildet werden. Metachlornitrobenzol entsteht auch beim Chloriren von Nitrobenzol bei Gegenwart von Jod oder $SbCl_3$.

Nachstehend sind die Schmelzpunkte der isomeren **Mononitrochlor-, brom-** und **jodbenzole** angegeben:

	(1,2)	(1,3)	(1,4)
$C_6H_4Cl(NO_2)$	32,5°	44,4°	83°
$C_6H_4Br(NO_2)$	41,5°	56°	126°
$C_6H_4J(NO_2)$	49°	33°	171°.

Meta-chlornitrobenzol kommt in 2 phys. Modificationen vor: nach dem Schmelzen rasch abgekühlt schmilzt es schon bei 23,7°, nach kurzer Zeit verwandelt es sich in die bei 44,2° schmelzende stabile Modification.

Wie ersichtlich, schmelzen die Para-derivate am höchsten, die Metaderivate meist höher als die Orthoderivate. Dasselbe Verhalten zeigen auch fast alle andern Biderivate des Benzols (vergl. S. 584). Ferner sind die Paraderivate gewöhnlich schwerer in Alkohol löslich. Sehr interessant ist das verschiedene Verhalten der Chlor- und Bromnitrobenzole gegen Kalilauge und Ammoniak. Die Ortho- und Paraderivate (letztere schwieriger als erstere) geben beim Erhitzen mit wässeriger oder alkoh. Kalilauge im zugeschmolzenen Rohr auf 120°, indem die Halogene durch OH ersetzt werden, die entsprechenden Nitrophenole $C_6H_4(NO_2).OH$, während die Metaderivate nicht reagiren. Ebenso geben die Ortho- und Paraderivate beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf etwa 100° die entsprechenden Nitraniline $C_6H_4(NO_2).NH_2$, während (1, 3)-Chlor und Bromnitrobenzol nicht reagiren (vergl. ferner die Dinitrobenzole (S. 573) und die Nitraniline).

Wie beim Nitriren der Monohalogenbenzole, ferner beim Chloriren (Bromiren) von Benzol (S. 566) und Toluol (S. 568)

stets nur Para- und Orthoderivate (1, 2) und (1, 4) gebildet werden, so entstehen beim weiteren Nitriren (Chloriren) nur Trisubstitutionsproducte der Structur (1, 2, 4 — die eintretenden Gruppen in 2 und 4); die Nitrogruppen resp. die Halogene stehen in der Metastellung (2, 4) = (1, 3). In gleicher Weise werden beim Nitriren (Chloriren) von Phenol $C_6H_5.OH$, Toluol $C_6H_5.CH_3$, Anilin $C_6H_5.NH_2$ ebenfalls anfangs nur Ortho- und Paraderivate, und dann Disubstitutionsproducte der Structur (1, 2, 4 — die Gruppen OH, CH_3, NH_2 in 1) gebildet. *Bei den Triderivaten herrscht daher das Bestreben zur Bildung der unsymmetrischen Combination (1, 2, 4) vor* (Ann. **192**, 219). Von den Biderivaten werden gewöhnlich die Para- und Orthoproducte gebildet, nur beim Nitriren (Chloriren) von Nitrobenzol $C_6H_5(NO_2)$, von Benzoësäure $C_6H_5.CO_2H$, Benzaldehyd $C_6H_5.CHO$, Benzonitril $C_6H_5.CN$ und einigen andern Verbindungen (mit sauren Seitengruppen) entstehen vorherrschend Metaderivate, neben Para- und Orthoderivaten (v. S. 582). Ebenso entsteht beim Sulfuriren von Benzol hauptsächlich die Metadisulfosäure $C_6H_4(SO_3H)_2$.

Wird ein unsymm. Triderivat (1, 2, 4) weiter substituirt, so werden gewöhnlich unsymm. Tetraderivate (1, 2, 4, 6) gebildet. So entstehen aus Anilin $C_6H_5.NH_2$, Phenol $C_6H_5.OH$ etc. Trichlor-, und Trinitrokörper, wie $C_6H_2Cl_3.NH_2$ und $C_6H_2(NO_2)_3.NH$ (1, 2, 4, 6—NH_2 oder OH in 1), in denen die eingetretenen Gruppen sich zu einander in der Metastellung (2, 4, 6 = 1, 3, 5) befinden. Eliminirt man in ihnen die Gruppen OH und NH_2, so erhält man symmet. Triderivate $C_6H_3X_3$ (1, 3, 5).

α-Dinitrochlorbenzol $C_6H_3Cl(NO_2)_2$ (1, 2, 4) aus (1, 2)- und (1, 4)-Chlornitrobenzol, oder durch directes Nitriren von C_6H_5Cl und aus gew. Dinitrophenol erhalten, schmilzt bei 53,4°. Die Nitrogruppen haben in ihm die Stellung (1, 3) = (2, 4).

α-Dinitrobrombenzol $C_6H_3Br(NO_2)_2$ (1, 2, 4), wie die Chlorverbindung entstehend, schmilzt bei 75,3°. Beide geben beim Kochen mit Sodalösung gew. Dinitrophenol, beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak α-Dinitranilin (bei 182° schmelzend.)

Aus Meta-chlor und bromnitrobenzol entstehen beim Nitriren die isomeren **β-Chlor-** und **Brom-dinitrobenzole** $C_6H_3Cl(NO_2)_2$ und $C_6H_3Br(NO_2)_2$ (1, 3, 4—Cl u. Br in 1); ersteres existirt in 3 Modificationen, die bei 36,3°, 37° und 38,8° schmelzen (Ber. **9**, 760), letzteres bildet gelbe Tafeln, die bei 59,4° schmelzen.

Trinitrochlorbenzol $C_6H_2Cl(NO_2)_3$ (1, 3, 5, Cl), **Pikrylchlorid**, aus Pikrinsäure mittelst PCl_5, schmilzt bei 83°. Giebt mit wässerigem Ammoniak Pikramid $C_6H_2(NH_2)(NO_2)_3$; beim Kochen mit Soda entsteht Pikrinsäure.

Derivate des Toluols.

Durch Nitriren von Toluol entstehen hauptsächlich zwei isomere **Nitrotoluole** $C_6H_4(NO_2).CH_3$, das feste Para- und das flüssige Ortho-nitrotoluol, welche man durch fractionirte Destillation trennt; bei höherer Temperatur, mit rauchender Salpetersäure, entsteht vorherrschend der Parakörper, bei niederer Temperatur und Anwendung von Salpeterschwefelsäure aber der Orthokörper (gegen 66 %).

Paranitrotoluol (1, 4) bildet grosse Prismen, schmilzt bei 54° und siedet bei 237°. Mit Chromsäure oxydirt bildet es Paranitrobenzoësäure; durch Reduction entsteht Paratoluidin. Durch Chloriren bei 150° entsteht p-Nitrobenzalchlorid $C_6H_4(NO_2).CHCl_2$, das mit SO_4H_2 p-Nitrobenzaldehyd bildet.

Orthonitrotoluol (1, 2) ist flüssig und siedet bei 223°; sp. Gew. 1,163 bei 23°. Es entsteht auch durch theilweise Reduction von Dinitrotoluol mittelst Schwefelammonium und Ersetzung der Gruppe NH_2 in dem so gebildeten Amidonitrotoluol durch H. Durch Chromsäure wird es verbrannt, mit Salpetersäure, MnO_4K oder Ferridcyankalium oxydirt bildet es Orthonitrobenzoësäure; durch Reduction entsteht Orthotoluidin. Fügt man Brom zu Orthonitrotoluol bei 170°, so entsteht Dibromanthranilsäure:

$$C_6H_4(NO_2).CH_3 + 2Br_2 = C_6H_2Br_2(NH_2).CO_2H + 2HBr.$$

Metanitrotoluol (1, 3) entsteht, wenn man Acetparatoluidin $C_6H_4\begin{cases}CH_3\\NH.C_2H_3O\end{cases}$ nitrirt und die Amidogruppe durch Wasserstoff ersetzt. Es schmilzt bei 16° und siedet bei 230°. Durch Oxydation entsteht Metanitrobenzoësäure, durch Reduction Metatoluidin.

Gew. **α-Dinitrotoluol** $C_6H_3(NO_2)_2.CH_3$ (1, 2, 4—CH_3 in 1) entsteht aus Toluol und aus (1; 4)- und (1, 2)-Nitrotoluol beim Kochen mit rauchender Salpetersäure (neben m-Nitrotoluol Ber. 18, 1336). Krystallisirt in langen Nadeln, schmilzt bei 71° und siedet gegen 300°. Durch Oxydation bildet es Dinitrobenzoësäure, aus welcher (1, 3)-Dinitrobenzol erhalten wird. Durch Schwefelammonium wird die NO_2-Gruppe (in 4) reducirt und entsteht Amidonitrotoluol. Symm. **Dinitrotoluol** (1, 3, 5) entsteht aus Dinitroparatoluidin und schmilzt bei 92°.

Dinitrotoluol $C_6H_2(NO_2)_2.CH_3$ (1, 2, 4, 6—CH_3 in 1), entsteht durch Erhitzen von Toluol mit Salpeterschwefelsäure, schmilzt bei 82°; es wird nur sehr schwierig oxydirt. Mit Benzolen und Anilinen bildet es moleculare Verbindungen (vgl. S. 573). Mit Salpetersäure erhitzt bildet es symm. Trinitrobenzol.

Nitroproducte der höhern Kohlenwasserstoffe sind schon bei den letzteren erwähnt worden.

Nitrosoderivate.

Von Nitrosoderivaten, welche die Nitrosogruppe an Stelle von Benzolwasserstoff enthalten, sind nur Nitrosobenzol und Nitrosonaphtalin bekannt. Die sog. Nitrosophenole (siehe diese) besitzen nach neuesten Untersuchungen eine andere Constitution, obgleich sie ebenfalls die Nitrosoreaction (S. 87) geben.

Nitrosobenzol $C_6H_5.NO$ entsteht durch Einwirkung von NOCl oder NOBr auf eine Lösung von Quecksilberdiphenyl $(C_6H_5)_2Hg$ in Benzol oder Schwefelkohlenstoff, oder von salpetriger Säure auf Diphenylzinnchlorid $(C_6H_5)_2SnCl_2$. Es ist nur in Lösung bekannt und besitzt einen scharfen Geruch und grüne Farbe. Durch Zinn und Salzsäure wird es zu Anilin reducirt:

$$C_6H_5.NO + 2H_2 = C_6H_5.NH_2 + H_2O.$$

Mit essigsaurem Anilin erwärmt bildet es Azobenzol:

$$C_6H_5.NO + NH_2.C_6H_5 = C_6H_5.N:N.C_6H_5 + H_2O.$$

Als **Dinitrosobenzol** $C_6H_4(NO)_2$ (1, 4) ist wahrscheinlich der Körper anzusehen, der durch Oxydation von Chinondioxim mit alkalischem Ferridcyankalium gebildet wird. Ein goldgelber, in den meisten Lösungsmitteln unlöslicher Körper, der beim Erhitzen theilweise unverändert sublimirt. Durch Oxydation mit Salpetersäure entsteht aus ihm p-Dinitrobenzol, durch Reduction p-Phenylendiamin. Mit HCl-Hydroxylamin gekocht bildet er wieder Chinondioxim $C_6H_4(N.OH)_2$ (Ber. 20, 615).

Amidoderivate.

Die Amidoverbindungen deriviren durch Ersetzung von Wasserstoff im Benzol durch Amidogruppen:

$C_6H_5.NH_2$	$C_6H_4(NH_2)_2$	$C_6H_3(NH_2)_3$
Amidobenzol	Diamidobenzol	Triamidobenzol.

Anderseits kann man dieselben als Derivate des Ammoniaks auffassen, woraus sich die Existenz primärer, secundärer und tertiärer Amine der Benzolreihe ergiebt (v. S. 139):

$C_6H_5.NH_2$	$(C_6H_5)_2NH$	$(C_6H_5)_3N$
Phenylamin	Diphenylamin	Triphenylamin.

Wird dagegen Wasserstoff in den Seitenketten der Homologen des Benzols durch die Amidogruppe ersetzt, so entstehen die wahren Analoga der Amine der Fettreihe, wie $C_6H_5.CH_2.NH_2$ Benzylamin, welche später betrachtet werden.

Die Amidoderivate der Benzolreihe werden fast ausschliesslich durch Reduction der Nitroderivate erhalten. Die wichtigsten Reductionsmethoden sind folgende:

1) Einwirkung von Schwefelammonium in alkoholischer Lösung (Zinin 1842):

$$C_6H_5.NO_2 + 3H_2S = C_6H_5.NH_2 + 2H_2O + 3S.$$

Man löst die Nitroverbindung in Alkohol, fügt concentrirte Ammoniaklösung hinzu und leitet beim Erwärmen Schwefelwasserstoff ein, so lange noch Schwefel ausgeschieden wird. Alsdann filtrirt man vom Schwefel ab und verdampft die Lösung. Bei den Di- und Trinitroverbindungen wird bei dieser Reaction zunächst nur eine Nitrogruppe reducirt, und es gelingt so leicht als Zwischenproducte Nitroamidoverbindungen zu erhalten; nur bei andauerndem Erhitzen wird auch die zweite Nitrogruppe reducirt.

In den Chlornitrobenzolen wird durch Schwefelammonium nur dann die Nitrogruppe reducirt, wenn dieselbe nicht neben Chlor oder eine andere Nitrogruppe gelagert ist; im andern Falle wird Chlor oder eine Nitrogruppe durch Schwefel ersetzt (Ber. II, 2056 u. 1156).

2) Einwirkung von Zink und Salzsäure auf die alkoholische Lösung der Nitrokörper (Hofmann); Einwirkung von Eisenfeile und Essigsäure oder Salzsäure (Béchamp). Letztere Methode wird namentlich in der Technik zur Darstellung von Anilin und Toluidin angewandt; die Reduction wird hierbei durch den nascirenden Wasserstoff und das entstehende Eisenoxydul bewirkt:

$$C_6H_5.NO_2 + 6FeO + H_2O = C_6H_5.NH_2 + 3Fe_2O_3.$$

3) Einwirkung von Zinn und Salzsäure (oder Essigsäure) (Roussin):

$$C_6H_5.NO_2 + 3Sn + 6HCl = C_6H_5.NH_2 + 3SnCl_2 + 2H_2O.$$

In gleicher Weise wirkt eine Lösung von Zinnchlorür:

$$C_6H_5.NO_2 + 3SnCl_2 + 6HCl = C_6H_5.NH_2 + 3SnCl_4 + 2H_2O.$$

Es dient diese Methode auch zur quantitativen Bestimmung der Nitrogruppen (Ber. II, 35 u. 40).

Man übergiesst die Nitroverbindung mit rauchender Salzsäure und fügt allmählich die berechnete Menge granulirtes Zinn hinzu (auf 1 NO_2 $1^1/_2$ Sn); nach einiger Zeit beginnt dann meist ohne weiteres Erwärmen eine heftige Reaction, wobei sich das Zinn und der Nitrokörper auflösen. Die Lösung enthält das Doppelsalz des HCl-Salzes der Amidoverbindung mit Zinnchlorid, wie $(C_6H_5.NH_2.HCl)_2.SnCl_4$, welche gewöhnlich gut krystallisiren. Aus der Lösung fällt man das Zinn durch Einleiten von H_2S beim Erwärmen, filtrirt das Schwefelzinn ab und erhält in der Lösung das HCl-Salz der Amidoverbindung, aus welchem durch Alkalien die freien Amidokörper abgeschieden werden. Da durch Zinn und Salzsäure zuweilen gechlorte Amidokörper entstehen, so wendet man in solchen Fällen Essigsäure an (s. Ber. 20, 1567).

Bei diesem Verfahren, das namentlich im Laboratorium Anwendung findet, werden bei den mehrfach nitrirten Verbindungen gewöhnlich alle Nitrogruppen gleichzeitig reducirt. Wenn man aber alkoholische HCl-Lösung und nur die Hälfte des zur völligen

Reduction nöthigen Zinns anwendet, so kann man die Reduction auch auf einzelne Nitrogruppen beschränken (Kekulé); so erhält man aus Dinitrobenzol zunächst Nitranilin. Die partielle Reduction lässt sich auch durch Einwirkung der berechneten Menge Zinnchlorür in alkoh. Lösung erzielen (Ber. 19, 2161).

Als sonstige reducirende Mittel finden noch zuweilen Anwendung: arsenigsaures Natrium, Zinkstaub (bei alkoh. oder ammoniak. Lösungen), Zinn und Eisessig (Ber. 15, 2105), HJ und Jodphosphor. Durch Natriumamalgam werden dagegen die Nitrokörper zu Azoverbindungen reducirt. Ein sehr geeignetes Verfahren zur Reduction namentlich ungesättigter Nitrosäuren besteht in der Einwirkung von Ferrosulfat und Barytwasser oder Ammoniak (Ber. 15, 2299).

Erhitzt man die Halogenderivate, wie C_6H_5Br, mit Ammoniak, so entstehen nur Spuren der Amidoderivate; ebenso verhalten sich die Phenole. Dagegen reagiren beide Körpergruppen leichter, wenn im Benzolkern Nitrogruppen enthalten sind. So bilden (1, 2)- und (1, 4)-Chlor- und Bromnitrobenzol beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak die entsprechenden Nitraniline, während die Metaverbindungen nicht reagiren (vgl. S. 574).

Aehnlich entstehen Amidoderivate aus den Nitranisolen (alkylirten Phenolen) beim Erhitzen mit wässerigem oder alkohol. Ammoniak auf 180—200°.

$$C_6H_4(NO_2).O.CH_3 + NH_3 = C_6H_4(NO_2).NH_2 + CH_3.OH.$$

Auch hier sind es die Para- und Orthoderivate die reagiren, nicht aber die Metaderivate.

Noch leichter reagiren die Halogenatome und Oxyalkyle, wenn 2 oder 3 Nitrogruppen eingetreten sind. So geben α-Chlor- und Bromdinitrobenzol Dinitranilin (S. 575); aus α- und β-Dinitrophenol (ihren Aethern) entstehen Dinitroaniline (Ann. 174, 276):

$$C_6H_3(NO_2)_2\,O.CH_3 + NH_3 = C_6H_3(NO_2)_2.NH_2 + CH_3.OH;$$

ferner entsteht aus Dinitroanissäure Chrysanissäure.

In einigen Orthodinitroverbindungen wird durch Ammoniak (wie auch Anilin) eine Nitrogruppe durch NH_2 ersetzt; so giebt Orthodinitrobenzol Orthonitranilin, β-Dinitrochlorbenzol giebt Nitroamidochlorbenzol (S. 573).

Die Phenole können auch direct in Aniline umgewandelt werden, wenn man sie mit Chlorzinkammoniak ($ZnCl_2.NH_3$) auf 300—350° namentlich bei Gegenwart von Chlorammonium erhitzt (s. Ber. 19, 2916; 20, 1254): $C_6H_5.OH + NH_3 = C_6H_5.NH_2 + H_2O$. Neben Anilin entsteht auch Diphenylamin $(C_6H_5)_2NH$. Man gewinnt so gegen 70% der Amine. Leichter als die Phenole reagiren die Naphtole. In gleicher Weise reagiren die ein- und zweiwerthigen Phenole auch mit Anilinen (Ber. 16, 2812, 17, 2635).

Die secundären und tertiären Phenylamine können nicht aus den primären (wie $C_6H_5.NH_2$) durch Einwirkung von C_6H_5Cl oder C_6H_5Br erhalten werden. Man gewinnt die secundären, ähnlich wie die secundären Säureamide (v. S. 245), durch Erhitzen der Aniline mit HCl-Anilinen:

$$C_6H_5.NH_2.HCl + C_6H_5.NH_2 = (C_6H_5)_2NH + NH_3.HCl.$$

Die tertiären Phenylamine werden aus den Kaliumverbindungen $C_6H_5.NK_2$ oder $(C_6H_5)_2NK$ mit C_6H_5Br erhalten:

$$C_6H_5.NK_2 + 2C_6H_5Br = (C_6H_5)_3N + 2KBr.$$

Die Aniline sind organische Basen, welche gleich den Aminen mit Säuren Salze bilden, aus denen sie durch Alkalien wieder abgeschieden werden. Sie sind aber weit schwächere Basen als die Alkylamine, da die Phenylgruppe einen mehr negativen Charakter besitzt (v. S. 541), und reagiren nicht alkalisch. Noch weniger basisch sind die secundären Phenylamine, wie $(C_6H_5)_2NH$, deren Salze schon durch Wasser zerlegt werden; das tertiäre Triphenylamin ist nicht mehr fähig Salze zu bilden.

Der basische Charakter der primären Phenylamine wird durch Eintritt negativer Gruppen noch weiter abgeschwächt; die Salze der disubstituirten Aniline, wie $C_6H_3Cl_2.NH_2$ und $C_6H_3(NO_2)_2.NH_2$ werden durch Wasser zerlegt oder sind nicht existenzfähig.

Sehr charakteristisch ist das Verhalten der Phenylamine gegen salpetrige Säure, welches dem der Alkylamine ganz ähnlich ist (v. S. 143). Die primären Phenylamine geben durch Austausch der Gruppe NH_2 gegen OH Phenole:

$$C_6H_5.NH_2 + NO_2H = C_6H_5.OH + N_2 + H_2O.$$

Als Zwischenproducte entstehen hierbei zunächst die Diazo- und Diazoamidoverbindungen (siehe diese). Die secundären Phenylamine, wie $(C_6H_5)_2NH$ und $C_6H_5.NH.CH_3$, geben Nitrosoamine (v. S. 146):

$$(C_6H_5)_2NH + NO.OH = (C_6H_5)_2N.NO + H_2O;$$

während aus den tertiären Amidoderivaten Nitrosoproducte des Benzolkerns gebildet werden:

$$C_6H_5.N(CH_3)_2 \text{ giebt } C_6H_4(NO).N(CH_3)_2.$$

Nur die primären Phenylamine sind befähigt Carbylamine und Senföle zu bilden (s. S. 287 und 295). Mit Furfurol geben alle Amidobenzolkörper intensiv rothe Verbindungen.

Durch Kochen der Aniline mit Salzsäure und conc. Salpetersäure entstehen, durch Ersetzung der Amidgruppe, Chlorbenzole (neben Chlorphenolen); ebenso entstehen mit HBr- oder HJ-Säure und Salpetersäure Brom- und Jodderivate (Ber. 18, 39).

Beim Erhitzen der HCl-Salze von Methyl- und Dimethylanilin auf 300° entstehen durch Umlagerung der Methylgruppe Toluidin, Xylidin etc. (v. S. 553).

$C_6H_5.N(CH_3)_2$ bildet $C_6H_4(CH_3)NH.CH_3$ und $C_6H_3(CH_3)_2.NH_2$.

Die gleiche Alkylirung des Benzolkerns findet statt beim Erhitzen der HCl-Aniline mit Alkoholen auf etwa 300°, oder der Aniline mit Alkoholen und $ZnCl_2$ auf 280° (Ber. 16, 105, 18, 132).

Anilin	$C_6H_5.NH_2$
Toluidine	$C_7H_7.NH_2$
Xylidine	$C_8H_9.NH_2$
Cumidine	$C_9H_{11}.NH_2$.

Anilin $C_6H_5.NH_2$, Amidobenzol, wurde zuerst von Unverdorben 1826 durch trockene Destillation von Indigo erhalten (*Krystallin*), später von Fritsche durch Destillation von Indigo mit Kalilauge (*Anilin* 1841). Im Steinkohlentheeröl wurde es von Runge aufgefunden (1834) und *Kyanol* benannt. Künstlich wurde es zuerst von Zinin (1841) durch Reduction von Nitrobenzol mittelst Schwefelammonium dargestellt. Es entsteht bei der trockenen Destillation vieler stickstoffhaltiger Körper, so der Steinkohlen, der Knochen, des Indigo, des Isatins. Man gewinnt es gegenwärtig ausschliesslich durch Reduction von Nitrobenzol.

Fabrikmässig geschieht die Darstellung des Anilins durch Erwärmen von Nitrobenzol mit Eisenfeile und Salzsäure (s. S. 578). Das Reactionsproduct wird mit Kalk versetzt und mit überhitztem Wasserdampf destillirt. In kleinem Maassstabe führt man die Reduction am besten mittelst Zinn und Salzsäure aus.

Das Anilin ist eine farblose Flüssigkeit, von schwachem eigenthümlichem Geruch, die bei 183° (corr.) siedet; sp. Gew. 1,036 bei 0°. In ganz reinem Zustande erstarrt es in der Kälte und schmilzt bei —8°. In Wasser ist es nur schwer löslich (1 Th. in 31 Th. bei 12°), leicht aber in Alkohol und Aether. Gegen Lackmus verhält es sich neutral; beim Erhitzen verdrängt es Ammoniak aus dessen Salzen, während umgekehrt in der Kälte Ammoniak aus Anilinsalzen letzteres ausscheidet. An der Luft färbt sich das Anilin allmählich braun und verharzt. Durch Chlorkalklösung wird die Lösung purpurviolett gefärbt; ein Fichtenspahn färbt sich mit Anilinsalzen befeuchtet gelb. Fügt man zu Anilin Schwefelsäure und einige Tropfen Kaliumchromat, so entsteht eine rothe, später eine intensiv blaue Färbung.

Als Base verbindet sich das Anilin direct mit Säuren, wie auch mit einigen Salzen: $(C_6H_7N)_2.SnCl_2$, $(C_6H_7N)_2.CuSO_4$. Die Salze krystallisiren gut und sind in Wasser leicht löslich. Das HCl-Salz C_6H_7N.

HCl bildet zerfliessliche Nadeln; durch Platinchlorid wird aus der alkoholischen Lösung das Doppelsalz $(C_6H_7N.HCl)_2.PtCl_4$ in gelben Nadeln gefällt. Das Nitrat $C_6H_7N.NO_3H$ krystallisirt in grossen rhombischen Tafeln; das oxalsaure Salz $(C_6H_7N)_2.C_2O_4H_2$, durch Mengen der alkoholischen Lösungen erhalten, bildet rhombische Prismen.

Kalium ersetzt beim Erwärmen mit Anilin den Wasserstoff der Amidgruppe unter Bildung der Körper $C_6H_5.NHK$ und $C_6H_5.NK_2$; Natrium wirkt erst bei 200° ein. Leichter erfolgt die Einwirkung von Natrium, wenn 1 H-Atom der Amidgruppe noch durch Säureradicale ersetzt ist (wie im Acetanilin $C_6H_5.NH.C_2H_3O$), oder wenn im Benzolkern Halogene enthalten sind; im letzteren Fall wird das Halogen durch den nascirenden Wasserstoff reducirt. An der Luft werden die Natriumverbindungen zu Azoverbindungen oxydirt.

Substitutionsproducte des Anilins.

Dieselben entstehen: 1) Durch directe Substitution von Anilin. Die Substituirbarkeit der Aniline ist, ähnlich wie die der Phenole, eine weit grössere als die der Benzole. Die Einwirkung der Halogene ist so energisch, dass die Reaction gemässigt werden muss. Lässt man auf die wässerige Lösung von Anilinsalzen Chlor- oder Bromwasser einwirken, so werden direct drei Wasserstoffatome ersetzt. Salpetersäure verwandelt das Anilin in Nitrophenole. Um die Mono- und Disubstitutionsproducte zu erhalten, muss man von den Säureaniliden, wie Acetanilid $C_6H_5.NH.C_2H_3O$ (S. 593) ausgehen; letztere werden zunächst substituirt und dann durch Kochen mit Alkalien oder Salzsäure, oder durch Schwefelsäure, aus ihnen die substituirten Aniline abgeschieden.

Lässt man auf in Wasser suspendirtes Acetanilid Chlor und Brom (in wässeriger Lösung) oder in Dampfform einwirken, so entstehen ausschliesslich Paraproducte (v. S. 574), da die zugleich gebildeten Orthoproducte sogleich in Bihalogenproducte übergehen. Beim Nitriren von Acetanilid entstehen zunächst Monoderivate der Para-, Ortho- und Metareihe. Bei Gegenwart von viel Schwefelsäure entstehen aus den Anilinen durch Salpetersäure vorherrschend Metanitroderivate (s. S. 584). Ueber den weiteren Einfluss der Amidogruppe auf die Stellung von Brom und Nitro bei der Substitution s. S. 575 u. Ber. 13, 962. Ortho- und para-substituirte Aniline geben beim Chloriren (Bromiren) stets nur Trisubstitutionsproducte (1, 2, 4, 6), während die meta-substituirten Aniline Tetra- und Pentasubstitutionsproducte bilden (Ber. 15, 1328).

Jod vermag die Aniline direct zu substituiren, da die entstehende HJ-Säure durch überschüssiges Anilin gebunden wird (s. S. 70):

$$2C_6H_5.NH_2 + J_2 = C_6H_4J.NH_2 + C_6H_5.NH_2.HJ.$$

2) Durch Reduction der Halogennitrobenzole mittelst Zinn

und Salzsäure oder Schwefelammonium (v. S. 578); so geben die drei $C_6H_4Br.NO_2$ die entsprechenden $C_6H_4Br.NH_2$.

3) Die Nitraniline können durch Erhitzen der Halogennitrobenzole mit alkoholischem Ammoniak auf 150—180° erhalten werden; ferner durch Erhitzen der Nitrophenolaether, wie $C_6H_4(NO_2).O.C_2H_5$, mit wässerigem Ammoniak. In beiden Fällen reagiren nur die Para- und Ortho-, nicht aber die Metaderivate (v. S. 579).

4) Aus den Nitroanilinen können die Halogenaniline erhalten werden, indem man zunächst die Amidgruppe mittelst der Diazoverbindungen durch Halogene ersetzt und dann die Nitrogruppe reducirt:

$$C_6H_4\begin{matrix}NO_2\\NH_2\end{matrix} \text{ giebt } C_6H_4\begin{matrix}NO_2\\Cl\end{matrix} \text{ und } C_6H_4\begin{matrix}NH_2\\Cl\end{matrix}.$$

Die Orthoverbindungen sind schwächere Basen als die Meta- und Paraverbindungen (s. S. 584).

Ortho- und **Meta-chloranilin,** aus den entsprechenden Chlornitrobenzolen, sind flüssig; ersteres siedet bei 207°, sp. Gew. 1,23 bei 0° — letzteres siedet bei 230°, sp. Gew. 1,24 bei 0°. Das **Parachloranilin,** aus (1, 4)-Nitranilin und Nitrochlorbenzol und durch Chloriren von Acetanilid erhalten, krystallisirt in glänzenden rhombischen Octaëdern, die in heissem Wasser etwas löslich sind; schmilzt bei 70—71° und siedet fast unzersetzt bei 230—231°. Das HCl-Salz ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich.

Orthobromanilin $C_6H_4Br.NH_2$ aus o-$(Br.NO_2)$ und o-$(NH_2.NO_2)$, krystallisirt in Nadeln, die bei 31,5° schmelzen und siedet bei 229°. **Metabromanilin,** aus m-Nitranilin und m-Bromnitrobenzol, schmilzt bei 18° und siedet bei 251°. **Parabromanilin,** aus p-Nitranilin und p-Nitrobrombenzol, wird leicht durch Einleiten von Bromdampf zu Acetanilin erhalten. Krystallisirt in glänzenden rhomb. Octaëdern und schmilzt bei 63° (66°). Durch Einwirkung von Natrium auf die aetherische Lösung entsteht Benzidin. Beim Destilliren zersetzt es sich in Anilin, α-Dibromanilin und α-Tribromanilin.

Orthojodanilin $C_6H_4J.NH_2$ ist noch nicht erhalten worden. **Metajodanilin** aus m-Nitranilin, bildet silberglänzende Blättchen und schmilzt bei 25°. **Parajodanilin,** aus p-Nitrojodbenzol und durch directes Jodiren von Anilin oder Einwirkung von Chlorjod auf Acetanilid erhalten, bildet Nadeln oder Prismen, schmilzt bei 60° (83°) und ist in heissem Wasser etwas löslich. Durch Aethyljodid entsteht aus ihm Aethylanilin: $C_6H_4J.NH_2 + C_2H_5J = C_6H_5.NH.C_2H_5 + J_2$.

α-Dichloranilin $C_6H_3Cl_2.NH_2$, aus Dichloracetanilid (1, 2, 4 — NH_2 in 1), krystallisirt in Nadeln und schmilzt bei 63°. **β-Dichloranilin,** aus Nitro-(1, 4)-Dichlorbenzol (S. 566), schmilzt bei 54° (v. Ann. 196, 215).

α-Dibromanilin $C_6H_3Br_2.NH_2$ (1, 2, 4 — NH_2 in 1) entsteht aus Dibromacetanilid und aus Nitro-(1, 3)-Dibrombenzol (bei 61° schmelzend,

S. 567); schmilzt bei 79°. **β-Dibromanilin** aus Nitro-(1, 4)-Dibrombenzol schmilzt bei 51—52°.

α-Trichloranilin $C_6H_2Cl_3.NH_2$ (Chlor in 1, 3, 5) wird durch Einleiten von Chlor in die wässerige Lösung von HCl-Anilin erhalten, schmilzt bei 77,5° und siedet bei 260°. Es verbindet sich nicht mehr mit Säuren. Giebt durch Ersetzung von NH_2 durch H symmetrisches Trichlorbenzol. **β-Trichloranilin** (1, 2, 4, 5 — NH_2 in 1), aus Nitro-(1, 2, 4)-Trichlorbenzol, schmilzt bei 96,5° und siedet bei 270°.

α-Tribromanilin $C_6H_2Br_3.NH_2$ (Brom in 1, 3, 5) wird durch Einleiten von Bromdampf in die wässerige Lösung von HCl-Anilin erhalten, krystallisirt in langen Nadeln, schmilzt bei 119° und bildet nur schwierig Salze (Ber. **16**, 635). Giebt symmetrisches Tribrombenzol. Das aus gew. Tribrombenzol (1, 2, 4) durch Nitriren und Reduciren entstehende β-Tribromanilin (1, 2, 4, 5 — NH_2 in 1) schmilzt noch nicht bei 130°.

Nitraniline $C_6H_4(NO_2).NH_2$:

		(1, 2)	(1, 3)	(1, 4)
$C_6H_4\{^{NH_2}_{NO_2}$	Sch.	71°	114°	147°
$C_6H_4\{^{NH_2}_{NH_2}$	„	102°	63°	147°
$C_6H_4\{^{NO_2}_{NO_2}$	„	118°	90°	172°

Alle drei Nitraniline können aus den 3 entsprechenden Dinitrobenzolen durch theilweise Reduction mittelst Schwefelammonium erhalten werden (v. S. 578). Ortho- und Para-nitranilin entstehen auch aus den entsprechenden Halogennitrobenzolen, den Nitrophenolaethern und Nitrophenolen und den Dinitrobenzolen durch Erhitzen mit Ammoniak (vgl. S. 579); ferner durch Nitriren von Acetanilin. Am leichtesten erhält man alle 3 Nitraniline durch Auflösen von schwefelsaurem Anilin in viel conc. Schwefelsäure und Zufügen der berechneten Menge rauchender Salpetersäure. Man fällt dann mit Wasser und destillirt mit Wasserdampf, wobei Ortho- und Meta- übergehen, während Paranitranilin zurückbleibt. Para- und Meta- entstehen in reichlicher, Ortho- nur in geringer Menge (Ber. **10**, 1716, **17**, 261).

Orthonitranilin (1, 2) wird am leichtesten aus o-Nitranilinsulfosäure (aus Acetylanilinsulfosäure) durch Erhitzen mit HCl-Säure auf 170° gewonnen (Ber. **18**, 294); oder aus o-Nitrophenol mit Ammoniak auf 160° (Ber. **19**, 1749). Es bildet gelbe, bei 71° schmelzende Nadeln, ist in Wasser und Alkohol leichter löslich als die beiden Isomeren und reagirt auch leichter. Giebt durch Reduction (1, 2)-Diamidobenzol. **Metanitranilin** (1, 3), bildet lange gelbe bei 114° schmelzende Nadeln. Seine Salze werden durch Wasser zerlegt. Giebt durch Reduction (1, 3)-Diamidobenzol. **Paranitranilin** (1, 4) bildet gelbe Nadeln oder Tafeln, schmilzt bei 147° und giebt (1, 4)-Diamidobenzol.

Von den HCl-Salzen der Nitraniline wird dasjenige des o-Nitranilins am leichtesten durch Wasser zerlegt, dann folgt p-Nitranilin, während das Salz des Metanitranilins am beständigsten ist. Es ergiebt

sich hieraus, dass die Basicität der Nitraniline successive abnimmt in der Reihenfolge: Meta-, Para-, Ortho- (Ber. 17, 2719). Das Gleiche ergiebt sich aus dem Verhalten der Acetylnitroaniline gegen Alkalien (Ber. 19, 337).

Ortho- und Paranitranilin (nicht aber Meta-) geben beim Kochen mit Alkalien, durch Abspaltung von NH_3, die entsprechenden Nitrophenole $C_6H_4(NO_2).OH$; noch leichter reagiren Di- und Trinitroaniline.

Dinitraniline $C_6H_3(NO_2)_2.NH_2$. Das sog. *α-Dinitranilin* entsteht aus Dinitrochlor- und Dinitrobrombenzol, und aus α-Dinitrophenol (dessen Aether) durch Erhitzen mit Ammoniak. Schmilzt bei 182° und bildet durch Elimination von NH_2 gew. Dinitrobenzol (1, 3). Seine Structur ist daher (1, 2, 4 — NH_2 in 1).

Das *β-Dinitranilin* entsteht aus β-Dinitrophenol. Es schmilzt bei 138° und giebt ebenfalls (1, 3)-Dinitrobenzol. Seine Structur ist daher (1, 2, 6 — NH_2 in 1).

Trinitranilin $C_6H_2(NO_2)_3.NH_2$, Pikramid genannt, entsteht aus Pikrinsäure mittelst des Pikrylchlorides (S. 575) oder des Pikrinsäureaethers; ersteres reagirt mit wässerigem Ammoniak schon in der Kälte. Es bildet orangerothe Nadeln und schmilzt bei 186°. Seine Structur ist analog der Pikrinsäure (1, 2, 4, 6 — NH_2 in 1). Beim Erwärmen mit Alkalien bildet es wieder Pikrinsäure:

$$C_6H_2(NO_2)_3.NH_2 + KOH = C_6H_2(NO_2)_3.OK + NH_3.$$

Alkoholanilide.

Im Anilin kann, ähnlich wie in den Aminen der Fettreihe, der Wasserstoff der Amidogruppe durch Alkohol- und Säureradicale ersetzt werden. Die Alkylderivate entstehen, in ähnlicher Weise wie die Amine der Fettreihe (S. 139), durch Einwirkung der Alkylbromide und -jodide auf Anilin, meist schon bei gew. Temperatur. Sie können aber auch direct durch Erhitzen von ClH-Anilin mit den Alkoholen auf etwa 250° gewonnen werden; es bilden sich hierbei zuerst Alkylchloride, welche dann auf das Anilin einwirken. Leichter findet die Alkylirung bei Anwendung der HBr-Salze statt (Ber. 19, 1939).

Die tertiären Derivate, wie $C_6H_5.N(C_2H_5)_2$, vermögen sich weiter mit den Alkylhaloiden zu Ammoniumverbindungen zu vereinigen, aus welchen durch Einwirkung von feuchtem Silberoxyd oder Kalk Ammoniumhydroxyde entstehen:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ (C_2H_5)_3 \end{matrix}\Big\}NJ \quad \text{giebt} \quad \begin{matrix} C_6H_5 \\ (C_2H_5)_3 \end{matrix}\Big\}N.OH.$$

Umgekehrt können die alkylirten Aniline wieder abgebaut werden. Durch Destillation des Ammoniumhydrates oder seiner Haloidsalze entsteht Dimethylanilin, welches weiter beim Erhitzen mit HCl- oder HJ-Säure auf 150° oder beim Destilliren seines HCl-Salzes Methylanilin

und Anilin regenerirt (v. S. 142). Bei stärkerem Erhitzen von HCl-Dimethylanilin auf 250—300° (in Autoclaven) findet dagegen Bildung von Toluidin und Xylidin statt (s. S. 581). Sehr leicht findet die Abspaltung der Alkyle aus den Dialkylanilinen bei der Einwirkung von Acetylchlorid statt (s. Ber. **19**, 1947).

Mit Ferrocyankalium geben die Salze der Aniline Ferrocyansalze, die zur Trennung derselben dienen können (Ann. **190**, 184).

Die methylirten Aniline finden in der Technik zur Darstellung von Anilinfarben Anwendung und werden durch Erhitzen von Anilin, HCl-Anilin und Methylalkohol auf 220° gewonnen. Leichter erhält man sie durch Einleiten von CH_3Cl in siedendes Anilin. In beiden Fällen entstehen Methyl- und Dimethylanilin, neben unverändertem Anilin; über ihre Trennung und Nachweisung s. Ber. **10**, 591 und 795.

Methylanilin $C_6H_5.NH(CH_3)$ wird in reinem Zustande aus seiner Nitrosoverbindung durch Reduction mit Zinn und Salzsäure oder aus der Acetylverbindung durch Verseifen gewonnen; letztere kann auch aus Natriumacetanilid $C_6H_5.N(Na).C_2H_3O$ durch Einwirkung von Jodmethyl (Ber. **17**, 267) erhalten werden. Eine bei 190—191° siedende, Anilin-ähnlich riechende Flüssigkeit, vom sp. Gew. 0,976 bei 15°. Seine Salze (mit HCl und H_2SO_4) sind nicht krystallisirbar und in Aether löslich. Es wird daher das Metylanilin, im Unterschiede von Anilin, durch verdünnte Schwefelsäure (aus ätherischer Lösung) nicht krystallinisch ausgeschieden. Durch Chlorkalklösung wird es nicht gefärbt. Mit Acetylchorid oder Essigsäureanhydrid bildet es die krystallinische Acetylverbindung $C_6H_5.N(CH_3).C_2H_3O$, welche bei 101° schmilzt und bei 245° siedet. Beim Erhitzen auf 330° geht Methylanilin in Paratoluidin $C_6H_4(CH_3).NH_2$ über.

Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Methylanilin (wie auch auf andere secundäre Phenylamine), oder besser von Kaliumnitrit auf die Lösung des HCl-Salzes, entsteht **Methylanilin-nitrosamin** $\begin{matrix}C_6H_5\\CH_3\end{matrix}\rangle N.NO$, (v. S. 580), das sich als braunes Oel ausscheidet und mittelst Aether entzogen werden kann (Ann. **190**, 151). Mit Wasserdampf destillirt, bildet es ein gelbes, aromatisch riechendes Oel; für sich ist es nicht destillirbar. Giebt die Nitrosoreaction (S. 146); verbindet sich nicht mit Säuren. Durch HgNa oder Zinkstaub und Essigsäure, wird es zu Methylphenylhydrazin reducirt. Durch Zink und Schwefelsäure, Zinn und Salzsäure oder gelindes Erwärmen mit $SnCl_2$ wird Methylanilin regenerirt; ebenso durch Einwirkung von Anilinen oder von alkoh. Kalilösung (Ber. **11**, 757). Ueber die Einwirkung der Nitrosamine auf Aniline s. Ber. **17**, 2668.

Durch Einwirkung von alkoh. HCl lagert sich Methylanilin-nitrosamin in p-Nitrosomethylanilin um (Ber. **19**, 2991):

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!N.NO \quad \text{bildet} \quad NO.C_6H_4.NH.CH_3.$$

Das **p-Nitrosomethylanilin** $C_6N_4(NO).NH.CH_3$ ist dem p-Nitrosodimethylanilin (s. u.) ganz analog. Sei HCl-Salz ist wenig beständig. Die freie Base bildet grosse Krystalle mit Metallschimmer und schmilzt bei 118°. Es löst sich in verdünnter Natronlauge unter Bildung einer Natriumverbindung $C_7H_8N_2O.NaOH$, aus der es durch Kohlensäure wieder abgeschieden wird. Es besitzt daher wahrscheinlich eine den Nitrosophenolen oder Chinonoximen (s. d.) analoge Structur (Ber. **20**, 532 und 1252):

$$C_6H_4\!<\!\begin{matrix} NH.CH_3 \\ NO \end{matrix} \quad = \quad C_6H_4\!<\!\begin{matrix} NH.CH_3 \\ N \end{matrix}\!>\!O \qquad \text{oder} \qquad C_6H_4\!<\!\begin{matrix} N.CH_3 \\ N.OH \end{matrix}$$

Beim Erhitzen mit Natronlauge zersetzt sich das p-Nitrosomethylanilin in p-Nitrosophenol und Methylamin:

$$C_6H_4(NO).NH.CH_3 + H_2O = C_6H_4(NO).OH + NH_2.CH_3$$

Dimethylanilin $C_6H_5.N(CH_3)_2$ wird in reinem Zustande durch Destillation von Trimethylphenylammoniumhydrat oder des HCl-Salzes gewonnen; das käufliche enthält bis zu 5% Methylanilin. Ein bei 192° siedendes Oel, das bei + 5° erstarrt; sp. Gew. 0,955. Seine Salze sind nicht krystallisirbar. Mit Essigsäure bildet es ein essigsaures Salz $C_6H_5N(CH_3)_2.C_2H_4O_2$, das beim Destilliren wieder gespalten wird. Durch Hypochlorite wird es nicht gefärbt. Mit CH_3J verbindet es sich zu $C_6H_5.N(CH_3)_3J$.

Das Dimethylanilin zeigt das eigenthümliche Verhalten, dass in ihm, ähnlich wie in den Phenolen, ein H-Atom des Benzolkerns leicht reactionsfähig ist. Durch Einwirkung von salpetriger Säure, oder besser von Natriumnitrit auf das HCl-Salz (Ber. **12**, 523), entsteht das HCl-Salz des

p-Nitroso-dimethylanilins $C_6H_4\!<\!\begin{matrix} N(CH_3)_2 \\ NO \end{matrix}$, (v. Ber. **20**, 1252), das in kaltem Wasser schwer lösliche Nadeln bildet. Die freie Base, durch Natriumcarbonat aus dem Salze abgeschieden, krystallisirt in grünen metallglänzenden Blättern, die bei 85° schmelzen. Es verbindet sich mit Anilinen und Phenolen unter Bildung von Farbstoffen. Durch Kaliumpermanganat oder Ferridcyankalium wird es zu Nitrodimethylanilin oxydirt. Mit verdünnter Natronlauge erwärmt zersetzt es sich in Dimethylamin und Paranitrosophenol (vergl. o.).

p-Nitrodimethylanilin $C_6H_4(NO_2).N(CH_3)_2$ entsteht durch Oxydation der Nitrosoverbindung und durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure (1 Mol.) auf Dimethylanilin in einer Lösung von Eisessig (10 Th.); es schmilzt bei 162°. Das neben der Paraverbindung entstehende **Meta-nitrodimethylanilin** bildet mit Säuren Salze (Ber. **19**, 545). **Dinitrodimethylanilin** (1, 2, 4), durch weiteres Nitriren erhalten (v. Ber. **19**, 2123 und

18, 1997), entsteht auch aus α-Dinitrochlorbenzol (S. 575) mit Trimethylamin (Ber. 15, 1234): es schmilzt bei 78° und zerfällt mit Kalilauge leicht in Dimethylanilin und α-Dinitrophenol.

p-Amidodimethylanilin $C_6H_4(NH_2).N(CH_3)_2$, Dimethyl-paraphenylendiamin, entsteht durch Reduction der Nitroso- und Nitroverbindung und wird durch Spaltung von Helianthin gewonnen (Ber. 16, 2235). Es schmilzt bei 41° und siedet bei 257°. In saurer Lösung giebt es mit H_2S und Eisenchlorid eine dunkelblaue Färbung (Methylenblau) und dient als empfindlichstes Reagenz auf Schwefelwasserstoff (ibid.).

In gleicher Weise wie durch die Gruppen Nitroso und Nitro, kann im Dimethylanilin ein Benzolwasserstoff leicht auch durch verschiedene andere Gruppen ersetzt werden. So entsteht durch Einwirkung von $COCl_2$ ein Säurechlorid (der Dimethylamidobenzoësäure) und Ketone. Aehnlich wirken Benzoylchlorid (v. Ber. 18, 685), Benzylchlorid und Chloroxalsäureester, während durch Chlor- und Jodessigsäure oder deren Ester durch Verdrängung einer Methylgruppe Phenylglycocoll gebildet wird (v. Ber. 17, 2661):

$$C_6H_5.N(CH_3)_2 + CH_2J.CO_2H = C_6H_5.N(CH_3).CH_2.CO_2H + CH_3J.$$

Ebenso wird auch durch Acetylchlorid oder Benzylchlorid eine Methylgruppe gespalten (s. S. 586).

Gleich den Phenolen bildet Dimethylanilin mit Aldehyden (Bittermandelöl, Furfurol, Chloral etc.) Condensationsproducte; mit Säurechloriden (Phtalylchlorid, Salicylchlorid) entstehen Phtaleïne und grüne Farbstoffe; mit Benzotrichlorid $C_6H_5.CCl_3$ entsteht das sog. Malachitgrün. Es findet hierbei eine Condensation mehrerer Benzolgruppen statt, unter Bildung von Körpern, die dem Triphenylmethan und den Anilinfarbstoffen nahe stehen.

Mit Chloral condensirt sich Dimethylanilin zu $C_6H_4\begin{matrix}N(CH_3)_2\\CH(OH).CCl_3\end{matrix}$ das mit Alkalien Dimethylamidobenzaldehyd $C_6H_4\begin{matrix}N(CH_3)_2\\CHO\end{matrix}$ bildet (Ber. 19, 365).

Durch Einwirkung von Stickstoffoxyd auf die tertiären Aniline entstehen die sog. Azyline, welche tetraalkylirte p-Diamidoazobenzole (s. dieses) darstellen: $R_2N.C_6H_4.N_2.C_6H_4.NR_2$.

Durch Einwirkung von Salpetersäure auf Dialkylaniline entstehen Nitramine, wie Trinitrophenylnitramin $C_6H_2(NO_2)_3.N(CH_3)(NO_2)$ (s. S. 146).

Aethylanilin $C_6H_5.NH.C_2H_5$ siedet bei 204°; sp. Gew. 0,954 bei 18°. Die Nitrosaminverbindung $C_6H_5.N(NO).C_2H_5$ ist ein gelbes, nach Bittermandelöl riechendes Oel, verbindet sich nicht mit Säuren und ist nicht destillirbar (Ber. 8, 1641). Durch alkoh. Salzsäure wird es, ähnlich dem Methylanilinnitrosamin (S. 587), in **p-Nitroso-aethylanilin** $C_6H_4(NO).NH.C_2H_5$ umgewandelt, das in grünen Blättern krystallisirt und bei 78° schmilzt.

Methylaethylanilin $C_6H_5.N(CH_3)(C_2H_5)$ siedet bei 201°. Seine Verbindung mit CH_3J ist identisch mit Dimethylanilin-aethyljodid; ebenso ist Methylaethylanilin-aethyljodid identisch mit Diaethylanilin-methyl-

jodid; ferner Methylpropylanilin-aethyljod identisch mit Aethylpropylanilin-methyljodid, — ein fernerer Beweis, dass die *5 Affinitäten des Stickstoffs gleichwerthig* sind (s. S. 147 und Ber. 19, 2785). Durch Erhitzen mit Kalilauge wird aus diesen Ammoniumjodiden das höhere Alkyl abgespalten.

Diaethylanilin $C_6H_5.N(C_2H_5)_2$ siedet bei 213°; sp. Gew. 0,939 bei 18°. Giebt mit Aethyljodid beim Erwärmen das Jodid $C_6H_5.N(C_2H_5)_3J$, aus welchem durch Silberoxyd die starke Ammoniumbase $C_6H_5.N(C_2H_5)_3.OH$ entsteht: letztere zerfällt beim Destilliren in Diaethylanilin, Aethylen und Wasser. Die Nitrosoverbindung $C_6H_4\begin{matrix}N(C_2H_5)_2\\NO\end{matrix}$ bildet grosse grüne Prismen, die bei 84° schmelzen, und wird durch Kochen mit verdünnter Natronlauge in Nitrosophenol und Diaethylamin gespalten.

Allylanilin $C_6H_5.NH.C_3H_5$, aus Anilin und Allyljodid, siedet bei 208°; über erhitztes Bleioxyd destillirt bildet es Chinolin C_9H_7N.

Derivate mit *zweiwerthigen* Alkoholradicalen entstehen in ähnlicher Weise wie die Alkylaniline. **Methylendiphenyldiamin** $(C_6H_5.NH)_2CH_2$, aus Anilin und Methylenjodid, ist eine dicke Flüssigkeit. Durch Einwirkung von Formaldehyd auf Anilin entsteht **Methylenanilin** $C_6H_5N{:}CH_2$ (?), das glänzende Krystalle bildet (Ber. 18, 3309; Ref. 71).

Aethylendiphenyldiamin $(C_6H_5.NH)_2C_2H_4$, aus Anilin und Aethylenbromid, ist krystallinisch und schmilzt bei 59°. Mit Aldehyden condensirt sich das Aethylenanilin zu Basen, wie $\begin{matrix}CH_2.N(C_6H_5)\\|\\CH_2.N(C_6H_5)\end{matrix}\!\!>\!CH.CH_3$, die durch Säuren wieder in ihre Componenten gespalten werden (Ber. 20, 732). Das isomere **Aethyliden-diphenyldiamin** $(C_6H_5.NH)_2CH.CH_3$ entsteht aus Anilin mit Aldehyd in der Kälte und ist amorph. Aehnliche Verbindungen entstehen auch mit anderen Aldehyden, wie Valeral, Acrolein, Furfurol. Mit Chloral entsteht **Trichloraethyliden-diphenylamin** $(C_6H_5.NH)_2CH.CCl_3$, das bei 100° schmilzt. **Acroleïnanilin** $C_6H_5.N{:}CH.CH{:}CH_2$ (?) ist amorph und giebt durch Destillation Chinolin C_9H_7N.

Phenylirte Phenylamine (vgl. S. 580).

Diphenylamin $(C_6H_5)_2NH$ entsteht durch trockene Destillation von Triphenylrosanilin (Rosanilinblau) und wird durch Erhitzen von HCl-Anilin mit Anilin auf 240° gewonnen:

$$C_6H_5.NH_2,HCl + C_6H_5.NH_2 = (C_6H_5)_2NH + NH_4Cl.$$

Ferner entsteht es durch Erhitzen von Anilin mit Phenol und $ZnCl_2$ auf 260°. Es ist ein angenehm riechender, krystallinischer Körper, der bei 54° schmilzt und bei 310° (corr.) siedet. In Wasser ist es nahezu unlöslich, leicht löslich in Alkohol und Aether. Es stellt eine nur schwache Base dar, deren Salze durch Wasser zerlegt werden. Durch Salpetersäure oder Schwefelsäure, welche

Stickstoffoxyde enthält, wird es dunkelblau gefärbt und dient zur Darstellung verschiedener Farbstoffe. Durch Erhitzen von Diphenylamin mit Fettsäuren auf 300° entstehen die Acridine.

Durch Einwirkung von Methylchlorid auf Diphenylamin entsteht **Methyldiphenylamin** $(C_6H_5)_2N.CH_3$, eine bei 290—295° (282°) siedende Flüssigkeit. **Diphenylnitrosamin** $(C_6H_5)_2N.NO$ entsteht durch Einwirkung von Aethylnitrit auf Diphenylamin, oder durch Eintragen von HCl-Diphenylamin in eine mit Essigsäure angesäuerte Lösung von Kaliumnitrit. Es bildet glänzende gelbliche Tafeln, die bei 66,5° schmelzen. Löst sich in conc. Schwefelsäure mit dunkelblauer Farbe. Durch alkoh. Salzsäure wird es in p-**Nitrosodiphenylamin** $C_6H_5.NH.C_6H_4.NO$ verwandelt (s. S. 587), das in grünen Tafeln krystallisirt und bei 143° schmilzt. Beim Kochen mit Natronlauge wird es in p-Nitrosophenol $C_6H_4(NO).OH$ und Anilin gespalten (v. Ber. **20**, 1252).

p-**Nitrodiphenylamin** $C_6H_4(NO_2).NH.C_6H_5$, aus Benzoylnitrodiphenylamin, bildet rothgelbe Nadeln und schmilzt bei 132°. p-**Dinitrodiphenylamin** $[C_6H_4(NO_2)]_2NH$ bildet blauschimmernde gelbe Nadeln und schmilzt bei 214°. Verschiedene **Tri-** und **Tetranitrodiphenylamine** entstehen durch Einwirkung von Chlor-dinitro- und trinitrobenzolen auf Anilin und Nitroaniline. **Hexanitrodiphenylamin** $[C_6H_2(NO_2)_3]_2NH$ entsteht durch directes Nitriren von Diphenylamin und Methyl-diphenylamin, bildet gelbe Prismen und schmilzt bei 238° (Ber. **19**, 845). Es löst sich in Alkalien mit purpurrother Farbe unter Bildung von Salzen. Sein Ammoniumsalz kommt im Handel als ziegelrothes Pulver unter dem Namen Aurantia vor und färbt Wolle und Seide direct schön orange.

p-**Amidodiphenylamin** $C_6H_5.NH.C_6H_4(NH_2)$, entsteht durch Reduction der Nitroverbindung, ferner durch Spaltung von Phenylamidoazobenzol und Diphenylamidoazobenzolsulfosäure (Tropäolin 00) (s. Azoverbindungen); bei 61° schmelzende Blättchen.

p-**Diamido-diphenylamin** $NH\begin{smallmatrix}<C_6H_4.NH_2\\<C_6H_4.NH_2\end{smallmatrix}$ entsteht durch Reduction von Dinitrodiphenylamin, durch Spaltung von Anilinschwarz beim Erhitzen mit Zink und Salzsäure und durch Reduction von Phenylenblau mit Zinkstaub und Alkali. Es krystallisirt aus Wasser in Blättchen und schmilzt bei 158°. Durch Eisenchlorid oder Chromsäure wird es dunkelgrün gefärbt. Durch stärkere Oxydation bildet es Chinon. Seine Tetramethylverbindung $NH\begin{smallmatrix}<C_6H_4.N(CH_3)_2\\<C_6H_4.N(CH_3)_2\end{smallmatrix}$ entsteht durch Reduction von Dimethylphenylengrün.

Das Diamido-diphenylamin steht in naher Beziehung zu den Indamin- und Indoanilinfarbstoffen (s. diese).

Oxy- und Dioxydiphenylamine entstehen durch Erhitzen von Anilin mit Dioxybenzolen (Resorcin, Hydrochinon) und $CaCl_2$ auf 250—270°; bei höherer Temperatur und mit $ZnCl_2$ entstehen Diphenylphenylendiamine $C_6H_4(NH.C_6H_5)_2$ (Ber. **16**, 2812).

p-**Oxydiphenylamin** $NH\begin{smallmatrix}<C_6H_4.OH\\<C_6H_5\end{smallmatrix}$, aus Hydrochinon und Anilin (Ber.

17, 2431), schmilzt bei 70° und destillirt gegen 340°. Durch Erhitzen mit Schwefel entsteht aus ihm Oxythiodiphenylamin (s. u.).

Die Oxydiphenylamine stehen in naher Beziehung zu den Indophenolfarbstoffen.

Durch Erhitzen von Diphenylamin mit Schwefel auf 250° entsteht:

Thiodiphenylamin $NH\langle^{C_6H_4}_{C_6H_4}\rangle S = C_6H_4\langle^{NH}_{S}\rangle C_6H_4$, das aus Alkohol *in gelblichen Blättern krystallisirt, bei 180° schmilzt* und gegen 370° siedet. Rein synthetisch ist es durch Erhitzen von o-Amidothiophenol mit Pyrocatechin auf 220° erhalten worden:

$$C_6H_4\langle^{NH_2}_{SH}\rangle + \langle^{HO}_{HO}\rangle C_6H_4 = C_6H_4\langle^{NH}_{S}\rangle C_6H_4 + 2H_2O;$$

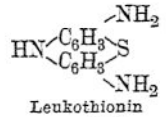
es ergiebt sich hieraus, dass die beiden Phenylene durch je zwei Orthostellungen verbunden sind (Ber. 19, 3255).

Es ist neutral und verbindet sich nicht mit Säuren; der Imidwasserstoff kann in ihm durch Alkyle und Säureradicale ersetzt werden (18, 1844). Durch rauchende Salpetersäure entsteht aus ihm ein Dinitrosulfoxyd $HN\langle^{C_6H_3(NO_2)}_{C_6H_3(NO_2)}\rangle SO$, das durch Reduction in **Diamidothiodiphenylamin** $HN\langle^{C_6H_3(NH_2)}_{C_6H_3(NH_2)}\rangle S$ übergeht, das auch aus p-Diamidodiphenylamin (S. 590) durch Erhitzen mit Schwefel gebildet wird (17, 2857). Durch Oxydation mit Eisenchlorid entsteht aus ihm das Lauth'sche Violett (s. u.), das durch Reduction wieder in die Diamidoverbindung übergeführt wird.

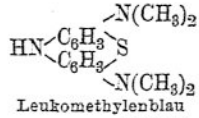
Durch gemässigte Nitrirung von Thiodiphenylamin entsteht das **Mononitrosulfoxyd**, das durch Reduction **Amidothiodiphenylamin** $NH\langle^{C_6H_4}_{C_6H_3-NH_2}\rangle S$ bildet. Letzteres giebt durch Oxydation einen dem Violett ähnlichen Farbstoff. In analoger Weise entsteht aus p-Oxydiphenylamin (S. 590) durch Erhitzen mit Schwefel **Oxythiodiphenylamin** $HN\langle^{C_6H_4}_{C_6H_3-OH}\rangle S$, das zu einem Farbstoff oxydirt wird (Ber. 17, 2860).

Lauth'sche Farbstoffe.

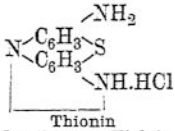
Das Thiodiphenylamin ist ein *Chromogen*, d. h. eine farbstoffbildende Stammsubstanz, aus welcher durch Eintritt von NH_2, NR_2 oder OH *Leukoverbindungen* von Farbstoffen entstehen (vergl. Rosanilin). Letztere geben durch Oxydation (Abspaltung von 2 H-Atomen, unter Bindung von 2 N-Atomen) *Farbstoffbasen*, deren Salze die eigentlichen Farbstoffe darstellen. Dieselben werden als die Lauth'schen Farbstoffe bezeichnet (Bernthsen, Ann. 230, 73). Die wichtigsten dieser Farbstoffe sind:



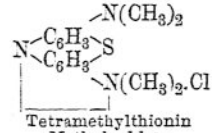
Leukothionin



Leukomethylenblau



Thionin
Lauth'sches Violett



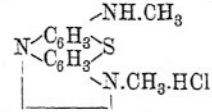
Tetramethylthionin
Methylenblau.

Das Lauth'sche Violett (Thionin) kann aus Thiodiphenylamin in der oben angegebenen Weise erhalten werden.

Leichter gewinnt man es nach dem Verfahren von Lauth durch Oxydation einer H_2S-haltigen Lösung von p-Phenylendiamin $C_6H_4(NH_2)_2$ mit Eisenchlorid. Es färbt Seide und Wolle direct, Baumwolle erst mit Beizen, findet aber wegen seines hohen Preises keine Anwendung.

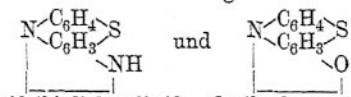
Wichtiger ist das 1877 von Caro entdeckte Methylenblau, das durch Oxydation von Dimethyl-p-phenylendiamin $H_2N.C_6H_4.N(CH_3)_2$ mit Eisenchlorid bei Gegenwart von H_2S gewonnen wird. Durch Zusatz von Kochsalz und Zinkchlorid wird es als $ZnCl_2$-Doppelsalz gefällt, das das im Handel vorkommende Methylenblau oder Echtblau bildet. Es färbt leicht Seide und gebeizte Baumwolle und bildet das beständigste Baumwollenblau. Durch Reduction wird das Methylenblau in die Leukobase (ihr HCl-Salz) $C_{16}H_{19}N_3S.HCl$ — das Tetramethyldiamido-thiodiphenylamin (s. o.) übergeführt. Letzteres bildet mit Methyljodid eine Methylverbindung, die auch aus Diamido-thiodiphenylamin entsteht, wodurch der Zusammenhang von Methylenblau mit dem Lauth'schen Violett erwiesen ist.

In analoger Weise wie Methylenblau entstehen aus Methyl- und Aethylparaphenylendiamin durch Oxydation in Gegenwart von H_2S Dimethyl- und Diaethylthionin (Ber. 20, 931):



Dimethylthionin.

Durch Oxydation von Amidothiodiphenylamin und von Oxythiodiphenylamin (S. 591) entstehen die Verbindungen:



Imidothiodiphenylimid und Oxythiodiphenylimid.

Ueber weitere analoge Verbindungen, wie Thionol und Thionolin s. Ann. 230, 169.

Ein dem Thiodiphenylamin analoges Chromogen ist das in ähnlicher Weise, durch Erhitzen von o-Amidophenol mit Brenzcatechin entstehende sog. Phenazoxim (Ber. 20, 942):

$$C_6H_4\begin{<}{NH_2}{OH} + \begin{>}{HO}{HO}C_6H_4 = C_6H_4\begin{<}{NH}{O}\begin{>}C_6H_4 + 2H_2O.$$

Sein Nitroderivat giebt durch Reduction eine Leuko-amidverbindung, die durch Oxydation einen rothvioletten Farbstoff bildet.

Triphenylamin $(C_6H_5)_3N$ entsteht durch Erhitzen von Dikaliumanilin (S. 582) oder von Natriumdiphenylamin mit Brombenzol (Ber. 18, 2156). Es krystallisirt aus Aether in grossen Tafeln, schmilzt bei 127° und destillirt unzersetzt. Löst sich in Schwefelsäure mit violetter, dann dunkelgrüner Farbe. Mit Säuren vermag es keine Salze zu bilden. Durch Nitriren giebt es ein Trinitroproduct, aus dem durch Reduction Triamidotriphenylamin $N(C_6H_4.NH_2)_3$ gebildet wird (Ber. 19, 759). Durch Einwirkung von Phosgen auf Triphenylamin entsteht Hexaphenylrosanilin (s. d.).

Säureanilide.

Wie durch Alkyle, so kann in den primären und secundären Anilinen 1 H-Atom der Amid- oder Imidgruppe auch durch Säureradicale ersetzt werden. Diese Anilide genannten Derivate entstehen nach ähnlichen Methoden wie die Säureamide der Fettreihe (v. S. 244): durch Einwirkung der Säurechloride oder Säureanhydride auf die Aniline, ferner durch Erhitzen ihrer mit organischen Säuren gebildeten Salze:

$$\underset{\text{Essigsaures Anilin}}{C_6H_5.NH_3.O.CO.CH_3} = \underset{\text{Acetanilid.}}{C_6H_5.NH.CO.CH_3} + H_2O.$$

Die Säureanilide sind sehr beständig, meist unzersetzt destillirbar und können direct chlorirt, bromirt und nitrirt werden (v. S. 582). Durch Erwärmen mit Alkalien oder durch Erhitzen mit Salzsäure werden die Anilide wieder in ihre Componenten gespalten. Die secundären Anilide bilden, ebenso wie die secundären Alkylanilide (S. 580), durch Einwirkung von salpetriger Säure Nitrosaminderivate:

$$\begin{matrix}C_6H_5\\C_2H_3O\end{matrix}\!\!>\!NH + NO_2H = \begin{matrix}C_6H_5\\C_2H_3O\end{matrix}\!\!>\!N\text{–}NO + H_2O.$$

Dieselben geben mit Phenol und Schwefelsäure die Nitrosaminreaction, sind aber weit weniger beständig als die Nitrosoamine der secundären Aniline; durch Reductionsmittel wird in ihnen die Nitrosogruppe wieder abgespalten.

Formanilid $C_6H_5.NH.CHO$ entsteht beim Erwärmen von Anilin mit Ameisensäure, oder beim raschen Erhitzen mit Oxalsäure:

$$C_6H_5.NH_2 + C_2O_4H_2 = C_6H_5.NH.CHO + CO_2 + H_2O.$$

Es bildet in Wasser, Alkohol und Aether lösliche Prismen, schmilzt bei 46° und bleibt lange flüssig. Aus der wässerigen Lösung wird durch concentr. Natronlauge die krystallinische Verbindung $\begin{matrix} C_6H_5 \\ CHO \end{matrix}\!\!>\!NNa$ gefällt, welche durch Wasser wieder in Formanilid und NaOH gespalten wird. Bei der Destillation mit conc. Salzsäure oder mit Zinkstaub bildet Formanilid Benzonitril (in geringer Menge) (Ber. 18, 1001):

$$C_6H_5.NH.CHO = C_6H_5.CN + H_2O.$$

Beim Einleiten von trockenem HCl in Formanilid bei 100° entsteht Diphenyl-methenylamidin (S. 607).

Durch Einwirkung von P_2S_5 auf Formanilid entsteht Thioformanilid $C_6H_5.NH.CHS$; weisse Nadeln, die bei 137° schmelzen, unter Zersetzung in H_2S und Phenylisocyanid $C_6H_5.NC$. Es entsteht ebenfalls durch Einwirkung von H_2S auf Phenylisocyanid (s. S. 247) oder Diphenyl-methenylamidin (S. 607), wobei zugleich Anilin gebildet wird:

$$C_6H_5.N{=}CH{-}HN.C_6H_5 + H_2S = C_6H_5.NH.CHS + C_6H_5.NH_2.$$

Ueber homologe Thioformanilide s. Ber. 18, 2292.

Acetanilid $C_6H_5.NH.CO.CH_3$ wird durch mehrstündiges Kochen von Anilin und Eisessig (gleiche Molecüle) gewonnen (v. Ber. 15, 1977); die erstarrte feste Masse wird dann destillirt. Es bildet eine blättrig krystallinische Masse, schmilzt bei 114° und siedet unzersetzt bei 295°. Löst sich in heissem Wasser, Alkohol und Aether. Durch Natrium entsteht Natriumacetanilid $C_6H_5.N(Na).C_2H_3O$. Das HCl-Salz wird durch Wasser in Acetanilid und Salzsäure zerlegt. Durch Erhitzen des Salzes auf 250° entsteht Diphenylaethenylamidin (S. 607); bei 280° entsteht Flavanilin $C_{16}H_{14}N_2$, bei 300° Dimethylchinolin (Ber. 18, 1340). Durch Kochen von Anilin mit Essigsäureanhydrid und $ZnCl_2$ entsteht o-Amidoacetophenon $C_6H_4(NH_2).CO.CH_3$. Beim Erhitzen von Acetanilid mit Natriumalkoholat entsteht neben Essigsäure Aethylanilin (Ber. 19, 1356):

$$C_6H_5.NH.CO.CH_3 + C_2H_5.ONa = C_6H_5.NH.C_2H_5 + CH_3.CO_2Na.$$

Durch Einwirkung von Chlor, Brom und Salpetersäure auf Acetanilid entstehen zuerst Monosubstitutionsproducte (S. 582), aus welchen durch Verseifen die monosubstituirten Aniline erhalten werden. Monochloracetanilid (1, 4) schmilzt bei 162°, Dichloracetanilid schmilzt bei 140°; beide entstehen auch durch Einwirkung von Chlorkalklösung (mit Essigsäure angesäuert) auf Acetanilid. Das Monobromacetanilid (1, 4) schmilzt bei 165°, Dibromacetanilid bei 78°. p-Nitroacetanilid schmilzt bei 207° (Darstellung s. Ber. 17, 222).

Thioacetanilid $C_6H_5.NH.CS.CH_3$ oder $C_6H_5.N{:}C\begin{matrix} SH \\ CH_3 \end{matrix}$ (v. S. 247) wird durch Erhitzen von Acetanilid mit P_2S_5 gewonnen (Ber. 19, 1071). Es krystallisirt aus Wasser in Nadeln, die bei 75° schmelzen. Löst sich in Alkalien und wird durch Säuren wieder abgeschieden. Durch Oxydation mit Ferricyankalium in alkalischer Lösung wird es in Aethenylamidothiophenol verwandelt (Ber. 19, 1072):

$$C_6H_5.NH.CS.CH_3 + O = C_6H_4\begin{<}N\\S\end{>}C.CH_3 + H_2O.$$

In gleicher Weise reagiren die analogen Verbindungen.

Alkylirte Thioacetanilide, wie $C_6H_5.N(CH_3).CS.CH_3$, entstehen aus den Acetylverbindungen der secundären Aniline beim Erhitzen mit P_2S_5 (Ber. **15**, 528):

$C_6H_5.N(CH_3).CO.CH_3$ giebt $C_6H_5.N(CH_3).CS.CH_3$.

Methylthioacetanilid schmilzt bei 58—59° und siedet bei 290°.

Isomer mit ihnen sind die Derivate des hypoth. *Isothioacetanilids* $C_6H_5.N{:}C\begin{<}CH_3\\SH\end{>}$ (vgl. S. 247), welche durch Einwirkung von Natriumalkoholat und Alkyljodiden auf Thioacetanilid gebildet werden (analog der Bildung der Phenylisothiourethane, S. 601, und der Phenylisothioharnstoffe, S. 603):

$$C_6H_5.NH.CS.CH_3 + CH_3J = C_6H_5.N{:}C\begin{<}CH_3\\S.CH_3\end{>} + HJ$$

Methylisothioacetanilid.

Die Methylverbindung siedet bei 245°; die Aethylverbindung bei 250°. Beim Schütteln mit Salzsäure werden sie in HCl-Anilin und Thioessigsäureester $CH_3.CO.SR$ zerlegt.

Anilide zweiwerthiger Säuren.

Anilidoglycolsäure $C_6H_5.NH.CH_2.CO_2H$, **Anilidoessigsäure** oder **Phenylglycocoll** $CH_2\begin{<}NH.C_6H_5\\CO_2H\end{>}$ entsteht aus Chlor- oder Bromessigsäure beim Erhitzen mit Anilin (2 Mol.) und schmilzt bei 126°. **Methylphenylglycocoll** $C_6H_5.N(CH_3).CH_2.CO_2H$ entsteht aus Dimethylanilin und Jodessigsäure (S. 588).

Durch Erhitzen von o-Nitranilin mit Bromessigsäure auf 130° entsteht **o-Nitrophenylglycocoll** $C_6H_4(NO_2).NH.CH_2.CO_2H$, das in dunkelrothen Prismen krystallisirt und bei 193° schmilzt. Durch Reduction mit Zinn und Salzsäure bildet es ein Amidoderivat, das durch Abspaltung von Wasser sich zu Oxydihydrochinoxalin condensirt (Ber. **19**, 7):

$$C_6H_4\begin{<}NH.CH_2.CO.OH\\NH_2\end{>} = C_6H_4\begin{<}NH.CH_2\\N=C.OH\end{>} + H_2O.$$

In gleicher Weise wie Phenylglycocoll, entstehen aus den höheren Bromfettsäuren beim Erhitzen mit Anilin höhere Anilidofettsäuren. Dieselben (ihre Nitrile) können auch aus den Cyanhydrinen der Aldehyde beim Erwärmen mit Anilin gebildet werden. So entsteht aus Aethylidencyanhydrin das Nitril, und dann durch Verseifen mit Salzsäure α-Anilidopropionsäure (Ber. **15**, 2034):

$CH_3.CH\begin{<}CN\\OH\end{>}$ giebt $CH_3.CH\begin{<}CN\\NH.C_6H_5\end{>}$ und $CH_3.CH\begin{<}CO_2H\\NH.C_6H_5\end{>}$.

α-Anilidopropionsäure, Phenylalanin, bildet farblose Blättchen, die bei 162° schmelzen und an der Luft sich röthen.

Anilbrenztraubensäure $C_6H_5.N:C(CH_3).CO_2H$ entsteht aus Brenztraubensäure und Anilin (2 Mol.). Beim Kochen mit Wasser bildet sie die **Aniluvitoninsäure** $C_{11}H_9NO_2$, ein Derivat des Chinolins, welche mit Kalk destillirt ein Methylchinolin $C_9H_6(CH_3)N$ giebt (Ber. **16**, 2359).

Durch Erhitzen von Anilin mit Acetessigester über 110° entsteht **Acetessigsäureanilid** $CH_2\begin{cases}CO.CH_3\\CO.NH.C_6H_5\end{cases}$ das bei 85° schmilzt (Ann. **236**, 75). Beim Erwärmen mit Schwefelsäure wird es durch Abspaltung von Wasser zu γ-Methylcarbostyril condensirt.

Durch Einwirkung von Anilin auf Acetessigester bei gew. Temperatur entsteht **β-Phenylamidocrotonsäureester** $CH_3.C(NH.C_6H_5):CH.CO_2.C_2H_5$ (v. S. 260), ein dickes Oel das durch Säuren und Alkalien wieder in seine Componenten zerlegt wird (Ber. **20**, 1397). Beim Erhitzen auf 200° wird er unter Abspaltung von Alkohol zu γ-Oxychinaldin $C_{10}H_9NO$ und Phenyllutidoncarbonsäure $C_{14}H_{13}NO_3$ condensirt (Ber. **20**, 947 u. 1398).

Anilide zweibasischer Säuren.

Oxanilid $C_2O_2\begin{cases}NH.C_6H_5\\NH.C_6H_5\end{cases}$, Diphenyloxamid, wird durch Erhitzen von Anilin (2 Mol.) mit Oxalsäure (1 Mol.) auf 180° erhalten. Perlmutterglänzende Blättchen, die bei 245° schmelzen und gegen 320° sieden. Löst sich leicht in Benzol, schwer in heissem Alkohol.

Oxanilsäure $C_2O_2\begin{cases}NH.C_6H_5\\OH\end{cases}$ entsteht durch Erhitzen von Anilin mit überschüssiger Oxalsäure. Sie krystallisirt in Blättchen, löst sich in heissem Wasser, reagirt sauer und verhält sich wie eine einbasische Säure.

Durch Nitriren von Oxanilsäure entsteht p-**Nitrooxanilsäure** $C_6H_4(NO_2).NH.CO.CO_2H$, bei 210° schmelzend, neben der Orthoverbindung. Die **o-Nitrooxanilsäure** entsteht leichter durch Schmelzen von o-Nitranilin mit Oxalsäure bei 140°, krystallisirt in gelben Nadeln und schmilzt bei 120° (Ber. **19**, 2936). Durch Reduction mit Zinn und Salzsäure entsteht o-**Amidoxanilsäure**, die durch Abspaltung von Wasser sich sogleich zu Dioxychinoxalin condensirt:

$$C_6H_4\begin{cases}NH.CO.CO_2H\\NH_2\end{cases} = C_6H_4\begin{cases}NH.CO\\NH.CO\end{cases} + H_2O.$$

In analoger Weise entsteht aus Nitrooxalyltoluidsäure $C_6H_3(CH_3)\begin{cases}NH.CO.CO_2H\\NO_2\end{cases}$ (aus Nitrotoluidin mit Oxalsäure) Dioxymethylchinoxalin (Ber. **17**, 318, **19**, 671).

Malonanilsäure $CH_2\begin{cases}CO.NH.C_6H_5\\CO_2H\end{cases}$ entsteht durch Erhitzen von Anilin mit Malonsäure, ferner durch eine eigenthümliche Umlagerung des aus Natriumacetanilin durch CO_2 gebildeten Acetylphenylcarbaminsäurenatriums beim Erhitzen auf 140° (Ber. **18**, 1359):

$$C_6H_5.N\begin{matrix}CO.CH_3\\CO_2Na\end{matrix} = C_6H_5.NH.CO.CH_2.CO_2Na.$$

Die Malonanilsäure krystallisirt in feinen Nadeln und schmilzt bei 132° unter Zersetzung in CO_2 und Acetanilid. Mit PCl_5 bildet sie Trichlorchinolin (Ber. 17, 740, 18, 2975). In analoger Weise entsteht aus Malonsäure mit Toluidin Malontoluidsäure und daraus Trichlormethylchinolin (Ber. 18, 2979).

Aehnliche Anilide wie mit Malonsäure und Oxalsäure sind auch mit Bernsteinsäure, Pyroweinsäure, Aepfelweinsäure etc. dargestellt worden. Ueber die Anilide ungesättigter Dicarbonsäuren (Fumarsäure, Maleïnsäure) s. Ber. 19, 1373. Das aus Phtalsäure und Anilin durch Erhitzen oder Kochen mit Wasser (Ber. 19, 1376) gebildete

Phtalanil $C_6H_5.N\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}C_6H_4$ schmilzt bei 205° und dient zu verschiedenen synth. Reactionen.

Anilide der Kohlensäure

Diphenylharnstoff $CO\begin{matrix}NH.C_6H_5\\NH.C_6H_5\end{matrix}$, **Carbanilid**, entsteht: durch Einwirkung von Phosgengas auf Anilin (Ber. 16, 2301):

$$COCl_2 + 2C_6H_5.NH_2 = CO(NH.C_6H_5)_2 + 2HCl;$$

durch Vereinigung von Phenylisocyanid (S. 599) mit Anilin:

$$CO{:}N.C_6H_5 + NH_2.C_6H_5 = CO(NH.C_6H_5)_2;$$

durch Einwirkung von Quecksilberoxyd oder von alkoholischem KOH auf Diphenylsulfharnstoff (S. 602):

$$CS(NH.C_6H_5)_2 + HgO = CO(NH.C_6H_5)_2 + HgS;$$

durch Erhitzen von Anilin (3 Th.) mit Harnstoff (1 Th.) auf 150—180°;

$$CO(NH_2)_2 + 2NH_2C_6H_5 = CO(NH.C_6H_5)_2 + 2NH_3.$$

Am leichtesten erhält man es durch Erhitzen von Monophenylharnstoff mit Anilin auf 190° (Ber. 9, 820), oder durch Erhitzen von Diphenylcarbonat mit Anilin auf 150—180° (Ber. 18, 516):

$$CO(O.C_6H_5)_2 + 2NH_2.C_6H_5 = CO(NH.C_6H_5)_2 + 2C_6H_5.OH.$$

Das Carbanilid bildet seideglänzende Nadeln, die leicht in Alkohol und Aether, schwer in Wasser löslich sind. Schmilzt bei 235° und destillirt gegen 260°. Beim Kochen mit Alkalien zerfällt es in Anilin und Harnstoff. Beim Erhitzen mit Natriumaethylat auf 220° entsteht Triphenylguanidin (Ber. 16, 2301).

Durch Einleiten von $COCl_2$ in die Lösung von Diphenylamin in Chloroform entsteht das sog. **Diphenylharnstoffchlorid** $(C_6H_5)_2N.COCl$, das in weissen Blättchen krystallisirt, bei 85° schmilzt. Bei der Einwirkung auf Benzol bei Gegenwart von $AlCl_3$ bildet es **Benzoyldiphenylamin** $(C_6H_5)_2N.CO.C_6H_5$, das durch Erhitzen mit Salzsäure in Benzoësäure und Diphenylamin gespalten wird (Synthese von aromat. Säuren, Ber. 19, 3231).

Beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak auf 100° bildet Diphenylharnstoffchlorid den unsymm. **Diphenylharnstoff** $CO\begin{matrix}N(C_6H_5)_2\\NH_2\end{matrix}$, der in lan-

gen Nadeln krystallisirt, bei 189° schmilzt und beim Destilliren in Diphenylamin und Cyansäure zerfällt. Durch Erhitzen des Chlorides mit Anilin entsteht **Triphenylharnstoff** $CO\begin{matrix}N(C_6H_5)_2\\NH.C_6H_5\end{matrix}$, der auch durch Mengen von Phenylisocyanat mit Diphenylamin erhalten werden kann. Er krystallisirt in Nadeln und schmilzt bei 136°. In gleicher Weise entstehen auch gemischte Phenylharnstoffe (Ber. 17, 2092).

Durch Einwirkung von Diphenylharnstoffchlorid auf Diphenylamin entsteht **Tetraphenylharnstoff** $CO\begin{matrix}N(C_6H_5)_2\\N(C_6H_5)_2\end{matrix}$, der bei 183° schmilzt.

Phenylharnstoff $CO\begin{matrix}NH.C_6H_5\\NH_2\end{matrix}$, **Carbanilamid**, entsteht ähnlich den alkylirten Harnstoffen (vgl. S. 380): beim Einleiten von Cyansäure-Dämpfen in Anilin: $CO{:}NH + C_6H_5.NH_2 = CO\begin{matrix}NH.C_6H_5\\NH_2\end{matrix}$ und durch Einwirkung von Ammoniak auf Carbanil:

$$CO{:}N.C_6H_5 + NH_3 = CO\begin{matrix}NH.C_6H_5\\NH_2\end{matrix}.$$

Am leichtesten erhält man es durch Verdampfen der wässerigen Lösung von HCl-Anilin mit isocyansaurem Kalium (Ber. 9, 820). Es bildet in heissem Wasser, Alkohol und Aether lösliche Nadeln, die bei 144—145° schmelzen. Beim Kochen mit Kalilauge wird es in Anilin, Ammoniak und Cyanursäure zerlegt.

Bei der Einwirkung der isocyansauren Estern auf Anilin (s. S. 381) oder von Phenylisocyanat auf Amine entstehen alkylirte Phenylharstoffe, wie $CO\begin{matrix}NH.C_6H_5\\NH.C_2H_5\end{matrix}$, Aethylphenylharnstoff.

Glycolylphenylharnstoff $CO\begin{matrix}N(C_6H_5).CH_2\\NH\text{———}CO\end{matrix}$, **Phenylhydantoïn** (v. S. 384) entsteht beim Erhitzen von Phenylglycocoll (S. 595) mit Harnstoff auf 160°; feine Nadeln, die bei 191° schmelzen.

Carbanilsäure $CO\begin{matrix}NH.C_6H_5\\OH\end{matrix}$, **Phenylcarbaminsäure**, ist in freiem Zustande nicht bekannt. Ihre Ester, **Phenylurethane** (vgl. S. 373) genannt, entstehen durch Einwirkung von Chlorkohlensäureestern auf Anilin (am einfachsten beim Zusammenschütteln beider Körper mit Wasser (Ber. 18, 978) oder von Carbanil auf Alkohole und Phenole:

$$CO{:}N.C_6H_5 + C_2H_5.OH = CO\begin{matrix}NH.C_6H_5\\O.C_2H_5\end{matrix}.$$

Der Aethylester bildet bei 52° schmelzende Nadeln und siedet bei 237° unter theilweiser Zersetzung in $CO{:}N.C_6H_5$ und $C_2H_5.OH$, die sich beim Stehen wieder verbinden. Beim Erhitzen mit Kalilauge oder mit Anilin entsteht Diphenylharnstoff. Der Methylester schmilzt bei 47°; beim Lösen in Schwefelsäure wird er in Amidosulfobenzoësäureester verwandelt (Ber. 18, 980):

$$C_6H_5.NH.CO_2.CH_3 + SO_4H_2 = C_6H_3\begin{cases}NH_2\\SO_3H\\CO_2.CH_3\end{cases} + H_2O.$$

Der Phenylester $C_6H_5.NH.CO_2.C_6H_5$ entsteht beim Erhitzen von Carbanil mit Phenol (leicht bei Gegenwart von $AlCl_3$) und schmilzt bei 124° (Ber. 18, 875).

Carbanil $CO:N.C_6H_5$, **Phenylisocyanat**, entsteht durch Destillation von Oxanilid oder besser von Carbanilsäureestern mit P_2O_5. Sehr leicht gewinnt man es durch Leiten von Phosgen $COCl_2$ in geschmolzenes HCl-Anilin (Ber. 17, 1284). Es bildet eine bewegliche, bei 166° siedende Flüssigkeit, von scharfem, zu Thränen reizendem Geruch. Das Carbanil verhält sich ganz analog den Isocyansäureestern (vgl. S. 281). Mit Wasser bildet es Diphenylharnstoff. Mit Ammoniak entsteht Carbanilamid $CO\begin{matrix}NH.C_6H_5\\NH_2\end{matrix}$, mit den primären und secundären Aminen entstehen entsprechende Alkylverbindungen (s. o.). Mit den Alkoholen und Phenolen verbindet sich Carbanil zu Estern der Carbanilsäure. Ebenso verbindet es sich mit mehrwerthigen Alkoholen und Phenolen zu mehrfachen Carbanilsäureestern, eine Reaction, die zum Nachweis der alkoholischen Hydroxyle dienen kann (Ber. 18, 2428 und 2606).

Durch Erhitzen von Phenylisocyanat mit Benzol und $AlCl_3$ entsteht Benzoylanilid: $C_6H_5.N:CO + C_6H_6 = C_6H_5.NH.CO.C_6H_5$.

Durch Polymerisirung von Phenylisocyanat beim Erhitzen mit Kaliumacetat (Ber. 18, 764) entsteht

Triphenylisocyanurat $(CON)_3(C_6H_5)_3$ (v. S. 283), das auch durch Erhitzen von Triphenylisomelamin (S. 607) mit conc. Salzsäure auf 150° gebildet wird (Ber. 18, 3225):

$$C_3N_3(C_6H_5)_3(NH)_3 + 3H_2O = C_3O_3N_3(C_6H_5)_3 + 3NH_3.$$

Es krystallisirt aus Alkohol in weissen Nadeln, die bei 275° schmelzen. Isomer mit ihm ist das

Triphenylcyanurat $C_3N_3(O.C_6H_5)_3$, das durch Einwirkung von Cyanchlorid oder Cyanurchlorid auf Phenolnatrium gebildet wird:

$$3C_6H_5.O.Na + C_3N_3Cl_3 = C_3N_3(O.C_6H_5)_3 + 3NaCl.$$

Es krystallisirt in langen feinen Nadeln, die bei 224° schmelzen.

Phenylisocyanid $C_6H_5.NC$, **Phenylcarbylamin**, isomer mit Benzonitril $C_6H_5.CN$ (vgl. S. 295), entsteht durch Einwirkung von Chloroform auf Anilin in einer Lösung von alkoh. Kali (Ber. 10, 1096), ferner beim Destilliren von Diphenyl-methenylamidin (S. 607) und von Thioformanilid $C_6H_5.NH.CSH$. Eine blausäure-ähnlich, stark riechende Flüssigkeit, die gegen 167° unter theilweiser Zersetzung siedet. Es ist dichroïsch: im reflectirten Lichte blau, im durchgehenden grün. Durch Alkalien wird es nicht verändert, durch Säuren aber in Anilin und Ameisensäure zerlegt. Auf 220° erhitzt geht es in das isomere Benzonitril $C_6H_5.CN$ über. Mit H_2S vereinigt es sich zu Thioformanilid (S. 594).

Phenylsenföl, Sulfcarbanil $CS:N.C_6H_5$, Isothiocyansäure-phenylester (vgl. S. 287), entsteht aus Diphenylsulfharnstoff (S. 602) durch Kochen mit Schwefelsäure oder conc. Salzsäure, oder am besten mit conc. Phosphorsäurelösung (Ber. 15, 986):

$$CS\begin{matrix}NH.C_6H_5\\NH.C_6H_5\end{matrix} = CS{:}N.C_6H_5 + NH_2.C_6H_5;$$

ferner durch Einwirkung von alkoh. Jodlösung (neben Triphenylguanidin, Ber. **9**, 812) oder von $CSCl_2$ auf Anilin.

Das Phenylsenföl ist eine farblose, senfölartig riechende Flüssigkeit, die bei 222° siedet. Beim Erhitzen mit reducirtem Kupfer oder mit Zinkstaub wird es in Benzonitril verwandelt:

$$C_6H_5.N{:}CS + Cu = C_6H_5.CN + CuS.$$

Es beruht hierauf ein Verfahren die Gruppe NH_2 durch CO_2H zu ersetzen, indem man die Aniline successive in Sulfharnstoffe, Senföle, Nitrile und Säuren überführt. Auch durch directes Erhitzen von Diphenylsulfharnstoff mit Zinkstaub entsteht neben Anilin Benzonitril (Ber. **15**, 2505).

Allen seinen Reactionen nach verhält sich das Phenylsenföl analog den Senfölen der Fettreihe. Beim Erhitzen mit wasserfreien Alkoholen auf 120°, oder durch Einwirkung alkoh. Kalilösung entstehen Phenylsulfurethane (vgl. S. 377):

$$CS{:}N.C_6H_5 + C_2H_5.OH = CS\begin{matrix}NH.C_6H_5\\O.C_2H_5\end{matrix}.$$

Mit Ammoniak, den Aminen und den Anilinen verbindet es sich zu Phenylsulfharnstoffen.

Das dem Phenylsenföl isomere **Rhodanphenyl** $C_6H_5.S.CN$ entsteht durch Einwirkung von Rhodanwasserstoffsäure auf schwefelsaures Diazobenzol (s. dieses) und von Cyanchlorid auf das Bleisalz des Phenylmercaptans:

$$(C_6H_5.S)_2Pb + 2CNCl = 2C_6H_5.S.CN + PbCl_2.$$

Es bildet eine farblose, bei 231° siedende Flüssigkeit und reagirt ganz analog den Rhodanestern (vgl. S. 286).

Isomer mit Rhodanphenyl und Phenylsenföl ist die vom o-Amidothiophenol $C_6H_4\begin{matrix}SH\\NH_2\end{matrix}$ derivirende Base, das Methenyl-amidothiophenol $C_6H_4\begin{matrix}S\\N\end{matrix}\!\!>\!CH$ (s. Amidophenole).

Derivate der *Dithiocarbaminsäure* (v. S. 376).

Phenyldithiocarbaminsäure $CS\begin{matrix}NH.C_6H_5\\SH\end{matrix}$. Ihr Kaliumsalz entsteht beim Kochen von xanthogensaurem Kalium (S. 372) mit Anilin und Alkohol und bildet goldgelbe Krystalle. Die Säure, aus ihren Salzen abgeschieden, zerfällt in Anilin und CS_2. Ihre Ester — die normalen Dithiourethane (s. S. 376 und Ber. **15**, 563) — entstehen beim Erwärmen von Phenylsenföl mit Mercaptanen:

$$C_6H_5.N{:}CS + CH_3.SH = C_6H_5.NH.CS.S.CH_3;$$

ferner aus den Alkylverbindungen des Diphenylisothioharnstoffs beim Erhitzen mit CS_2 (s. S. 604). Der Methylester schmilzt bei 87—88°; der Aethylester (**Phenyldithiourethan**) bei 60°.

Diese Dithiourethane zersetzen sich beim Erhitzen wieder in Phenylsenföl und Mercaptane. Sie lösen sich in Alkalien und spalten beim Erwärmen Mercaptane ab (Ber. 15, 1305).

Völlig alkylirte Dithiourethane, in denen auch der Imidwasserstoff durch Alkyle ersetzt ist, entstehen in analoger Weise wie die Monoalkylderivate, durch Erhitzen der alkylirten Diphenylamidinthioalkyle (S. 604) mit CS_2 auf 150°. **Aethylphenyldithiourethan** $CS\begin{matrix}N(C_2H_5).C_6H_5\\S.C_2H_5\end{matrix}$ schmilzt bei 68,5° und siedet gegen 310°. Diese Verbindungen sind sehr beständig, lösen sich nicht mehr in Alkalien und werden durch HgO oder alkalische Bleilösung nicht entschwefelt. Beim Erhitzen mit Methyljodid bilden sie, ähnlich dem Phenylsulfurethan und Diphenylthioharnstoff (S. 603) sog. Additionsproducte (Ber. 15, 558 u. 1308).

Eine analoge Verbindung ist das aus dem Diphenylamidinthioaethylen (S. 604) durch Erhitzen mit CS_2 entstehende **Phenyldithiocarbaminsäure-aethylen** $CS\begin{matrix}N\_C_6H_5\\S\_C_2H_4\end{matrix}$ (Ber. 15, 345).

Derivate der *Sulfcarbaminsäure* $CS\begin{matrix}NH_2\\OH\end{matrix}$, *Thiocarbaminsäure* $CO\begin{matrix}NH_2\\SH\end{matrix}$ und der hypoth. *Imidothiocarbonsäure* $NH{:}C\begin{matrix}OH\\SH\end{matrix}$ (v. S. 377).

Phenylsulfcarbaminsäure-aethylester, Phenylsulfurethan $CS\begin{matrix}NH.C_6H_5\\O.C_2H_5\end{matrix}$ oder $C_6H_5.N{:}C\begin{matrix}O.C_2H_5\\SH\end{matrix}$ (Phenylxanthogenamid) (Ber. 15, 1307) entsteht (analog den Alkylsulfurethanen, S. 377) beim Erwärmen von Phenylsenföl mit Alkohol (Ber. 15 2164):

$$C_6H_5.N{:}CS + C_2H_5.OH = C_6H_5.NH.CS.O.C_2H_5.$$

Er schmilzt bei 71—72° und zerfällt beim Destilliren wieder in Phenylsenföl und Alkohol. Er löst sich ähnlich den Phenylthioharnstoffen in Alkalien und bildet auch mit Hg, Ag und Pb Metallverbindungen.

Bei der Einwirkung von Alkyljodiden auf die Metallverbindungen (nicht aber auf die freien Phenylsulfurethane) entstehen Alkylverbindungen der *Phenylimidothiocarbonsäure* (s. oben), die *Phenylisothiourethane*, indem die Reaction wahrscheinlich analog wie bei den Thioacetaniliden (S. 595) und den Phenylsulfharnstoffen (S. 603) verläuft:

$$C_6H_5.NK.CS.O.C_2H_5 + CH_3J = C_6H_5.N{:}C\begin{matrix}O.C_2H_5\\S.CH_3\end{matrix} + KJ.$$

Die Methylverbindung (Phenylimido-aethylthiocarbonmethyl) ist flüssig und siedet unter theilweiser Zersetzung gegen 260°. Die Aethylverbindung schmilzt bei 30° und siedet bei 278—280°.

Diese Alkylverbindungen sind in conc. Salzsäure löslich und werden durch Wasser wieder gefällt. Beim Erhitzen mit Salzsäure werden sie wieder in Phenylsulfurethan und Alkylchloride gespalten, beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure auf 200° in Anilin und Thiokohlensäureester, wie $CO\begin{matrix}O.C_2H_5\\S.CH_3\end{matrix}$.

Durch Oxydation von Phenylsulfurethan mit Ferridcyankalium in alkalischer Lösung entsteht das sog. Aethoxyphenylsenföl — ein Derivat des o-Amidothiophenols (s. d.) (Ber. 19, 1811):

$$C_6H_5.N{:}C\begin{matrix}O.C_2H_5\\SH\end{matrix} + O = C_6H_4\begin{matrix}N\\S\end{matrix}C.O.C_2H_5 + H_2O.$$

Die Ester der *Phenylthiocarbaminsäure* (s. o.), wie $CO\begin{matrix}NH.C_6H_5\\S.CH_3\end{matrix}$, entstehen aus den Diphenylamidinthioalkylen (S. 603) beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure auf 180° (Ber. 15, 339).

Der Methylester schmilzt bei 83–84°; der Aethylester bei 73°. Beim Erwärmen mit Alkalien zerfallen sie in Anilin, CO_2 und Mercaptane.

Ein Derivat der Phenylthiocarbaminsäure ist auch das sogen. **Phenylsenfölglycolid** $CO\begin{matrix}N(C_6H_5).CO\\S\text{———}CH_2\end{matrix}$ (v. S. 388), welches beim Erhitzen von Phenylsenföl oder Phenylthiourethan mit Chloressigsäure und Alkohol auf 160°, ferner beim Kochen von Diphenylthiohydantoïn und (Ortho)Phenylthiohydantoïn (S. 605) mit Salzsäure entsteht (Ber. 14, 1663). Es krystallisirt aus heissem Wasser in Blättchen, schmilzt bei 148° und zerfällt beim Kochen mit Baryt in Anilin, CO_2 und Thioglycolsäure.

Phenylsulfharnstoff $CS\begin{matrix}NH.C_6H_5\\NH_2\end{matrix}$, Sulfcarbanilamid (vgl. S. 387), entsteht durch Vereinigung von Phenylsenföl mit Ammoniak CS:N. $C_6H_5 + NH_3 = CS\begin{matrix}NH.C_6H_5\\NH_2\end{matrix}$. Es krystallisirt in Nadeln, die bei 154° schmelzen und bildet mit $PtCl_4$ ein Doppelsalz. Beim Kochen mit Silbernitrat wird S durch O ersetzt und entsteht Phenylharnstoff.

Diphenylsulfharnstoff $CS\begin{matrix}NH.C_6H_5\\NH.C_6H_5\end{matrix}$, **Sulfcarbanilid**, entsteht durch Vereinigung von Phenylsenföl mit Anilin in alkoh. Lösung:

$$CS{:}N.C_6H_5 + NH_2.C_6H_5 = CS\begin{matrix}NH.C_6H_5\\NH.C_6H_5\end{matrix}$$

und wird durch Kochen von Anilin (1 Mol.) mit CS_2 und alkoh. Kali (1 Mol.) gewonnen:

$$CS_2 + 2NH_2.C_6H_5 = CS(NH.C_6H_5)_2 + SH_2;$$

das Product wird in verdünnte Salzsäure gegossen, der Alkohol verdampft und die Masse aus Alkohol krystallisirt.

Der Diphenylsulfharnstoff bildet farblose glänzende Blättchen, schmilzt bei 151° (Ber. 19, 1821) und löst sich leicht in Alkohol. Bei der Einwirkung von alkoholischer Jodlösung entsteht aus ihm Sulfcarbanil und Triphenylguanidin. Durch Kochen mit conc. Salzsäure oder Phosphorsäure wird er in Phenylsenföl und Anilin gespalten (S. 600); die gemischten Sulfharnstoffe mit zwei verschiedenen Benzolresten, aus Phenylsenfölen mit Anilinen entstehend (s. oben), zerfallen hierbei in je zwei Senföle und zwei Aniline (Ber. 16, 2016).

Beim Kochen von Diphenylsulfharnstoff mit alkoh. Natron oder Quecksilberoxyd wird S durch O ersetzt, unter Bildung von Diphenylharnstoff (S. 597); dagegen wird aus Monophenylsulfharnstoff H_2S abgespalten und Phenylcyanamid gebildet (vgl. S. 387). In wasserfreier Lösung (Benzol) entsteht durch HgO Carbodiphenylimid (S. 606).

Bei der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak und Bleioxyd wird S durch NH ersetzt, unter Bildung von Diphenylguanidin (vergl. Seite 387):

$$CS\begin{matrix}\diagup NH.C_6H_5\\ \diagdown NH.C_6H_5\end{matrix} \text{ giebt } C(NH)\begin{matrix}\diagup NH.C_6H_5\\ \diagdown NH.C_6H_5\end{matrix};$$

mit Anilinen entstehen in gleicher Weise Triphenylguanidine.

Phenyl- und Diphenylsulfharnstoff lösen sich in Alkalien, indem wahrscheinlich durch Ersetzung des Wasserstoffs einer Imidgruppe (ähnlich wie beim Thioacetanilin $C_6H_5.NH.CS.CH_3$ — S. 595) Metallverbindungen entstehen, die jedoch nicht isolirt werden konnten; durch Säuren werden die Phenylharnstoffe wieder ausgeschieden.

Ueber Alkylphenylsulfharnstoffe und Triphenylsulfharnstoffe siehe Ber. **17**, 2088 und 3033. Beim Erhitzen der Phenylsulfharnstoffe mit Aminen werden secundäre Aminreste durch primäre Aminreste verdrängt (Ber. **17**, 3044).

Tetraphenylsulfharnstoff $CS\begin{matrix}\diagup N(C_6H_5)_2\\ \diagdown N(C_6H_5)_2\end{matrix}$ entsteht durch Erhitzen von symm. Tetraphenylguanidin (S. 606) mit CS_2. Es krystallisirt in langen glänzenden Nadeln und schmilzt bei 195° (Ber. **15**, 1530).

Derivate des hypoth. *Isothioharnstoffs* $\begin{matrix}NH_2\\ NH\end{matrix}\!\!>\!C.SH$ (Imidocarbaminthiosäure, Amidinthiohydryl (v. S. 386).

Die Diphenylthioalkylderivate desselben (ihre Haloidsalze) entstehen (ähnlich der Bildung der Isothioacetanilide, S. 595) aus Diphenylsulfharnstoff durch Einwirkung von Aetzkali und Alkyljodiden oder besser beim Erwärmen mit Alkyljodiden(bromiden) in alkoh. Lösung (Ber. **14**, 1489 und 1755):

$$\begin{matrix}C_6H_5.NH\\ C_6H_5.NH\end{matrix}\!\!>\!CS + C_2H_5J = \begin{matrix}C_6H_5.NH\\ C_6H_5.N\end{matrix}\!\!>\!C.S.C_2H_5 + HJ$$

Diphenylsulfharnstoff — Diphenylamidinthioaethyl.

Durch Alkalien werden aus den Haloidsalzen die freien Basen abgeschieden, die in Alkohol löslich sind und mit 1 Aeq. der Säuren sich zu krystallinischen Salzen verbinden.

Die Methylverbindung (**Diphenylamidinthiomethyl**) schmilzt bei 110°. Die Aethylverbindung schmilzt bei 73°. Beim Erwärmen mit alkoh. Kali zerfällt sie in Diphenylharnstoff und Kaliummercaptid:

$$\begin{matrix}C_6H_5.NH\\ C_6N_5.N\end{matrix}\!\!>\!C.S.C_2H_5 + KOH = \begin{matrix}C_6H_5.NH\\ C_6H_5.NH\end{matrix}\!\!>\!CO + C_2H_5.SK.$$

Beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak auf 120° entstehen Diphenylguanidin (S. 605) und Mercaptan:

$$\begin{matrix}C_6H_5.NH\\ C_6H_5.N\end{matrix}\!\!>\!C.S.C_2H_5 + NH_3 = \begin{matrix}C_6H_5.NH\\ C_6H_5.N\end{matrix}\!\!>\!C.NH_2 + C_2H_5.SH.$$

Beim Destilliren zerfallen die Alkylverbindungen in Carbodiphenylimid $C_6H_5.N\!\gtrless\!C$ (S. 606) und Mercaptan; beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure auf 180° in Phenylthiocarbaminsäureester (S. 602) und Anilin:

$$C_6H_5.NH\diagdown\atop C_6H_5.N\!\gtrless\!C.S.CH_3 + H_2O = C_6H_5.NH.CO.S.CH_3 + C_6H_5.NH_2.$$

Beim Erhitzen mit CS_2 auf 160° entstehen neben Phenylsenföl Phenyldithiocarbaminsäureester (Ber. 15, 338):

$$C_6H_5.NH\diagdown\atop C_6H_5.N\!\gtrless\!C.S.CH_3 + CS_2 = C_6H_5.NH.CS.S.CH_3 + C_6H_5N{:}CS.$$

Die beiden letzteren Spaltungsweisen sind denen der Amidine (S. 302) ganz analog.

Erhitzt man die Diphenylamidinthioalkyle mit Alkyljodiden, so entstehen Alkylderivate derselben, wie $C_6H_5.N(CH_3)\diagdown\atop C_6H_5.N\!\gtrless\!C.S.C_2H_5$, welche mit CS_2 die dialkylirten Dithiourethane geben (S. 601).

Aehnlich wie mit den Alkylhaloiden reagirt Diphenylsulfharnstoff auch mit Benzylchlorid $C_6H_5.CH_2Cl$. Mit Aethylenbromid entsteht das den alkylirten Diphenylamidinthioalkylen analoge **Diphenylamidinthioaethylen** $C_6H_5.N\!-\!C_2H_4\!>$, welches mit CS_2 erhitzt Phenyldithiocarbaminsäure-$C_6H_5.N{=}C\!-\!S\!\diagup$ aethylen bildet (s. S. 601).

Bei der Einwirkung von Chloressigsäure auf Diphenylsulfharnstoff entstehen in analoger Weise (Ann. 207, 128):

$$C_6H_5.NH\diagdown\atop C_6H_5.N\!\gtrless\!C.S.CH_2.CO_2H \quad \text{und} \quad C_6H_5.N\!\!-\!\!-\!\!CO\atop C_6H_5.N\!\gtrless\!C.S.CH_2$$

Diphenylthiohydantoïnsäure (Diphenylamidinthioglycolsäure) — Diphenylthiohydantoïn (Diphenylamidinthioglycolid),

die Diphenylderivate des sog. Thiohydantoïns und der Thiohydantoïnsäure (v. S. 388).

Diphenylthiohydantoïn $C_{15}H_{12}N_2SO$ (Diphenylamidinthioglycolid) krystallisirt aus Alkohol in Blättchen und schmilzt bei 176°. Beim Kochen mit alkoh. Kali zerfällt es, analog den Alkylverbindungen (S. 603), in Diphenylharnstoff und Thioglycolsäure $HS.CH_2.CO_2H$. Mit Salzsäure gekocht wird es in Anilin und sog. Phenylsenfölglycolid $C_6H_5.N\!\!<\!\!\!\!\diagup\!\!CO\atop \diagdown\!\!CO.S.CH_2$ (S. 602) gespalten.

Phenylthiohydantoïnsäure $H_2N\diagdown\atop C_6H_5.N\!\gtrless\!C.S.CH_2.CO_2H$ (Phenylamidinthioglycolsäure) entsteht (analog der Bildung der Amidine aus Aminen und Cyanalkylen, S. 302) durch Zusammenwirken von Anilin und Rhodanessigsäure (oder Chloressigsäure und Rhodanammonium) (Ber. 14, 732):

$$C_6H_5.NH_2 + CN.S.CH_2.CO_2H = C_6H_5.N{:}C\!\!<\!\!\!\!\diagup\!\!NH_2\atop \diagdown\!\!S.CH_2.CO_2H.$$

Sie löst sich in Alkohol, krystallisirt in Nadeln und schmilzt bei 148—152°. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zerfällt sie in Phenylharnstoff und Thioglycolsäure.

Die isomere sog. (Ortho)-**Phenylthiohydantoïnsäure** $C_9H_{10}N_2SO_2$ entsteht (analog der Thiohydantoïnsäure, S. 388) aus Phenylsulfoharnstoff und chloressigsaurem Ammonium (Ber. 14, 1660):

$$\begin{matrix} H_2N \\ C_6H_5.NH \end{matrix}\!\!>\!CS + CH_2Cl.CO_2H = \begin{matrix} NH \\ C_6H_5.NH \end{matrix}\!\!>\!C.S.CH_2.CO_2H + HCl.$$

Sie bildet eine amorphe Masse, die sich leicht in Alkalien und Säuren löst. Durch Entziehung von Wasser entsteht aus ihr das sog. (Ortho) **Phenylthiohydantoïn** $\begin{matrix} NH \\ C_6H_5N \end{matrix}\!\!>\!\!\begin{matrix} C.S.CH_2 \\ \_\_\_\_ \\ CO \end{matrix}$, welches bei 178° schmilzt und auch aus Thioharnstoff und Chloracetylanilid $C_6H_5.NH.CO.CH_2Cl$ erhalten wird. Beim Kochen mit verdünnter Salzsäure wird es unter Abspaltung von NH_3 in sog. Phenylsenfölglycolid (S. 602) verwandelt.

Isomer mit den obigen sog. Phenylthiohydantoinen, oder richtiger Phenylamidinderivaten, sind die ihrer Constitution nach dem Hydantoïn (S. 385 u. 388) entsprechenden wahren **Phenylsulfhydantoïne**, welche durch Erhitzen von Phenylsenföl mit Glycocoll (Amidofettsäuren) gebildet werden (Ber. 17, 424):

$$CS{:}N.C_6H_5 + NH_2.CH_2.CO_2H = CS\!\!<\!\!\begin{matrix} N(C_6H_5) \\ NH.CH_2.CO \end{matrix} + H_2O$$

Phenylsulfhydantoïn.

Durch Kochen mit alkoh. Kali gehen sie in die entsprechenden Phenylsulfhydantoïnsäuren über; durch Kochen mit Bleioxyd werden sie entschwefelt.

Guanidinderivate (vgl. S. 304).

Diphenylguanidin $NH{:}C\!\!<\!\!\begin{matrix} NH.C_6H_5 \\ NH.C_6H_5 \end{matrix}$ (Melanilin) entsteht auch durch Einwirkung von CNCl auf trockenes Anilin und durch Kochen von Cyananilid $C_6H_5.NH.CN$ mit HCl-Anilin. Krystallisirt in langen Nadeln, die bei 147° schmelzen. Es ist eine einsäurige Base und bildet krystallinische Salze. Durch CS_2 wird es in Sulfcarbanilid und Rhodanwasserstoff (der sich mit einem zweiten Mol. Diphenylguanidin verbindet) zersetzt:

$$NH{:}C\!\!<\!\!\begin{matrix} NH.C_6H_5 \\ NH.C_6H_5 \end{matrix} + CS_2 = CS\!\!<\!\!\begin{matrix} NH.C_6H_5 \\ NH.C_6H_5 \end{matrix} + CNSH.$$

α-Triphenylguanidin $C_6H_5.N{:}C\!\!<\!\!\begin{matrix} NH.C_6H_5 \\ NH.C_6H_5 \end{matrix}$ entsteht beim Erhitzen von Diphenylharnstoff und von Diphenylsulfharnstoff für sich oder mit reducirtem Kupfer auf 140°. Am leichtesten gewinnt man es durch Erwärmen der alkoholischen Lösung von Diphenylsulfharnstoff und Anilin mit Bleioxyd oder Quecksilberoxyd (oder durch Kochen derselben mit Jodlösung):

$$CS\begin{matrix}\diagup NH.C_6H_5\\ \diagdown NH.C_6H_5\end{matrix} + NH_2.C_6H_5 = C_6H_5.N{:}C\begin{matrix}\diagup NH.C_6H_5\\ \diagdown NH.C_6H_5\end{matrix} + SH_2.$$

Das Triphenylguanidin krystallisirt in rhombischen Prismen, schmilzt bei 143° und ist in Wasser unlöslich, schwer löslich in Aether, aber leicht in Alkohol. Es ist eine einsäurige Base und bildet gut krystallisirende Salze. Beim Erhitzen mit CS_2 zersetzt es sich umgekehrt in Diphenylsulfharnstoff und Phenylsenföl.

Das isomere **β-Triphenylguanidin** ist durch Erhitzen von Cyananilid mit HCl-Diphenylamin erhalten worden:

$$C_6H_5.NH.CN + NH(C_6H_5)_2 = C{=}NH\begin{matrix}\diagup N(C_6H_5)_2\\ \diagdown NH.C_6H_5\end{matrix}.$$

Krystallisirt in grossen Tafeln, die bei 131° schmelzen (vergl. Ann. **192**, 9). Mit CS_2 erhitzt zersetzt es sich in Diphenylamin, Phenylsenföl und Rhodanwasserstoff.

Symm. **Tetraphenylguanidin** $NH{:}C\begin{matrix}\diagup N(C_6H_5)_2\\ \diagdown N(C_6H_5)_2\end{matrix}$ entsteht durch Einwirkung von CNCl auf Diphenylamin bei 170°. In Wasser unlösliche Krystalle, die bei 130° schmelzen.

Cyanamid-derivate (v. S. 297).

Phenylcyanamid $C_6H_5.NH.CN$, **Cyananilid**, entsteht beim Einleiten von Cyanchlorid in eine aetherische Lösung von Anilin, und durch Entschwefelung von Phenylsulfharnstoff beim Erhitzen mit Bleioxyd (v. S. 297) oder beim Erwärmen mit Bleiacetat und Alkali (Ber. **18**, 3220). Es löst sich leicht in Alkohol und Aether, schwer in Wasser, krystallisirt mit $^1/_2$ Mol. H_2O Wasser in langen Nadeln, die bei 47° schmelzen. Im Exsiccator verliert es Wasser, wird flüssig und bildet an der Luft wieder das kryst. Hydrat. Mit H_2S verbindet es sich zu Phenylsulfharnstoff. Beim Erhitzen polymerisirt es sich zu Triphenylisomelamin.

Carbodiphenylimid $C\begin{matrix}\diagup N.C_6H_5\\ \diagdown N.C_6H_5\end{matrix}$ entsteht durch Einwirkung von Queckberoxyd auf die Lösung von Diphenylsulfharnstoff in Benzol, wobei direct SH_2 entzogen wird (vergl. S. 603); ferner durch Destillation von α-Triphenylguanidin, wobei Anilin abgespalten wird. Eine dicke Flüssigkeit, die bei 330° siedet. Beim Stehen polymerisirt es sich zu einer porzellanartigen Masse, die bei 170° schmilzt. Durch Aufnahme von Wasser (beim Kochen mit Alkohol) bildet es Diphenylharnstoff; mit H_2S verbindet es sich zu Diphenylsulfharnstoff; mit Anilin entsteht α-Triphenylguanidin.

Cyanuramid- oder Melamin-derivate (v. S. 298).

Das norm. **Triphenylmelamin** $C_3N_3(NH.C_6H_5)_3$ entsteht durch Einwirkung von Cyanurchlorid auf Anilin oder durch Erhitzen von Trithiocyanursäuremethylester mit Anilin (v. S. 299) auf 250—300° (Ber. **18**, 3218):

$$C_3N_3(S.CH_3)_3 + 3NH_2.C_6H_5 = C_3N_3(NH.C_6H_5)_3 + 3CH_3.SH.$$

Es bildet aus Alkohol farblose Krystalle, die bei 228° schmelzen. Mit Salzsäure auf 150° erhitzt zerfällt es in Anilin und Cyanursäure.

Bei der Einwirkung von Cyanurchlorid auf Diphenylamin entsteht norm. **Hexaphenylmelamin** $C_3N_3[N(C_6H_5)_2]_3$, das bei 300° schmilzt und mit Salzsäure auf 200° erhitzt in Anilin und Diphenylamin gespalten wird.

Triphenylisomelamin $C_3N_3(C_6H_5)_3(NH)_3$ entsteht durch Polymerisation von Phenylcyanamid beim längeren Stehen oder Erhitzen, ferner durch Einwirkung von Bromcyan auf Anilin. Krystallisirt in dicken Nadeln und schmilzt bei 185°. Es löst sich in Salzsäure und bildet mit $AuCl_3$ und $PtCl_4$ Doppelsalze. Durch Erwärmen mit Salzsäure werden in ihm successive die NH-Gruppen durch Sauerstoff ersetzt unter schliesslicher Bildung von Isocyanursäure-triphenylester (S. 599) (Ber. 18, 3225). Ausser dem norm. Triphenylmelamin und dem Triphenylisomelamin sind noch asymm. Triphenylmelamine bekannt (Ber. 18, 3226).

Amidinderivate (v. S. 302, 615 und Benzenylamidine).

Ausser nach den S. 302 erwähnten Methoden entstehen die phenylirten Amidine auch durch Einwirkung von PCl_3 oder Salzsäure auf das Gemenge von Anilin mit Säureaniliden:

$$\underset{\text{Formanilid}}{C_6H_5.NH.CHO} + C_6H_5.NH_2 = \underset{\text{Diphenyl-methenylamidin.}}{\begin{matrix} C_6H_5.NH \\ C_6H_5.N \end{matrix}\!\!>\!CH} + H_2O$$

$$\underset{\text{Acetanilid}}{C_6H_5.NH.CO.CH_3} + C_6H_5.NH_2 = \underset{\text{Diphenyl-aethenylamidin.}}{\begin{matrix} C_6H_5.NH \\ C_6H_5.N \end{matrix}\!\!>\!C.CH_3} + H_2O$$

Ferner beim Einleiten von HCl in Anilide oder beim Erhitzen derselben mit HCl-Salzen der Aniline (Ber. 15, 208 und 2449). Sie sind schwache Basen und vereinigen sich mit 1 Aeq. Salzsäure zu Salzen. Beim Kochen mit Alkohol zerfallen sie in Anilin und Säureanilide.

Diphenyl-methenylamidin (Methenyldiphenyldiamin) entsteht auch beim Erhitzen von Anilin mit Chloroform oder Ameisensäure auf 180°, und beim Kochen von Phenylisocyanid $C_6H_5.NC$ mit Anilin. Es krystallisirt aus Alkohol in langen Nadeln, schmilzt bei 135° und destillirt gegen 250°, unter theilweiser Zersetzung in $C_6H_5.NC$ und Anilin.

Diphenyl-aethenylamidin schmilzt bei 131°. **Phenylaethenylamidin** $C_6H_5.N{:}C(NH_2).CH_3$, aus Acetonitril und HCl-Anilin (s. S. 302) ist flüssig.

Zu den Amidinen können ferner auch die aus den Phenylendiaminen der Orthoreihe entstehenden sog. Anhydro- und Aldehydinbasen (S. 615) gerechnet werden (s. ferner Benzenylamidin).

Phosphorverbindungen.

Den Amidverbindungen des Benzols entspricht eine Reihe von Phosphorverbindungen.

Phenylphosphin $C_6H_5.PH_2$, Phosphanilin, entsteht durch Einwirkung von HJ auf Phosphenylchlorid $C_6H_5.PCl_2$. Es ist eine äusserst widerlich riechende Flüssigkeit, die im Wasserstoffstrom bei 160° siedet. Sinkt in Wasser unter und löst sich nicht in Säuren. An der Luft oxydirt es sich zu Phosphenyloxyd $C_6H_5.PH_2O$, — eine in Wasser leicht

lösliche krystallinische Masse. Mit HJ vereinigt sich Phenylphosphin zu dem Jodide $C_6H_5.PH_3J$, aus welchem durch Wasser wieder Phenylphosphin abgeschieden wird.

Phosphenylchlorid $C_6H_5.PCl_2$ entsteht beim Durchleiten eines Gemenges der Dämpfe von Benzol mit PCl_3 durch rothglühende Röhren, beim Erhitzen von Quecksilberdiphenyl mit PCl_3, ferner von Benzol und PCl_3 mit $AlCl_3$. Es bildet eine an der Luft rauchende, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die bei 222° siedet; sp. Gew. 1.319 bei 20°. Mit Chlor verbindet es sich zu dem Tetrachlorid $C_6H_5.PCl_4$, das bei 73° schmilzt. Mit Sauerstoff entsteht das Oxychlorid $C_6H_5.PCl_2O$, eine bei 260° siedende Flüssigkeit. Durch Erhitzen mit Wasser entsteht aus dem Dichlorid die sog. Phosphenylige Säure $C_6H_5.PHO.OH$ (bei 70° schmelzend), während das Tetrachlorid die Phosphenylsäure $C_6H_5.PO(OH)_2$ bildet, welche in bei 158° schmelzenden Blättchen krystallisirt (v. S. 138).

Durch Einwirkung von Phosphenylchlorid auf Phenylphosphin entsteht das **Phosphobenzol** $C_6H_5.P:P.C_6H_5$, welches dem Azobenzol $C_6H_5.N:N.C_6H_5$ entspricht.

Diphenylphosphin $(C_6H_5)_2PH$ entsteht aus Diphenylphosphorchlorid und bildet ein bei 280° siedendes Oel (Ber. 15, 801). Diphenylphosphorchlorid $(C_6H_5)_2PCl$, aus Quecksilberdiphenyl und Phosphenylchlorid (Ber. 18, 2108) siedet bei 320°.

Triphenylphosphin $(C_6H_5)_3P$ entsteht aus $C_6H_5.PCl_2$ und Brombenzol oder aus PCl_3 und Brombenzol durch Einwirkung von Natrium (Ber. 18, Ref. 562); krystallisirt in grossen Tafeln, schmilzt bei 75° und siedet gegen 360°.

Das Triphenylphosphin bildet leicht Verbindungen des fünfwerthigen Phosphors (v. S. 152). Mit Brom verbindet es sich zu dem Dibromide $(C_6H_5)_3PBr_2$, das beim Kochen mit Wasser oder Alkalien das Dihydroxyd $(C_6H_5)_3P(OH)_2$ bildet, welches bei 100° in das Oxyd $(C_6H_5)_3PO$ übergeht. Letzteres schmilzt bei 153° und siedet über 360°. Mit Schwefel verbindet sich Triphenylphosphin zu dem Sulfide $(C_6H_5)_3PS$, mit Alkyljodiden zu Phosphoniumjodiden, wie $(C_6H_5)_3P.CH_3J$ (Ber. 18, Ref. 562).

Isomer mit Triphenylphosphinoxyd ist das **Phenoxyldiphenylphosphin** $(C_6H_5)_2P.O.C_6H_5$, das durch Einwirkung von Phenol auf Diphenylphosphorchlorid (s. o.) gebildet wird:

$$\underset{\text{V}}{(C_6H_5)_3PO} \text{ isomer mit } \underset{\text{III}}{(C_6H_5)_2P.O.C_6H_5}.$$

Durch diese Isomerie wird die *Fünfwerthigkeit des Phosphor's* in den Verbindungen PX_5 erwiesen (Ber. 18, 2118).

Ganz ähnliche Phosphorverbindungen wie Benzol bilden auch Toluol, Xylol und Naphtalin.

Ferner existiren den Phosphorverbindungen analoge Arsenverbindungen (Ber. 19, 1031) und Antimonverbindungen, wie **Triphenylstibin** $(C_6H_5)_3Sb$ (Ber. 18, Ref. 444).

Siliciumphenylchlorid $C_6H_5.SiCl_3$ ist durch Erhitzen von Quecksilberdiphenyl mit $SiCl_4$ auf 300° erhalten worden. Es bildet eine an der

Luft rauchende Flüssigkeit, die bei 197° siedet. Mit Wasser zersetzt es sich zu der Verbindung $C_6H_5.SiO.OH$, welche man als Benzoësäure betrachten kann, in der 1C durch Si ersetzt ist — daher Silicobenzoësäure genannt. Mit Alkohol entsteht der Triaethylaether $C_6H_5.Si(O.C_2H_5)_3$, eine bei 237° siedende Flüssigkeit. Mit Zinkaethyl entsteht aus dem Chlorid Siliciumphenyltriaethyl $C_6H_5.Si(C_2H_5)_3$, eine bei 230° siedende Flüssigkeit.

Siliciumtetraphenyl $Si(C_6H_5)_4$ entsteht durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemenge von $SiCl_4$, Chlorbenzol und Aether (Ber. 18, 1540; 19, 1012). Es bildet ein weisses Pulver, das sich aus Benzol krystallinisch abscheidet. Es schmilzt bei 228° und destillirt über 300°.

Die Arsen- und Siliciumverbindungen bilden den Uebergang zu den metallorganischen Verbindungen (vergl. S. 160), von denen indessen in der Benzolreihe nur die Quecksilber-, Wismuth-, Zinn- und Bleiverbindungen bekannt sind.

Quecksilberdiphenyl $(C_6H_5)_2Hg$ entsteht durch längeres Behandeln einer Lösung von Brombenzol in Benzol mit flüssigem Natriumamalgam; Zusatz von etwas Essigaether erleichtert die Reaction (vergl. S. 164). Es krystallisirt in farblosen rhombischen Prismen, schmilzt bei 120° und ist sublimirbar. Am Licht färbt es sich gelb. Es löst sich leicht in Benzol und Schwefelkohlenstoff, schwerer in Aether und Alkohol; in Wasser ist es unlöslich. Beim Destilliren zersetzt es sich grösstentheils in Diphenyl, Benzol und Quecksilber. Durch Säuren wird es unter Bildung von Benzol und Quecksilbersalzen zersetzt. Durch Einwirkung der Halogene (1 Mol.) entstehen Haloidverbindungen, wie $C_6H_5.HgJ$, aus welchen durch feuchtes Silberoxyd das Hydroxylderivat $C_6H_5.HgOH$ gebildet wird, — ein krystallinischer, stark alkalischer Körper, der Ammoniak aus Ammoniumsalzen ausscheidet.

Wismuthtriphenyl $(C_6H_5)_3Bi$ entsteht durch Erhitzen von Brombenzol mit Bismuthnatrium, krystallisirt aus heissem Alkohol in Nadeln oder Blättchen und schmilzt bis 82° (Ber. 20, 54). Beim Erwärmen mit conc. Salzsäure wird es in $BiCl_3$ und Benzol gespalten.

Bleitetraphenyl $(C_6H_5)_4Pb$ entsteht durch Erhitzen von Brombenzol mit Bleinatrium und Essigester. Es ist dem Quecksilberdiphenyl sehr ähnlich, krystallisirt in kleinen Nadeln, schmilzt bei 225° und zersetzt sich gegen 270° (Ber. 20, 717).

Homologe Aniline.

Die Homologen des Anilins werden, ähnlich dem Anilin, durch Reduction der Nitroderivate der homologen Benzole erhalten. In der Technik werden die methylhaltigen Homologen (Toluidin, Xylidine, Cumidine) auch durch Erhitzen von HCl-Dimethylanilin oder -Methyltoluidin auf 300° in Autoclaven gewonnen (v. S. 581).

Toluidine $C_6H_4\begin{matrix}CH_3\\NH_2\end{matrix}$. Die 3 isomeren Toluidine entstehen durch Reduction der entsprechenden 3 Nitrotoluole. Das rohe käufliche, durch Reduction von gewöhnlichem Nitrotoluol erhaltene Toluidin (s. S. 576), besteht aus dem Gemenge von festem Para- und flüssigem Orthotoluidin, von denen ersteres bei starkem Abkühlen auskrystallisirt.

Um das Orthotoluidin von dem gelöst gebliebenen Paratoluidin zu trennen, verwandelt man sie durch Erhitzen mit Eisessig in die Acetylverbindungen, löst letztere in 4 Th. conc. Essigsäure und fügt 80 Th. Wasser hinzu; hierbei wird das Acetparatoluid gefällt, während die Orthoverbindung gelöst bleibt. Ein technisches Verfahren zur Trennung von o- und p-Toluidin (auch von Anilin) beruht auf dem verschiedenen Verhalten ihrer HCl-Salze gegen Natriumphosphat (Ber. 19, 1718 u. 2728).

In der Technik unterscheidet man folgende Gemenge: Anilinöl für Blau bestehend aus reinem Anilin; Anilinöl für Roth besteht aus Anilin, o-Toluidin und p-Toluidin in nahezu molecularen Mengen; Anilinöl für Safranin, aus dem Destillate der Fuchsinschmelze gewonnen, besteht aus Anilin und o-Toluidin.

Durch directe Oxydation werden die Toluidine, ähnlich wie Anilin, meist in Azoverbindungen übergeführt; wenn aber die Amidogruppe Säureradicale enthält, so können diese Säuretoluide mittelst Kaliumpermanganat oxydirt und durch Verseifen aus ihnen Amidobenzoësäuren erhalten werden. Ferner können die Säuretoluide, ähnlich wie die Anilide, chlorirt, bromirt und nitrirt werden; hierbei stellt sich die substituirende negative Gruppe stets neben die Amidogruppe (in die Orthostellung). Durch Verseifen dieser Toluide erhält man substituirte Toluidine.

Paratoluidin (1, 4), aus festem Paranitrotoluol, krystallisirt in grossen Tafeln, schmilzt bei 45° und siedet bei 198°. Aus kochendem Wasser scheidet es sich beim Erkalten in wasserhaltigen Krystallen ab, die an der Luft verwittern. Durch Chlorkalklösung wird es nicht gefärbt. Die Acetylverbindung $C_7H_7.NH.C_2H_3O$ schmilzt bei 147° und siedet gegen 306°. Das Formyltoluid $C_7H_7.NH.CHO$ entsteht durch Destillation von Toluidin mit Oxalsäure (S. 594); mit conc. Salzsäure destillirt bildet es (1, 4)-Tolunitril, welches Terephtalsäure giebt.

Methyl- und Dimethyl-paratoluidin sieden bei 208°.

Orthotoluidin (1, 2) (Pseudotoluidin) erstarrt nicht bei —20° und siedet bei 199°; sp. Gew. 1,00 bei 16°. Wird durch Chlorkalklösung und Salzsäure violett gefärbt; ein Gemenge von Schwefelsäure und Salpetersäure färbt es blau. Eisenchlorid scheidet aus der HCl-Lösung einen blauen Körper (Toluidinblau) ab. Seine Acetylverbindung schmilzt bei 107° und bildet durch Oxydation mit $KMnO_4$ und Verseifen Orthoamidobenzoësäure (Ber. 14, 263). Durch Eintritt von NO_2 deriviren von ihm 4 isomere Nitro-orthotoluidine (Ann. 228, 240).

Metatoluidin (1, 3), aus Metanitrotoluol und aus Metanitrobenzaldehyd (v. Ber. 15, 2009), erstarrt nicht bei —13°, hat das sp. Gew. 0,998 bei 25° und siedet bei 197°. Seine Acetylverbindung schmilzt bei 65°.

Ditolylamin $(C_6H_4.CH_3)_2NH$ entsteht ähnlich dem Diphenylamin (S. 589) durch Erhitzen von HCl-Toluidin mit Toluidin. Ein krystallinischer Körper, der gegen 360° siedet.

Xylidine $C_6H_3(CH_3)_2.NH_2$.

Alle 6 möglichen Isomere sind bekannt: 3 vom Metaxylol, 2 vom Orthoxylol und 1 vom Paraxylol derivirend (s. Ber. 18, 2669). Das im Handel vorkommende, aus Dimethylanilin gewonnene Xylidin, welches zur Darstellung rother Azofarbstoffe dient, besteht wesentlich aus *Amidoparaxylol* (Ber. 18, 2664) und *Amidometaxylol* (Ber. 18, 2919).

Ueber die Sulfosäuren der Xylidine s. Ber. 19, 137.

Amidotrimethylbenzole $C_6H_2(CH_3)_3.NH_2$.

Das in der Technik durch Erhitzen von HCl-Xylidin mit Methylalkohol auf 250° unter Druck gewonnene Product (s. S. 581), das zur Darstellung rother Azofarbstoffe dient, besteht wesentlich aus Cumidin und Mesidin (Ber. 15, 1011, 2895). Das Cumidin ist **Pseudocumidin** von der Structur (1, 2, 4, 5 — NH_2 in 1) (Ber. 18, 92 und 1146) und entsteht auch aus Nitropseudocumol; es schmilzt bei 63°, siedet bei 235° und bildet ein schwer lösliches Nitrat. Durch Kochen seiner Hydrazinverbindung $C_6H_2(CH_3)_3.NH.NH_2$ mit Kupfersulfat (s. S. 620) entsteht aus ihm Pseudocumol $C_6H_3(CH_3)_3$ (1, 3, 4). Durch Ersetzung der Amidgruppe durch Brom und dann CO_2H entsteht Durylsäure.

Das **Mesidin** (s. o.), Amidomesitylen, entsteht auch aus Nitromesitylen und siedet bei 229° (v. Ber. 18, 2229).

Beim Erhitzen von HCl-Pseudocumidin oder HCl-Mesidin mit Methylalkohol entsteht

Amidoisodurol $C_6H(CH_3)_4.NH_2$, das bei 250° siedet. Durch Ersetzung der Amidgruppe durch Hydroxyl entsteht aus ihm ein bei 81° schmelzendes Tetramethylphenol (Ber. 18, 1149).

Amidopentamethylbenzol $C_6(CH_3)_5.NH_2$ entsteht leicht durch Erhitzen von Pseudocumidin mit Methyljodid auf 250° (Ber. 18, 1821). Es schmilzt bei 152° und siedet bei 277°. Durch Ersetzung von NH_2 durch OH entsteht aus ihm Pentamethylphenol $C_6(CH_3)_5.OH$.

Homologe des Anilins mit höheren Alkylen werden leicht durch Erhitzen von Anilin mit Fettalkoholen und $ZnCl_2$ auf 260—280° gewonnen (v. S. 581); das Alkyl stellt sich hierbei zur Amidogruppe in die Parastellung. p-**Amidoaethylbenzol** $C_6H_4(C_2H_5).NH_2$, auch aus Nitroaethylbenzol erhalten (Ber. 17, 767 u. 2800) siedet bei 214°. **Amidopropylbenzol** $C_6H_4(C_3H_7).NH_2$ siedet bei 225°, die Isopropylverbindung bei 217° (Ber. 17, 1231). **Amidoisobutylbenzol** $C_6H_4(C_4H_9).NH_2$ entsteht leicht durch Erhitzen von HCl-Anilin mit Isobutylalkohol auf 280° (Ber. 18, 1009) und siedet bei 231°. **Amidooctylbenzol** $C_6H_4(C_8H_{17})NH_2$, aus norm. Octylalkohol, schmilzt bei 19° und siedet bei 310°. (Ber. 18, 133).

Diamidoverbindungen.

Die Diamidoverbindungen werden durch Reduction der Dinitro- und Nitroamidoverbindungen mit Zinn und Salzsäure erhalten. Die 3 Diamidobenzole oder Phenylendiamine $C_6H_4(NH_2)_2$ entstehen auch aus den 6 Diamidobenzoësäuren $C_6H_3(NH_2)_2.CO_2H$ durch Abspaltung von CO_2. Ferner werden sie durch Reduction der Nitrosoverbindungen der tertiären Aniline, wie $NO.C_6H_4.N(CH_3)_2$ (S. 587) gebildet. Die Monoamine können in Diamine übergeführt werden, indem man sie zunächst in Amidoazoverbindungen verwandelt und letztere dann durch Reduction spaltet (s. S. 631).

Die Diamine sind feste farblose Körper, die sich an der Luft rasch bräunen. Sie sind zweisäurige Basen und geben meist gut krystallisirende Salze. Durch Eisenchlorid werden sie meist intensiv gefärbt.

Diamidobenzole oder **Phenylendiamine** $C_6H_4(NH_2)_2$.

o-*Phenylendiamin* (1, 2), aus o-Nitranilin, krystallisirt aus heissem Wasser in vierseitigen Tafeln, schmilzt bei 102° und siedet bei 252°. Die salzsaure Lösung wird durch Eisenchlorid dunkelroth gefärbt (s. u.). m-*Phenylendiamin* (1, 3) entsteht leicht aus gew. m-Dinitrobenzol, schmilzt bei 63° und siedet bei 287°. Es färbt verdünnte Lösungen von salpetriger Säure intensiv gelb und kann zur quantitativen Bestimmung der letzteren im Wasser dienen (Ber. **14**, 1015). p-*Phenylendiamin* (1, 4) wird am leichtesten durch Spaltung von Amidoazobenzol erhalten, schmilzt bei 147° und siedet bei 267°. Durch MnO_2 und Schwefelsäure wird es zu Chinon oxydirt. Sein Dimethylderivat $C_6H_4\begin{matrix}N(CH_3)_2\\NH_2\end{matrix}$ ist als p-Amidodimethylanilin (S. 588) beschrieben worden. Das Tetramethylderivat dient als Reagenz auf Ozon (Ber. **19**, 3196).

Diphenylirte Diamidobenzole $C_6H_4(NH.C_6H_5)_2$ entstehen durch Erhitzen von Resorcin und Hydrochinon $C_6H_4(OH)_2$ mit Anilin und $CaCl_2$ oder $ZnCl_2$ (vgl. Dioxydiphenylamin, S. 590).

Triamidobenzole $C_6H_3(NH_2)_3$. Das *benachbarte* (1, 2, 3) entsteht aus Triamidobenzoësäure (aus Chrysanissäure). In reinem Zustande ist es farblos, schmilzt bei 103° und siedet bei 330°. Es reducirt Silberlösung schon in der Kälte, wird durch Eisenchlorid violett, dann braun gefärbt; löst sich in Schwefelsäure, die ein wenig Salpetersäure enthält, mit tiefblauer Farbe. Das *unsymmetrische* (1, 2, 4) entsteht durch Reduction von α-Dinitroanilin (S. 585) und durch Spaltung von Chrysoïdin (s. Ber. **15**, 2197); es bildet eine krystallinische Masse und wird durch Eisenchlorid weinroth gefärbt (s. dagegen Ber. **17**, Ref. 285).

Ueber **Tetraamidobenzole** s. Ber. **20**, 328 u. 2114.

Diamidotoluole, Toluylendiamine $C_6H_3(CH_3)(NH_2)_2$.

o-p-*Diamidotoluol* (1, 2, 4—CH_3 in 1), durch Reduction von gew. Dinitrotoluol, bildet lange, in kaltem Wasser schwer lösliche Nadeln,

schmilzt bei 99° und siedet bei 280°. Es dient zur Darstellung von Toluylenroth.

m-p-*Diamidotoluol* (1, 3, 4—CH_3 in 1), die 2 NH_2-Gruppen in der Orthostellung, entsteht aus m-Nitroparatoluidin, bildet in kaltem Wasser leicht lösliche Schuppen, schmilzt bei 89° und siedet bei 265°; es ist das am leichtesten darstellbare Orthodiamin. o-m-*Diamidotoluol* (1, 2, 3) (die 2 Amidgruppen in der Orthostellung) entsteht aus dem entsprechenden Nitroorthotoluidin, schmilzt bei 62° und destillirt bei 255° (Ann. 228, 343).

o-o-*Diamidotoluol* (1, 2, 6), aus o-Nitroorthotoluidin, schmilzt bei 103°.

Unterscheidung der Ortho-, Meta- und Paradiamine.

Die 3 isomeren Diamine unterscheiden sich sehr deutlich durch zahlreiche Reactionen und zeichnen sich namentlich die Orthoderivate durch ihre Fähigkeit aus, verschiedenartige Condensationsproducte zu bilden.

1) Durch *Eisenchlorid* werden die Paradiamine beim Erwärmen zu Chinonen, wie $C_6H_4O_2$, oxydirt, die leicht am Geruche erkennbar sind. Aus den Orthodiaminen (ihren Salzen) werden durch Eisenchlorid intensiv gefärbte Verbindungen von complicirter Zusammensetzung gefällt. So entsteht aus Orthophenylendiamin die rubinrothe Verbindung $C_{24}H_{18}N_6O.2HCl$ (Ber. 17, Ref. 431).

2) Durch Einwirkung von *salpetriger* Säure (oder von $NaNO_2$) auf die Paradiamine (ihre Salze) entstehen Diazoverbindungen, wie $C_6H_4{<}^{N_2X}_{N_2X}$; die Metadiamine geben dagegen (indem nur eine NH_2-Gruppe diazotirt und zwei Molecüle zusammentreten) gelbbraune Azofarbstoffe vom Typus des Phenylenbrauns. Solche Azofarbstoffe bilden die Metadiamine auch durch Einwirkung von Diazochloriden (s. Chrysoïdin). In stark saurer Lösung und bei stets überschüssiger salpetriger Säure vermögen indessen auch die Metadiamine Diazoverbindungen zu bilden (Ber. 19, 317). Die Orthodiamine bilden durch Einwirkung von salpetriger Säure die sog. Azimidoverbindungen, wie **Azimidobenzol** von der Formel

$$C_6H_4{<}^{NH}_{N}{>}N \quad \text{oder} \quad C_6H_4{<}^{N}_{N}{>}NH$$

(s. Ber. 18, 3134 u. 19, 1758). Solche Azimidoverbindungen können auch durch Oxydation der Hydrazimidoverbindungen, wie $C_6H_4{<}^{NH}_{NH}{>}N.C_6H_5$, gebildet werden (Ber. 18, 3135).

3) Beim Erwärmen ihrer HCl-Salze mit *Rhodanammonium* geben alle drei isomeren Arten von Diaminen Dirhodanate, wie $C_6H_4{<}^{NH.HSCN}_{NH.HSCN}$. Erhitzt man diese Dirhodanate auf 120°, so bilden die Orthodiamine

Phenylensulfharnstoffe $C_6H_4\langle^{NH}_{NH}\rangle CS$, welche durch Erwärmen mit alkalischer Bleilösung nicht verändert (entschwefelt) werden; dagegen werden die aus den Meta- und Paradiaminen entstehenden Verbindungen durch alkal. Bleilösung sofort geschwärzt (Reaction von Lellmann. Ber. 18, Ref. 326).

In analoger Weise vereinigen sich alle Diamine mit den *Senfölen* zu Phenylendisulfallylharnstoffen (v. S. 387):

$$C_6H_4\langle^{NH_2}_{NH_2} + 2CS{:}N.C_3H_5 = C_6H_4\langle^{NH.CS.NH.C_3H_5}_{NH.CS.NH.C_3H_5}.$$

Schmilzt man diese Producte, so zerfallen die der Orthodiamine in Phenylensulfharnstoff und Dialkylsulfharnstoffe

$$C_6H_4\langle^{NH.CS.NH.C_3H_5}_{NH.CS.NH.C_3H_5} = C_6H_4\langle^{NH}_{NH}\rangle CS + CS\langle^{NH.C_3H_5}_{NH.C_3H_5};$$

die geschmolzene Masse erstarrt sofort krystallinisch und der gebildete Phenylensulfharnstoff wird durch alkalische Bleilösung nicht geschwärzt. Die Verbindungen der Metadiamine schmelzen dagegen unzersetzt, während die der Paradiamine nach dem Schmelzen völlig zersetzt werden (Ber. 18, Ref. 327 u. 19, 808).

Die Paradiamine vermögen ferner verschiedenartige Farbstoffe zu bilden. Durch Oxydation im Gemenge mit primären Aminen (oder Phenolen) bei gew. Temperatur bilden sie die *Indoamin-* und *Indophenol*farbstoffe, bei höherer Temperatur die sog. *Safranine*. Durch Oxydation mit Eisenchlorid bei Gegenwart von H_2S bilden alle Paradiamine, welche eine freie NH_2-Gruppe enthalten, S-haltige Farbstoffe des Thiodiphenylamins (Lauth'sche Farbstoffe, S. 592)

Die Metadiamine bilden mit Diazoverbindungen Azofarbstoffe (s. o.), während aus den Orthodiaminen durch Einwirkung von Orthodiketonen etc. Chinoxalin- und Phenazinfarbstoffe (s. u.) gebildet werden.

Condensationsproducte der Orthodiamine.

Die Orthodiamine, welche die zwei Amidgruppen in benachbarter Stellung enthalten, zeigen die Fähigkeit Verbindungen zu bilden, in welchen die zwei N-Atome der Amidgruppen durch ein oder zwei Kohlenstoffatome verkettet sind. Diese Verbindungen gehören theils zu den Amidinen (s. S. 607), theils zu den Chinoxalinen und Phenazinen. Analoge Amidinderivate werden auch von den Amidophenolen und Amidothiophenolen (s. diese) der Orthoreihe gebildet.

Die Amidinderivate oder Anhydrobasen der Orthodiamine entstehen

1) Aus den Säureaniliden der Orthonitraniline durch Reduction mit Zinn und Salzsäure, indem die NO_2-Gruppe zu Amido reducirt und zugleich Wasser abgespalten wird (*Anhydrobasen* von Hobrecker und Hübner, Ann. 209, 339):

$$\underset{\text{o-Nitroacetanilid}}{C_6H_4\begin{matrix}NH.CO.CH_3\\NO_2\end{matrix}} + 3H_2 = \underset{\text{o-Phenylenaethenylamidin.}}{C_6H_4\begin{matrix}NH\\N\end{matrix}\!\!>\!C.CH_3} + 3H_2O$$

$$\underset{\text{o-Nitrobenzanilid}}{C_6H_4\begin{matrix}NH.CO.C_6H_5\\NO_2\end{matrix}} + 3H_2 = \underset{\text{Phenylenbenzenylamidin.}}{C_6H_4\begin{matrix}NH\\N\end{matrix}\!\!>\!C.C_6H_5} + 3H_2O$$

2) Dieselben Anhydrobasen oder Amidine entstehen auch direct aus den Orthodiaminen beim Erhitzen mit Säuren (wie Ameisensäure, Essigsäure, Benzoësäure, Phtalsäure), indem die zunächst gebildeten Säureanilide (Ber. 19, 1757) Wasser abspalten (Ber. 8, 677; 10, 1123):

$$\underset{\text{o-Toluylendiamin}}{C_6H_3(CH_3)\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}} + CH_3.CO.OH = \underset{\text{Toluylen-aethenylamidin.}}{C_6H_3(CH_3)\begin{matrix}NH\\N\end{matrix}\!\!>\!C.CH_3} + 2H_2O$$

Dieselben Verbindungen entstehen auch durch Erhitzen der Orthodiamine mit Acetessigester (Ber. 19, 2977 u. 12, 953); Paraphenylendiamin bildet dagegen ein Anilid der Acetessigsäure (Ber. 19, 3303).

3) Ganz ähnliche Verbindungen entstehen auch durch Einwirkung der Orthodiamine auf Aldehyde (Benzaldehyd, Furfural, Salicylaldehyd etc. (*Aldehydinbasen* von Ladenburg, Ber. 11, 590):

$$\underset{\text{Benzaldehyd}}{C_6H_4\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}} + 2COH.C_6H_5 = \underset{\text{Benzaldehydin.}}{C_6H_4\begin{matrix}N.CH_2.C_6H_5\\N\end{matrix}\!\!>\!C.C_6H_5} + 2H_2O$$

Nimmt man zu dieser Reaction die HCl-Salze von Orthodiaminen (mit 2HCl), so wird 1 Mol. HCl frei und können dadurch leicht die Orthodiamine von den Meta- und Para-diaminen unterschieden werden (Ber. 11, 1650). Die neuesten Untersuchungen bestätigen, dass die *Aldehydinbasen wahre Amidine* darstellen, indem das Benzaldehydin auch aus Phenylen-benzenylamidin (s. o.) durch Erhitzen mit Benzylchlorid $C_6H_5.CH_2Cl$ erhalten werden kann (Ber. 19, 2025). Ferner vermögen auch Fettaldehyde analoge Aldehydinbasen zu bilden (Ber. 20, 1585).

Die Phenylenamidine (Anhydrobasen und Aldehydine) sind den Diphenylamidinen (S. 607) ganz analog. Es sind krystallinische, sehr beständige Körper, einsäurige Basen, die meist gut krystallisirende Salze bilden. Mit Säurechloriden oder-anhydriden vermögen sie keine Säureverbindungen zu geben. Mit Alkyljodiden (1 u. 2 Mol.) vereinigen sie sich zu Ammoniumjodiden, welche mit Kalilauge entsprechende Hydroxyde bilden.

Phenylen-methenylamidin $C_6H_4\begin{matrix}NH\\N\end{matrix}\!\!>\!CH$, Phenylenformamidin (s. S. 302), aus o-Phenylendiamin und Ameisensäure, schmilzt bei 167°. **Phenylenaethenylamidin** $C_6H_4\begin{matrix}NH\\N\end{matrix}\!\!>\!C.CH_3$, Phenylenacetamidin, schmilzt bei 176°.

Phenylenbenzamidin $C_6H_4\begin{matrix}NH\\N\end{matrix}\!\!>\!C.C_6H_5$ schmilzt bei 280°. Durch Erhitzen mit Benzylchlorid entsteht aus ihm Benzaldehydin (s. o.). Eine Oxyverbindung des Methenylamidins entsteht durch Erhitzen von o-Toluylendiamin mit Imidokohlensäureester (S. 375):

$$C_7H_6\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix} + HN{:}C\begin{matrix}O.C_2H_5\\O.C_2H_5\end{matrix} = C_7H_6\begin{matrix}NH\\N\end{matrix}\!\!>\!C.O.C_2H_5 + NH_4Cl + C_2H_5.OH.$$

Durch Erhitzen der Aethoxylverbindung mit Salzsäure entsteht **Tolnylen-oxymethenylamidin** oder **Tolnylenharnstoff**

$$C_7H_6\begin{matrix}NH\\N\end{matrix}\!\!>\!C.OH \text{ oder } C_7H_6\begin{matrix}NH\\NH\end{matrix}\!\!>\!CO$$

(tautomere Formen), das auch durch Erhitzen von o-Toluylendiamin mit Harnstoff gebildet wird (Ber. 19, 2652). Analog dem o-Toluylenharnstoff ist der o-Phenylensulfharnstoff $C_6H_4\begin{matrix}NH\\NH\end{matrix}\!\!>\!CS$ (S. 614).

Sehr bemerkenswerth ist ferner die Condensirbarkeit der Orthodiamine mit Glyoxal CHO.CHO und anderen Dicarbonylverbindungen _CO.CO._ zu basischen Verbindungen vom Typus des *Chinoxalins*

$$C_6H_4\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix} + \begin{matrix}CHO\\|\\CHO\end{matrix} = C_6H_4\begin{matrix}N{:}CH\\|\\N{:}CH\end{matrix} + 2H_2O$$

und des *Phenazin's* $C_6H_4\begin{matrix}N\\N\end{matrix}\!\!>\!C_6H_4$ (s. diese). Es beruht hierauf die Reaction von Hinsberg und Körner zum Nachweis der Orthodiamine namentlich mittelst Phenanthrenchinon. Empfindlicher ist die Reaction bei Anwendung von Krokonsäure (Ber. 19, 2727).

Wie mit Aldehyden verbinden sich die Orthodiamine auch mit Traubenzucker (Ber. 20, 281 u. 495).

Diazoverbindungen.

Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf die primären Amidoverbindungen der Fettreihe wird die Amidogruppe direct durch die Hydroxylgruppe ersetzt (v. S. 143):

$$R.NH_2 + NO_2H = R.OH + N_2 + H_2O.$$

Die Amidoproducte der Benzolreihe geben dagegen zuerst als Zwischenproducte die sog. Diazoverbindungen, welche weiter in Hydroxylverbindungen übergeführt werden können:

$C_6H_5.NH_2$	$C_6H_5.N_2.NO_3$	$C_6H_5.OH$
Amidobenzol	Salpeters. Diazobenzol	Phenol.

Je nach den Bedingungen der Reaction werden Diazo- oder Diazoamido-verbindungen erhalten. Lässt man salpetrige Säure (oder deren Dämpfe) auf die Salze der Amidoderivate in wässeriger Lösung einwirken, so entstehen Salze der Diazoverbindungen:

$$\underset{\text{Salpeters. Anilin}}{C_6H_5.NH_2.NO_3H} + NO_2H = \underset{\text{Salpeters. Diazobenzol.}}{C_6H_5.N_2.NO_3} + 2H_2O$$

Wirkt man dagegen auf die freien Amidoverbindungen in alkoholischer oder aetherischer Lösung ein, so entstehen die Diazoamidoverbindungen:

$$2C_6H_5.NH_2 + NO_2H = \underset{\text{Diazo-amidobenzol.}}{C_6H_5.N_2.NH.C_6H_5} + 2H_2O$$

Es werden hierbei zunächst die Diazoverbindungen gebildet, welche mit einem zweiten Molecül der freien Base sich zu Diazoamidoverbindungen vereinigen (s. S. 618):

$$C_6H_5.N_2.NO_3 + C_6H_5.NH_2 = C_6H_5.N_2.NH.C_6H_5 + NO_3H.$$

Anstatt mit freier salpetriger Säure (ihren Dämpfen) auf die Salze der Amidokörper einzuwirken, gewinnt man die Diazokörper leichter und reiner, indem man die Amidokörper in 2 Aeq. verdünnter Salpetersäure oder Schwefelsäure löst und die aequivalente Menge Kalium- oder Natriumnitrit hinzufügt (Ber. 8, 1073):

$$C_6H_5.NH_2.NO_3H + NO_3H + NO_2K = C_6H_5.N_2.NO_3 + 2H_2O + NO_3K.$$

Zur Darstellung der Diazoamidoverbindungen fügt man zu der aetherischen Lösung des Amidokörpers (2 Mol.) Amylnitrit oder Aethylnitrit (1 Mol.) hinzu und lässt über Schwefelsäure verdunsten (ibid.):

$$2C_6H_5.NH_2 + C_2H_5.O.NO = C_6H_5.N_2.NH.C_6H_5 + H_2O + C_2H_5.OH.$$

Leichter gewinnt man sie, indem man zu der wässerigen Lösung der HCl-Aniline (2 Mol.) die wässerige Lösung von NO_2K und KOH (je 1 Mol.) hinzufügt:

$$2C_6H_5.NH_2.HCl + NO_2K + KOH = C_6H_5.N_2.NH.C_6H_5 + 2KCl + 3H_2O.$$

An Stelle von Alkalien empfiehlt es sich häufig Natriumacetat anzuwenden (Ber. 17, 641). Die Reaction verläuft hierbei in der Weise, dass durch NO_2K und 1 Mol. $C_6H_5.NH_2.HCl$ die Diazoverbindung gebildet wird, welche sich mit dem durch KOH frei gemachten Anilin sogleich zu der Diazoamidoverbindung vereinigt (vgl. Amidoazobenzol). Alle diese Reactionen müssen in der Kälte ausgeführt werden.

Aus den secundären Anilinbasen entstehen durch Einwirkung von salpetriger Säure dieselben Diazokörper, indem die Alkylgruppe als Alkohol abgespalten wird:

$$C_6H_5.NH(C_2H_5).NO_3H + NO_2H = C_6H_5.N_2.NO_3 + H_2O + C_2H_5.OH;$$

während durch Einwirkung von Kaliumnitrit Nitrosokörper erhalten werden (vgl. S. 586).

Durch weitere Einwirkung von salpetriger Säure auf die gelösten Diazoamidokörper werden sie in Diazokörper übergeführt, und letztere zuletzt durch Wasser in Phenole verwandelt.

Ein anderes zuweilen anwendbares Verfahren zur Diazotirung besteht in der Einwirkung von Zinkstaub und Salzsäure auf das salpetersaure Salz der Amidoverbindung (Möhlau):

$$C_6H_5.NH_2.NO_3H + Zn + 3HCl = C_6H_5.N_2Cl + ZnCl_2 + 3H_2O.$$

Die Diazoverbindungen sind Anfang der 60er Jahre von P. Griess entdeckt worden; ihre Structur wurde von Kekulé aufgeklärt. Sie enthalten alle die aus 2 Atomen Stickstoff bestehende Diazogruppe N_2, welche einerseits 1 Atom Wasserstoff

im Benzol ersetzt, andererseits mit noch einer einwerthigen Gruppe verbunden ist — wie aus folgenden Formeln ersichtlich:

Salpetersaures Diazobenzol	$C_6H_5.N{=}N.O.NO_2$
Schwefelsaures Diazobenzol	$C_6H_5.N{=}N.O.SO_3H$
Diazobenzolchlorid	$C_6H_5.N{=}NCl$
Diazobenzolkalium	$C_6H_5.N{=}N.OK$
Diazobenzolsilber	$C_6H_5.N{=}N.OAg$
Diazoamidobenzol	$C_6H_5.N{=}N.NH.C_6H_5$
Diazobenzolsulfosäure	$C_6H_5.N{=}N.SO_3H$.

Diese Structur der Diazokörper ist gegenwärtig völlig bewiesen durch die Existenz der sog. Tetrabrombenzoldiazosulfosäure $C_6Br_4\begin{matrix}\diagup N_2\\ \diagdown SO_2\end{matrix}>$ (Ber. 9, 1537), ferner durch die Beziehungen der Diazokörper zu den Hydrazinen (vgl. Ann. 190, 100).

Das sog. freie Diazobenzol (S. 624) ist noch nicht im reinen Zustande erhalten und analysirt worden; es entspricht aber wahrscheinlich der Formel $C_6H_5.N{=}N.OH$.

Die Diazochloride vermögen mit Goldchlorid und Platinchlorid Doppelsalze zu bilden, wie

$$C_6H_5.N_2Cl.AuCl_3 \qquad (C_6H_5.N_2Cl)_2.PtCl_4.$$

Die Diazobromide vereinigen sich mit noch 2 Atomen Brom zu Perbromiden:

$$C_6H_5.N_2Br.Br_2$$ Diazobenzol-perbromid.

Die schwefelsauren Salze geben durch Einwirkung von Kaliumsulfit Diazosulfosäuren:

$$C_6H_5.N_2.SO_4H + SO_3K_2 = C_6H_5.N_2.SO_3K + SO_4KH,$$

welche durch Reduction in Hydrazine übergehen.

Die **Diazoamidoverbindungen** entstehen auch durch directe Zusammenwirkung der Salze der Diazoverbindungen mit primären und secundären Anilinen (v. Ber. 14, 2448):

$$C_6H_5.N_2.NO_3 + 2C_6H_5.NH_2 = C_6H_5.N_2.NH.C_6H_5 + C_6H_5.NH_2.NO_3H$$

$$C_6H_5.N_2.NO_3 + 2\begin{matrix}C_6H_5\\ CH_3\end{matrix}\!\!>\!NH = C_6H_5.N_2.N\!<\!\begin{matrix}C_6H_5\\ CH_3\end{matrix} + \begin{matrix}C_6H_5\\ CH_3\end{matrix}\!\!>\!NH,NO_3H;$$

ferner:

$$C_6H_5.N_2.OK + C_6H_5.NH_2.HCl = C_6H_5.N_2.NH.C_6H_5 + KCl + H_2O.$$

Es erklärt sich hieraus die Bildung der Diazomidokörper bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf die freien Amidokörper (S. 617). Ueber die Constitution der Diazoamidoverbindungen substituirter Aniline s. S. 625.

Ferner können die Diazoamidokörper auch durch Einwirkung der Nitrosoamine auf die primären Amidokörper entstehen:

$$(C_6H_5)_2N.NO + NH_2.C_6H_5 = (C_6H_5)_2.N.N{:}N.C_6H_5 + H_2O.$$

Wie mit den primären und secundären Anilinen, so vermögen die Diazokörper auch mit den primären und secundären (nicht aber mit tertiären Aminen der *Fettreihe* zu *gemischten* Diazoamidoverbindungen sich zu vereinigen, wie:

$$C_6H_5.N_2.NH.C_2H_5 \quad \text{und} \quad C_6H_5.N_2.N(CH_3)_2.$$

Durch Einwirkung von Natriumalkoholat und Alkyljodiden auf die Diazoamidoverbindungen kann der Wasserstoff der NH-Gruppe durch Alkyle ersetzt werden. Die so entstehenden Diazoalkylamidoverbindungen werden durch überschüssige kalte Salzsäure in Diazochloride und Alkylaniline zerlegt:

$$C_6H_5.N_2.N(CH_3).C_6H_5 + HCl = C_6H_5.N_2Cl + NH\begin{matrix}CH_3\\C_6H_5\end{matrix}$$

ein Beweis für die angenommene Constitution der Diazoamidoverbindungen (Ber. **19**, 2034, 3239).

Die Salze der Diazoverbindungen sind meist krystallinische farblose Körper, die sich an der Luft leicht bräunen. Sie sind in Wasser leicht löslich, wenig in Alkohol und werden durch Aether aus der alkoh. Lösung gefällt. Sie sind meist sehr unbeständig und zersetzen sich beim Erhitzen oder durch Schlag unter heftiger Explosion.

Die Diazoverbindungen sind sehr reactionsfähig und zeigen mannigfache, sehr glatt verlaufende Reactionen, bei denen Stickstoff frei wird und die Diazogruppe am Benzolkern direct durch Halogene, Wasserstoff, Hydroxyl und andere Gruppen ersetzt wird.

Kocht man die Salze der Diazoverbindungen (am besten die schwefelsauren) mit Wasser, so wird die Diazogruppe durch Hydroxyl ersetzt, unter Bildung von Phenolen:

$$C_6H_5.N_2.NO_3 + H_2O = C_6H_5.OH + N_2 + NO_3H$$
$$C_6H_5.N_2.Br + H_2O = C_6H_5.OH + N_2 + HBr.$$

Beim Erwärmen mit 1 Mol. Salpetersäure entstehen Mononitrophenole (Ber. **18**, 1338). Ueber einige abweichende Umsetzungen s. Ber. **20**, 1137.

Eine Ersetzung der Diazogruppe durch Hydrosulfid (SH) findet statt beim Erwärmen von Diazobenzolsulfosäure mit alkoh. Kaliumsulfid (Ber. **20**, 350):

$$C_6H_4\begin{matrix}N_2\\SO_3\end{matrix} + K_2S = C_6H_4\begin{matrix}SK\\SO_3K\end{matrix} + N_2.$$

In analoger Weise entsteht durch Einwirkung von Diazobenzolsulfosäure auf Mercaptan eine Verbindung, die sich beim Stehen oder Erwärmen unter Entwickelung von N_2 in die Aethylsulfidverbindung umsetzt (Ber. **17**, 2075):

$$C_6H_4\begin{matrix}N_2.S.C_2H_5\\SO_3Na\end{matrix} = C_6H_4\begin{matrix}S.C_2H_5\\SO_3Na\end{matrix} + N_2.$$

Kocht man die Salze mit starkem Alkohol, so wird die Diazogruppe durch Wasserstoff ersetzt und es entstehen Kohlenwasserstoffe, während der Alkohol zu Aldehyd oxydirt wird:

$$C_6H_5.N_2.HSO_4 + C_2H_6O = C_6H_6 + N_2 + SO_4H_2 + C_2H_4O.$$

Anstatt die Amidokörper zuerst in Diazokörper überzuführen, kann man in ihnen auch direct die NH_2-Gruppe durch Wasserstoff ersetzen, indem man sie in mit salpetriger Säure gesättigten Alkohol (Aethylnitrit) einträgt und dann erwärmt; es entsteht hierbei zuerst der Diazokörper, der durch den Alkohol sogleich zerlegt wird. Zuweilen empfiehlt es sich den Amidokörper in wenig conc. Schwefelsäure zu lösen, salpetrige Säure einzuleiten und dann mit Alkohol zu zerlegen (Ber. **9**, 899).

Zuweilen wird beim Kochen mit Alkohol die Diazogruppe nicht durch Wasserstoff, sondern durch Oxyaethyl ($O.C_2H_5$) ersetzt; in geringer Menge findet das auch beim Anilin und Toluidin statt (Ber. **17**, 1917; **18**, 65).

Die Ersetzung der Diazogruppe durch H erfolgt zuweilen auch durch Ueberführung in die Hydrazinverbindung und Kochen mit Kupfersulfat (s. Phenylhydrazin). Auf der intermediären Bildung von Hydrazinen beruht wahrscheinlich auch die Reaction beim Kochen der Diazochloride mit Zinnchlorürlösung (**17**, 2329):

$$C_6H_4(C_4H_9).N_2Cl + SnCl_2 + H_2O = C_6H_5(C_4H_9) + N_2 + SnOCl_2 + HCl.$$

Erhitzt man die $PtCl_4$-Doppelsalze (S. 618) für sich oder besser mit trockener Soda oder mit Kochsalz, so destilliren Chlorproducte der Benzole über:

$$(C_6H_5.N_2Cl)_2.PtCl_4 = 2C_6H_5Cl + N_2 + 2Cl_2 + Pt.$$

Die Perbromide der Diazoverbindungen geben bei der trockenen Destillation, oder besser beim Kochen mit Alkohol (wobei letzterer zu Aldehyd oxydirt wird) Brombenzole:

$$C_6H_5.N_2.Br_3 = C_6H_5Br + N_2 + Br_2.$$

Erwärmt man die Diazosalze mit HJ-Säure oder mit KJ in saurer Lösung, so werden Jodbenzole ausgeschieden:

$$C_6H_5.N_2.SO_4H + HJ = C_6H_5J + N_2 + SO_4H_2.$$

HBr- und HCl-Säure wirken ähnlich, wenn der Diazokörper noch negative Gruppen enthält (Ber. **8**, 1428 u. **13**, 964). Ferner wird auch in den 3 Diazozimmtsäuren durch Erwärmen mit conc. HCl-Säure die Diazogruppe durch Chlor ersetzt (Ber. **16**, 2036).

Ebenso verhalten sich auch die trockenen Sulfate der Diazobenzoësäuren beim Erhitzen mit conc. Halogenwasserstoffsäuren (Ber. **18**, 961).

Auch aus den Diazochloriden der Benzole entstehen beim Kochen mit HCl- oder HBr-Säure, neben Phenolen, in reichlicher Menge auch Chlor- und Brombenzole (Ber. **18**, 337, 1936).

Sehr bemerkenswerth sind die durch Kupferoxydul-verbindungen bewirkten Umsetzungen der Diazosalze (Reactionen von Sandmeyer).

Beim Erwärmen von Diazochloriden in wässeriger Lösung mit einer Lösung von Kupferchlorür entstehen die entsprechenden Chlorbenzole. Es werden hierbei zunächst Verbindungen mit Kupferchlorür gebildet (Ber. 19, 810), die rasch weitere Zersetzung erleiden:

$$C_6H_5.N_2Cl.Cu_2Cl_2 = C_6H_5Cl + N_2 + Cu_2Cl_2.$$

Besser ist die Ausbeute, wenn man zu der kochenden Kupferchlorürlösung in Salzsäure allmählig die Diazochloridlösung zufliessen lässt (Ber. 17, 1633). Oder man fügt zu der salzsauren Lösung des Amides Kupferchlorür, erhitzt zum Sieden und fügt dann Natriumnitritlösung hinzu (Ber. 17, 2651).

Aus Amidophenolen entstehen so-Chlorphenole, aus Phenylendiaminen Dichlorbenzole. Bei Zusatz von Bromkalium wird Diazo durch Brom ersetzt unter Bildung von Brombenzolen.

Fügt man zu der Lösung von Kupfervitriol, versetzt mit Cyankalium, eine Diazochlorid-Lösung, so wird die Diazogruppe durch die Cyangruppe ersetzt, unter Bildung von Nitrilen:

$$C_6H_5.N_2Cl + CNK = C_6H_5.CN + N_2 + KCl$$

Aus den 3 isomeren Nitroanilinen $C_6H_4\begin{matrix}NH_2\\NO_2\end{matrix}$ entstehen so die 3 Nitrocyanide $C_6H_4\begin{matrix}CN\\NO_2\end{matrix}$, welche weiter in die drei Nitrobenzoësäuren $C_6H_4(NO_2).CO_2H$ übergeführt werden können. Ebenso werden die 3 Amidobenzoësäuren $C_6H_4\begin{matrix}CO_2H\\NH_2\end{matrix}$ in die drei Phtalsäuren $C_6H_4(CO_2H)_2$ umgewandelt (Ber. 18, 1492). Ferner kann die Diazogruppe durch Nitro ersetzt werden, wenn man die Lösung von Diazobenzolnitrit zu frisch gefälltem Kupferoxydul hinzufügt. Aus Anilin entsteht so Nitrobenzol (Ber. 20, 1495).

Die Diazoamidokörper, wie $C_6H_5.N_2.NH.C_6H_5$ Diazoamidobenzol, sind gelbgefärbte krystallinische Körper, die sich nicht mit Säuren verbinden; sie lösen sich in Alkohol, Aether und Benzol. Sie sind weit beständiger als die Diazoverbindungen und verändern sich nicht an der Luft, erleiden aber ganz ähnliche Umsetzungen, wie die letzteren. Bei den meisten Reactionen zerfallen sie in die beiden Componenten: die Amidoverbindung spaltet sich ab, während die Diazogruppe die entsprechende Umwandlung erleidet:

$$C_6H_5.N_2.NH.C_6H_5 + 2HBr = C_6H_5Br + N_2 + C_6H_5.NH_2,HBr$$
$$C_6H_5.N_2.NH.C_6H_5 + H_2O = C_6H_5.OH + N_2 + C_6H_5.NH_2.$$

Beim Kochen mit conc. Salzsäure entstehen ebenfalls Phenol und Anilin. Durch kalte conc. Salzsäure findet zunächst Spaltung in Diazochlorid und Anilin statt (s. S. 619).

Bei der Einwirkung von salpetriger Säure wird auch die Amidogruppe in die Diazogruppe verwandelt:

$$C_6H_5.N_2.NH.C_6H_5 + NO_2H + 2NO_3H = 2C_6H_5.N_2.NO_3 + 2H_2O.$$

Beim Kochen mit schwefliger Säure in alkoholischer Lösung wird die Diazogruppe durch die Sulfogruppe ersetzt unter Bildung von Benzolsulfosäuren (Ber. 9, 1715):

$$C_6H_5.N_2.NH.C_6H_5 + 2SO_3H_2 = C_6H_5.SO_3H + N_2 + NH_2.C_6H_5,SO_3H_2.$$

Ganz in derselben Weise reagiren auch die Diazoproducte der substituirten Amidoderivate. Es dient daher der Uebergang durch die Diazo- oder Diazoamidoverbindungen als vorzügliches Mittel, um die Amidokörper (resp. Nitrokörper) in die entsprechenden Halogen- und Oxyverbindungen überzuführen. So erhält man aus den drei isomeren Nitranilinen successive die folgenden, zu den drei Reihen gehörenden Derivate:

$$C_6H_4\begin{cases}NO_2\\NH_2\end{cases} \quad C_6H_4\begin{cases}NO_2\\N_2X\end{cases} \quad C_6H_4\begin{cases}NO_2\\Br\end{cases} \quad \text{oder} \quad C_6H_4\begin{cases}NO_2\\OH\end{cases}; \text{ ferner}$$

$$C_6H_4\begin{cases}NH_2\\Br\end{cases} \quad C_6H_4\begin{cases}N_2.X\\Br\end{cases} \quad C_6H_4\begin{cases}Br\\Br\end{cases} \quad \text{oder} \quad C_6H_4\begin{cases}OH\\OH\end{cases}.$$

Umwandlung der Diazokörper in Azokörper. Ausser den erwähnten Umwandlungen zeigen die Diazokörper noch andere bemerkenswerthe Reactionen. Während sie mit primären und secundären Anilinen Diazoamidokörper geben (S. 618), bilden sie mit den tertiären Anilinen die Amidoazokörper (s. S. 629); indem die Diazogruppe in einen neuen Benzolkern eingreift:

$$C_6H_5.N_2.NO_3 + C_6H_5.N(CH_3)_2 = \underset{\text{Dimethylamido-azobenzol.}}{C_6H_5.N_2.C_6H_4.N(CH_3)_2} + NO_3H$$

In gleicher Weise wirken sie auf die Phenole, die Phenolsulfosäuren und Phenylendiamine $C_6H_4(NH_2)_2$ der Metareihe, wobei verschiedene Klassen von Farbstoffen entstehen (die Chrysoïdine und Tropaeoline), die zu der Gruppe der Azokörper gehören (s. S. 630).

In analoger Weise erleiden die Diazoamidokörper schon beim Stehen oder bei Einwirkung von Anilinen eine Umwandlung in dieselben Azokörper (s. S. 628):

$$\underset{\text{Diazoamidobenzol}}{C_6H_5.N_2.NH.C_6H_5} \quad \text{giebt} \quad \underset{\text{Amidoazobenzol.}}{C_6H_5.N_2.C_6H_4.NH_2}.$$

Die Beziehungen der Diazokörper zu den Hydrazinkörpern siehe diese (S. 639).

Reactionen der Diazokörper. Alle Diazokörper, auch die Diazoamidokörper, geben ähnlich wie die Nitrosokörper (wie auch die salpetrigsauren Salze), wenn man sie in ein Gemenge von Phenol mit

conc. Schwefelsäure einträgt, intensive Färbungen (*Reaction von Liebermann*). Fügt man zu der alkoholischen Lösung der Diazokörper eine alkoholische Lösung von Metadiamidobenzol (oder andere Metadiamidokörper), so entstehen rothe oder braune Färbungen; die Diazoamidokörper ragiren hierbei nur nach Zusatz von Essigsäure (Ber. 9, 1309). Die hierbei entstehenden Azokörper gehören zu den Chrysoïdinen (S. 634).

Salpetersaures Diazobenzol $C_6H_5.N_2.NO_3$ entsteht durch Einwirkung von salpetriger Säure auf NO_3H-Anilin in wässeriger oder alkoholischer Lösung, oder auf die ätherische Lösung von Diazo-amidobenzol (bei Gegenwart von Salpetersäure).

Zur Darstellung wird salpetersaures Anilin mit wenig Wasser übergossen, der Kolben von aussen mit Eis gekühlt, und dann salpetrige Säure (aus As_2O_3 und Salpetersäure vom sp. Gew. 1,30—1,35, v. Ber. 18, Ref. 116) eingeleitet, bis alles gelöst ist und aus einer Probe des Products durch Kalilauge nicht mehr Anilin ausgeschieden wird. Sodann filtrirt man die dunkle Lösung und fügt Alkohol und Aether hinzu, wodurch salpetersaures Diazobenzol als krystallinische Masse ausgeschieden wird. Oder man wirkt auf salpetersaures Anilin mit Kaliumnitrit ein (vergl. S. 617).

Das salpetersaure Diazobenzol bildet lange farblose Nadeln und ist in trockenem Zustande ziemlich beständig. An feuchter Luft bräunt und zersetzt es sich rasch. Beim Erhitzen explodirt es heftig.

Das schwefelsaure Diazobenzol $C_6H_5.N_2.SO_4H$ wird in ähnlicher Weise aus dem schwefelsauren Anilin erhalten. Zweckmässiger ist es zu der Lösung des salpetersauren Diazobenzols Schwefelsäure (mit 2 Vol. Wasser verdünnt) und dann Alkohol (3 Volum) und Aether hinzuzufügen. Es scheidet sich dann am Boden die wässerige Lösung des schwefelsauren Diazosalzes aus, welche nach nochmaligem Behandeln mit Alkohol und Aether und Verdunsten unter der Luftpumpe krystallinisch erstarrt. Es bildet farblose Nadeln oder Prismen, die in Wasser leicht löslich sind. Explodirt bei 100°.

Diazobenzolsulfosäure $C_6H_5.N_2.SO_3H$. Ihr Kaliumsalz entsteht, wenn man in eine kalte neutrale oder schwach alkalische Lösung von schwefligsaurem Kali salpetersaures Diazobenzol einträgt, wobei die Flüssigkeit zu einem gelben Krystallbrei von $C_6H_5.N_2.SO_3K$ erstarrt (Ann. 190, 73). Durch saures schwefligsaures Kali entsteht dagegen benzolhydrazinsulfosaures Kali $C_6H_5.N_2H_2.SO_3K$ (s. S. 641).

Diazobenzolbromid $C_6H_5.N_2Br$ scheidet sich in weissen Blättchen aus, wenn man zu der aetherischen Lösung von Diazoamidobenzol Brom hinzufügt; in der Lösung bleibt Tribromanilin. Aus alkoholischer Lösung wird es durch Aether gefällt.

Diazobenzolperbromid $C_6H_5.N_2Br_3$ wird aus der wässerigen Lösung des salpetersauren Diazobenzols durch eine Lösung von Brom in HBr-Säure oder NaBr als dunkelbraunes Oel gefällt, das bald krystallinisch erstarrt. In Wasser und Aether unlöslich, krystallisirt es

aus kaltem Alkohol in gelben Blättchen. Durch andauerndes Waschen mit Aether wird es in Diazobenzolbromid übergeführt.

Das Platindoppelsalz $(C_6H_5.N_2Cl)_2.PtCl_4$ wird in gelben Prismen gefällt, wenn man zu der Lösung des salpetersauren oder schwefelsauren Salzes eine salzsaure Lösung von $PtCl_4$ hinzufügt. Es ist in Wasser schwer löslich und verpufft beim Erhitzen.

Diazobenzolkalium $C_6H_5.N_2.OK$ wird durch conc. Kalilauge aus salpetersaurem Diazobenzol als gelbe Flüssigkeit ausgeschieden, die beim Verdunsten auf dem Wasserbade krystallisirt. Weisse perlmutterglänzende Blättchen, die sich leicht in Wasser und Alkohol lösen; die wässerige Lösung zersetzt sich leicht.

Diazobenzolsilber $C_6H_5.N_2.OAg$ wird durch Silbernitrat aus der Lösung der Kaliumverbindung als grauer Niederschlag gefällt, der sehr heftig explodirt. Aehnlich erhält man auch die Verbindungen mit Quecksilber, Blei, Zink und anderen Metallen.

Das freie Diazobenzol (S. 618) wird aus dem Kaliumsalz durch Essigsäure als schweres Oel gefällt, das sich sogleich zerzetzt.

Diazo-amidobenzol $C_6H_5.N_2.NH.C_6H_5$ (s. S. 621) entsteht durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die alkoholische Lösung von Anilin; ferner beim Mengen von salpetersaurem Diazobenzol mit Anilin, oder wenn man HCl-Anilin mit schwach alkalischer Natriumnitrit-lösung übergiesst (vgl. S. 617).

Man löst Anilin in Alkohol (6—10 Vol.), kühlt und leitet salpetrige Säure ein, bis eine Probe beim Verdunsten krystallinisch erstarrt. Alsdann giesst man die Lösung in Wasser. Es scheidet sich ein dunkles Oel aus, das bald krystallinisch erstarrt; man wäscht es mit kaltem und krystallisirt dann aus heissem Alkohol.

Leichter gewinnt man es, wenn man zu der Lösung von Anilin (2 Mol.) in Salzsäure (3 Mol.) Natriumnitrit (1 Mol.) und dann Natriumacetat (2 Mol.) hinzufügt (Ber. **17**, 641; **20**, 1581). Mit Aetznatron entsteht direct Amidoazobenzol. Oder man löst 50 Th. Anilin in 15 Th. engl. Schwefelsäure und 1500 Th. Wasser und fügt bei 25—35° Natriumnitrit hinzu (Ber. **19**, 1953).

Das Diazo-amidobenzol bildet goldgelbe glänzende Blättchen oder Prismen. In Wasser ist es unlöslich, schwer in kaltem Alkohol, aber leicht in heissem Alkohol, Aether und Benzol. Schmilzt bei 98° und explodirt dann.

Es vereinigt sich nicht mit Säuren, bildet aber mit Salzsäure und Platinchlorid ein Doppelsalz $(C_{12}H_{11}N_3.HCl)_2.PtCl_4$, das in röthlichen Nadeln krystallisirt. Mengt man die alkoholische Lösung mit Silbernitrat, so scheidet sich die Verbindung $C_6H_5.N_2.NAg.C_6H_5$ in röthlichen Nadeln aus.

Beim Stehen der alkoholischen Lösung, namentlich bei Gegenwart einer geringen Menge von HCl-Anilin oder von Säuren erleidet das Diazo-amidobenzol die interessante Umlagerung in Amidoazobenzol (S. 628).

Diazobenzol-aethylamin $C_6H_5.N_2.NH(C_2H_5)$ (S. 619) entsteht beim Vermengen von salpetersaurem Diazobenzol mit Aethylamin; es ist der Dimethylverbindung ganz ähnlich.

Diazobenzol-dimethylamin $C_6H_5.N_2.N(CH_3)_2$ ist ein gelbliches Oel und bildet mit Säuren meist sehr unbeständige Salze, welche beim Erwärmen der wässerigen Lösung in Phenol, Stickstoff und Dimethylamin zerlegt werden.

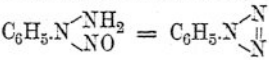
Diazobenzolimid $C_6H_5N_3$ Triazobenzol, entsteht durch Einwirkung von wässerigem Ammoniak auf Diazobenzolperbromid:

$$C_6H_5.N_2.Br_3 + 4NH_3 = C_6H_5.N_2.N + 3NH_4Br;$$

ferner durch Zusatz von Sodalösung zu einem Gemenge von Diazobenzolsulfat mit HCl-Hydroxylamin:

$$C_6H_5.N_2.OH + NH_2.OH = C_6H_5.N_3 + 2H_2O.$$

Am leichtesten gewinnt man es durch Einwirkung von Natriumnitrit auf die salzsaure Lösung von Phenylhydrazin, wobei das zunächst gebildete Nitrosophenylhydrazin Zersetzung erleidet (Ann. 190, 92):



Es bildet ein in Wasser unlösliches hellgelbes Oel, von betäubendem Geruch, das im Vacuum und mit Wasserdampf destillirt werden kann, beim Erhitzen unter gew. Druck aber explodirt. Beim Kochen mit Salzsäure zerfällt es in N_2 und Chloranilin; beim Kochen mit Schwefelsäure (mit 1 Vol. Wasser verdünnt) entsteht Paraamidobenzol (Ber. 19, 313).

Die substituirten Amidobenzole, wie $C_6H_4Br.NH_2$, reagiren mit salpetriger Säure ganz wie Anilin und geben ganz analoge Producte. Das freie **Diazochlor-** und **Diazobrombenzol** (vgl. S. 618) sind krystallinische Körper, konnten aber ihrer Unbeständigkeit wegen nicht analysirt werden.

Die höher substituirten Aniline, wie Trinitranilin $C_6H_2(NO_2)_3.NH_2$ bilden keine Diazoverbindungen.

Sehr eigenthümlich ist es, dass die unsymm. Diazoamidoverbindungen, welche ihrer Bildungsweise nach verschieden sein sollten, identisch sind. So ist das aus Diazobenzol und Bromanilin entstehende Diazobenzol-amidobrombenzol $C_6H_5.N_2.NH.C_6H_4Br$ identisch mit dem aus Diazobrombenzol und Anilin entstehenden sog. Diazobrombenzolamidobenzol $C_6H_4Br.N_2.NH.C_6H_5$. Ebenso sind identisch:

$C_6H_5.N_2.NH.C_6H_4.CH_3$ (Diazobenzol-amidotoluol) u. $(CH_3)C_6H_4.N_2.NH.C_6H_5$ (Diazotoluol-amidobenzol)

$C_6H_5.N_2.NH.C_6H_4.CO_2H$ (Diazobenzol-amidobenzoësäure) u. $(CO_2H)C_6H_4.N_2.NH.C_6H_5$ (Diazobenzoësäure-amidobenzol)

ferner $(NO_2)C_6H_4.N_2.NH.C_6H_4.NO_2$ (1, 3) (1, 4) (m-Nitrodiazobenzol-p-Nitranilin) u. $(NO_2).C_6H_4.N_2.NH.C_6H_4.NO_2$ (1, 4) (1, 3) (p-Nitrodiazobenzol-m-Nitranilin.)

Es erklärt sich diese Anomalie wahrscheinlich daraus, dass die Diazogruppe sich mit der Amidogruppe umlagert, indem sie stets in die Parastellung übergeht:

$C_6H_5.N_2.NH.C_6H_4.CH_3$ (1, 4) Diazobenzol-p-amidotoluol bildet $C_6H_5.NH.N_2.C_6H_4.CH_3$ (1, 4) Amidobenzol-p-Diazotoluol.

Demnach wären nur die den rechtsseitigen Formeln entsprechenden Verbindungen existenzfähig (Ber. 19, 3239).

Die homologen Aniline: Toluidin, Xylidin etc. geben ganz analoge Diazo- und Diazoamidoverbindungen mit ganz ähnlichen Eigenschaften. So entstehen aus den 3 Toluidinen (Ortho-, Meta- und Para-) die entsprechenden 3 isomeren Diazotoluidine:

$$C_6H_4(CH_3).NH_2 \text{ geben } C_6H_4(CH_3).N_2X.$$

Lässt man salpetrige Säure auf die freien Toluidine einwirken, so entstehen Diazoamidotoluole:

$$C_6H_4\begin{cases}CH_3\\N_2.NH.C_6H_4.CH_3;\end{cases}$$

während aber die Paraverbindung unverändert auftritt, lagern sich die Ortho- und die Metaverbindung (aus Ortho- und Metatoluidin) sogleich in die Amidoazoverbindungen um (s. S. 628).

Von den Diaminen vermögen die Para- und Metaderivate *Bidiazo*verbindungen zu bilden (s. S. 613):

$C_6H_4\begin{cases}NH_2\\NH_2\end{cases}$ Para- u. Meta- geben $C_6H_4\begin{cases}N_2Cl\\N_2Cl\end{cases}$ p- u. m-Bidiazochlorid,

welche auch als *Tetrazo*verbindungen bezeichnet werden. Aus den Orthodiaminen dagegen entstehen Azimidoverbindungen (s. S. 613).

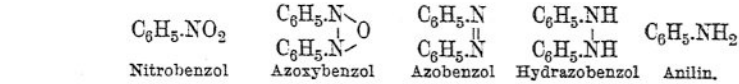
Azimidobenzol $C_6H_5N_3 = C_6H_4\begin{cases}N\\|\\N\end{cases}NH$, isomer mit Diazobenzolimid, aus Ortho-phenylendiamin, bildet weisse Nadeln und schmilzt bei 98,5°.

Azoverbindungen.

Die Azoverbindungen enthalten gleich den Diazoverbindungen eine aus zwei Stickstoffatomen bestehende Gruppe; während aber in letzteren die Gruppe N_2 nur mit einem Benzolkern verbunden, ist sie in den Azokörpern beiderseitig mit Benzolkernen verkettet:

$C_6H_5.N_2.X$ Diazokörper $\qquad$ $C_6H_5.N_2.C_6H_5$ Azokörper.

In Folge dessen sind die Azokörper weit beständiger als die Diazokörper und reagiren nicht unter Ausscheidung von Stickstoff. Man unterscheidet unter ihnen die Azoxy-, die Azo- und die Hydrazokörper, welche gleichsam einen Uebergang von den Nitrokörpern zu den Amidokörpern bilden:



Sie entstehen nach folgenden Methoden:

1) Durch Reduction der Nitrokörper in alkalischer Lösung, während in saurer Lösung Amidokörper gebildet werden. Durch gemässigte Reduction mittelst alkoholischer Kalilösung (Zinin) oder Zinkstaub und Ammoniak entstehen meist zunächst Azoxykörper, indem der Alkohol zu Aldehyd reducirt wird:

$$2C_6H_5.NO_2 = (C_6H_5)_2N_2O + 3O.$$

Durch stärkere Reductionsmittel (Natriumamalgam mit alkoh. Lösung, Zinkstaub mit Natronlauge) entstehen direct Azo- und Hydrazokörper. In manchen Fällen eignet sich zur Darstellung der Azokörper die Einwirkung von Zinnchlorür in aequiv. Menge in Natronlauge gelöst (auf 1 Mol. Nitro 2 Mol. $SnCl_2$) (Witt, Ber. 18, 2912). In dieser Weise reagiren alle Nitrobenzolkörper mit Ausnahme von Nitronaphtalin.

2) Durch Oxydation der primären Amidokörper in alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat oder Ferridcyankalium (Ber. 9, 2098). Umgekehrt werden alle Azokörper durch energische Reductionsmittel wieder in Amidokörper gespalten (s. S. 630).

3) Durch Einwirkung von Kalium oder Natrium auf die primären Amidokörper; hierbei entstehen Natriumamidverbindungen, die durch den Sauerstoff der Luft zu Azokörpern oxydirt werden (Ber. 10, 1802):

$$2C_6H_5.NHK + O_2 = (C_6H_5)_2N_2 + 2KOH.$$

Aus Bromanilin entsteht in gleicher Weise Azobenzol, indem das Brom durch den nascirenden Wasserstoff reducirt wird. Durch Einwirkung von $C_2H_5.NCl_2$ auf Anilin wird ebenfalls Azobenzol gebildet (Ber. 16, 1048).

4) Durch Einwirkung von Nitrosokörpern auf primäre Amidokörper (vgl. Nitrosophenol):

$$C_6H_5.NH_2 + ON.C_6H_4.OH = C_6H_5.N{:}N.C_6H_4.OH + H_2O.$$

Die Azoxykörper werden durch Reductionsmittel (auch H_2S) weiter in Azo- und Hydrazokörper verwandelt; umgekehrt gehen die Hydrazokörper durch Oxydation (schon an der Luft) in Azokörper über.

Die Azoxy- und Azoverbindungen sind gelb bis braun gefärbte feste Körper und verbinden sich nicht mit Säuren; die Hydrazoverbindungen sind farblos und werden durch Säuren in alkoholischer Lösung leicht in die isomeren Diamidodiphenyle umgewandelt (s. S. 636). Durch Einwirkung von Zinnchlorür und wenig Schwefelsäure auf die alkoh. Lösung der Azokörper können dieselben direct in Benzidine übergeführt werden (Ber. 19, 2970).

Die Azoxy- und Azokörper können in Folge ihrer Beständigkeit direct chlorirt, nitrirt und sulfurirt werden.

Durch Reduction der Nitroazokörper entstehen die Amidoazokörper:

$$\underset{\text{Nitroazobenzol}}{C_6H_5.N_2.C_6H_4.NO_2} \text{ giebt } \underset{\text{Amidoazobenzol.}}{C_6H_5.N_2.C_6H_4.NH_2}$$

Diese **Amidoazokörper** entstehen ferner durch eigenthümliche Reactionen aus den Diazokörpern:

1) Durch directe Umlagerung der Diazoamidokörper (S. 624):

$$\underset{\text{Diazoamidobenzol}}{C_6H_5.N_2.NH.C_6H_5} \text{ bildet } \underset{\text{Amidoazobenzol.}}{C_6H_5.N_2.C_6H_4.NH_2}$$

Diese Umlagerung findet beim Diazoamidobenzol schon beim Stehen mit Alkohol statt, leichter aber durch Einwirkung einer geringen Menge von HCl-Anilin (vergl. Ber. 19, Ref. 24).

Hierbei wird die Gruppe $NH.C_6H_5$ aus dem Diazokörper ausgeschieden und die Diazogruppe N_2 greift in den Benzolkern des Anilins ein:

$$C_6H_5.N_2.\underset{a}{NH.C_6H_5} + \underset{b}{C_6H_5}.NH_2 = C_6H_5.N_2.\underset{b}{C_6H_4}.NH_2 + \underset{a}{C_6H_5}.NH_2.$$

Da nun hierbei wieder Anilin entsteht, so genügt eine ganz geringe Menge desselben um den Diazokörper in den Azokörper überzuführen. Dass diese Reaction in der That in dieser Weise verläuft, wird dadurch bewiesen, dass auch andere (homologe) Amidokörper in ganz gleicher Weise auf Diazoamidokörper einwirken. So entstehen aus Diazoamidotoluol durch Einwirkung der Salze von Meta- und Orthotoluidin Azoderivate (Ber. 10, 664 u. 1156):

$$\underset{\text{para}}{C_6H_4\langle^{CH_3}_{N_2.NH.}\underset{\text{para}}{C_6H_4}.CH_3} + \underset{\text{ortho od. meta}}{C_6H_4\langle^{CH_3}_{NH_2}} = \underset{\text{para}}{C_6H_4\langle^{CH_3}_{N_2.}\underset{\text{ortho od. meta}}{C_6H_3}\langle^{CH_3}_{NH_2}} + \underset{\text{para.}}{NH_2.C_6H_4.CH_3}$$

Es zeigt sich hierbei, dass die Reaction nur dann leicht eintritt, wenn in dem einwirkenden Amidokörper der zur Amidogruppe in der Parastellung befindliche Ort des Benzolkerns frei ist: die Diazogruppe N_2 stellt sich dann zur NH_2-Gruppe des Amidokörpers in die Parastellung.

Es erklärt sich hieraus, weshalb aus Paratoluidin durch salpetrige Säure nur der Diazoamidokörper, aus Ortho- und Metatoluidin (in welchen die Parastelle frei ist) aber sogleich die Amidoazokörper gebildet werden (v. S. 626), da die zunächst entstehenden Diazoamidokörper sich sogleich umlagern können. Man glaubte früher, dass bei der Bildung von Azoamidoverbindungen die Diazogruppe stets nur in die *Para*stelluug (zur Amidogruppe) eintreten könne. Indessen findet das nur mit besonderer Leichtigkeit (in alkoholischer Lösung) statt. Erhitzt man Diazoamidoparatoluol, gelöst in geschmolzenem Paratoluidin, mit HCl-Paratoluidin auf 65°, so findet auch hier eine Umlagerung statt, unter Bildung von sog. **Orthoamidoazotoluol** $C_6H_4(CH_3).N_2.C_6H_3(CH_3).NH_2$ (bei 118° schmelzend), indem die Diazogruppe in die *Ortho*stellung

(zur Amidogruppe) eintritt (Ber. 17, 77). In analoger Weise verhalten sich die Diazokörper auch gegen Phenole (s. S. 630).

In gleicher Weise wie die Diazoamidoverbindungen reagiren mit HCl-Anilin auch Diazobenzol-aethylamin und -dimethylamin (S. 625), indem die Alkylamine abgespalten werden:

$$C_6H_5.N_2.N(CH_3)_2 + C_6H_5.NH_2 = C_6H_5.N_2.C_6H_4.NH_2 + NH(CH_3)_2.$$

2) Durch Einwirkung der Diazokörper auf die tertiären Aniline (aus den primären und secundären Anilinen entstehen zunächst Diazoamidokörper, s. S. 618):

$$C_6H_5.N_2.NO_3 + C_6H_5.N(CH_3)_2 = C_6H_5.N_2.C_6H_4.N(CH_3)_2 + NO_3H.$$

Auch bei dieser Reaction tritt die N_2-Gruppe in die Parastellung zur Amidogruppe ein, weshalb Dimethylparatoluidin nicht reagirt (Ber. 10, 526). Paradiazobenzolsulfosäure wirkt direct auf die HCl-Aniline unter Bildung von Sulfosäuren von Amidoazokörpern (Ber. 15, 2184).

3) Durch Einwirkung der Diazokörper auf die Diamidokörper der Metareihe (s. S. 613), während die Ortho- und Paraderivate nicht reagiren (Ber. 10, 389 und 654):

$$C_6H_5.N_2.NO_3 + C_6H_4\begin{matrix}NH_2(1)\\NH_2(3)\end{matrix} = C_6H_5.N_2.C_6H_3\begin{matrix}NH_2(1)\\NH_2(3)\end{matrix} + NO_3H.$$

Die so entstehenden Körper sind orange bis braun gefärbte Farbstoffe und werden Chrysoidine genannt (s. S. 634).

In analoger Weise wie auf Amine reagiren die Diazokörper auch auf die Phenole unter Bildung von **Oxyazokörpern**, — und zwar auf einwerthige Phenole:

$$C_6H_5.N_2.NO_3 + C_6H_5.OH = C_6H_5.N_2.C_6H_4.OH + HNO_3,$$

auf zweiwerthige Phenole der Metareihe (wie Resorcin):

$$C_6H_5.N_2.NO_3 + C_6H_4\underset{(1,\,3)}{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}} = C_6H_5.N_2.C_6H_3\underset{(1,\,3)}{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}} + HNO_3$$

und auf Phenolsulfosäuren und Amidophenole der Metareihe:

$$C_6H_5.N_2.NO_3 + C_6H_4\begin{matrix}OH\\SO_3H\end{matrix} = C_6H_5.N_2.C_6H_3\begin{matrix}OH\\SO_3H\end{matrix} + HNO_3.$$

Die Oxyazokörper entstehen auch aus Diazoamidobenzolen beim Erhitzen mit Phenolen, wie auch mit Resorcin (Ber. 20, 372, 904 u. 1577):

$$C_6H_5.N_2.NH.C_6H_5 + C_6H_5.OH = C_6H_5.N_2.C_6H_4.OH + C_6H_5.NH_2.$$

Ferner werden sie auch durch moleculare Umlagerung von Azoxybenzolen beim Erhitzen mit Schwefelsäure gebildet (s. Oxyazobenzol, S. 632):

$$\underset{\text{Azoxybenzol}}{\begin{matrix}C_6H_5.N\\ \quad\quad\ \ \backslash\!>O\\C_6H_5.N\end{matrix}} \text{ bildet } \underset{\text{Oxyazobenzol}}{C_6H_5.N_2.C_6H_4.OH}.$$

Die Sulfosäuren der Azokörper (s. o.) können auch durch Erhitzen der letzteren mit conc. oder rauchender Schwefelsäure (durch directe *Sulfurirung*, — s. Benzolsulfosäure) erhalten werden. Leichter gewinnt man sie aber, indem man mit Diazoverbindungen auf Phenolsulfosäuren oder Amidosulfosäuren einwirkt, oder umgekehrt Diazobenzolsulfosäuren mit Aminen oder Phenolen combinirt:

$$C_6H_4\begin{cases}N_2\\SO_2\end{cases} + C_6H_5.OH = C_6H_4\begin{cases}N_2.C_6H_4.OH\\SO_3H\end{cases}$$

Diazobenzolsulfosäure Phenol Oxyazobenzolsulfosäure.

Solche Sulfosäuren von Oxyazo- und Amido-azokörpern, von denen viele als Farbstoffe Anwendung finden, werden Tropäoline genannt.

Die Einwirkung der Diazokörper auf Phenole findet meist schon in wässeriger Lösung, leichter aber in alkalischer Lösung statt (schwefelsaures Diazobenzol bildet mit wässerigem Phenol nur Phenylaether oder Phenyloxyd ($C_6H_5)_2O$). Gewöhnlich löst man den Phenolkörper in verdünnten Alkalien und fügt die wässerige Lösung des Diazochlorids hinzu. Zuweilen empfiehlt es sich an Stelle von Aetzalkalien Natriumacetat anzuwenden (Ber. **17**, 641). Je nachdem man das Alkali im Ueberschuss oder in aequivalenter Menge anwendet, finden zuweilen Verschiedenheiten der Reaction statt (s. Ber. **17**, 878). Bei der Einwirkung von Diazoverbindungen auf ein- und zweiwerthige Phenole entstehen häufig je zwei isomere Produkte α und β, Alkali-lösliche und unlösliche Produkte (Ber. **17**, 877) (s. Dibenzoldisazoresorcin, S. 633).

Wie bei den Amidokörpern, stellt sich die eintretende Diazogruppe auch bei den Phenolen mit Vorliebe und leicht in die Parastellung zum Hydroxyl (v. S. 628); bei zweiwerthigen Phenolen, wie Resorcin, in die Parastellung zu dem einen Hydroxyl. Indessen vermag sie auch in die Orthostellung einzutreten — so beim p-Kresol und β-Naphtol (Ber. **16**, 2862 u. **17**, 350 u. 876).

Die Amidoazo- und Oxyazokörper sind gelb bis braun gefärbte, in Alkohol meist leicht lösliche, krystallinische Verbindungen.

Während die ebenfalls gefärbten Azokörper (mit der *chromophoren* Atomgruppe N=N) selbst keine Farbstoffe sind, erlangen sie durch den Eintritt der *chromogenen* salzbildenden Gruppen OH und NH_2 den Charakter von Farbstoffen (s. Ber. **9**, 522). Ihre mit Alkalien resp. Säuren gebildeten Salze bilden die technischen Azofarbstoffe (s. S. 636).

Sehr bemerkenswerth und wichtig ist das Verhalten der Azokörper gegen starke Reductionsmittel, wie Zinn und Salzsäure, Zinnoxydulnatron, Zinkstaub bei Gegenwart einer Säure oder eines Alkali, oder beim Erhitzen mit Schwefelammonium. Alle Azokörper werden dadurch entfärbt und an der Stelle der

doppelten Bindung der Azogruppe gespalten, unter Bildung von zwei Amidoverbindungen. So zerfällt p-Amidoazobenzol in Anilin und p-Phenylendiamin:

$$C_6H_5.N{:}N.C_6H_4.NH_2 + 2H_2 = C_6H_5.NH_2 + C_6H_4\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}.$$

Aus p-Oxyazobenzol entstehen Anilin und p-Amidophenol etc. Es kann daher diese Reaction zur Aufklärung der Constitution von Azoverbindungen dienen. Zuweilen findet eine solche Spaltung auch beim Erhitzen mit Salzsäure statt, wobei zugleich Induline gebildet werden (Ber. 17, 395).

In Betreff der Nomenclatur der Azoverbindungen s. Ber. 15, 2812.

Durch salpetrige Säure werden die Amidoazokörper (gleich den Amidokörpern) in Diazoverbindungen übergeführt, wie $C_6H_5.N_2.C_6H_4.N_2Cl$ Azobenzoldiazochlorid, welche in gleicher Weise wie die einfachen Diazokörper auf Amidokörper und Phenole einwirken, unter Bildung der sog. Tetrazokörper, wie:

$C_6H_5.N_2.C_6H_4.N_2.C_6H_4.OH$ — Azobenzol-azo-phenol

$C_6H_5.N_2.C_6H_4.N_2.C_6H_3(OH)_2$ — Azobenzol-azo-resorcin.

Solche Körper können auch durch zweimalige Einführung von 2 Mol. eines Diazokörpers in Phenole (namentlich Resorcin) gewonnen werden und sind Disazokörper genannt worden (s. S. 633):

$$\begin{matrix}C_6H_5.N_2\\C_6H_5.N_2\end{matrix}\!\!>C_6H_2(OH)_2 = C_6H_5.N_2.C_6H_2(OH)_2.N_2.C_6H_5$$

Dibenzol-disazo-resorcin — Benzol-azo-resorcin-azo-benzol.

Analoge Verbindungen entstehen auch mit Anilinen und sind Azotripelbasen genannt worden (Ber. 16, 2028).

Ein anderer Weg zur Gewinnung von Tetrazokörpern besteht darin, dass man von Phenylendiaminen $C_6H_4(NH_2)_2$ ausgeht, zunächst die eine und dann die andere Amidogruppe diazotirt, und dann mit Phenolen verbindet; man gewinnt so auch violette und blaue Azofarbstoffe (Ber. 17, 344 u. 1350).

Besonders wichtig sind die vom Benzidin und Tolidin derivirenden Tetrazoverbindungen (s. S. 638).

Azoxybenzol $(C_6H_5)_2N_2O$, Azoxybenzid, entsteht durch Reduction von Nitrobenzol, und durch Oxydation von Amidobenzol (S. 627) und wird am besten aus Nitrobenzol gewonnen.

Zu einer Lösung von 10 Th. Natrium in 250 Th. Methylalkohol fügt man 30 Th. reines Nitrobenzol und erhitzt während 5—6 Stunden am Rückflusskühler zum Sieden. Hierauf destillirt man den unverbrauchten Methylalkohol ab und wäscht den Rückstand mit Wasser (Ber. 15, 866, 1515). Oder man trägt Nitrobenzol (1 Th.) in die kochende Lösung von Kalihydrat (1 Th.) in Alkohol (9 Th.).

Das Azoxybenzol bildet lange gelbe Nadeln und ist in Alkohol und Aether leicht löslich, nicht aber in Wasser. Schmilzt

bei 36° und zersetzt sich beim Destilliren unter Bildung von Azobenzol und Anilin. Beim Erhitzen mit Schwefelsäure wird es in Oxyazobenzol s. u. verwandelt.

Azobenzol $(C_6H_5)_2N_2$, Azobenzid, entsteht durch Einwirkung von Natriumamalgam auf die alkohol. Lösung von Nitrobenzol und durch Kochen von Nitrobenzol mit alkoh. Kali. Man gewinnt es durch Destillation von Azoxybenzol mit Eisenfeile (3 Th.), oder durch Einwirkung von Zinkstaub auf die mit etwas Natronlauge versetzte Lösung von Nitrobenzol in Alkohol (Ann. 207, 329). Oder man trägt Nitrobenzol in die Lösung von Zinnchlorür (in berechneter Menge) in Natronlauge (s. S. 627). Das Azobenzol bildet orangerothe rhombische Krystalle, die in Alkohol und Aether leicht, in Wasser schwer löslich sind. Schmilzt bei 68° und destillirt bei 293°; die Dampfdichte bestätigt die Molecularformel $C_{12}H_{10}N_2$.

Beim Erhitzen von Azobenzol mit Ammoniumbisulfit und Alkohol unter Druck entsteht Benzidinsulfaminsäure $NH_2.C_6H_4.C_6H_4.NH.SO_3H$ (v. S. 636) (Ber. 18, 1481).

Durch Nitriren von Azobenzol entsteht zunächst p-**Nitroazobenzol** $C_6H_4.N_2.C_6H_4(NO_2)$, das bei 137° schmilzt und durch Reduction p-Amidoazobenzol (S. 633) bildet. Beim Nitriren der Lösung in Eisessig entsteht o-**Nitroazobenzol**, das bei 127° schmilzt (Ber. 18, 2157; Ref. 441). Durch stärkeres Nitriren entstehen verschiedene Dinitro- und Trinitro-azobenzole (ibid.).

---

p-**Dinitroazobenzol** $NO_2.C_6H_4.N_2.C_6H_4.NO_2$ schmilzt bei 206° und wird durch Schwefelammonium zu p-Diamidoazobenzol (S. 634) und dann zu Diphenin (S. 636) reducirt. m-**Dinitroazobenzol** ist ein Oel und giebt mit Schwefelammonium m-Diamidoazobenzol (Ber. 18, Ref. 627); durch Spaltung entsteht aus ihm m-Phenylendiamin.

Durch Einwirkung von Natriummethylat auf m-Dinitrobenzol $C_6H_4(NO_2)_2$ entsteht m-**Dinitroazoxybenzol** $NO_2.C_6H_4.N_2O.C_6H_4.NO_2$, das bei 141° schmilzt (Ber. 18, 2551).

p-**Oxyazobenzol** $C_6H_5.N_2.C_6H_4(OH)$, **Benzolazophenol**, entsteht: aus Diazobenzolnitrat beim Erwärmen mit Baryumcarbonat, durch Mengen von Diazobenzolnitrat mit Natriumphenollösung, durch Einwirkung von p-Nitrosophenol auf Anilinacetat (s. S. 627), durch Einwirkung von conc. Schwefelsäure auf Azoxybenzol (Ber. 14, 2617) und durch Erhitzen von Diazoamidobenzol mit Phenol (s. S. 629). Es krystallisirt in orangegelben Nadeln und schmilzt bei 148°.

Dioxyazobenzole: p-**Azophenol** $C_6H_4(OH).N_2.C_6H_4(OH)$ entsteht: aus p-Nitro- und Nitrosophenol durch Schmelzen mit Aetzkali, durch Paarung von Diazophenolnitrat mit Phenol, ferner aus p-Oxyazobenzolsulfosäure (Ber. 15, 3037). Es bildet hellbraune Krystalle und schmilzt bei 204°. **Benzolazoresorcin** $C_6H_5.N_2.C_6H_3(OH)_2$ entsteht beim Zufügen von

Diazobenzolnitrat oder -chlorid zu Resorcin in wässeriger oder alkalischer Lösung. Es krystallisirt in rothen Nadeln, schmilzt bei 168° und löst sich in Alkalien mit gelbrother Farbe. Zugleich entsteht Dibenzoldisazoresorcin (γ, in Alkalien unlöslich), das durch Spaltung Diamidoresorcin bildet (Ber. **17**, 880).

Durch weitere Einwirkung eines zweiten Molecüls Diazobenzolchlorid auf Benzolazoresorcin in alkalischer Lösung entstehen 2 isomere **Dibenzoldisazoresorcine** $\begin{matrix}C_6H_5.N_2\\C_6H_5.N_2\end{matrix}\!\!>C_6H_2(OH)_2$, α und β. Die α-Verbindung ist in wässerigen Alkalien leicht löslich, bildet braunrothe Nadeln, schmilzt bei 214° und löst sich in H_2SO_4 mit rother Farbe. Die β-Verbindung ist in Alkalien unlöslich und löst sich in Schwefelsäure mit dunkelblauer Farbe (Ber. **15**, 2816, **17**, 880).

Aehnlich entstehen fast stets bei der Paarung von Diazokörpern mit Phenolen in Alkalien lösliche und unlösliche Verbindungen; bei letzteren scheint stets die N_2-Gruppe zum Hydroxyl sich in der Orthostellung zu befinden (Ber. **16**, 2862).

Isomer mit den Benzoldisazoresorcinen sind die **Azobenzolazoresorcine** $C_6H_5.N_2.C_6H_4.N_2.C_6H_3(OH)_2$, die durch Einwirkung des Diazochlorides von Amidoazobenzol $C_6H_5.N_2.C_6H_4.NH_2$ auf Resorcin gebildet werden (Ber. **15**, 2817) (vergl. S. 631).

---

p-**Amidoazobenzol** $C_6H_5.N_2.C_6H_4.NH_2$ entsteht durch Reduction von p-Nitroazobenzol mit Schwefelammonium und durch moleculare Umlagerung des isomeren Diazoamidobenzols (S. 628).

Man gewinnt es durch Einwirkung eines Gemenges von Kaliumnitrit (1 Mol.) und Kalilauge auf HCl-Anilin (2 Mol.); das hierbei zunächst in der Kälte entstehende Diazoamidobenzol lagert sich beim Erwärmen in Amidoazobenzol um (v. S. 628).

Oder man löst frisch dargestelltes, noch feuchtes Diazoamidobenzol in 2—3 Th. Anilin, fügt $^1/_{10}$ Th. HCl-Anilin hinzu, erwärmt eine Stunde lang auf 40° und lässt dann 24 Stunden lang stehen, wodurch die Umwandlung in Amidoazobenzol völlig beendet ist (Ber. **19**, 1953).

HCl-Anilin (1 Mol.) wird in Anilin (5—6 Mol.) gelöst, bei 30—40° mit einer conc. Lösung von Natriumnitrit (etwas weniger als 1 Mol.) versetzt, 1 bis 2 Stunden auf 40° erwärmt und dann noch 12 Stunden stehen gelassen. Nach dem Versetzen des Produktes mit überschüssiger Salzsäure scheidet sich HCl-Amidoazobenzol völlig ab (ibid.).

Es krystallisirt aus Alkohol in gelben Nadeln oder Prismen, schmilzt bei 123° und siedet über 360°. Mit 1 Aeq. der Säuren bildet es krystallinische Salze, die gelb und violett gefärbt sind, und Wolle und Seide intensiv gelb färben. Das HCl-Salz krystallisirt aus Salzsäure in blauen Nadeln oder Schuppen. Durch MnO_2 und Schwefelsäure wird das Amidoazobenzol zu Chinon oxydirt. Durch Zinn und Salzsäure, Erhitzen mit Schwefelammonium oder Kochen mit Salzsäure (S. 631) wird es in Paradiamidobenzol und Anilin gespalten.

Das käufliche *Anilingelb* besteht gew. aus dem oxalsauren oder HCl-Salz des Amidoazobenzols. Das sog. *Säuregelb* oder *Echtgelb* besteht aus einem Gemenge von Sulfosäuren des Amidoazobenzols, und wird durch Sulfuriren des letztern gewonnen, oder indem man Sulfanilsäure $C_6H_4(SO_3H).NH_2$ zuerst diazotirt und dann mit Anilin behandelt (s. S. 630) (v. Ber. 15, 2184).

Phenyl-p-amidoazobenzol $C_6H_5.N_2.C_6H_4.NH.C_6H_5$, isomer mit Indulin, entsteht aus Diazobenzolchlorid mit Diphenylamin und bildet goldgelbe Blättchen, die bei 82° schmelzen. Seine Sulfosäure bildet das *Tropäolin* OO (S. 636).

Beim Erhitzen von p-Amidoazobenzol oder anderen p-Amidoazoverbindungen mit HCl-Anilinen entstehen *Induline*, während aus den o-Amidoazoverbindungen die *Eurhodine* gebildet werden (Ber. 19, 441).

Durch salpetrige Säure entsteht aus HCl-Amidoazobenzol das Diazochlorid $C_6H_5.N_2.C_6H_4.N_2Cl$, in welchem mittelst Kupfersulfat und Cyankalium die Diazogruppe durch Cyan ersetzt werden kann. Das so gebildete **Azobenzolcyanid** $C_6H_5.N_2.C_6H_4.CN$, schmilzt bei 100° und giebt durch Kochen mit Alkalien Azobenzolcarbonsäure $C_6H_5.N_2.C_6H_4.CO_2H$ (Ber. 19, 3023).

Diamidoazobenzol $C_{12}H_{12}N_4 = C_6H_5.N_2.C_6H_3(NH_2)_2$, Benzolazophenylendiamin, entsteht durch Einwirkung von salpetersaurem Diazobenzol auf Metaphenylendiamin (S. 629) und bildet gelbe Nadeln, die bei 117° schmelzen. Sein HCl-Salz kommt im Handel unter dem Namen *Chrysoïdin* vor und färbt orangeroth. Durch Reduction wird es in Anilin und unsymm. Triamidobenzol $C_6H_3(NH_2)_3$ (S. 612) gespalten.

Das symm. **p-Diamidoazobenzol** $H_2N.C_6H_4.N_2.C_6H_4.NH_2$ ist aus Nitroacetanilid $NO_2.C_6H_4.NH.C_2H_3O$ durch Reduction mit Zinkstaub und Alkali und aus Diazophenylendiamin etc. erhalten worden (Ber. 18, 1145); ferner durch Reduction von p-Dinitroazobenzol (s. o.) (Ber. 18, Ref. 628). Krystallisirt aus Alkohol in gelben Nadeln und schmilzt bei 235° (142°).

Die Tetraalkylderivate des p-Diamidoazobenzols bilden die sog. Azyline, welche zuerst durch Einwirkung von Stickstoffoxyd auf Dialkylaniline erhalten worden sind (Ber. 16, 2768):

$$2C_6H_5.NR_2 \text{ bilden } R_2N.C_6H_4.N_2.C_6H_4.NR_2.$$

Dieselben entstehen ferner durch Einwirkung der Diazoverbindungen von Dimethyl-p-phenylendiamin (S. 588) auf tertiäre Aniline (Ber. 18, 1143):

$$(CH_3)_2N.C_6H_4.N_2Cl + C_6H_5.N(CH_3)_2 = (CH_3)_2N.C_6H_4.N_2.C_6H_4.N(CH_3)_2 + HCl.$$

Die Azyline sind rothe, basische Farbstoffe, die sich in Salzsäure mit purpurrother, in Essigsäure mit smaragdgrüner Farbe lösen. Durch Reduction (Zinnchlorür, Zinn und Salzsäure) werden sie in 2 Mol. Dialkyl-p-phenylendiamin gespalten. Durch Erhitzen mit Alkyljodiden (4 Mol.) auf 100° werden sie ebenfalls gespalten, unter Bildung tetraalkylirter Paraphenylendiamine.

Triamidoazobenzol $C_{12}H_{13}N_5 = H_2N.C_6H_4.N_2.C_6H_3\langle^{NH_2}_{NH_2}$ entsteht durch

Einwirkung von salpetriger Säure auf Metaphenylendiamin $C_6H_4(NH_2)_2$; es entsteht zunächst durch Umwandlung einer Amidgruppe eine Diazoverbindung, welche weiter auf ein zweites Molecül des Diamins einwirkt. Es bildet Salze mit 1, 2 und 3 Aeq. der Säuren, von denen die zweisäurigen am beständigsten sind, während die dreisäurigen schon durch Wasser zerlegt werden. Das HCl-Salz bildet das käufliche *Phenylenbraun* oder *Bismarckbraun* (Vesuvin, Manchesterbraun), das zum Färben von Baumwolle und Leder dient.

Azotoluole $CH_3.C_6H_4.N_2.C_6H_4.CH_3$.

Dieselben entstehen, in analoger Weise wie das Azobenzol, aus den 3 Nitrotoluolen durch Einwirkung von Natriumamalgam oder Zinkstaub in alkalischer Lösung. *Ortho-* und *Meta*-azotoluol bilden rothe Krystalle; ersteres schmilzt bei 137°, letzteres bei 55°. *Para*-azotoluol krystallisirt in goldgelben Nadeln und schmilzt bei 143°.

Durch Einwirkung von Natriummethylat auf Paranitrotoluol entsteht Diamidostilben $C_6H_4(NH_2).CH{:}CH.C_6H_4(NH_2)$ (Ber. **19**, 3237).

Von den 3 Diazoamidotoluolen $C_6H_4(CH_3).N_2.NH.C_6H_4(CH_3)$ lagern sich das Ortho- und Metaderivat in die entsprechenden Amidoazotoluole um, während das Paraderivat unverändert bleibt (s. S. 628).

Orthoamidoazotoluol $C_6H_4(CH_3).N_2.C_6H_3(CH_3).NH_2$, aus Orthotoluidin, bildet goldglänzende Blätter und schmilzt bei 100°. **Metaamidoazotoluol**, aus Metatoluidin, schmilzt bei 80°. Das aus Paratoluidin entstehende sog. Orthoamidoazotoluol (S. 628), in welchem die Amidgruppe zur Azogruppe in der Orthostellung steht, schmilzt bei 118°.

Beim Erhitzen solcher *Orthoamidoazo*verbindungen, mit der Amido- und Azogruppe in der Orthostellung zu einander, mit den HCl-Anilinen entstehen die sog. *Eurhodine* (Ber. **19**, 441).

Durch Oxydation der Orthoamidoazoverbindungen mit Chromsäure entstehen die sog. Azimidoverbindungen (Zinke, Ber. **18**, 3142; **19**, 1283) (v. S. 626).

Ueber das Verhalten der Diazoderivate der Orthoamidazoverbindungen s. Ber. **19**, 1453; **20**, 1176.

Hydrazobenzol $C_{12}H_{12}N_2 = C_6H_5.NH.NH.C_6H_5$ (S. 627) entsteht aus Azobenzol durch Einwirkung von H_2S und Ammoniak auf die alkoholische Lösung, oder durch Kochen mit Zinkstaub und Alkohol. Es ist in Alkohol und Aether leicht löslich, krystallisirt in farblosen Tafeln, riecht campherartig, schmilzt bei 131° und zerfällt weiter in Azobenzol und Anilin. An der Luft oxydirt es sich in alkoholischer Lösung zu Azobenzol.

Mit Aldehyden verbindet sich Hydrazobenzol (ähnlich wie Phenylhydrazin) beim Erhitzen zu Verbindungen, welche Hydrazoïne genannt worden sind. Das mit Benzaldehyd entstehende **Benzhydrazoïn** $C_6H_5.CH\begin{matrix}\diagup N.C_6H_5\\ \diagdown N.C_6H_5\end{matrix}$ schmilzt bei 55° (Ber. **19**, 2239).

Ferner verbindet sich Hydrazobenzol (gleich dem Phenylhydrazin) mit Acetessigester und Acetondicarbonsäureester zu Chinizinderivaten (Ber. 19, 2140).

Das Hydrazobenzol vermag mit Säuren keine Salze zu bilden; durch starke Säuren erleidet es (in der Kälte oder beim Erhitzen) eine merkwürdige Umwandlung in das isomere basische Benzidin (p-Diamidodiphenyl):

$$\begin{matrix} C_6H_5.NH \\ | \\ C_6H_5.NH \end{matrix} \quad \text{bildet} \quad \begin{matrix} C_6H_4.NH_2\ (1,4) \\ | \\ C_6H_4.NH_2\ (1,4). \end{matrix}$$

Beim Erhitzen mit organischen Säuren entstehen Säurederivate des Benzidins (Ber. 17, 1181). Die Bindung der Benzolgruppen im Benzidin erfolgt in zwei Parastellungen. Neben Benzidin entsteht (namentlich in der Wärme) das isomere o-p-Diamidodiphenyl $\begin{matrix} C_6H_4.NH_2\ (1,4) \\ | \\ C_6H_4.NH_2\ (1,2) \end{matrix}$.

In gleicher Weise wie Hydrazobenzol werden auch andere Hydrazokörper in Diphenylderivate umgewandelt, gewöhnlich aber nur solche, in welchen die Parastellungen zu den Imidgruppen frei sind. So entstehen aus o- und m-Hydrazotoluol die entsprechenden Tolidine (Diamidoditolylderivate):

$$\begin{matrix} CH_3.C_6H_4.NH \\ | \\ CH_3.C_6H_4.NH \\ \text{Ortho u. meta} \end{matrix} \quad \text{bilden} \quad \begin{matrix} CH_3.C_6H_3.NH_2 \\ | \\ CH_3.C_6H_3.NH_2, \\ \text{Tolidine} \end{matrix}$$

während p-Hydrazotoluol durch starke Säuren gespalten wird. Dagegen können auch Paraazokörper durch Einwirkung von Zinnchlorür und Schwefelsäure direct in Diphenylderivate umgewandelt werden (Ber. 17, 463; 19, 2970).

p-**Diamidohydrazobenzol** $H_2N.C_6H_4.NH.NH.C_6H_4.NH_2$ (Diphenin genannt) entsteht aus p-Dinitroazobenzol beim Kochen mit Schwefelammonium (Ber. 18, 1136). Es bildet gelbe Krystalle, schmilzt bei 145° und verbindet sich mit Säuren zu rothen Salzen. Durch stärkeres Erhitzen mit Schwefelammonium wird es in 2 Mol. p-Phenylendiamin gespalten.

Hydrazotoluole $CH_3.C_6H_4.NH.NH.C_6H_4.CH_3$.

Die 3 Hydrazotoluole entstehen aus den 3 Azotoluolen (S. 635) durch Einwirkung von Natriumamalgam oder Erhitzen mit Schwefelammonium. Der *Ortho*-körper schmilzt bei 165°, der *Meta*-körper ist flüssig, der *Para*-körper bildet grosse Tafeln und schmilzt bei 124°.

Ortho- und Metahydrazotoluol werden durch Mineralsäuren leicht in die isomeren Tolidine $NH_2.C_7H_6.C_7H_6.NH_2$ umgewandelt.

Azofarbstoffe.

Von den zahlreichen complicirtern Azoverbindungen, welche in der Technik als Farbstoffe Anwendung finden, seien hier noch folgende erwähnt. Dieselben sind entweder Azoamidover-

bindungen (Azobasen), welche mit Säuren Salze bilden, oder Azophenolverbindungen (Azosäuren) (s. S. 630), die mit Basen Salze geben, welche die technischen Farbstoffe darstellen. Geeigneter in vielen Fällen sind die Sulfosäuren der Azobasen und Azosäuren (die Tropäoline, S. 630), deren Alkalisalze meist sehr beständige, in Wasser leicht lösliche Farbstoffe bilden.

Das sog. Löslichmachen der Azofarbstoffe kann auch dadurch bewirkt werden, dass man dieselben in Verbindungen mit Alkalibisulfiten überführt, die in Wasser leicht löslich sind. Man gewinnt diese Verbindungen durch Erhitzen der Azokörper mit Kalium- oder Natriumbisulfit in wässeriger oder alkoholischer Lösung. Beim Erhitzen dieser Verbindungen mit Wasserdampf oder mit verdünnten Alkalien zerfallen sie in ihre Componenten, worauf ihre Anwendung zum Färben gebeizter Zeuge beruht (Ber. 18, 1479).

Man bezeichnet die Azofarbstoffe meist mit willkührlichen Namen, unter Beifügung der Buchstaben G oder Y (gelb, yellow), O (orange) und R (roth), deren Anzahl annähernd die Intensität der Färbung ausdrückt. Sie färben Wolle und Seide direct, Baumwolle aber nur mittelst Beizen seifenecht (v. S. 638). In neuester Zeit ist es gelungen auch violette und blaue Azofarbstoffe (meist Tetraazoverbindungen, S. 631) darzustellen.

Tropäolin O oder R (*Chrysoïn, Resorcingelb*) $C_6H_4(SO_3H).N_2.C_6H_3(OH)_2$, Resorcin-azo-benzolsulfosäure, entsteht aus p-Diazobenzolsulfosäure mit Resorcin (Ber. 11, 2195).

Tropäolin OO (Orange IV) $C_6H_4(SO_3H).N_2.C_6H_4.NH.C_6H_5$, Diphenylamingelb, Diphenylamin-azo-benzolsulfosäure, entsteht aus Diazobenzolsulfosäure und Diphenylamin in alkoholischer Lösung und findet als Indicator in der Alkalimetrie Anwendung (Ber. 16, 1989). Durch Spaltung zerfällt es in Sulfanilsäure $C_6H_4(NH_2).SO_3H$ und Amidodiphenylamin (S. 590).

Helianthin, Methylorange (Orange III) $C_6H_4(SO_3H).N_2.C_6H_4.N(CH_3)_2$, Dimethylanilin-azo-benzolsulfosäure, entsteht aus Diazobenzolsulfosäure und Dimethylanilin (Ber. 10, 528). Ueber eine andere Darstellung s. Ber. 17, 1490. Dasselbe, wie auch das ganz analoge **Aethylorange** (aus Diaethylanilin), dient als empfindlichster Indicator in der Alkalimetrie; durch Mineralsäuren wird die alkalische gelbe Lösung in rosa übergeführt, wobei CO_2, H_2S und Essigsäure in der Kälte nicht einwirken (Chem. Zeit. VI, 1249, Ber. 18, 3290). Durch Spaltung zerfällt das Helianthin in Sulfanilsäure und p-Amido-dimethylanilin (S. 588).

In gleicher Weise wie Dimethylorange sind **Monomethyl-** und **Monoaethylorange** $C_6H_4(SO_3H).N_2.C_6H_4.NH(C_2H_5)$ durch Einwirkung von Diazobenzolsulfosäure auf Methyl- und Aethylanilin dargestellt worden. Durch Spaltung derselben entstehen Methyl- und Aethyl-p-phenylendiamin $H_2N.C_6H_4.NH.CH_3$ (Ber. 20, 924).

Sehr wichtig sind die mit Naphtalinderivaten gebildeten Azofarbstoffe.

Tropäolin OOO, No. I (Orange I) entsteht aus Diazobenzolsulfosäure mit α-Naphtol, während mit β-Naphtol in alkalischer Lösung **β-Naphtolazobenzolsulfosäure** $C_{10}H_6(OH).N_2.C_6H_4.SO_3H$, gebildet wird, dessen Natriumsalz das *β-Naphtolorange* (Orange II) des Handels darstellt.

Durch Einwirkung der Diazosalze der Xylidine und Cumidine (S. 611) auf die β-Naphtoldisulfosäuren entstehen verschiedene rothe Farbstoffe, welche in der Technik als *Ponceau's* und *Bordeau's* bezeichnet werden (R, RR, G, GG etc.).

Durch Paarung der Diazochloride von Amidoazobenzolsulfosäuren, wie $C_6H_4(SO_3H).N_2.C_6H_4.N_2Cl$, entstehen Tetrazoverbindungen, unter denen der mit β-Naphtol gebildete *Bibricher Scharlach* (Ber. 13. 1838), und der mit β-Naphtolsulfosäure entstehende *Croceïnscharlach* (Ber. 15, 1352) von Bedeutung sind.

Durch Paarung von Diazonaphtalinsulfosäure (aus Naphtionsäure) mit β-Naphtol entsteht **β-Naphtol-azonaphtalinsulfosäure** $C_{10}H_6(OH).N_2.C_{10}H_6.SO_3H$, deren Natriumsalz das sog. *Echtroth* oder *Rocellin* darstellt, das als Ersatz für Orseille und Cochenille dient.

Von besonderer Bedeutung sind die vom Benzidin und Tolidin derivirenden Tetrazofarbstoffe, welche auch ungebeizte Baumwolle seifenecht zu färben vermögen. Es gehören zu ihnen: *Congoroth*, *Chrysamin*, *Azoblau*, *Benzazurin*, *Congogelb* etc. (s. Benzidin).

Gemischte Azoverbindungen.

In den gemischten Azoverbindungen ist die Azogruppe einerseits mit einem Benzolkern, andererseits mit einem Rest der Fettklasse verbunden.

Azophenylmethyl $C_6H_5.N_2.CH_3$ Benzolazomethan, entsteht durch Oxydation von α-Methylphenylhydrazin (S. 643) mit Quecksilberoxyd. Ein gelbes, eigenthümlich riechendes, sehr flüchtiges Oel, das gegen 150° siedet. Durch Natriumamalgam wird es wieder zu α-Methylphenylhydrazin reducirt (Ber. 18, 1742).

Azophenylaethyl $C_6H_5.N_2.C_2H_5$ entsteht in gleicher Weise aus α-Aethylphenylhydrazin und ist der Methylverbindung ganz ähnlich; siedet gegen 180°.

Azophenylnitroaethyl $C_6H_5.N_2.CH(NO_2).CH_3$, **Benzol-azonitroaethan**, entsteht durch Einwirkung von Diazobenzolnitrat $C_6H_5.N_2.NO_3$ auf Natrium-nitroaethan. Krystallisirt in orangefarbigen Blättern, die bei 137° schmelzen. Es verhält sich wie eine Säure, löst sich in Alkalien mit blutrother Farbe und bildet mit ihnen Salze (basische), die 2 Aeq. der Basen enthalten (Ber. 8, 1076).

In gleicher Weise reagiren Diazosalze auch auf die andern Nitroaethanverbindungen (Ber. 9, 384).

Durch Einwirkung von Benzoldiazosalzen auf Acetessigsäureester entstehen Benzolazoverbindungen derselben.

Benzolazo-acetessigester $C_6H_5.N_2.CH\langle\begin{matrix}CO.CH_3\\CO_2.C_2H_5\end{matrix}$ bildet gelbe Prismen und schmilzt bei 75°. Die freie Säure, durch Verseifen des Esters mit

Natronlauge erhalten, schmilzt bei 155°. Beim Erhitzen auf 180° oder Erwärmen mit Alkalien zerfällt die Säure in CO_2 und **Benzolazoaceton** $C_6H_5.N_2.CH_2.CO.CH_3$, das bei 149° schmilzt (Ber. 17, 1926, 2415).

Durch Einwirkung von Benzoldiazosalzen auf die Monoalkyl-acetessigsäureester entstehen, durch Verdrängung der Acetylgruppe, Benzolazofettsäuren (Ber. 20, 2942).

Benzolazopropionsäureester $C_6H_5.N_2.CH\begin{matrix}CH_3\\CO_2.C_2H_5\end{matrix}$, aus Methylacetessigester und Benzoldiazochlorid, schmilzt bei 117° und giebt durch Verseifen die freie Benzolazopropionsäure, welche bei 182° schmilzt. Durch Natriumamalgam wird die Säure in Benzolhydrazopropionsäure $C_6H_5.NH.NH.CH(CH_3).CO_2H$ übergeführt.

Hydrazinverbindungen.

Die Hydrazine, welche 1877 von E. Fischer erforscht worden sind (Ann. 190, 67) stehen in naher Beziehung zu den Diazokörpern:

$C_6H_5.N{:}N.O.NO_2$	$C_6H_5.NH.NH_2,HNO_3$
Salpetersaures Diazobenzol	Salpetersaures Hydrazin.

Sie sind Derivate des Diamids oder Hydrazins $H_2N.NH_2$ (vgl. S. 148), das erst in letzter Zeit in freiem Zustande dargestellt worden ist (Ber. 20, 1632). Dieselben entstehen:

1) Aus den Diazoverbindungen durch Einwirkung von Alkalisulfiten. Lässt man auf salpetersaures oder salzsaures Diazobenzol in der Kälte neutrales Kaliumsulfit einwirken, so entsteht zunächst das gelb gefärbte Kaliumsalz der Diazobenzolsulfosäure (S. 623):

$$C_6H_5.N_2.NO_3 + SO_3K_2 = C_6H_5.N_2.SO_3K + NO_3K;$$

wirkt man aber mit überschüssigem primärem Kaliumsulfit (oder mit Dikaliumsulfit und Salzsäure) bei 20—30° ein, so entsteht durch weitere Reduction der Diazosulfosäure sogleich das farblose benzolhydrazinsulfosaure Salz:

$$C_6H_5.N_2.SO_3K + H_2 = C_6H_5.N_2H_2.SO_3K.$$

In gleicher Weise lässt sich auch das gelbe diazosulfosaure Salz durch schweflige Säure, oder besser durch Zinkstaub und Essigsäure, zu der Hydrazinverbindung reduciren.

Durch Erhitzen des sulfosauren Salzes mit Salzsäure lässt sich das HCl-Salz des Hydrazins gewinnen:

$$C_6H_5.N_2H_2.SO_3K + HCl + H_2O = C_6H_5.N_2H_3.HCl + SO_4KH,$$

aus welchem man durch Alkalien das freie Hydrazin $C_6H_5.N_2H_3$ abscheidet.

Zur Darstellung von Phenylhydrazin (Benzolhydrazin) löst man 20 Th. Anilin in 50 Th. Salzsäure (vom sp. Gew. 1,19) und 80 Th.

Wasser und fügt die aequivalente Menge Kalium- oder Natriumnitrit (in 2 Th. Wasser gelöst) hinzu. Die so erhaltene salzsaure Lösung von Diazobenzolchlorid $C_6H_5.N_2Cl$ fügt man allmählich in eine kalte Lösung von Natriumsulfit (2 Mol.); es scheidet sich dann phenylhydrazinsulfosaures Natrium aus, gemengt mit dem gelben diazosulfosauren Salz, welches man durch Erwärmen mit Zinkstaub (unter Zusatz von Essigsäure) völlig reducirt. Die filtrirte farblose Lösung des hydrazinsulfosauren Salzes wird mit conc. Salzsäure ($^1/_3$ Vol.) zum Kochen erhitzt und durch Aetznatron das Hydrazin ausgeschieden (Ann. **190**, 78).

Durch Einwirkung von freier schwefliger Säure auf die saure Lösung der Diazobenzolsalze, oder durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die in Alkohol gelöste und mit SO_2 versetzte Anilinbase (Ber. **20**, 1238) entstehen die sog. Sulfazide, wie

$C_6H_5.NH.NH.SO_2.C_6H_5$ Phenylbenzolsulfazid,

welche als Benzolsulfinsäure-verbindungen (S. 645) der Hydrazine zu betrachten sind. Dieselben entstehen auch durch Einwirkung von Benzolsulfosäurechlorid $C_6H_5.SO_2Cl$ und von Benzolsulfinsäure $C_6H_5.SO_2H$ auf Phenylhydrazin (Ber. **18**, 893). Beim Erwärmen mit Alkalien werden die Sulfazide in das Benzol und Benzolsulfinsäure gespalten:

$C_6H_5.NH.NH.SO_2.C_6H_5$ bildet $C_6H_6 + N_2 + C_6H_5.SO_2H$.

Durch Oxydation mit Quecksilberoxyd wird Phenylbenzolsulfazid zu Benzolsulfinsäure-diazobenzol $C_6H_5.N_2.SO_2.C_6H_5$ oxydirt, und kann umgekehrt aus letzterem (erhalten aus Diazobenzolnitrat mit Benzolsulfinsäure-natrium) durch Reduction mit Zinkstaub gebildet werden.

2) Aus den Diazochloriden durch Einwirkung von Zinnchlorür und Salzsäure (V. Meyer, Ber. **16**, 2976):

$$C_6H_5.N_2Cl + 2SnCl_2 + 4HCl = C_6H_5.N_2H_3.HCl + 2SnCl_4.$$

Dies Verfahren giebt namentlich dann gute Resultate, wenn das HCl-Hydrazin schwer löslich ist (wie die Naphtylhydrazine) (Ber. **17**, 572).

3) Aus *Diazoamidokörpern* durch Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure in alkoh. Lösung, wobei sie in Aniline und Hydrazine zerfallen:

$$\underset{\text{Diazoamidobenzol}}{C_6H_5.N_2.NH.C_6H_5} + 2H_2 = \underset{\text{Phenylhydrazin}}{C_6H_5.N_2H_3} + \underset{\text{Anilin.}}{NH_2.C_6H_5}$$

4) Aus den Nitrosoaminen (vgl. S. 148 u. 586) durch Reduction mittelst Zinkstaub und Essigsäure, wobei secundäre Phenylhydrazine gebildet werden:

$$\underset{\text{Phenylaethylnitrosamin}}{\begin{matrix}C_6H_5\\C_2H_5\end{matrix}\!\!>\!N.NO} + 2H_2 = \underset{\text{Phenylaethylhydrazin.}}{\begin{matrix}C_6H_5\\C_2H_5\end{matrix}\!\!>\!N.NH_2} + H_2O.$$

Die Hydrazine der Benzolklasse sind denen der Fettklasse (s. S. 148) sehr ähnlich, aber weniger basisch und vermögen daher nur mit 1 Aeq. der Säuren Salze zu bilden. Sie sind meist leicht schmelzbar, in Wasser schwer löslich und sieden unter geringer Zersetzung.

Durch Kochen mit Kupfersulfat oder mit Eisenchlorid (Ber.

18, 786) werden die Phenylhydrazine unter Entwickelung von Stickstoff in Benzole übergeführt, — eine Reaction, die auch zur Ersetzung der Diazogruppe durch Wasserstoff dienen kann (s. S. 620). Ferner eignet sich die Reaction auch zur quantitativen Bestimmung der Hydrazine aus der entwickelten Stickstoffmenge (Ber. 18, 3177).

Der Wasserstoff der Imidgruppe kann in den Phenylhydrazinen durch Natrium, die Nitrosogruppe, durch Alkyle und Säureradicale ersetzt werden; ferner existiren auch Alkyl- und Säurederivate der NH_2-Gruppe (s. unten).

Gegen Reductionsmittel sind die Phenylhydrazine meist sehr beständig, werden aber leicht durch Oxydationsmittel verändert. Sie reduciren daher Salze der Schwermetalle und scheiden namentlich leicht aus der Fehling'schen Kupferoxydlösung Kupferoxydul ab; hierbei reagiren die primären Hydrazine und die α-Alkylderivate schon in der Kälte (s. u.). Durch gemässigte Oxydation werden die Phenylhydrazine in Diazosalze zurückgewandelt. Es geschieht das namentlich durch Einwirkung von Quecksilberoxyd auf die Sulfate oder die sulfosauren Salze.

$$C_6H_5.NH.NH_2.HX + 2O = C_6H_5.N{:}NX + 2H_2O.$$

Ueber die Oxydation der Alkylphenylhydrazine s. unten.

Aehnlich dem Hydroxylamin verbinden sich die Phenylhydrazine mit Aldehyden und Ketonen (S. 175 u. 187), mit Aldehydsäuren und Ketonsäuren (S. 254), wobei sich eine Carbonylgruppe (CO) mit einem Mol. Phenylhydrazin unter Austritt von Wasser vereinigt:

$$C_6H_5.N_2H_3 + CH_3.CHO = \underset{\text{Aethyliden-phenylhydrazin.}}{C_6H_5.N_2H{:}CH.CH_3} + H_2O$$

Gleich dem Phenylhydrazin reagiren auch die β-Alkylphenylhydrazine (S. 643):

$$C_6H_5.N(CH_3).NH_2 + CO(CH_3)_2 = \underset{\text{Acetonmethylphenylhydrazin.}}{C_6H_5.N(CH_3).N{:}C(CH_3)_2} + H_2O$$

Es ergiebt sich hieraus, dass auch in den Verbindungen des Phenylhydrazins die CO-Gruppe mit der Amidgruppe in Reaction getreten ist.

Die α- und γ-Dicarbonylverbindungen (wie Glyoxal und Acetonylaceton, S. 330 u. 332) verbinden sich mit 2 Mol. Phenylhydrazin, während die β-Diketone (wie Acetylaceton, S. 332) mit Phenylhydrazin sogleich *Pyrazol*verbindungen (s. d.) bilden. Acetessigsäureester bildet zunächst das Hydrazid $C_6H_5.N_2H{:}C(CH_3).CO_2.C_2H_5$, welches weiter durch Austritt von Alkohol sich zu einem *Chinizin*derivat condensirt.

Durch Erhitzen mit conc. Mineralsäuren oder Zinkchlorid werden fast alle Phenylhydrazide durch Austritt von Ammoniak zu *Indol*derivaten condensirt (Ann. 236, 116).

Die Phenylhydrazide entstehen auch aus den Acetoximen und

anderen Isonitrosoverbindungen (S. 189) beim Erhitzen mit Phenylhydrazin, indem die Isonitrosogruppe verdrängt wird (Ber. 19, 1205):

$C_6H_5.N_2H_3 + HO.N:C(CH_3)_2 = C_6H_5.N_2H:C(CH_3)_2 + HO.NH_2$.

Die Glycosen und andere Zuckerarten verbinden sich mit 1 und mit 2 Mol. Phenylhydrazin zu Hydraziden und sog. Osazonen (s. S. 487). Die Lactone verbinden sich mit Phenylhydrazin ohne Austritt von Wasser zu Hydraziden von Oxysäuren, die mit Alkalien gekocht in ihre Componenten zerfallen (Ber. 20, 401).

Phenylhydrazin $C_6H_5.NH.NH_2$ wird aus Benzoldiazochlorid durch Reduction mit Natriumsulfit oder Zinnchlorür gewonnen (S. 640). Es bildet ein farbloses, eigenthümlich riechendes Oel, das in der Kälte zu tafelförmigen Krystallen erstarrt und dann bei 23° schmilzt, sp. Gew. 1,091 bei 21°. Siedet unter geringer Zersetzung bei 241—242° (Ann. 236, 198). In kaltem Wasser sehr schwer löslich, leicht in Alkohol und Aether. Färbt sich an der Luft leicht braun. Es dient als wichtiges Reagens zum Nachweis von Aldehyden und Ketonen etc. (s. o.) und findet zu zahlreichen Synthesen (so des Antipyrin's) Anwendung.

Durch salpetrige Säure wird es in Diazobenzolimid (S. 625) verwandelt. Durch Einwirkung von Natriumnitrit auf die Lösung von HCl-Phenylhydrazin in der Kälte scheidet sich Nitroso-phenylhydrazin $C_6H_5.N(NO).NH_2$ als gelbbraunes Oel aus, das zu gelben Blättchen erstarrt; durch verdünnte Alkalien wird es in H_2O und Diazobenzolimid gespalten.

Metallisches Natrium löst sich in Phenylhydrazin zu der Natriumverbindung $C_6H_5.NNa.NH_2$, die eine gelb-rothe amorphe Masse bildet (Ber. 18, 2450; 19, 43).

Durch Erwärmen von Phenylhydrazin mit Kaliumpyrosulfat $K_2S_2O_7$ oder Eintragen von Diazobenzolnitrat in Kaliumbisulfit-lösung entsteht das Kaliumsalz der **Phenylhydrazinsulfosäure** $C_6H_5.NH.NH.SO_3K$, das in Wasser schwer lösliche Schuppen bildet (S. 639). Durch Erhitzen von Phenylhydrazin mit gew. Schwefelsäure entsteht die in Wasser schwer lösliche p-**Hydrazinbenzolsulfosäure** $C_6H_4(NH.NH_2).SO_3H$ (Ber. 18, 3172), welche auch durch Reduction von Diazobenzolsulfosäure $C_6H_4\begin{matrix}N_2\\SO_3\end{matrix}$ erhalten werden kann. Dieselbe dient zur Darstellung von Tartrazin (s. S. 479).

Verbindungen mit Aldehyden und Ketonen.

Dieselben entstehen durch directe Zusammenwirkung von Phenylhydrazin mit Carbonylverbindungen (S. 641) in wässeriger oder alkoholischer Lösung (Ber. 17, 573). Für die in Wasser löslichen Verbindungen eignet sich als Reagens eine Lösung von 1 Th. HCl-Phenylhydrazin mit $1^1/_2$ Th. Natriumacetat in 8—10 Th. Wasser. Die meisten Phenylhydrazide sind bei den entsprechenden Carbonylverbindungen angeführt worden; hier seien noch diejenigen der Aldehyde und Ketone der Fettklasse erwähnt.

Aethylidenphenylhydrazin $CH_3.CH:N_2H.C_6H_5$, aus Aethylaldehyd, scheidet sich als Oel aus, das in der Kälte krystallinisch erstarrt; es siedet unzersetzt gegen 250° (Ann. **236**, 137). **Propylidenphenylhydrazin** $C_2H_5.CH:N_2H.C_6H_5$ ist ein nicht erstarrendes gelbes Oel, das unter vermindertem Druck unzersetzt siedet.

Die Hydrazide der Ketone, wie **Acetonphenylhydrazin** $(CH_3)_2.C:N_2H.C_6H_5$, sind flüssig und nur unter vermindertem Druck unzersetzt destillirbar (Ann. **239**, 126). **Acetonmethylphenylhydrazin** $(CH_3)_2C:N.N(CH_3).C_6H_5$ ist ebenfalls ein gelbliches Oel (Ann. **209**, 152).

Alkylirte Hydrazine:

$C_6H_5.NH.NH.CH_3$ und $C_6H_5.N(CH_3).NH_2$
α-Methylphenylhydrazin β-Methylphenylhydrazin.

Die α-Verbindungen werden als *symmetrische*, die β-Körper als *unsymm.* Alkylphenylhydrazine bezeichnet. Beide Isomere entstehen bei der Einwirkung von Alkylbromiden auf Phenylhydrazin (Ann. **199**, 325; Ber. **17**, 2844). Die β-Verbindungen werden auch durch Einwirkung von Aethylbromid auf Natriumphenylhydrazin (Ber. **19**, 2450) und durch Reduction der Nitrosamine (S. 640) gebildet.

Die α-Derivate reduciren die Fehling'sche Lösung schon bei gew. Temperatur (gleich den primären Hydrazinen), die β-Derivate aber erst beim Erwärmen. Durch Oxydation (namentlich mittelst Quecksilberoxyd) werden die α-Derivate in Azoverbindungen, wie Azophenylmethyl $C_6H_5.N:N.CH_3$ (S. 638), überführt, aus denen sie wieder durch Reduction gewonnen werden können; die β-Derivate dagegen werden unter N-Entwickelung in secundäre Aniline verwandelt, oder bilden die sog. Tetrazone (s. u.). Durch salpetrige Säure entstehen aus den β-Derivaten unter Abspaltung der NH_2-Gruppe Nitrosamine wie $C_6H_5.N(NO).CH_3$.

α-Methylhydrazin $C_6H_5.NH.NH(CH_3)$ entsteht aus Methyldibenzoylphenylhydrazin (S. 644) durch Destillation mit Kali und bildet ein farbloses Oel. Es ist wenig beständig und oxydirt sich leicht (schon an der Luft) zu Azophenylmethyl (S. 638) (Ber. **18**, 1741).

α-Aethylphenylhydrazin $C_6H_5.NH.NH(C_2H_5)$ wird durch Reduction von Azophenylaethyl (s. o.) mit Natriumamalgam gewonnen (Ann. **199**, 330) und bildet ein farbloses Oel. Durch HgO oder salpetrige Säure wird es wieder zu Azophenylaethyl oxydirt.

β-Methylphenylhydrazin $C_6H_5.N(CH_3).NH_2$ und **β-Aethylphenylhydrazin** werden aus Nitrosomethyl- und Nitrosoaethylanilin durch Reduction mit Zinkstaub (S. 640) gewonnen; ersteres siedet gegen 227° (Ann. **236**, 198), letzteres bei 232° (Ber. **19**, 2450). Die Aethylverbindung verbindet sich mit Aethylbromid zu dem Diaethylazoniumbromide $C_6H_5.N(C_2H_5)_2Br.NH_2$, das durch Reduction Diaethylanilin bildet (Ber. **17**, 2844).

α-Diphenylhydrazin $(C_6H_5)_2N.NH_2$, aus Nitrosodiphenylamin, ist ein gelbliches Oel, das sich in Schwefelsäure mit dunkelblauer Farbe löst.

Tetrazone.

Die Tetrazone entstehen aus den β-Alkylphenylhydrazinen durch Oxydation mit HgO in alkoh. oder aetherischer Lösung, oder mittelst verdünnter Eisenchloridlösung:

$2C_6H_5.N(CH_3).NH_2 + 2O = C_6H_5.N(CH_3).N{:}N.N(CH_3).C_6H_5 + 2H_2O$.
Es sind feste Körper, die beim Schmelzen oder Kochen mit verdünnten Säuren Zersetzung erleiden.

Dimethyldiphenyltetrazon $C_6H_5.N(CH_3)N_2.N(CH_3).C_6H_5$ krystallisirt in Blättchen und schmilzt bei 133°. **Diaethyldiphenyltetrazon** schmilzt bei 108°. **Tetraphenyltetrazon** $(C_6H_5)_2N.N_2.N(C_6H_5)_2$, aus α-Diphenylhydrazin, schmilzt bei 123° und wird durch conc. Säuren blau gefärbt.

Säurederivate des Phenylhydrazin's:

$C_6H_5.NH.NH.CO.CH_3$ und $C_6H_5.N(CO.CH_3).NH_2$
α-Acetylhydrazin β-Acetylhydrazin.

Die α-Derivate entstehen durch Einwirkung von freien Säuren, der Säurechloride, Säureanhydride und Säureester auf Phenylhydrazin, wie auch der Säureamide wobei Ammoniak abgespalten wird (Ber. **19**, 1201, **18**, 1739). Durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Natriumphenylhydrazin entsteht neben der α-Verbindung auch β-Benzoylhydrazin (Ber. **20**, 43, 1713).

α-Formylhydrazin $C_6H_5.NH.NH.CHO$ schmilzt bei 140°; **α-Acetylhydrazin** $C_6H_5.NH.NH.CO.CH_3$ bei 128°. **α-Benzoylhydrazin** $C_6H_5.NH.NH.CO.C_6H_5$ schmilzt bei 168° und giebt durch Oxydation mit Quecksilberoxyd **Benzoyldiazobenzol** $C_6H_5.N{:}N.CO.C_6H_5$ — ein dunkelrothes Oel (Ber. **19**, 1203). Durch das Methylderivat des Benzoyl- und Dibenzoylhydrazins wird die Structur des α-Benzoylhydrazins erwiesen (Ber. **18**, 1739).

β-Benzoylhydrazin $C_6H_5.N(CO.C_6H_5).NH_2$, aus Natriumphenylhydrazin (s. o.), schmilzt bei 70°.

Homologe Phenylhydrazine.

o-Tolylhydrazin $C_6H_4(CH_3).NH.NH_2$, aus Orthotoluidin, krystallisirt in glänzenden Blättchen und schmilzt bei 59°. Beim Erwärmen mit Schwefelsäure bildet es eine Sulfosäure $C_6H_3(CH_3)(N_2H_3).SO_3H$, indem die Sulfogruppe zur Hydrazingruppe in die Parastellung tritt (Ber. **18**, 3175).

p-Tolylhydrazin $C_6H_4(CH_3).NH.NH_2$, aus Paratoluidin, schmilzt bei 61° und destillirt gegen 242°. Beim Erwärmen mit Schwefelsäure entsteht aus ihm ein basischer Körper (Ber. **19**, Ref. 837).

Sulfoverbindungen.

Als Repräsentanten der hierher gehörenden Verbindungen mögen dienen:

$C_6H_5.SO_3H$	Benzolsulfosäure
$C_6H_5.SO_2H$	Benzolsulfinsäure
$(C_6H_5)_2SO_2$	Benzolsulfon
$(C_6H_5)_2S_2O_2$	Benzoldisulfoxyd
$(C_6H_5)_2SO$	Benzolsulfoxyd.

Die Sulfosäuren der Benzolkohlenwasserstoffe (wie auch aller andern Benzolderivate) entstehen sehr leicht beim Mengen (oder Erwärmen) derselben mit conc. oder rauchender Schwefel-

säure, während die Fettkörper nur schwieriger Sulfosäuren bilden (vergl. S. 133 und 249):

$$C_6H_6 + SO_4H_2 = C_6H_5.SO_3H + H_2O$$
$$C_6H_6 + 2SO_4H_2 = C_6H_4(SO_3H)_2 + 2H_2O.$$

In ähnlicher Weise wie Schwefelsäure wirkt auch Chlorsulfonsäure $ClSO_2.OH$ (Ber. 18, 2172), und gelingt es mittelst derselben auch Trisulfosäuren darzustellen (Ber. 15, 307). Ferner können einige Sulfosäuren aus Diazoamidokörpern mittelst schwefliger Säure gebildet werden (vgl. S. 622 u. Ber. 10, 1715).

Lässt man PCl_5 auf die Sulfosäuren oder $POCl_3$ auf ihre Salze einwirken, so entstehen die Chloranhydride der Sulfosäuren, wie $C_6H_5.SO_2Cl$, welche mit Ammoniak die Sulfamide $C_6H_5.SO_2.NH_2$ bilden und durch Zink und Salzsäure zu Sulfhydraten (Thiophenolen) reducirt werden (v. S. 133):

$$C_6H_5.SO_2Cl + 3H_2 = C_6H_5.SH + 2H_2O + HCl.$$

Die Sulfinsäuren der Benzole, von der Structur

$$C_6H_5.SO.OH \quad \text{oder} \quad \overset{C_6H_5}{\underset{H}{\rangle}}SO_2,$$

sind denen der Fettreihe ganz analog (s. S. 136). Man gewinnt sie am besten durch Einwirkung von Zinkstaub auf die aetherischen Lösungen der Sulfosäurechloride (Ber. 13, 1273). Sie entstehen ferner durch Einwirkung von SO_2 auf Benzole bei Gegenwart von $AlCl_3$ (Ber. 20, 195):

$$C_6H_6 + SO_2 = C_6H_5.SO_2H.$$

Die wahren Ester der Sulfinsäuren $C_6H_5.SO.O.C_2H_5$ entstehen durch Einwirkung von Chlorkohlensäureestern auf sulfinsaure Salze (s. S. 136) und durch Esterificiren der freien Sulfinsäuren mit Alkohol und HCl (Cer. 18, 2506, 19, 1224). Die Ester der Sulfinsäuren sind wenig beständig, werden durch Alkalien verseift, unter Bildung von sulfinsaurem Salz und Alkohol etc. Die mit ihnen isomeren Sulfone, wie $(C_6H_5)_2SO_2$ Diphenylsulfon (v. S. 122), entstehen: durch Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid (oder Chlorsulfonsäure $ClSO_3H$) auf Benzole (neben Sulfosäuren):

$$2C_6H_6 + SO_3 = (C_6H_5)_2SO_2 + H_2O;$$

durch Destillation der Sulfosäuren (neben Benzolen) und durch Oxydation der Phenylsulfide, wie $(C_6H_5)_2S$, mit Salpetersäure.

Directer synthetisch entstehen die Benzolsulfone durch Vereinigung von Benzolen mit Benzolsulfosäuren beim Erhitzen mit Phosphorsäureanhydrid:

$$C_6H_5.SO_3H + C_6H_6 = C_6H_5.SO_2.C_6H_5 + H_2O;$$

ferner bei der Einwirkung von Zinkstaub oder $AlCl_3$ auf ein Gemenge der Sulfosäurechloride mit Benzolen, und können so auch *gemischte* Sulfone gewonnen werden:

$$C_6H_5.SO_2Cl + C_6H_5.CH_3 = \overset{C_6H_5}{\underset{C_6H_4(CH_3)}{\rangle}}SO_2 + HCl.$$

Man erhält so aus Benzolsulfosäure und Toluol, wie auch aus Toluolsulfosäure und Benzol ein und dasselbe Phenyltolylsulfon, wodurch *die Bindung der beiden Gruppen an Schwefel* und *die Sechswerthigkeit des letzteren* erwiesen wird (Ber. **11**, 2181).

Gemischte Sulfone, die Alkyle enthalten, werden aus den Natriumsalzen der Sulfinsäuren durch Einwirkung von Alkylhaloiden gebildet (vgl. S. 122):

$$C_6H_5.SO_2Na + C_2H_5Br = \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>SO_2 + NaBr$$

Phenylaethylsulfon.

Die Benzolthiosulfosäuren (s. S. 135) entstehen aus Benzolsulfosäure-chlorid durch Schwelalkalien:

$$C_6H_5.SO_2Cl + K_2S = C_6H_5.SO_2.SK + KCl.$$

Durch Einwirkung von Alkylbromiden auf die Salze der Thiosulfonsäuren entstehen die Ester derselben:

$$C_6H_5.SO_2.SK + C_2H_5Br = C_6H_5.SO_2.S.C_2H_5 + KBr,$$

welche identisch sind mit den sog. Alkyldisulfoxyden (v. S. 135).

Die Phenylester der Benzolthiosulfosäuren, wie das sog. Benzoldisulfoxyd $C_6H_5.SO_2.S.C_6H_5$, entstehen durch Oxydation der Thiophenole mit Salpetersäure, und durch Zersetzung der Sulfinsäuren beim Erhitzen mit Wasser (Ber. **18**, 2500). Durch Alkalien und Schwefelalkalien werden die Phenylester, ähnlich den Alkylestern, verseift (S. 135 u. Ber. **19**, 3131).

Die Benzolsulfoxyde entstehen durch Einwirkung von SO_2 oder SO_2Cl_2 auf Benzole bei Gegenwart von Aluminiumchlorid (Ber. **20**, 191):

$$2C_6H_6 + SOCl_2 = (C_6H_5)_2SO + 2HCl.$$

Die Sulfosäuren der Benzolklasse sind denen der Fettklasse ganz ähnlich. Sie sind sehr beständig und werden durch Kochen mit Alkalien nicht zersetzt. Beim Schmelzen mit Alkalien bilden sie Phenole:

$$C_6H_5.SO_3K + KHO = C_6H_5.OH + SO_3K_2.$$

Bei der Destillation mit Cyankalium (oder trockenem gelben Blutlaugensalz) entstehen Nitrile:

$$C_6H_5.SO_3K + CNK = C_6H_5.CN + SO_3K_2.$$

Durch Einwirkung von Natriumamid NH_2Na auf benzolsulfosaure Salze entstehen Amidoverbindungen (Ber. **19**, 903):

$$C_6H_5.SO_3Na + NH_2Na = C_6H_5.NH_2 + SO_3Na_2.$$

Die freien Säuren bilden bei der trockenen Destillation Kohlenwasserstoffe (neben Phenysulfonen):

$$C_6H_5.SO_3H = C_6H_6 + SO_3.$$

Leichter und glatter findet die Spaltung statt beim Erhitzen mit conc. HCl-Säure auf 150—180°; oder man destillirt das Ammoniumsalz der Sulfosäure oder ein Gemenge des Bleisalzes mit Chlorammonium (Ber. **16**, 1468). Am einfachsten wird die Spaltung bewirkt durch Leiten von Wasserdampf in die trockene Sulfosäure oder deren Lösung in

conc. Schwefelsäure; am besten wirkt überhitzter Wasserdampf (Ber. **19**, 92).

Die Sulfosäuren substituirter Benzole werden durch Einwirkung von Schwefelsäure auf substituirte Benzole, oder durch Substitution der Sulfosäuren gebildet. Beim Nitriren wird häufig die Sulfogruppe durch die Nitrogruppe verdrängt, ebenso wird sie beim Erhitzen mit PCl_5 zuweilen durch Chlor vertreten:

$$C_6H_4Cl.SO_3Cl + PCl_5 = C_6H_4Cl_2 + PCl_3O + SOCl_2.$$

Durch Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 150—200° wird in den meisten substituirten Benzolsulfosäuren die Sulfogruppe durch Wasserstoff ersetzt (s. o.):

$$C_6H_4Br.SO_3H + H_2O = C_6H_5Br + SO_4H_2.$$

In gleicher Weise entstehen aus den Nitrobenzolsulfosäuren Nitrobenzole, aus den Amidosulfosäuren Amidobenzole (Ber. **10**, 317). Eine solche Verdrängung der Sulfogruppe findet zuweilen auch durch Chlor oder Brom statt (Ber. **16**, 617).

Die Sulfosäuren bromirter Benzole vermögen Sulfosäure-anhydride zu bilden, wie $\begin{matrix} C_6H_3Br_2.SO_2 \\ C_6H_3Br_2.SO_2 \end{matrix}\!\!>\!O$. Dieselben entstehen bei der Einwirkung von Pyroschwefelsäure $(SO_2)_2O(OH)_2$ auf Brombenzole (Ber. **19**, 653).

Die Sulfinsäuren sind wenig beständig und zerfallen beim Erhitzen oder längerem Stehen in Sulfosäure und die sog. Disulfoxyde (s. o.; Ber. **18**, 2500).

An der Luft und durch Oxydationsmittel (namentlich BaO_2) werden sie zu Sulfosäuren oxydirt. Mit Schwefel verbinden sich ihre Salze zu thiosulfosauren Salzen. Beim Schmelzen mit Alkalien zerfallen sie in Benzole und Alkalisulfite:

$$C_6H_5.SO_2K + KOH = C_6H_6 + SO_3K_2.$$

Benzolsulfosäure $C_6H_5.SO_3H$. Zur Darstellung wird das Gemenge gleicher Theile Benzol und gew. Schwefelsäure einige Zeit gekocht; oder man schüttelt Benzol mit rauchender Schwefelsäure. Alsdann verdünnt man mit Wasser und sättigt mit Baryum- oder Bleicarbonat. Aus den so gewonnenen Salzen wird die freie Sulfosäure mittelst Schwefelsäure, resp. H_2S abgeschieden.

Die Benzolsulfosäure krystallisirt in kleinen Tafeln $C_6H_5.SO_3H + 1^1/_2H_2O$, die in Alkohol und Wasser leicht löslich sind und an der Luft zerfliessen. Bei der trockenen Destillation bildet sie Benzol und (in geringer Menge) Phenylsulfon; beim Schmelzen mit Kali entsteht Phenol.

Ihr *Baryumsalz* $(C_6H_5.SO_3)_2Ba + H_2O$ bildet perlmutterglänzende Blättchen und ist in Alkohol schwer löslich. Das *Zinksalz* $(C_6H_5.SO_3)_2Zn + 6H_2O$ krystallisirt in sechsseitigen Tafeln.

Benzolsulfochlorid $C_6H_5.SO_2Cl$ ist ein in Wasser unlösliches Oel, das sich in Alkohol und Aether löst; sp. Gew. 1,378 bei 23°. Unter 0° erstarrt es krystallinisch. Siedet unter Zersetzung bei 247°. Beim

Kochen mit Wasser wird es allmählich in die Säure übergeführt. Man gewinnt es durch schwaches Erwärmen von $C_6H_5.SO_3Na$ mit PCl_5 und Behandeln des Productes mit Wasser. Ewärmt man das Chlorid mit Ammoniak oder Ammoniumcarbonat, so entsteht **Benzolsulfamid** $C_6H_5.SO_2.NH_2$, das aus Alkohol in perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirt. Es schmilzt bei 149° und sublimirt. Silbernitrat fällt aus der alkoholischen Lösung $C_6H_5.SO_2.NHAg$. Der Amidwasserstoff kann ferner durch Säure- und Alkoholradicale ersetzt werden.

Benzolsulfinsäure $C_6H_5.SO_2H$ (ihr Zinksalz) wird durch Einwirkung von Zinkstaub auf Benzolsulfochlorid erhalten. Sie krystallisirt aus heissem Wasser in grossen glänzenden Prismen und löst sich leicht in Alkohol und Aether. Schmilzt bei 69° und zersetzt sich bei 100°. An der Luft oxydirt sie sich leicht zu Benzolsulfosäure. Das Silbersalz $C_6H_5.SO_2Ag$ ist in Wasser schwer löslich.

Phenylaethylsulfon $C_6H_5.SO_2.C_2H_5$ entsteht durch Oxydation von Phenylaethylsulfid $\begin{matrix}C_6H_5\\C_2H_5\end{matrix}\!\!>\!S$ mit Chamäleonlösung und aus Benzolsulfinsäure-natrium mit Aethylbromid (S. 646). Es schmilzt bei 42° und siedet über 300°. Der isomere **Benzolsulfinsäureester** $C_6H_5.SO.O.C_2H_5$ ist nur in Gemengen bekannt (s. S. 645).

Diphenylsulfon $(C_6H_5)_2SO_2$, **Benzolsulfon, Sulfobenzid,** entsteht bei der Destillation von Benzolsulfosäure und durch Oxydation von Phenylsulfid $(C_6H_5)_2S$; ferner aus Benzolsulfochlorid $C_6H_5.SO_2Cl$ und Quecksilberdiphenyl. Man gewinnt es durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure oder von SO_3 auf Benzol. Es ist in Wasser sehr schwer löslich und krystallisirt aus Alkohol in Tafeln. Schmilzt bei 128—129° und destillirt unzersetzt gegen 376°. Beim Erwärmen mit conc. Schwefelsäure wird es in Benzolsulfosäure übergeführt: $(C_6H_5)_2SO_2 + SO_4H_2 = 2C_6H_5.SO_3H$. Beim Erhitzen mit PCl_5 oder im Chlorstrom zerfällt es nach der Gleichung:

$$(C_6H_5)_2SO_2 + Cl_2 = C_6H_5Cl + C_6H_5.SO_2Cl.$$

Auch bei der Einwirkung von Chlor im Sonnenlicht entsteht C_6H_5Cl und dessen Additionsproducte.

Benzoldisulfoxyd $(C_6H_5)_2S_2O_2$ (S. 646) entsteht neben Benzolsulfosäure beim Erhitzen von Benzolsulfinsäure mit Wasser auf 130°. Krystallisirt in dicken Primen oder Tafeln und schmilzt bei 45°. In Wasser unlöslich, löst es sich leicht in Alkohol und Aether.

Aethylendiphenyldisulfon $\begin{matrix}CH_2.SO_2.C_6H_5\\|\\CH_2.SO_2.C_6H_5\end{matrix}$ (v. S. 315), entsteht aus Aethylenbromid und Benzolsulfinsäure-natrium und zerfällt beim Erhitzen mit verdünnten Alkalien in Benzolsulfinsäure und **Phenylsulfon-aethylalkohol** $C_6H_5.SO_2.CH_2.CH_2.OH$, der durch Chromsäure zu **Phenylsulfonessigsäure** $C_6H_5.SO_2.CH_2.CO_2H$ oxydirt wird (Ber. 18, 155); letztere entsteht auch aus Phenylsulfinsäure-natrium durch Einwirkung von Chloressigsäure. Ebenso werden ihre Ester mittelst Chloressigsäureester gebildet (ibid.).

m-Phenylendiphenylsulfon $C_6H_4\!\!<\!\!\begin{matrix}SO_2.C_6H_5\\SO_2.C_6H_5\end{matrix}$ entsteht aus m-Benzoldisulfosäure (Ber. **20**, 186).

Benzoldisulfosäuren $C_6H_4\begin{matrix}SO_3H\\SO_3H\end{matrix}$. Beim Erhitzen von Benzol mit rauchender Schwefelsäure auf 200° entstehen Meta- und Parabenzoldisulfosäure, und zwar vorherrschend die erstere, welche durch längeres Erhitzen in die Parasäure übergeht (Ber. 9, 550); man trennt dieselben durch Krystallisation der Kaliumsalze. Die Metadisulfosäure (1, 3) entsteht auch aus Parabrombenzolsulfosäure durch Erhitzen mit Schwefelsäure auf 220° und Ersetzen des Broms mittelst Natriumamalgam; ferner aus Disulfanilsäure (S. 651) mittelst der Diazoverbindung.

Die Orthobenzoldisulfosäure (1, 2) ist aus Metaamidobenzolsulfosäure durch weitere Sulfurirung und Ersetzung der NH_2-Gruppe erhalten worden. Die Schmelzpunkte der Sulfochloride und Sulfamide der 3 isomeren Disulfosäuren sind:

	Ortho	Meta	Para
$C_6H_4(SO_2Cl)_2$	105°	63°	132°
$C_6H_4(SO_2.NH_2)_2$	233°	229°	288°.

Durch Destillation mit Cyankalium oder Blutlaugensalz bilden die Disulfosäuren die entsprechenden Dicyanide $C_6H_4(CN)_2$ (s. Nitrile). Mit Kalihydrat geschmolzen bildet sowohl die Meta- als auch die Parasäure Resorcin (Metadioxybenzol); bei niedrigerer Temperatur entsteht aus Beiden zuerst Metaphenolsulfosäure $C_6H_4(OH).SO_3H$.

Benzoltrisulfosäure $C_6H_3(SO_3H)$, (1, 3, 5) entsteht leicht durch Erhitzen von m-Benzoldisulfosäure-kalium mit gew. Schwefelsäure (Ber. 19, 898). Die freie Säure (aus dem Bleisalz) krystallisirt mit $3H_2O$ in langen Nadeln; ihr Chlorid schmilzt bei 184°, ihr Amid bei 306°. Beim Schmelzen mit Kalihydrat entsteht aus der Säure Phloroglucin $C_6H_3(OH)_3$; beim Erhitzen mit Cyankalium entsteht das Nitril, das durch Verseifen Trimesinsäure $C_6H_3(CO_2H)_3$ bildet.

Die **Chlorbenzolsulfosäuren** $C_6H_4Cl.SO_3H$ entstehen aus den 3 Amidobenzolsulfosäuren durch Behandeln ihrer Diazoverbindungen mit Salzsäure. Die (1, 4)-Säure entsteht ebenfalls durch Einwirkung von SO_4H_2 auf C_6H_5Cl. Das Amid der (1, 2)-Säure schmilzt bei 182°; das Amid der (1, 3)-Säure bei 148°, das der (1, 4)-Säure bei 143°. Das Chlorid der (1, 4)-Säure $C_6H_4Cl.SO_2Cl$ (bei 51° schmelzend) giebt beim Erhitzen mit PCl_5 Paradichlorbenzol $C_6H_4Cl_2$.

Die **Brombenzolsulfosäuren** $C_6H_4Br.SO_3H$ entstehen aus den 3 Amidobenzolsulfosäuren durch Behandeln ihrer Diazoverbindungen mit HBr-Säure. Die (1, 4)-Säure entsteht ebenfalls durch Erhitzen von C_6H_5Br mit SO_4H_2 oder SO_3HCl; die (1, 3)-Säure durch Erhitzen von Benzolsulfosäure mit Brom auf 100° oder durch Einwirkung von Brom auf $C_6H_5.SO_3Ag$ bei gewöhnlicher Temperatur. Sie bilden sehr zerfliessliche krystallinische Körper; die Parasäure schmilzt bei 88°. Beim Schmelzen mit KOH geben alle drei Säuren Resorcin (1, 3). Durch Destillation ihrer Kaliumsalze mit Cyankalium oder trockenem Blutlaugensalz geben sie Dicyanide $C_6H_4(CN)_2$, welche Dicarbonsäuren bilden.

Nitrobenzolsulfosäuren $C_6H_4(NO_2).SO_3H$. Löst man Nitrobenzol in rauchender Schwefelsäure, oder Benzolsulfosäure in conc. Salpetersäure,

so entstehen alle drei Nitrobenzolsulfosäuren, — die (1, 4)-Säure in vorherrschender Menge. Zur Trennung führt man sie mittelst der Chloride in ihre Amide $C_6H_4(NO_2).SO_2.NH_2$ über, welche man dann krystallisirt. Die freien Säuren bilden sehr zerfliessliche krystallinische Massen. Ihre Chloride schmelzen: (1, 2) bei 67°; (1, 3) bei 60°; (1, 4) ist flüssig. Ihre Amide schmelzen: (1, 3) bei 186°; (1, 3) bei 161°; (1, 4) bei 131°. Durch Schwefelammonium werden sie zu den entsprechenden Amidobenzolsulfosäuren reducirt.

Amidobenzolsulfosäuren $C_6H_4(NH_2).SO_3H$ entstehen durch Reduction der drei Nitrobenzolsulfosäuren mit Schwefelammonium.

Die Parasäure, gew. **Sulfanilsäure** genannt, wird durch Erhitzen von Anilin (1 Th.) mit rauchender Schwefelsäure (2 Th.) auf 180° bis zum Auftreten von SO_2 gewonnen; beim Verdünnen mit Wasser scheidet sie sich als krystallinische Masse aus. Ihre Diazoverbindungen werden durch HBr in die entsprechenden Brombenzolsulfosäuren, durch HCl in die Chlorbenzolsulfosäuren übergeführt (s. S. 620).

Alle drei Amidobenzolsulfosäuren sind in kaltem Wasser sehr schwer löslich, in Alkohol und Aether aber unlöslich. Die (1, 2)-Säure krystallisirt entweder wasserfrei in Rhomboëdern oder mit $^1/_2H_2O$ in vierseitigen Prismen, die nicht verwittern. Die (1, 3)-Säure, auch Metanilsäure genannt, krystallisirt in feinen Nadeln, oder mit $1^1/_2H_2O$ in verwitternden Prismen. Die Natriumsalze der Amidobenzolsulfosäuren bilden mit Essigsäureanhydrid Acetylderivate (Ber. 17, 708).

Die p-Sulfanilsäure (1, 4) entsteht auch durch Erhitzen von (1, 4)- und (1, 2)-phenolsulfosaurem Anilin:

$$C_6H_4\begin{matrix}OH\\SO_3H.NH_2.C_6H_5\end{matrix} = C_6H_4\begin{matrix}NH_2\\SO_3H\end{matrix} + C_6H_5.OH$$

oder von aethylschwefelsaurem Anilin auf 200°:

$$SO_2\begin{matrix}O.C_2H_5\\OH.NH_2.C_6H_5\end{matrix} = C_6H_4\begin{matrix}NH_2\\SO_3H\end{matrix} + C_2H_5.OH.$$

Mit Kalihydrat geschmolzen bildet sie Anilin und nicht Amidophenol.

Die Sulfanilsäure krystallisirt aus heissem Wasser mit 1 Mol. H_2O in rhombischen Tafeln, die an der Luft verwittern und löst sich in 112 Th. Wasser von 15° (Ber. 14, 1933). Bei der Oxydation mit MnO_2 und Schwefelsäure oder mit Chromsäure bildet sie in beträchtlicher Menge Chinon.

Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die 3 Amidobenzolsulfosäuren entstehen die Anhydride der **Diazobenzolsulfosäuren** (v. S. 618):

$$C_6H_4\begin{matrix}SO_2.OH\\N_2.OH\end{matrix} \qquad C_6H_4\begin{matrix}SO_2\\N_2\end{matrix}>O$$

Diazobenzolsulfosäure — Anhydrid.

Die wasserhaltigen Sulfosäuren sind nicht bekannt, sondern gehen so-

gleich in ihre Anhydride über. Es ist bemerkenswerth, dass, während sonst von den Benzolbiderivaten fast nur die Orthoverbindungen innere Anhydride geben (v. S. 342) alle 3 isom. Diazosulfosäuren zur Anhydridbildung befähigt sind.

Man gewinnt die p-*Diazobenzolsulfosäure* (ihr Anhydrid) durch Lösen von Sulfanilsäure in Natronlauge, Versetzen mit der aeq. Menge Natriumnitrit und Eingiessen des Gemenges in verdünnte Schwefelsäure, wobei sie sich in weissen, schwer löslichen Nadeln abscheidet. Sie zeigt alle Reactionen der Diazoverbindungen, bildet beim Erhitzen mit Wasser auf 80° p-Phenolsulfosäure, mit absolutem Alkohol Benzolsulfosäure und dient zur Darstellung verschiedener Azofarbstoffe.

Die m-*Diazobenzolsulfosäure*, aus Metanilsäure (S. 650), bildet mit Diphenylamin gepaart das sog. Metanilgelb.

Durch Einwirkung der Diazobenzolsulfosäuren auf alkoholisches Kaliumsulfid wird die Diazogruppe durch SH ersetzt, unter Bildung von Thiophenolsulfosäuren, wie $C_6H_4{<}^{SH}_{SO_3H}$.

Diazoamidoverbindungen der Benzolsulfosäuren (wie von den Benzolcarbonsäuren) sind nicht bekannt.

Durch Einwirkung von HJ-Säure auf die Nitrobenzolsulfochloride $C_6H_4{<}^{NO_2}_{SO_2Cl}$ entstehen die **Sulfimidobenzole**, welche als die Anhydride der Amidobenzolsulfosäuren zu betrachten sind (Ber. 20, 1534..

$C_6H_4{<}^{NH}_{SO_2}$ Sulfimidobenzol $\qquad$ $C_6H_4{<}^{NH_2}_{SO_2.OH}$ Amidobenzolsulfosäure.

Es ist bemerkenswerth, dass alle drei Isomeren zu dieser Anhydridbildung befähigt, ebenso wie die drei Diazobenzolsulfosäuren.

Die Sulfimide sind feste, nicht flüchtige Substanzen, die sich weder mit Säuren noch Basen verbinden.

Durch längeres Erhitzen von Sulfanilsäure mit rauchender Schwefelsäure auf 180° entsteht die **Disulfanilsäure** $C_6H_3(NH_2)(SO_3H)_2$ (1, 4, 2-NH_2 in 1), welche durch Ersetzung der Amidogruppe durch H m-Benzoldisulfosäure bildet (S. 649).

Toluolsulfosäuren $C_6H_4(CH_3).SO_3H$. Beim Lösen von Toluol in Schwefelsäure oder durch Einwirkung von Chlorsulfonsäure entsteht wesentlich die Paraverbindung, neben der Ortho- und Metaverbindung (Ber. 17, Ref. 283). Das Chlorid der Parasäure ist fest und schmilzt bei 69°, das der Orthosäure ist flüssig. Mit Aetzkali geschmolzen bildet die Parasäure Parakresol und Paraoxybenzoësäure, die Orthosäure aber Orthokresol und Salicylsäure. Durch Oxydation mit Chromsäuremischung entsteht aus ersterer Parasulfobenzoësäure, während letztere zerstört wird.

Toluoldisulfosäuren $C_6H_3(CH_3)(SO_3H)_2$. Alle sechs isomeren Säuren sind bekannt (Ber. 20, 350).

Phenole.

Durch Ersetzung von Wasserstoff in den Benzolen durch Hydroxyle deriviren die ein-, zwei- und dreiwerthigen Phenole:

$C_6H_5.OH$	$C_6H_4(OH)_2$	$C_6H_3(OH)_3$
Phenol	Dioxybenzole	Trioxybenzole.

Die Phenole entsprechen den tertiären Alkoholen, indem sie durch Oxydation weder Säuren noch Ketone zu bilden vermögen. Ihr von den Alkoholen abweichender, säureähnlicher Charakter wird durch die mehr negative Natur der Phenylgruppe bedingt (S. 541). Die wichtigsten allgemeinen Bildungsweisen der Phenole sind folgende:

1) Einwirkung von salpetriger Säure auf die wässerige Lösung der Amidokörper, oder Zersetzung der Diazoverbindungen durch Kochen mit Wasser (v. S. 619).

Von den Diazoverbindungen eignen sich namentlich die schwefelsauren Salze, indem die salpetersauren Salze meist leicht Nitrophenole bilden. Am besten löst man die Amidoverbindungen in verdünnter Schwefelsäure (2 Aeq.), fügt wässerige Kaliumnitritlösung hinzu (1 Mol.) und kocht die stark verdünnte Lösung bis zum Aufhören der Stickstoffentwickelung.

2) Schmelzen der Sulfosäuren mit Kali- oder Natronhydrat:

$$C_6H_5.SO_3K + KOH = C_6H_5.OH + SO_3K_2$$

$$C_6H_4\begin{matrix}CH_3\\SO_3K\end{matrix} + KOH = C_6H_4\begin{matrix}CH_3\\OH\end{matrix} + SO_3K_2.$$

Die Sulfogruppe wird hierbei als schwefligsaures Salz abgespalten (vgl. S. 134).

Die Operation wird in einer Silberschale bei höherer oder niederer Temperatur ausgeführt, die Schmelze mit Schwefelsäure übersättigt und das Phenol meist mit Aether ausgeschüttelt.

In den halogen-substituirten Sulfosäuren oder Phenolen werden *beim Schmelzen mit Alkalien auch die Halogene durch Hydroxyle* ersetzt, unter Bildung mehrwerthiger Phenole:

$$C_6H_4Cl\,SO_3K + 2KOH = C_6H_4(OH)_2 + SO_3K_2 + KCl$$

$$C_6H_4Cl.OH + KOH = C_6H_4(OH)_2 + KCl.$$

Zuweilen wird indessen die Sulfogruppe, unter Abspaltung als Sulfat, durch Wasserstoff ersetzt; so giebt Kresolsulfosäure Kresol.

3) In geringer Menge entsteht Phenol aus Benzol durch Einwirkung von Ozon, von Wasserstoffhyperoxyd (Palladiumwasserstoff und Wasser), ferner beim Schütteln mit Natronlauge und Luft (Ber. **14**, 1144).

4) Die halogen-substituirten Benzole reagiren nicht mit Alkalien; wenn aber zugleich Nitrogruppen vorhanden sind, so

werden die Halogene schon beim Erhitzen mit wässerigen Alkalien ersetzt — und zwar um so leichter, je mehr Nitrogruppen vorhanden. So geben Ortho- und Para-chlornitrobenzol (nicht aber Meta-) durch Erhitzen mit Natronlauge auf 120° die entsprechenden Nitrophenole (v. S. 574); die Dinitrochlorbenzole reagiren schon beim Kochen mit Carbonaten, noch leichter das Trinitrochlorbenzol.

Durch Kochen von p-Chlornitrobenzol mit Natron und 60%-gem Alkohol entstehen Nitrophenolaether $C_6H_4(NO_2).OR$; bei Anwendung von absolutem Alkohol findet zugleich Reduction unter Bildung von Chlorazobenzol statt (Ber. 15, 1005).

Auch die Amidogruppe wird in den Nitroamidokörpern durch Kochen mit wässerigen Alkalien durch Hydroxyl ersetzt; Ortho- und para-nitranilin $C_6H_4(NO_2).NH_2$ (nicht aber Meta-) geben die entsprechenden Nitrophenole. In gleicher Weise reagiren auch Orthodinitroproducte (vgl. S. 573).

5) Trockene Destillation der Salze der Oxysäuren der Benzolreihe mit Kalk (vgl. S. 553):

$$\underset{\text{Oxybenzoësäure}}{C_6H_4(OH).CO_2H} = \underset{\text{Phenol}}{C_6H_5.OH} + CO_2$$

$$\underset{\text{Gallussäure}}{C_6H_2(OH)_3.CO_2H} = \underset{\text{Pyrogallol}}{C_6H_3(OH)_3} + CO_2$$

6) Trockene Destillation verschiedener complicirter Kohlenstoffverbindungen, wie Holz und Steinkohlen. Um die Phenole aus dem Steinkohlentheeröl abzuscheiden, schüttelt man die bei 150—200° siedende Fraction mit wässeriger Kalilauge, trennt die wässerige Lösung von dem aus Kohlenwasserstoffen bestehenden Oel und sättigt dieselbe mit Salzsäure. Die ausgeschiedenen Phenole werden durch fractionirte Destillation gereinigt. Die Holztheeröle (*Kreosot*) bestehen aus einem Gemenge verschiedener Phenole und ihrer Aether; der von 180—300° siedende Antheil enthält Phenol $C_6H_5.OH$, Parakresol $C_6H_4(CH_3).OH$, Phlorol $C_6H_3(CH_3)_2.OH$, ferner Guajacol $C_6H_4(O.CH_3).OH$, Kreosol $C_6H_3(CH_3)(O.CH_3).OH$ und die Dimethylaether von Pyrogallol $C_6H_3(OH)_3$, Methyl- und Propylpyrogallol (Ber. 14, 2005).

7) Eine Synthese der höheren Phenole durch Einführung von Alkylen in den Benzolkern (v. S. 553) findet leicht beim Erhitzen der Phenole mit Alkoholen und $ZnCl_2$ auf etwa 200° statt (Ber. 14, 1842, 17, 669):

$$C_6H_5.OH + C_2H_5.OH = C_6H_4(C_2H_5).OH + H_2O.$$

Zugleich entstehen hierbei Alkylaether der Phenole; mit Methylalkohol entsteht nur Methylphenol $C_6H_5.O.CH_3$. Aehnlich wie $ZnCl_2$ wirken condensirend auch $MgCl_2$ (Ber. 16, 792) und primäre Alkalisulfate (Ber. 16, 2541). Mit Salicylsäure condensiren sich Phenol und Re-

sorcin beim Erhitzen mit Zinkchlorid zu Ketonen, wie Dioxybenzophenon $C_6H_4(OH).CO.C_6H_4.OH$ (Ber. 16, 2298).

8) Im Thierorganismus werden verschiedene Benzolkörper in Phenole verwandelt; so entsteht aus Benzol Phenol, aus Brombenzol Bromphenol, aus Anilin Amidophenol, aus Phenol Hydrochinon. Verschiedene Phenole finden sich fertig gebildet als Phenolschwefelsäuren (S. 656) im Harn von Säugethieren.

Die Phenole sind die Analoga der tertiären Alkohole, besitzen aber einen mehr säureähnlichen Charakter (S. 652); ihr Hydroxylwasserstoff kann bei Einwirkung von Basen, namentlich der Alkalien, leicht durch Metalle ersetzt werden. Durch Kohlensäure werden aus diesen Salzen die Phenole wieder ausgeschieden. Die säureähnliche Natur der Phenole wird durch den Eintritt negativer Gruppen in den Benzolkern erhöht; so zeigt das Trinitrophenol die Eigenschaften einer Säure, indem es kohlensaure Salze zerlegt.

Der Hydroxyl-wasserstoff der Phenole kann ferner durch Alkohol- und Säure-radicale ersetzt werden.

Die *Alkoholaether* entstehen durch Einwirkung der Alkyljodide auf die Salze der Phenole (namentlich die Silbersalze) oder durch Erhitzen der Alkalisalze von Phenolen mit überschüssigen alkylschwefelsauren Salzen in wässeriger oder alkoh. Lösung (v. Ber. 19, Ref. 139):

$$C_6H_5.OH + C_2H_5J + KOH = C_6H_5.O.C_2H_5 + KJ + H_2O,$$

ferner durch trockene Destillation der Phenolaether der Oxysäuren mit Kalk:

$$\underset{\text{Anissäure}}{C_6H_4\begin{matrix}O.CH_3\\CO_2H\end{matrix}} = \underset{\text{Methylphenol.}}{C_6H_5.O.CH_3} + CO_2$$

Durch Kochen mit Alkalien werden die Alkoholaether nicht verändert; beim Erhitzen mit HJ- oder HCl-Säure aber werden sie in die Componenten gespalten:

$$C_2H_5.O.CH_3 + HJ = C_6H_5.OH + CH_3.J.$$

Die *Säureester* entstehen durch Einwirkung der Säurechloride oder -anhydride auf die Phenole oder ihre Salze; ferner durch Erwärmen der Phenole mit Säuren und $POCl_3$. Beim Kochen mit Alkalien oder selbst mit Wasser werden sie, gleich allen Estern, in ihre Componenten gespalten.

Um in den mehrwerthigen Phenolen alle Hydroxylwasserstoffe durch Acetylgruppen zu substituiren, empfiehlt es sich, dieselben mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat zu erhitzen.

Bei der Einwirkung von Schwefelphosphor entstehen aus den Phenolen Thiophenole:

$$5C_6H_5.OH + P_2S_5 = 5C_6H_5.SH + P_2O_5.$$

Durch Halogenverbindungen des Phosphors wird in den Phenolen das Hydroxyl durch Halogene ersetzt, unter Bildung substituirter Benzole. Erhitzt man die Phenole mit Zinkstaub, so werden sie zu Kohlenwasserstoffen reducirt. Beim Erhitzen mit Chlorzinkammoniak entstehen Aniline (vgl. S. 579).

Fügt man zu der Lösung von Kaliumnitrit (6%) in conc. Schwefelsäure Phenole (ein- oder mehrwerthige), so entstehen intensive Färbungen; mit gew. Phenol eine braune, dann grüne, und zuletzt königsblaue Färbung (Reaction von Liebermann) (s. Ber. 17, 1875). Es entstehen hierbei Farbstoffe, deren Natur jedoch noch nicht aufgeklärt ist. Aehnliche Färbungen geben die Phenole bei Gegenwart von SO_4H_2 auch mit Diazokörpern und Nitrosokörpern (vgl. S. 622). Auch durch Eisenchlorid werden die Lösungen der meisten Phenole gefärbt.

In allen Phenolen kann ferner der Wasserstoff des Benzolrestes durch Halogene und die Gruppen NO_2, SO_3H etc. substituirt werden. In den Alkoholaethern der Nitrophenole kann (ähnlich wie in den Säureestern) durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak die OH-Gruppe durch NH_2 ersetzt werden (vgl. S. 579):

$$C_6H_4(NO_2).O.CH_3 + NH_3 = C_6H_4(NO_2).NH_2 + CH_3.OH.$$

Bei der Einwirkung von Natrium und Kohlendioxyd können die Phenole und ihre Halogenproducte in Oxysäuren übergeführt werden (vgl. aromatische Säuren):

$$C_6H_5.OH + CO_2 = C_6H_4(OH).CO_2H.$$

Mit Chloroform nnd Aetznatron bilden die Phenole Oxyaldehyde wie $C_6H_4(OH).CHO$, mit Vierfach-chlorkohlenstoff entstehen Oxysäuren (siehe diese). Mit den Diazokörpern bilden die Phenole Azoverbindungen, zu welchen die als Farbstoffe verwandten Tropaeoline gehören (vgl. S. 630). Mit Benzotrichlorid $C_6H_5.CCl_3$ geben alle Phenole Farbstoffe, die zu der Reihe der Aurine gehören und vom Triphenylmethan $CH(C_6H_5)_3$ deriviren (s. dieses). Mit Phtalsäure verbinden sich die Phenole zu den sog. Phtaleïnen.

Einwerthige Phenole.

Phenol	$C_6H_5.OH$
Kresole	$C_6H_4(CH_3).OH$
Xylenole	$C_6H_3(CH_3)_2.OH$ etc.

Benzophenol $C_6H_5.OH$, Phenol, Carbolsäure (Kreosot) wurde zuerst von Runge im Steinkohlentheer aufgefunden (1834). Es entsteht aus Amidobenzol, aus Benzolsulfosäure, aus den 3 Oxybenzoësäuren etc. nach den angegebenen Methoden. Fertig gebildet findet es sich im *Castoreum* und im Harn von Herbivoren.

Das käufliche Phenol bildet eine farblose krystallinische Masse, die sich allmählich röthlich färbt und an der Luft zer-

fliesst. Das ganz reine Phenol krystallisirt in langen farblosen Prismen, schmilzt bei 42° und siedet bei 183°; sp. Gew. 1,084 bei 0°. Es besitzt einen charakteristischen Geruch, schmeckt sehr brennend und wirkt giftig und antiseptisch. Löst sich in 15 Th. Wasser von 20°, sehr leicht in Alkohol, Aether und Eisessig. Durch Eisenoxydsalze werden die neutralen Lösungen violett gefärbt. Bromwasser fällt aus selbst sehr verdünnten Lösungen Tribromphenol. Durch Schmelzen von Phenol mit Kalihydrat entstehen Diphenole $C_{12}H_8(OH)_2$ — Derivate des Diphenyls (siehe dieses).

Das Phenolkalium $C_6H_5.OK$, durch Auflösen von Phenol in Kalilauge erhalten, krystallisirt in feinen, leicht löslichen Nadeln. Durch CO_2 wird aus ihm Phenol ausgeschieden, welches daher nicht in kohlensauren Alkalien löslich ist. Aehnliche Verbindungen bilden auch Baryt, Kalk und Bleioxyd.

Durch Erhitzen von Phenol mit Essigsäureanhydrid und $ZnCl_2$ entsteht das sog. Phenacetein oder Phenacetolin $C_{16}H_{12}O_2$ (Ber. 15, 2907), das als Indicator in der Alkalimetrie Anwendung findet (Ber. 14, 2306).

Säureester des Phenols (vgl. S. 654).

Phenylschwefelsäure $C_6H_5.O.SO_3H$ ist in freiem Zustande nicht bekannt, da sie, aus ihren Salzen durch concentr. Salzsäure ausgeschieden, sogleich in Phenol und Schwefelsäure zerfällt. Ihr Kaliumsalz $C_6H_5.O.SO_3K$ bildet in kaltem Wasser schwer lösliche blätterige Krystalle und findet sich im Harn von Herbivoren, wie auch (nach dem Genuss von Phenol) im Harn des Menschen und Hundes. Synthetisch entsteht es, gleich dem anderer Phenole, durch Erhitzen von Phenolkalium mit Pyroschwefelsäure-Kalium in wässeriger Lösung (Ber. 9, 1715). Die Phenylschwefelsäuren sind in wässeriger und alkalischer Lösung sehr beständig, beim Erwärmen mit Mineralsäuren werden sie aber rasch gespalten. Beim Erhitzen von Phenylschwefelsäure-kalium im Rohr geht es glatt in p-Phenolsulfosäure-kalium über

$$C_6H_5.O.SO_2.OK \text{ bildet } C_6H_4\begin{matrix}OH\\SO_2.OK\end{matrix}.$$

Phenolester der Phosphorsäure entstehen durch Einwirkung on PCl_5 auf Phenol (neben Chloriden):

$$PO\begin{matrix}(OH)_2\\O.C_6H_5\end{matrix} \qquad PO\begin{matrix}OH\\(O.C_6H_5)_2\end{matrix} \text{ und } PO(O.C_6H_5)_3.$$

Der **Triphenylester** entsteht leicht durch Kochen von Phenol mit Phosphoroxychlorid (Ber. 16, 1763). Er ist krystallinisch, schmilzt bei 45° und siedet gegen 400°. Mit Cyankalium destillirt bildet er Benzonitril $C_6H_5.CN$.

Ueber die Phosphorsäureester der höheren Phenole und ihre Ueberführung in Nitrile s. Ber. 18, 1700.

Durch Einwirkung von CO_2 auf trockenes Phenolnatrium entsteht schon bei gew. Temperatur (namentlich unter Druck) das Natriumsalz der **Phenylkohlensäure** (Ber. 18, Ref. 440):

$$C_6H_5.ONa + CO_2 = C_6H_5.O.CO_2Na$$

als ein weisses hygroskopisches Pulver, das durch Wasser wieder zerlegt wird. Beim Erhitzen unter Druck auf 120—130° wird es glatt in Natriumsalicylat umgewandelt:

$$C_6H_5.O.CO_2Na \text{ bildet } C_6H_4\begin{matrix}OH\\CO_2Na,\end{matrix}$$

ähnlich wie aus Phenylschwefelsäure Phenolsulfosäure entsteht (S. 656). Mit Phenolnatrium auf 190° erhitzt bildet Phenylkohlensäure-natrium Dinatriumsalicylat und Phenol:

$$C_6H_5.O.CO_2Na + C_6H_5.ONa = C_6H_4(ONa).CO_2Na + C_6H_5.OH.$$

Kohlensäure-phenylester $CO(O.C_6H_5)_2$, **Phenylcarbonat**, entsteht durch Erhitzen von Phenol mit Phosgen $COCl_2$ auf 150°. Sehr leicht gewinnt man ihn durch Einleiten von Phosgen in die wässerige Lösung von Phenolnatrium (Jour. pr. Ch. **27**, 39).

Er krystallisirt aus Alkohol in glänzenden Nadeln und schmilzt bei 78°. Durch Erhitzen mit Natronhydrat auf 200° bildet er salicylsaures Natron (s. dieses).

Gemischte Carbonate von Phenol mit Alkylen, wie **Phenylaethylcarbonat** $CO_3(C_2H_5)(C_6H_5)$ entstehen durch Einwirkung der Chlorameisensäureester auf die Natriumsalze der Phenole.

Der **Essigsäureester** $C_6H_5.O.C_2H_3O$ entsteht auch durch Kochen des Phosphorsäureesters mit essigsaurem Kalium (s. o.) und bildet eine angenehm riechende Flüssigkeit, die bei 190° siedet.

Phenylglycolsäure $CH_2\begin{matrix}O.C_6H_5\\CO_2H\end{matrix}$ **Phenoxylessigsäure** (isomer mit Mandelsäure), entsteht durch Erhitzen von Monochloressigsäure mit Phenolkalium auf 150°. Lange seideglänzende Nadeln, die bei 96° schmelzen. In analoger Weise reagiren auch alle anderen Phenole.

Durch Einwirkung von Phenolnatrium auf Chloracetessigsäureester (S. 260) entsteht:

Phenoxyl-acetessigsäureester $C_6H_5.O.CH\begin{matrix}CO.CH_3\\CO_2.C_2H_5\end{matrix}$ ein dunkles Oel, das durch Schwefelsäure unter Austritt von Wasser zu Methylcumarilsäureester condensirt wird. In analoger Weise entstehen auch andere Cumarilverbindungen (s. diese u. Ber. **19**, 1291).

Oxalsäure-aethylphenylester $C_2O_2\begin{matrix}O.C_6H_5\\O.C_2H_5\end{matrix}$ entsteht durch Einwirkung von Chloroxalsäureester (S. 398) auf Phenol und bildet ein bei 236° siedendes Oel, das mit Wasser allmählich in Phenol, Oxalsäure und Alkohol zerfällt.

Bernsteinsäure-phenylester $C_2H_4(CO_2.C_6H_5)_2$, aus Phenol mit Succinylchlorid entstehend, bildet glänzende Blättchen, schmilzt bei 118° und siedet bei 330°.

Allophansäure-phenylester $CO\begin{matrix}NH_2\\NH.CO_2.C_6H_5\end{matrix}$ (v. S. 385) entsteht beim

Einleiten von Cyansäuredämpfen in wasserfreies Phenol. Eine krystallinische Masse, die sich bei 150° in Phenol und Cyanursäure zersetzt.

Orthoameisensäurephenylester $CH(O.C_6H_5)_3$ entsteht beim Kochen von Phenol mit Natronlauge und Chloroform (als Nebenproduct bei der Bildung von Oxybenzaldehyd). Er krystallisirt in weissen Nadeln, schmilzt bei 71° und destillirt unter 50 mm. Druck bei 265°.

Ueber Silicate der Phenole s. Ber. 18, 1679.

Alkoholaether des Phenols (vgl. S. 654).

Phenolmethylaether $C_6H_5.O.CH_3$, **Anisol**, entsteht: durch Erhitzen von Phenol mit Kali und Methyljodid oder methylschwefelsaurem Kali in alkohol. Lösung; durch Destillation von Anissäure oder Methylsalicylsäure mit Kalk oder Baryt (s. S. 654); ferner beim Leiten von Methylchlorid in Phenolnatrium bei 200° (Ber. 16, 2513).

Er bildet eine ätherisch riechende Flüssigkeit, die bei 152° siedet; sp. Gew. 0,991 bei 15°. Mit HJ-Säure auf 130° erhitzt zerfällt er in Phenol und Methylalkohol. Durch Zinkstaub wird er nicht reducirt.

Durch Einwirkung von Brom entstehen aus ihm Substitutionsproducte: Bromanisol $C_6H_4Br.OCH_3$, eine bei 223° siedende Flüssigkeit; Dibromanisol krystallisirt in rhombischen Tafeln, schmilzt bei 59° und siedet bei 272°; Tribromanisol schmilzt bei 87° und sublimirt. Durch weitere Einwirkung von Brom entsteht Bromanil $C_6Br_4O_2$.

Durch Einwirkung von Salpetersäure auf Anisol entstehen zwei Mono-nitroanisole (1, 4) und (1, 2).

Phenolaethylaether $C_6H_5.O.C_2H_5$, **Phenetol**, aus Phenol und aus Aethylsalicylsäure, ist eine aromatisch riechende, bei 172° siedende Flüssigkeit. Der Isoamylaether siedet bei 225°.

Phenol-aethylenaether $(C_6H_5.O)_2C_2H_4$ entsteht aus Aethylenbromid und Phenolkalium und bildet bei 95° schmelzende Blättchen.

Phenylaether $(C_6H_5)_2O$, **Diphenyloxyd**, entsteht durch Destillation von benzoësaurem Kupfer (neben Benzoësäurephenylaether) und durch Erwärmen eines Gemenges von schwefelsaurem Diazobenzol mit Phenol; ferner beim Erhitzen von Phenol mit $ZnCl_2$ auf 350° oder besser mit $AlCl_3$ (Ber. 14, 189). Er krystallisirt in langen Nadeln, riecht geraniumartig, schmilzt bei 28° und siedet bei 252°. Ist in Alkohol und Aether leicht löslich. Wird durch Erhitzen mit Zinkstaub oder HJ-Säure nicht reducirt.

Thiophenol $C_6H_5.SH$, Phenylmercaptan, entsteht durch Einwirkung von P_2S_5 auf Phenol oder Benzolsulfosäure-Natrium, oder von Zink und Schwefelsäure auf $C_6H_5.SO_2Cl$ (S. 645). Man gewinnt es am leichtesten durch Destillation von Benzolsulfosäure-Natrium mit Kaliumhydrosulfid (Ber. 17, 2080). Es ist eine bewegliche, widerlich riechende Flüssigkeit, die bei 168° siedet; sp. Gew. 1,078 bei 14°. Löst sich leicht in Alkohol und Aether. Aehnlich den Mercaptanen reagirt es leicht mit Metalloxyden. Die Quecksilberverbindung $(C_6H_5.S)_2Hg$ krystallisirt aus Alkohol in glänzenden Nadeln. Die alkoholische Lösung von Thiophenol wird durch Silber-, Quecksilber- und Bleisalze gefällt.

Mit α-, β- und γ-Ketonsäuren verbindet sich Phenylmercaptan zu Mercaptal-ähnlichen Verbindungen (S. 315 u. Ber. **19**, 1787). Durch Einwirkung von Chlorkohlensäureester auf Thiophenol-zink entstehen Phenylthioameisensäureester $C_6H_5.S.CO_2R$ (Ber. **19**, 1228).

Phenylsulfid $(C_6H_5)_2S$ entsteht durch Destillation von Phenol mit P_2S_5 (neben Thiophenol) und bei der trockenen Destillation von Benzolsulfosäure-Natrium. Eine farblose, lauchartig riechende Flüssigkeit, die bei 292° siedet; sp. Gew. 1,12. Durch Salpetersäure wird es zu Phenylsulfon (S. 648) oxydirt.

Phenyldisulfid $(C_6H_5)_2S_2$ entsteht: durch Oxydation von Thiophenol mit verdünnter Salpetersäure; durch Einwirkung von Jod auf die wässerige Lösung von Thiophenolkalium:

$$2C_6H_5.SK + J_2 = (C_6H_5)_2S_2 + 2KJ;$$

durch Reduction von Benzolsulfochlorid durch Cyankalium in alkoh. Lösung. Es krystallisirt aus Alkohol in glänzenden Nadeln, die bei 60° schmelzen. Durch Salpetersäure wird es zu Benzolsulfosäure oxydirt. Durch nascirenden Wasserstoff entsteht Thiophenol; ebenso auch durch Einwirkung von K_2S (Ber. **19**, 3129).

Phenyldisulfide mit zwei verschiedenen Radicalen entstehen durch Einwirkung von Brom auf das Gemenge zweier Thiophenole (Ber. **19**, 3132, **20**, 189):

$$C_6H_5.SH + C_6H_4(CH_3).SH + Br_2 = \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_4(CH_3) \end{matrix}\!\!>\!S_2 + 2HBr.$$

Substitutionsproducte des Phenols.

Durch Eintritt von Halogenatomen wird der säureartige Charakter des Phenols beträchtlich erhöht; so zersetzt Trichlorphenol sehr leicht die Alkalicarbonate. Beim Schmelzen mit Kalihydrat wird das Halogen durch die Hydroxylgruppe ersetzt (vgl. S. 652):

$$C_6H_4Cl.OH + KOH = C_6H_4(OH)_2 + KCl.$$

Es entstehen aber bei dieser Reaction häufig nicht die entsprechenden Isomeren, sondern das mehr beständige Derivat; so bilden alle drei Bromphenole Resorcin.

Die Einwirkung von Chlor und Brom findet sehr leicht statt; so fällt Brom aus Phenollösungen direct Tribromphenole. Die Jodproducte entstehen durch Eintragen von Jod und Jodsäure in die Lösung von Phenol in verdünnter Kalilauge:

$$5C_6H_6O + 2J_2 + JO_3H = 5C_6H_5JO + 3H_2O$$

oder durch Einwirkung von Jod und Quecksilberoxyd (vgl. S. 70). Im letzteren Falle entsteht vorzüglich Dijodphenol.

Auf indirecte Weise erhält man substituirte Phenole: 1) aus den substituirten Anilinen, durch Ersetzung der Gruppe NH_2 mittelst der Diazoverbindungen durch Hydroxyl; 2) aus den Nitrophenolen durch Ersetzung der Nitrogruppe (durch Vermittelung der Amido- und Dia-

zoderivate) durch Halogene; 3) durch Destillation der substituirten Oxysäuren mit Kalk oder Baryt:

$$C_6H_3Br\begin{matrix}OH\\CO_2H\end{matrix} = C_6H_4Br.OH + CO_2.$$

Bromsalicylsäure.

Durch Einwirkung von Natriumamalgam werden die Halogenatome umgekehrt durch Wasserstoff ersetzt.

Chlorphenole $C_6H_4Cl.OH$. Beim Einleiten von Chlor in Phenol, beim Erwärmen, entstehen Ortho- und Para-chlorphenol, welche man durch fractionirte Destillation trennt. In ganz reinem Zustande erhält man die 3 Chlorphenole aus den 3 Chloranilinen (aus den Chlornitrobenzolen). (1, 2)-*Chlorphenol* (auch aus flüchtigem Orthonitrophenol erhalten) siedet bei 176°, erstarrt bei —12° und schmilzt bei +7°. Giebt beim Schmelzen mit KOH Pyrocatechin. (1, 3)-*Chlorphenol*, aus (1, 3)-Chloranilin, schmilzt bei 28,5° und siedet bei 212°. (1, 4)-*Chlorphenol* (para) bildet an der Luft sich röthende farblose Prismen, schmilzt bei 37° (41°) und siedet bei 217°. Giebt mit Kalihydrat geschmolzen Hydrochinon. Alle drei Chlorphenole besitzen einen sehr scharfen, lange anhaftenden Geruch.

Dichlorphenol $C_6H_3Cl_2.OH$, (1, 2, 4—OH in 1) aus Phenol, schmilzt bei 43° und siedet bei 210°; giebt mit PCl_5 (1, 2, 4)-Trichlorbenzol. **Trichlorphenol** $C_6H_2Cl_3.OH$ (1, 3, 5, OH) (vgl. S. 575), durch Einwirkung von Chlor auf Phenol erhalten, schmilzt bei 68°, siedet bei 244° und reagirt sauer. **Pentachlorphenol** $C_6Cl_5.OH$, durch Chloriren von Phenol bei Gegenwart von $SbCl_3$ erhalten, schmilzt bei 187°.

Bromphenole $C_6H_4Br.OH$ (v. Ann. 234, 129). Beim Einleiten von Bromdampf in Phenol, oder beim Bromiren der Lösung von Phenol in Eisessig, entstehen hauptsächlich (1, 4)- und (1, 2)-Monobromphenol; unter gewissen Bedingungen scheint auch (1, 3) zu entstehen. In reinem Zustande sind sie aus den Bromanilinen erhalten worden.

(1, 2)-*Bromphenol*, aus (1, 2)-Bromanilin und (1, 2)-Nitrophenol, ist flüssig und siedet bei 195°. (1, 3)-*Bromphenol*, aus (1, 3)-Bromanilin, schmilzt bei 32—33° und siedet bei 236°. (1, 4)-*Bromphenol* entsteht in vorherrschender Menge beim Bromiren von Phenol und ist auch aus (1, 4)-Bromanilin und aus Bromsalicylsäure erhalten worden. Es bildet grosse Krystalle, schmilzt bei 64° (66,4°) und siedet bei 238°. Durch Einwirkung von PBr_5 entsteht aus ihm (1, 4)-Dibrombenzol.

Dibromphenol $C_6H_3Br_2.OH$ (1, 2, 4—OH in 1), aus Phenol, schmilzt bei 40°. **Tribromphenol** $C_6H_2Br_3.OH$ (1, 3, 5, OH) wird durch Bromwasser direct aus wässeriger Phenollösung gefällt. Es krystallisirt aus Alkohol in seideglänzenden Nadeln, die bei 92° schmelzen. Durch PBr_5 entsteht aus ihm bei 98° schmelzendes unsymm. Tetrabrombenzol (S. 568). Durch Salpetersäure entsteht Pikrinsäure. **Tetrabromphenol** $C_6HBr_4.OH$ schmilzt bei 120°, **Pentabromphenol** $C_6Br_5.OH$ bei 225°.

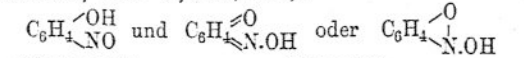
Jodphenole $C_6H_4J.OH$. Beim Jodiren von Phenol, mit Jod und Jodsäure, sollen alle drei Monojodphenole entstehen, von denen Ortho-

und Meta- mit Wasserdampf überdestilliren, Para- aber zurückbleibt (Ber. 6, 1251).

(1, 2)-*Jodphenol* entsteht auch aus (1, 2)-Amidophenol und aus Jodsalicylsäure; ferner durch Einwirkung von Jod auf Phenolnatrium (Ber. 16, 1897). Es schmilzt bei 43° und giebt mit KOH geschmolzen Pyrocatechin (bis 200°) und Resorcin. (1, 4)-*Jodphenol*, aus Phenol, (1, 4)-Amidophenol und aus (1, 4)-Jodanilin, schmilzt bei 89° und giebt mit KOH geschmolzen bei 160° Hydrochinon, bei höherer Temperatur aber Resorcin.

Nitrosoproducte des Phenols.

Die sog. Nitrosophenole sind zuerst, analog den Nitrosobenzolen (S. 577), durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Phenole erhalten worden; andererseits entstehen sie aus Chinonen durch Einwirkung von Hydroxylamin und können daher als Isonitrosoverbindungen (s. S. 186) oder Chinonoxime (s. Chinon) aufgefasst werden. Ihren Bildungsweisen nach besitzen sie demnach die Formeln von Nitrosophenolen oder von Chinonoximen (Goldschmidt, Ber. 17, 213, 801):



Nitrosophenol Chinonoxim

welche Formeln vielleicht tautomer sind.

Für die Chinonoximformeln spricht die Bildung des Chinondioxim (S. 633) und das Verhalten der beiden Nitrosonaphtole gegen Hydroxylamin und ihrer Aether beim Reduciren (s. Nitrosonaphtole u. Ber. 18, 571); ferner die Einwirkung von Methylhydroxylamin auf Naphtochinon (Ber. 18, 2224), der schwach basische Charakter der Nitrosophenole (18, 3198) und die Bildung von Unterchlorigsäure-estern $C_6H_4(O).NOCl$ bei der Einwirkung von Chlorkalk (Ber. 19, 280). Für die Nitrosophenolformel spricht die Oxydirbarkeit zu Nitrophenolen und die Reduction zu Amidophenolen.

Die sog. Nitrosophenole entstehen:

1) durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Phenole:

$$C_6H_5.OH + NO.OH = C_6H_4(NO).OH + H_2O.$$

Man löst das Phenol in verdünnten Alkalien, fügt die aeq. Menge Natriumnitrit hinzu, kühlt die Lösung mit Eis und übersättigt dann allmählig mit verdünnter Schwefelsäure oder Essigsäure (Ber. 8, 614). Anstatt mit salpetriger Säure kann man auch auf die wässerige Lösung der Phenole mit Nitrosylschwefelsäure $SO_2\begin{matrix}O.NO\\OH\end{matrix}$ einwirken (Ann. 188, 353). In beiden Fällen findet aber durch die frei werdende salpetrige Säure beträchtliche Verharzung statt; man wendet daher zweckmässiger Nitrite von Schwermetallen an, welche durch die Phenole selbst zerlegt werden (Ber. 16, 3080). In manchen Fällen eignet sich die Einwirkung von Amylnitrit auf die Natriumsalze der Phenole.

Es ist bemerkenswerth, dass bei diesen Reactionen die ein-

werthigen Phenole nur Mononitrosoverbindungen bilden, während bei den zweiwerthigen Phenolen der Metareihe (wie Resorcin, Orcin) direct 2 Nitrosogruppen eintreten.

2) Durch Einwirkung von HCl-Hydroxylamin auf Chinone in wässeriger oder alkoh. Lösung, während durch freies Hydroxylamin die Chinone zu Hydrochinonen reducirt werden (Ber. 17, 2061).

---

p-Nitrosophenol, Chinonoxim $C_6H_4(NO).OH$ oder $C_6H_4{=}O{=}N{\cdot}OH$ entsteht, ausser nach den erwähnten Methoden, auch durch eine eigenthümliche Spaltung des Nitroso-dimethyl- oder diaethylanilins (S. 587) durch Natronlauge:

$$C_6H_4(NO).N(CH_3)_2 + NaOH = C_6H_4(NO).ONa + NH(CH_3)_2.$$

Ferner entsteht es durch Einwirkung von HCl-Hydroxylamin auf Chinon $C_6H_4O_2$ in wässeriger Lösung (s. o.).

Darstellung. Man gewinnt das Nitrosophenol aus Phenol durch Einwirkung von NO_2K und Essigsäure (Ber. 7, 967) oder von Nitrosylschwefelsäure (Ann. 188, 360). Zweckmässiger wird es aus Nitrosodimethylanilin dargestellt. Das reine (alkoholfreie) ClH-Salz des letzteren wird in kochende verdünnte Natronlauge eingetragen, das gebildete Dimethylamin abdestillirt, der Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt (Ber. 7, 964 und 8, 622).

Das Natriumsalz des Nitrosophenols entsteht leicht, wenn man in die conc. Lösung von Natriumaethylat (1 Mol.) in Alkohol Phenol (1 Mol.) und dann Amylnitrit (1 Mol.) einträgt und über Schwefelsäure verdunstet (Ber. 17, 400). Durch Zerlegen des Natriumsalzes mit verdünnter Schwefelsäure gewinnt man leicht das freie Nitrosophenol (Ber. 17, 803).

Das reine Nitrosophenol krystallisirt aus heissem Wasser in farblosen feinen Nadeln, die sich leicht bräunen, aus Aether in grünbraunen grossen Blättern. Es löst sich in Wasser, Alkohol und Aether mit hellgrüner Farbe. Beim Erhitzen schmilzt es unter Zersetzung und verpufft bei 110—120°. Das Natriumsalz krystallisirt mit $2H_2O$ in rothen Nadeln; die Salze der Schwermetalle fällen aus der Lösung amorphe dunkle Niederschläge.

Durch Salpetersäure, wie auch durch Ferridcyankalium in alkalischer Lösung, wird das Nitrosophenol zu Paranitrophenol oxydirt; durch Zinn und Salzsäure wird es zu Paraamidophenol reducirt. Durch Salzsäure wird es in Dichloramidophenol verwandelt. Durch salpetrige Säure, wie auch durch Hydroxylamin entsteht Diazophenol:

$$C_6H_4(OH)NO + NH_2.OH = C_6H_4(OH).N_2.OH + H_2O.$$

In gleicher Weise bildet es mit den Aminen Azoverbindungen (S. 627), welche auch beim Schmelzen mit Aetzkali entstehen. Fügt man zu dem Gemenge von Nitrosophenol mit Phenol wenig conc. Schwefelsäure,

so entsteht eine dunkelrothe Färbung, die durch Kalilauge in dunkelblau übergeht (s. S. 655).

Aehnliche Nitrosoderivate geben auch andere Phenole, wie Naphtol, Resorcin und Orcin; andererseits werden dieselben auch aus den entsprechenden Chinonen durch Einwirkung von HCl-Hydroxylamin gebildet (s. Ber. 17, 2060).

Durch Einwirkung von HCl-Hydroxylamin auf p-Nitrosophenol (oder auf Chinon oder Hydrochinon in salzsaurer Lösung, entsteht **Chinondioxim** $HO.N:C_6H_4:N.OH$ (Ber. 20, 613), das aus heissem Wasser in gelblichen Nadeln krystallisirt. Es ist weniger sauer als Nitrosophenol und zersetzt sich beim Erhitzen erst gegen 240°. Durch Zinnchlorür und Salzsäure wird es zu p-Phenylendiamin reducirt, durch Ferridcyankalium in alkalischer Lösung zu p-Dinitrosobenzol (S. 577) oxydirt. Die Bildung des Chinondioxims bestätigt die Auffassung des Nitrosophenols als Chinonmonoxim (S. 661).

Nitroproducte des Phenols.

Die Nitrirung der Phenole findet, ähnlich wie die der Aniline, sehr leicht statt. Durch Eintritt der Nitrogruppen wird der säureartige Charakter der Phenole beträchtlich erhöht. Alle Nitrophenole zersetzen kohlensaure Alkalien. Das Trinitrophenol verhält sich ganz wie eine Säure; sein Chloranhydrid $C_6H_2(NO_2)_3Cl$ reagirt leicht mit Wasser unter Rückbildung von Trinitrophenol (v. S. 653). Der Benzolrest der Nitrophenole kann leicht durch Halogene substituirt werden, während die Nitrokohlenwasserstoffe sich nur schwierig chloriren lassen.

Bei der Einwirkung verdünnter Salpetersäure auf Phenol entstehen o- und p-Mononitrophenol (in der Kälte vorherrschend die Paraverbindung).

Zur Darstellung fügt man zu der abgekühlten Lösung von 2 T Salpetersäure (sp. Gew. 1,34) in 4 Th. Wasser allmählich 1 Th. Phenol. Das ausgeschiedene Oel wird mit Wasser gewaschen und mit Wasserdampf destillirt, wobei das flüchtige (1, 2)-Nitrophenol übergeht, während das nichtflüchtige (1, 4)-Nitrophenol zurückbleibt. Man entzieht es dem Rückstande durch Kochen mit Wasser.

o- und p-Nitrophenol erhält man auch durch Erhitzen der entsprechenden Chlor- und Bromnitrobenzole mit Kalilauge auf 120°, während m-Bromnitrobenzol hierbei nicht reagirt (vgl. S. 674). Desgleichen entstehen Ortho- und Paranitrophenol aus den entsprechenden Nitranilinen durch Erhitzen mit Alkalien (S. 653). m-Nitrophenol ist aus m-Nitranilin (aus gew. Dinitrobenzol) durch Kochen der Diazoverbindung mit Wasser erhalten worden. Ueber die Benzoylverbindungen der Nitrophenole s. Ber. 19, 2979.

Mononitrophenole $C_6H_4(NO_2).OH$. Das flüchtige *Orthonitrophenol* (1, 2) krystallisirt in grossen gelben Prismen, ist in Wasser wenig löslich und destillirt leicht mit Wasserdämpfen über. Es besitzt einen eigen-

thümlichen Geruch, schmeckt süsslich, schmilzt bei 45° und siedet bei 214°. Durch Einwirkung von PCl_5 entsteht aus ihm (1, 2)-Chlornitrobenzol. Sein Natriumsalz ist wasserfrei und bildet dunkelrothe Prismen. Der Methylaether $C_6H_4(NO_2).O.CH_3$ schmilzt bei + 9° und siedet bei 265°; wird durch Kalilauge nicht zersetzt.

(1, 3)-*Nitrophenol*, aus (1, 3)-Nitranilin, ist in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich, bildet gelbe Krystalle, schmilzt bei 96° und ist mit Wasserdampf nicht flüchtig. Sein Methylaether schmilzt bei 38° und siedet bei 254°.

(1, 4)-*Nitrophenol* krystallisirt aus heissem Wasser in langen farblosen Nadeln, die an der Luft sich röthen. Es ist geruchlos und schmilzt bei 114°. Durch Einwirkung von PCl_5 entsteht aus ihm (1, 4)-Chlornitrobenzol. Das Kaliumsalz krystallisirt mit $2H_2O$ in goldgelben Nadeln. Der Methylaether schmilzt bei 48° und siedet bei 260°; durch Erhitzen mit Ammoniak bildet er (1, 4)-Nitranilin. Das Nitrophenol kann einerseits in Chinon, andererseits in Anissäure übergeführt werden.

Durch Bromiren von p-Nitrophenol entsteht das **Dibrom-p-nitrophenol** $C_6H_2Br_2\begin{smallmatrix}NO_2\\OH\end{smallmatrix}$ (1, 4, 2, 6—OH in 1), bei 141° schmelzend, das durch Reduction mit Zinn und Salzsäure **Dibrom-p-amidophenol** bildet; letzteres (sein $SnCl_4$-Salz) giebt mit Chlorkalk behandelt das Dibromchinonchlorimid $C_6H_2Br_2\begin{smallmatrix}NCl\\|\\O\end{smallmatrix}$, das mit Phenolen Indophenolfarbstoffe bildet (s. Chinonchlorimide).

α-Dinitrophenol $C_6H_3(NO_2)_2.OH$ (1, 2, 4—OH in 1) entsteht durch directes Nitriren von Phenol, wie auch von (1, 2)- und (1, 4)-Nitrophenol; ferner aus α-Dinitrochlor- und Dinitrobrombenzol (S. 575) beim Kochen mit Alkalien und (neben β-Dinitrophenol) durch Oxydation von Metadinitrobenzol mit alkalischem Ferridcyankalium (v. S. 573). Es krystallisirt aus Alkohol in gelblichen Tafeln und schmilzt bei 114°. Durch PCl_5 geht es in Dinitrochlorbenzol über. Sein Methylaether schmilzt bei 86° und wird durch Kochen mit alkoh. Kali verseift. Durch Erhitzen mit Ammoniak wird der Aether in α-Dinitranilin übergeführt, aus welchem durch Ersetzung der Amidgruppe durch Wasserstoff (mittelst der Diazoverbindung) (1, 3)-Dinitrobenzol gebildet wird.

β-Dinitrophenol (1, 2, 6—OH in 1) entsteht neben dem ersteren beim Nitriren von (1, 2)-Nitrophenol. Es krystallisirt in Nadeln und schmilzt bei 64°. Durch Ersetzung der Gruppe OH durch Wasserstoff geht es ebenfalls in (1, 3)-Dinitrobenzol über.

Beide Dinitrophenole geben bei weiterem Nitriren Pikrinsäure. Durch Nitriren von (1, 3)-Nitrophenol entstehen 3 isomere Dinitrophenole, welche bei 104°, 134° und 141° schmelzen. Durch weiteres Nitriren geben sie Trinitroresorcin.

Trinitrophenole $C_6H_2(NO_2)_3.OH$. **Pikrinsäure**, entsteht durch Nitrirung von Phenol, von (1, 2) und (1, 4)-Nitrophenol und der beiden Dinitrophenole; ferner durch Oxydation von symm. Tri-

nitrobenzol mit Ferridcyankalium. Seine Structur ist daher 1, 2, 4, 6 (OH in 1) (v. S. 575).

Die Pikrinsäure bildet sich ferner bei der Einwirkung voe conc. Salpetersäure auf verschiedene organische Substanzen, wni Indigo, Anilin, Harze, Seide, Leder, Wolle.

Zur Darstellung fügt man Phenol (1 Th.) sehr allmählich zu etwas erwärmter conc. Salpetersäure; die Reaction verläuft sehr heftig unter Entwickelung brauner Dämpfe. Alsdann fügt man noch 3 Th. rauchende Salpetersäure hinzu und kocht einige Zeit, bis die Entwickelung der Dämpfe aufgehört. Die erhaltene harzartige Masse wird dann mit heissem Wasser ausgekocht. Zur Reinigung führt man die erhaltene Pikrinsäure in das Natriumsalz über und fügt zu der Lösung Natriumcarbonat hinzu, wodurch pikrinsaures Natrium in Krystallen ausgeschieden wird.

Die Pikrinsäure krystallisirt aus heissem Wasser und Alkohol in gelben Blättchen oder Prismen und schmeckt sehr bitter. Löst sich in 160 Th. kalten Wassers, ziemlich leicht in heissem Wasser. Ihre Lösungen färben Seide und Wolle schön gelb. Sie schmilzt bei 122,5° und sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt. Das Kaliumsalz $C_6H_2(NO_2)_3OK$ krystallisirt in gelben Nadeln, die sich in 260 Th. Wasser von 15° lösen. Das Natriumsalz löst sich in 10 Th. Wasser von 15° und wird durch Sodalösung aus der Lösung ausgeschieden. Das Ammoniumsalz bildet grosse schöne Nadeln und findet zu Explosionsgemengen Anwendung. Beim Erhitzen oder durch Stoss explodiren alle pikrinsauren Salze sehr heftig.

Durch Einwirkung von PCl_5 auf Pikrinsäure entsteht Trinitrochlorbenzol $C_6H_2(NO_2)_3Cl$ (S. 575), das beim Kochen mit Wasser wieder Pikrinsäure bildet.

Der Methylester der Pikrinsäure entsteht ebenfalls durch Nitriren von Anisol (S. 658) und krystallisirt in Tafeln, die bei 65° schmelzen und sublimiren. Durch alkoh. Kalilösung wird er verseift. Der Aethylester bildet farblose, an der Luft sich bräunende Nadeln und schmilzt bei 78,5°.

Mit vielen Benzolkohlenwasserstoffen, wie Benzol, Naphtalin, Anthracen, bildet die Pikrinsäure schön krystallisirende Verbindungen. Die Benzolverbindung $C_6H_2(NO_2)_3OH.C_6H_6$ krystallisirt aus der heissen Lösung von Pikrinsäure in Benzol in gelben Nadeln, die bei 85—90° schmelzen. An trockener Luft oder durch heisses Wasser zersetzt sie sich in ihre Componenten.

Die durch energisches Nitriren von (1, 3)-Nitrophenol erhaltene sog. Isopikrinsäure stellt Trinitroresorcin $C_6H(NO_2)_3.(OH)_2$ (Styphninsäure) dar.

Durch Einwirkung von Cyankalium auf Pikrinsäure entsteht das Kaliumsalz der Isopurpursäure oder Pikrocyaminsäure $C_8H_5N_5O_6$,

welche im freien Zustande nicht beständig ist. Zur Darstellung des Salzes giesst man die heisse Lösung von 1 Th. Pikrinsäure in 9 Th. Wasser allmählich zu einer auf 60° erwärmten Lösung von 2 Th. CNK in 4 Th. Wasser. Die Flüssigkeit färbt sich dunkelroth und beim Erkalten scheidet sich eine krystallinische Masse aus, die man mit kaltem Wasser wäscht und aus heissem Wasser krystallisirt.

Das Kaliumsalz $C_6H_4N_5O_6K$ krystallisirt in braunen Blättchen mit grünem Goldglanz und stellt das als Ersatz für Orseille dienende *Granatbraun* dar. Löst sich in heissem Wasser und Alkohol mit purpurrother Farbe. Explodirt bei 215°. Andere Salze der Isopurpursäure werden durch doppelte Umsetzung erhalten.

Aehnliche Derivate bilden mit CNK auch die Dinitrophenole.

Zwei isomere **Trinitrophenole** (β- und γ-) sind durch Nitriren von Dinitrophenolen (aus m-Nitrophenol) erhalten worden und sind der Pikrinsäure sehr ähnlich. β-Trinitrophenol schmilzt bei 96°, γ-Trinitrophenol bei 117° (Ber. **16**, 235).

Durch Einwirkung der Halogene auf die Nitrophenole oder durch Nitrirung der Halogenproducte sind zahlreiche Chlornitrophenole erhalten worden.

Amidoderivate des Phenols.

Die Amidophenole entstehen, ähnlich den Anilinen, durch Reduction der Nitrophenole. Bei den mehrfach nitrirten Phenolen findet durch Schwefelammonium eine partielle, durch Zinn und Salzsäure aber eine volle Reduction der Nitrogruppen statt (v. S. 578). So entstehen aus Dinitrophenol $C_6H_3(NO_2)_2.OH$ Nitroamidophenol $C_6H_3(NO_2)(NH_2).OH$ u. Diamidophenol $C_6H_3(NH_2)_2.OH$.

Die säureartige Natur der Phenole wird durch Eintritt der Amidogruppe bedeutend abgeschwächt. Die Amidophenole bilden nicht mehr mit Alkalien Salze, sondern vereinigen sich nur mit Säuren zu Salzen. Aehnlich wie in den Anilinen wird in den Amidophenolen der Amidwasserstoff beim Erhitzen mit Säurechloriden oder Anhydriden durch Säureradicale ersetzt. Die so entstehenden Derivate der Orthoreihe verlieren leicht Wasser und gehen (ähnlich den Orthodiamidoverbindungen) in Anhydrobasen über (v. S. 615):

$$\underset{\text{Acetamidophenol}}{C_6H_4\langle^{NH.CO.CH_3}_{OH}} = \underset{\text{Aethenylamidophenol.}}{C_6H_4\langle^{N}_{O}\rangle C.CH_3} + H_2O$$

Die entsprechenden Methenylverbindungen werden leicht durch Erhitzen von o-Amidophenol mit Ameisensäure oder durch Destillation des HCl-Salzes mit ameisensaurem Natrium erhalten (Ber. **14**, 570):

$$C_6H_4\langle^{NH_2}_{OH}, HCl + CHO.ONa = \underset{\text{Methenyl-amidophenol.}}{C_6H_4\langle^{N}_{O}\rangle CH} + 2H_2O + NaCl$$

Beim Erhitzen mit Salzsäure werden aus den Aethenylverbindungen die Amidophenole regenerirt.

Ganz analoge Anhydroderivate geben auch die Amidothiophenole der Orthoreihe (S. 669).

Monoamidophenole $C_6H_4(NH_2).OH$.

1) **o-Amidophenol** entsteht aus Orthonitrophenol durch Reduction mit Zinn und Salzsäure, wird aus seinem HCl-Salz durch kohlensaure Alkalien in farblosen Blättchen gefällt, die sich leicht bräunen. Leichter gewinnt man es durch Lösen von o-Nitrophenol in ammoniak. Alkohol und Einleiten von H_2S, wobei es sich krystallinisch abscheidet. Es schmilzt bei 170° und ist in Wasser schwer löslich (in 50 Th.).

Durch Einwirkung von Kaliumcyanat auf HCl-Orthoamidophenol entsteht der **Oxyphenylharnstoff** $C_6H_4(OH).NH.CO.NH_2$, der bei 154° schmilzt. Mit Rhodankalium entsteht **Oxyphenylsulfharnstoff** $C_6H_4(OH).NH.CS.NH_2$, der bei 161° schmilzt.

Durch Kochen von o-Amidophenol mit Ameisensäure (s. o.) entsteht

Methenyl-amidophenol $C_6H_4\begin{matrix}\diagup N\diagdown\\ \diagdown O\diagup\end{matrix}CH$, das glasglänzende Krystalle bildet, bei 30,5° schmilzt und bei 182° siedet. Das von ihm derivirende

Oxymethenyl-amidophenol oder **Carbonyl-amidophenol** besitzt eine den Lactamen oder Lactimen (s. diese) analoge Atomgruppirung

$$C_6H_4\begin{matrix}\diagup N\diagdown\\ \diagdown O\diagup\end{matrix}C.OH \quad \text{oder} \quad C_6H_4\begin{matrix}\diagup NH\diagdown\\ \diagdown O\diagup\end{matrix}CO.$$

welche beide Formeln vielleicht tautomer sind. Dasselbe entsteht durch Einwirkung von Chlorkohlensäureester auf o-Amidophenol und durch Erhitzen von Oxyphenylharnstoff (s. o.) (durch Abspaltung von NH_3). Es sublimirt in perlmutterglänzenden Blättchen, schmilzt bei 137° und giebt ein Acetylderivat, das bei 95° schmilzt (Ber. **16**, 1829). Am leichtesten gewinnt man es durch Einleiten von Phosgen $COCl_2$ in die Lösung von o-Amidophenol in Benzol (Ber. **20**, 177). Bei den meisten Reactionen reagirt es als Lactam (ibid.); ebenso verbindet es sich als CO-Verbindung mit Phenylhydrazin (Ber. **19**, 2270).

Durch Ersetzung eines H-Atoms durch Alkyle deriviren von ihm zwei verschiedene Aether

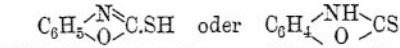
$$C_6H_4\begin{matrix}\diagup N\diagdown\\ \diagdown O\diagup\end{matrix}C.O.C_2H_5 \quad \text{und} \quad C_6H_4\begin{matrix}\diagup N(C_2H_5)\diagdown\\ \diagdown O\diagup\end{matrix}CO$$

Lactimaether Lactamaether.

Der Lactimaether entsteht durch Einwirkung von Imidokohlensäureester auf HCl-o-Amidophenol (Ber. **19**, 2655) und bildet ein eigenthümlich riechendes Oel, das bei 225—230° siedet. Beim Erwärmen mit conc. Salzsäure wird es in Aethylchlorid und Oxymethenyl-amidophenol gespalten.

Der Lactamaether entsteht durch Einwirkung von Aethyljodid auf Carbonylamidophenol in alkalischer Lösung (Ber. **19**, 2268 u. **20**, 177). Er schmilzt bei 29° und zerfällt mit conc. Salzsäure erhitzt erst bei 180° in CO_2 und Aethylamidophenol.

Die dem Oxymethenyl-amidophenol entsprechende Schwefelverbindung



Thiohydryl-methenyl-amidophenon — Thiocarbonyl-amidophenol

entsteht durch Einwirkung von CS_2 auf o-Amidophenol oder von xanthogensaurem Kalium auf das HCl-Salz; ferner durch Erhitzen von Oxyphenylsulfharnstoff (s. o.) (Ber. **16**, 1825, **20**, 178). Es schmilzt bei 193—196° und löst sich in Alkalien und Ammoniak. Durch Kochen mit Anilin entsteht aus ihm **Anilido-carbamidophenol** $C_6H_4\langle{}^{N}_{O}\rangle C.NH.C_6H_5$, das bei 173° schmilzt. **Amido-carbamidophenol** $C_6H_4\langle{}^{N}_{O}\rangle C.NH_2$, **Phenylenharnstoff** genannt, entsteht aus Oxyphenylsulfharnstoff (S. 667) beim Kochen mit Quecksilberoxyd, und krystallisirt aus Wasser in grossen Tafeln, die bei 130° schmelzen.

Aethenylamidophenol $C_6H_4\langle{}^{N}_{O}\rangle C.CH_3$, aus Acetamidophenol (S. 666) ist flüssig und siedet bei 182°. **Benzenyl-amidophenol** $C_6H_4\langle{}^{N}_{O}\rangle C.C_6H_5$ entsteht durch Reduction von Benzoyl-o-nitrophenol und bildet beim Erwärmen mit Salzsäure zunächst **Benzoyl-amidophenol** $C_6H_4(OH).NH.CO.C_6H_5$. In derselben Weise verhalten sich alle Säureester des o-Amidophenols (Ber. **16**, 1933).

Durch Einwirkung von Methyljodid (3 Mol.) und Kalilauge auf o-Amidophenol entsteht (in analoger Weise wie Betaïn aus Glycocoll, S. 363) das **Trimethylammoniumphenol** $C_6H_4\langle{}^{N(CH_3)_3}_{O}\rangle$, das aus Wasser mit 1 Mol. H_2O in weissen Prismen krystallisirt. Es schmeckt bitter und ist in Wasser leicht löslich, nicht in Aether. Beim Destilliren lagert es sich in den Methylaether des o-Dimethylamidophenols $C_6H_4\langle{}^{N(CH_3)_2}_{O.CH_3}\rangle$ um. Sein HCl-Salz $C_6H_4\langle{}^{N(CH_3)_3Cl}_{OH}\rangle$ bildet mit Silberoxyd wieder die Ammoniumbase; bei der Destillation zerfällt es in CH_3Cl und **Dimethylamidophenol** $C_6H_4(OH).N(CH_3)_2$, das bei 45° schmilzt (Ber. **13**, 246).

Eine analoge Constitution wie die Condensationsderivate des o-Amidophenols besitzen die Cumazonsäuren (s. diese).

2) *Metaamidophenol* $C_6H_4(NH_2).OH$ (1, 3) entsteht durch Reduction von m-Nitrophenol mit Zinn und Salzsäure. Es ist sehr leicht zersetzlich und giebt mit salpetriger Säure Resorcin.

3) *Paraamidophenol* $C_6H_4(NH_2).OH$ entsteht aus p-Nitrophenol durch Reduction mit Zinn und Salzsäure und durch Destillation von Amidosalicylsäure. Es sublimirt in glänzenden Blättchen und schmilzt unter Zersetzung bei 184°. Mit Chromsäure oder PbO und Schwefelsäure oxydirt bildet es Chinon. Durch Chlorkalk entstehen aus ihm,

wie auch aus seinen Halogenproducten, die Chinonchlorimide, wie $C_6H_4\begin{smallmatrix}NCl\\|\\O\end{smallmatrix}$ (s. diese).

Durch Einwirkung von Methyljodid und Aetzkali entsteht aus p-Amidophenol (ähnlich wie aus der o-Verbindung, (s. oben) das **Trimethylammoniumphenol** $C_6H_4\begin{smallmatrix}N(CH_3)_3\\|\\O\end{smallmatrix} + 2H_2O$.

---

o-Amidothiophenol $C_6H_4(NH_2)SH$ (1, 2) entsteht aus dem Chlorid der Orthonitrobenzolsulfosäure $C_6H_4(NO_2).SO_2Cl$ durch Reduction mit Zinn und Salzsäure, ferner aus Acetanilid $C_6H_5.NH.CO.CH_3$ durch Erhitzen mit Schwefel und Schmelzen mit Aetzkali (Ber. **13**, 1226). Leichter gewinnt man es aus dem Benzenyl-amidothiophenol (S. 670) durch Schmelzen mit Kalihydrat (Ber. **20**, 2259). Es krystallisirt in Nadeln, schmilzt bei 26° und siedet bei 234°. Beim Erhitzen mit Chloriden oder Anhydriden der Säuren entstehen aus ihm, ähnlich wie aus den Orthoamidophenolen (S. 666) *Thioanhydroverbindungen*:

$$C_6H_4\begin{smallmatrix}NH_2\\|\\SH\end{smallmatrix} + CH_3.COCl = C_6H_4\begin{smallmatrix}N=\\|\\S-\end{smallmatrix}C.CH_3 + H_2O + HCl,$$

Aethenyl-amidothiophenol.

Dieselben entstehen auch aus den Thioacetaniliden (S. 594) durch Oxydation mit alkalischem Ferridcyankalium (Ber. **19**, 1067; **20**, 1895).

$$C_6H_5.NH.CS.CH_3 + O = C_6H_4\begin{smallmatrix}N=\\|\\S-\end{smallmatrix}C.CH_3 + H_2O$$

Thioacetanilid — Aethenyl-amidothiophenol.

Beim Schmelzen mit Alkalien werden diese Anhydroverbindungen wieder in ihre Componenten gespalten.

Methenylamidothiophenol $C_6H_4\begin{smallmatrix}N=\\|\\S-\end{smallmatrix}CH$ (isomer mit Phenylsenföl $C_6H_5.N{:}CS$ und mit Rhodanphenyl $C_6H_5.S.CN$) entsteht durch Erhitzen von o-Amidothiophenol mit Ameisensäure und bildet ein pyridinähnlich riechendes Öel, das bei 230° siedet. Sein Chlorid, das **Chlormethenylamidothiophenol** (auch Chlorphenylsenföl genannt) entsteht aus Phenylsenföl beim Erhitzen mit PCl_5 auf 160°.

$$C_6H_5.N{:}CS + Cl_2 = C_6H_4\begin{smallmatrix}N=\\|\\S-\end{smallmatrix}CCl + HCl.$$

Es schmilzt bei 24° und siedet bei 248°. Das Chloratom ist in ihm leicht zu doppelten Umsetzungen befähigt (Ber. **13**, 8). Durch Zinn und Salzsäure wird es wieder in die Methenylverbindung verwandelt. Das Hydroxyd $C_6H_4(SN)C.OH$ (Oxyphenylsenföl) schmilzt bei 136°; das Amid $C_6H_4(SN)C.NH_2$ bei 129°. Das Aethyloxyd $C_6H_4(SN)C.O.C_2H_5$ (Aethyloxyphenylsenföl) entsteht auch durch Oxydation von Phenylsulfurethan mit Ferridcyankalium (s. S. 602). Es schmilzt bei 25° und giebt beim Kochen mit Salzsäure das Hydroxyd (Ber. **19**, 1077). Durch Erhitzen von o-Amidothiophenol mit CS_2 entsteht das Thiohydrür $C_6H_4\begin{smallmatrix}N=\\|\\S-\end{smallmatrix}C.SH$ (Ber. **20**, 1790).

Aethenyl-amidothiophenol $C_6H_4\langle{}^{N=}_{S}\rangle C.CH_3$ entsteht aus o-Amidothiophenol beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und durch Oxydation von Thioacetanilid (s. o.). Es ist flüssig und siedet bei 238°.

Benzenyl-amidothiophenol $C_6H_4\langle{}^{N=}_{S}\rangle C.C_6H_5$ entsteht durch Erhitzen von Phenylbenzamid mit Schwefel (Ber. **12**, 2360) und durch Oxydation von Thiobenzanilid mit Ferridcyankalium (s. o. u. Ber. **19**, 1068). Es krystallisirt in langen Nadeln und schmilzt bei 114°.

Diamidophenylsulfid $S\langle{}^{C_6H_4.NH_2}_{C_6H_4.NH_2}$, **Thioanilin**, entsteht durch Reduction von Dinitrophenylsulfid (S. 659) und durch längeres Erhitzen von Anilin mit Schwefel:

$$2C_6H_5.NH_2 + 2S = S(C_6H_4.NH_2)_2 + H_2S.$$

Man gewinnt es durch Erhitzen von Anilin mit Schwefel auf 150—160° und Eintragen von Bleiglätte (Ber. **4**, 384). Es krystallisirt aus heissem Wasser in langen Nadeln, schmilzt bei 105° und bildet mit Säuren Salze.

Thio-p-toluidin $S\langle{}^{C_6H_3(CH_3).NH_2}_{C_6H_3(CH_3).NH_2}$ entsteht in analoger Weise wie Thioanilin durch Erhitzen von p-Toluidin mit Schwefel und Bleiglätte, krystallisirt in grossen Blättern und schmilzt bei 103°. Durch Einwirkung von salpetriger Säure entsteht aus ihm die Tetrazoverbindung welche mit Naphtylaminsulfosäure braunrothe Azofarbstoffe (v. S. 631) bildet (Ber. **20**, 664).

Amidodinitrophenol $C_6H_2(NH_2)(NO_2)_2.OH$, Pikraminsäure, entsteht durch Reduction von Pikrinsäure-ammoniak in alkoholischer Lösung mittelst Schwefelwasserstoff. Es bildet rothe Nadeln, die bei 165° schmelzen. Mit den Basen giebt es rothgefärbte krystallinische Salze.

Triamidophenol $C_6H_2(NH_2)_3.OH$ entsteht aus Pikrinsäure bei der Einwirkung von Jodphosphor, oder von Zinn und Salzsäure (Ber. **16**, 2400). In freiem Zustande aus seinen Salzen ausgeschieden, zersetzt es sich sehr rasch. Verbindet sich mit 3 Aeq. der Säuren zu gut krystallisirenden Salzen. Das HJ-Salz $C_6H_3O(NH_2)_3.3HJ$ krystallisirt in farblosen Nadeln. Die Salze färben schwach alkalische Lösungen, selbst Brunnenwasser, schön blau. Fügt man zu der Lösung des HCl-Salzes Eisenchlorid, so färbt sie sich tiefblau und scheiden sich braun-blaue, metallisch glänzende Nadeln von HCl-Amido-diimidophenol $C_6H_2(OH)(NH_2)\langle{}^{NH}_{NH}\rangle$ aus, welche sich in Wasser mit schöner blauer Farbe lösen.

Die Diazoverbindungen der Phenole (ihre Salze) entstehen durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die Amidophenole; aus substituirten Amidophenolen sind freie Diazoderivate erhalten worden, wie

$C_6H_2Cl_2\{^{N_2}_{O}>$, $C_6H_3(NO_2)\{^{N_2}_{O}>$, $C_6H_2(NO_2)_2\{^{N_2}_{O}>$,

in welchen die zweite Affinität der Diazogruppe an Sauerstoff gebunden zu sein scheint (vgl. S. 618).

Die Azoverbindungen der Phenole entstehen: durch Reduction der Nitrophenole mit alkoholischer Kalilösung (S. 627); durch Schmelzen der Nitrophenole (und von Nitrosophenol) mit Aetzkali (Ber. 11, 389); ferner durch Einwirkung von Anilinen auf Nitrosophenol. Sie sind den Azoderivaten der Benzole ganz ähnlich (v. Ber. 17, 272).

Sulfosäuren des Phenols.

Beim Lösen von Phenol in conc. Schwefelsäure entstehen **Ortho-** und **Para-Phenolsulfosäure**; erstere entsteht vorherrschend bei mittlerer Temperatur und geht beim Erwärmen sehr leicht in die Parasäure über.

Zur Gewinnung der Säuren verdünnt man die Lösung von Phenol in Schwefelsäure (gleiche Theile) mit Wasser und sättigt mit Calciumcarbonat. Die vom Calciumsulfat abfiltrirte Lösung der Calciumsalze wird mittelst Kaliumcarbonat in die Lösung der Kaliumsalze übergeführt. Beim Krystallisiren scheidet sich zuerst das Kaliumsalz der Paraphenolsulfosäure $C_6H_4(OH).SO_3K$ in hexagonalen Tafeln aus: später krystallisirt das Salz der Orthosäure $C_6H_4(OH).SO_3K + 2H_2O$ in Prismen, die an der Luft leicht verwittern (Ann. 205, 64).

Die freien Säuren können beim langsamen Verdunsten der wässerigen Lösung krystallisirt erhalten werden. Kocht man die wässerige Lösung der Orthosäure, so geht sie in die Parasäure über. Die wässerige Lösung der Orthosäure findet unter dem Namen Aseptol als Antisepticum Anwendung (Ber. 18, Ref. 506). Beim Erwärmen des Natriumsalzes mit MnO_2 und Schwefelsäure bildet die Parasäure Chinon. Bei der Einwirkung von PCl_5 entsteht aus ihr (1, 4)-Chlorphenol und (1, 4)-Dichlorbenzol. Beim Schmelzen mit Kalihydrat bei 310° giebt die Orthosäure Brenzcatechin — gehört also zur Orthoreihe; die Parasäure reagirt noch nicht bei 320° und bildet bei höheren Temperaturen Diphenole.

Meta-phenolsulfosäure (1, 3) entsteht beim Erhitzen von Metabenzoldisulfosäure (S. 649) mit wässerigem Kalihydrat auf 170—180° (Ber. 9, 969). Ihr Kaliumsalz $C_6H_4(OH).SO_3K + H_2O$ verwittert an der Luft; die freie Säure bildet feine Nadeln und enthält 2 Mol. H_2O. Mit Kalihydrat geschmolzen bildet sie schon bei 250° Resorcin (1, 3). Erhitzt man Para-benzoldisulfosäure mit Aetzkali, so entsteht anfangs ebenfalls Meta-phenolsulfosäure, die weiter Resorcin bildet.

Phenoldisulfosäure $C_6H_3(OH)(SO_3H)_2$ entsteht bei der Einwirkung überschüssiger Schwefelsäure auf Phenol, wie auch auf (1, 2)- und (1, 4)-Phenolsulfosäure, hat also die Structur (1, 2, 4—OH in 1). Ferner

entsteht sie durch Einwirkung von SO_4H_2 auf schwefelsaures Diazobenzol. Die Lösung der Säure und ihrer Salze wird durch Eisenchlorid dunkelroth gefärbt.

Phenoltrisulfosäure $C_6H_2(OH)(SO_3H)_3$ (1, 3, 5, OH) entsteht durch Einwirkung von conc. Schwefelsäure und P_2O_5 auf Phenol. Sie krystallisirt mit $3^1/_2$ H_2O in dicken Prismen.

Homologe Phenole.

Kresole $C_6H_4\begin{matrix}CH_3\\OH\end{matrix}$, Oxytoluole.

Das im Steinkohlentheer enthaltene Kresol scheint alle drei Isomere zu enthalten, welche indessen nicht getrennt werden konnten. In reinem Zustande erhält man die isomeren Kresole aus den Amidotoluolen (Toluidinen) durch Ersetzung der Gruppe NH_2 durch OH, und aus den Toluolsulfosäuren beim Schmelzen mit Kalihydrat. Beim Erhitzen mit Zinkstaub werden die Kresole in Toluol übergeführt. Durch Einwirkung von Na und CO_2 entstehen die entsprechenden Kresotinsäuren.

Orthokresol (1, 2), aus Orthotoluidin und aus Orthotoluolsulfosäure, schmilzt bei 31° und siedet bei 188°. Es entsteht auch aus Carvacrol (S. 675) beim Erhitzen mit P_2O_5. Beim Schmelzen mit KOH bildet es Salicylsäure (1, 2). Durch Fe_2Cl_6 wird es blau gefärbt. Ueber Nitroderivate desselben s. Ber. 15. 1860 u. 17, 270. Nitroso-o-kresol entsteht aus o-Kresol durch salpetrige Säure und aus Toluchinon mit HCl-Hydroxylamin (s. S. 662); schmilzt bei 134°. Ueber Azo- und Disazoverbindungen der Kresole s. Ber. 17, 351.

Metakresol (1, 3) entsteht aus Thymol (S. 674) beim Erwärmen mit Phosphorsäureanhydrid:

$$C_{10}H_{14}O = C_7H_7.OH + C_3H_6;$$

ferner aus m-Toluidin (aus m-Nitrobenzaldehyd). Es bildet eine dicke Flüssigkeit, die in der Kälte erstarrt und bei 4—5° schmilzt (Ber. 18, 3443); siedet bei 201°.

Seine Benzoylverbindung $C_7H_7O.C_7H_5O$ schmilzt bei 38° und siedet bei 300°. Der Methylaether ist ein bei 176° siedendes Oel; mit Kaliumpermanganat oxydirt bildet er Methylmetaoxybenzoësäure. Beim Schmelzen mit Kalihydrat bildet Metakresol Metaoxybenzoësäure. Beim Nitriren von Metakresol entsteht ein Trinitrokresol, während aus Ortho- und Parakresol nur Dinitroderivate gebildet werden (Ber. 15, 1864). Das **Trinitro-m-kresol** $C_6H_2(NO_2)_3\begin{matrix}CH_3\\OH\end{matrix}$ schmilzt bei 106° und entsteht auch aus Nitrococcussäure.

Parakresol (1, 4), aus festem Paratoluidin und aus Paratoluolsulfosäure, bildet farblose Prismen, die bei 36° schmelzen und bei 198° sieden. Es riecht phenolartig und ist in Wasser schwer löslich. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid blau gefärbt. Beim Schmelzen

mit Kalihydrat bildet es Paraoxybenzoësäure. Die Benzoylverbindung $C_7H_7O.C_7H_5O$ krystallisirt in sechsseitigen Tafeln und schmilzt bei 70°. Der Aethylaether $C_7H_7O.C_2H_5$ ist eine aromatisch riechende Flüssigkeit, die bei 188° siedet. Der Methylaether siedet bei 174°; mit Chromsäure oxydirt bildet er Annissäure $C_6H_4(O.CH_3).CO_2H$.

Beim Nitriren des Parakresols entstehen verschiedene Nitrokresole. Dinitrokresol $C_7H_5(NO_2)_2.OH$ (1, 4, 2, 6) wird auch durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Paratoluidin erhalten (Ber. 15, 1859) und stellt als K- oder NH_4-Salz das käufliche *Victoriaorange* oder *Goldgelb* dar. Es bildet gelbe, bei 84° schmelzende Krystalle, und ist in Wasser schwerer löslich als Pikrinsäure. Mit Indigocarmin gemengt bildet er das *Smaragdgrün* (für Liqueure), mit Rosanilin gemengt ein *Carminsurrogat*. Ein Gemenge der Kaliumsalze von Dinitropara- und -orthokresol stellt das käufliche *Saffransurrogat* dar.

Thiokresole $C_6H_4{<}^{CH_3}_{SH}$, Toluolsulfhydrate, entstehen aus den drei Toluolsulfosäuren durch Reduction ihrer Chloride mittelst Zink und Salzsäure (vgl. S. 645). (1, 2)-Thiokresol schmilzt bei 15° und siedet bei 188°. (1, 3)-Thiokresol ist flüssig und erstarrt nicht bei —10°. (1, 4)-Thiokresol krystallisirt in grossen Blättern, schmilzt bei 43° und siedet bei 188°.

Eigenthümlich ist, dass die Kresole, wie auch andere höhere Phenole, nicht mittelst Chromsäuremischung oxydirt werden können; die *OH-Gruppe verhindert die Oxydirbarkeit der Alkylgruppe*. Wenn aber der Phenolwasserstoff durch Alkyle oder auch Säureradicale (in den Phenolaethern und Phenolestern) ersetzt ist, so findet Oxydation des Alkyls unter Bildung von Oxysäuren (ihren Aethersäuren) statt:

$$C_6H_4{<}^{O.CH_3}_{CH_3} \text{ giebt } C_6H_4{<}^{O.CH_3}_{CO_2H}.$$

Zur Oxydation der homologen Phenole eignen sich namentlich ihre leicht darstellbaren Schwefelsäure- und Phosphorsäureester (S. 656) unter Anwendung von alkalischer Chamäleonlösung (Ber. 19, 3304), während die freien Phenole duch Chamäleon vollständig zerstört werden.

Aehnlich wird auch in den Sulfosäuren der homologen Benzole die Oxydirbarkeit der Alkyle durch die Stellung der Sulfogruppe beeinflusst. Im allgemeinen *verhindern negative Atome oder Atomgruppen die Oxydirbarkeit der Alkyle in der Orthostellung* durch *saure Oxydationsmittel* (vgl. S. 569 u. 576), — während umgekehrt alkalische Oxydationsmittel (wie MnO_4K) gerade das in der Orthostellung befindliche Alkyl zuerst oxydiren (v. Ann. **220**, 16).

Ueber das Verhalten der Kresole im Organismus s. Ber. **14**, 687.

Phenole $C_8H_9.OH$.

Von den Xylenolen $C_6H_3(CH_3)_2.OH$ sind alle 6 möglichen Isomere erhalten worden, theils aus den entsprechenden Xylidinen (S. 611),

theils durch Erhitzen von Xylolsulfosäuren mit Alkalien. Durch weiteres Schmelzen mit Alkalien werden sie zu Oxytoluylsäuren und Oxyphtalsäuren oxydirt.

Von den Aethylphenolen $C_6H_4(C_2H_5).OH$ ist die Paraverbindung aus Aethylbenzolsulfosäure-Kalium durch Schmelzen mit Alkalien erhalten worden. Es schmilzt bei 47° und siedet bei 214°; zerfällt beim Erwärmen mit P_2O_5 in Aethylen und Phenolphosphorsäure. Identisch mit ihm ist wahrscheinlich das aus Phloretinsäure entstehende sog. Phlorol.

Phenole $C_9H_{11}.OH$.

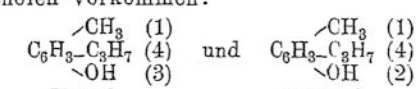
Mesitylol $C_6H_2(CH_3)_3.OH$, aus Amidomesitylen, aus Mesitylensulfosäure und aus Pseudocumidin (bei 68° schmelzend), ist krystallinisch, schmilzt bei 68—69° und siedet bei 220°. Das isomere **Pseudocumenol** $C_6H_2(CH_3)_3.OH$ (1, 3, 4, 6—OH in 6), aus Pseudocumolsulfosäure, bildet feine Nadeln, schmilzt bei 73° und siedet bei 232° (Ber. 17, 2976).

p-Propylphenol $C_6H_4(C_3H_7).OH$, aus Propylbenzolsulfosäure, siedet bei 232°. **p-Isopropylbenzol** $C_6H_4(C_3H_7).OH$, aus Isopropylbenzolsulfosäure, schmilzt bei 61° und siedet bei 229°.

Phenole $C_{10}H_{13}.OH$.

1) **Tetramethylphenol** $C_6H(CH_3)_4.OH$ (1, 2, 4, 5, 6—OH in 6), **Durenol**, aus Durolsulfosäure, schmilzt bei 117° und siedet bei 250° (Ber. 18, 2843).

2) Von den 20 möglichen isomeren **Methylpropylphenolen** sind zu erwähnen Thymol und Carvacrol, die in verschiedenen Pflanzenölen vorkommen:



Beide sind Derivate des gen. p-Cymol's (S. 561) und enthalten die normale Propylgruppe (s. Ber. 19, 245). Im Thymol findet sich das Hydroxyl zur Methylgruppe in der Metastellung, im Carvacrol aber in der Orthostellung. Beim Erhitzen mit P_2O_5 zerfallen beide in Propylen und Kresole:

$$C_6H_3\begin{pmatrix}CH_3\\C_3H_7\end{pmatrix}.OH = C_6H_4\begin{matrix}CH_3\\OH\end{matrix} + C_3H_6,$$

wobei aus Thymol m-Kresol, aus Carvacrol aber o-Kresol entsteht.

Thymol findet sich zugleich mit Cymol ($C_{10}H_{14}$) und Thymen ($C_{10}H_{16}$) im Thymianöl (von *Thymus vulgaris*), im Oel von *Ptychotis ajowan* und von *Monarda punctata*. Zur Abscheidung schüttelt man die Oele mit Kalilauge und fällt aus der filtrirten Lösung das Thymol mit Salzsäure. Künstlich ist das Thymol aus Nitrocuminaldehyd $C_6H_3(NO_2)(C_3H_7).CHO$ erhalten worden durch Umwandlung in das Dichlorid, Reduction desselben mittelst

Zink und Salzsäure in das Cymidin $C_6H_3(NH_2)(C_3H_7).CH_3$ und Zersetzen der Diazoverbindung des letzteren mit Wasser (s. Ber. **19**, 245).

Das Thymol krystallisirt in grossen farblosen Tafeln, schmilzt bei 44° und siedet bei 230°; besitzt einen thymianähnlichen Geruch und dient als Antisepticum. Beim Destilliren mit P_2S_5 entsteht aus ihm gew. Cymol.

Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Thymol entsteht Nitrosothymol $C_{10}H_{12}(NO).OH$, bei 160° schmelzend, das auch aus Thymochinon mit Hydroxylamin gebildet wird (s. S. 661 u. Ber. **17**, 2061).

Carvacrol $C_{10}H_{13}.OH$, **Oxycymol** (s. o.), findet sich fertig gebildet im Oel einiger Satureja-arten und entsteht aus dem im Kümmelöl (von *Carvum carvi*) und in einigen anderen Oelen enthaltenen isomeren Carvol $C_{10}H_{14}O$ (s. u.) beim Erhitzen mit glasiger Phosphorsäure (s. Ber. **20**, 12). Künstlich entsteht es aus Cymolsulfosäure beim Schmelzen mit Alkalien und durch Erhitzen von Kampfer mit Jod ($^1/_5$ Th.) am Rückflusskühler. Es bildet ein dickes Oel, das in starker Kälte erstarrt und dann bei 0° schmilzt; siedet bei 236°. Beim Destilliren mit P_2S_5 entstehen aus Carvacrol Cymol und Thiocymol $C_{10}H_{13}.SH$, das bei 235° siedet.

Das im Kümmelöl enthaltene, mit Carvacrol isomere **Carvol** $C_{10}H_{14}O$ (s. o.) ist ein bei 225° siedendes Oel, und geht beim Erhitzen mit Kalihydrat oder Phosphorsäure in das isomere Oxycymol über. Es gleicht in seinem Verhalten dem Kampfer $C_{10}H_{16}O$ (s. d.) und enthält eine CO-Gruppe, da es mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin-Verbindungen bildet (Ber. **17**, 1578). Das Carvoxim $C_{10}H_{14}:N.OH$ schmilzt bei 65,5° und ist identisch mit Nitrosohesperiden (Ber. **18**, 2220). Seiner Constitution nach ist das Carvol (ähnlich dem Kampfer) als *Ketoderivat* eines Dihydrobenzols, und zwar des *Dihydrocymols* aufzufassen; bei seiner Umwandlung in Oxycymol findet eine Umlagerung des reducirten Benzolkerns in den normalen (s. S. 551), der secundären Ketonform in die tertiäre Phenol-form statt (Ber. **20**, 491) (vgl. Phloroglucin):

$$C_3H_7.C\begin{matrix}\diagup CH-CO\diagdown\\ \diagdown CH=CH\diagup\end{matrix}CH.CH_3 \quad \text{bildet} \quad C_3H_7.C\begin{matrix}\diagup CH-C(OH)\diagdown\\ \diagdown CH=CH\diagup\end{matrix}C.CH_3$$

Carvol — Oxycymol.

3) **Isobutylphenol** $C_6H_4\begin{matrix}\diagup C_4H_9\\ \diagdown OH\end{matrix}$ entsteht leicht durch Erhitzen von Phenol mit Isobutylalkohol und Zinkchlorid (s. S. 653), ferner aus Isobutylanilin (S. 611) mittelst der Diazoverbindung. Es schmilzt bei 99° und siedet bei 238°.

Pentamethylphenol $C_6(CH_3)_5.OH=C_{11}H_{16}O$ entsteht aus Amidopentamethylbenzol (Ber. **18**, 1827), schmilzt bei 125° und siedet bei 267°.

Zweiwerthige Phenole.

$C_6H_4\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$ Pyrocatechin, Resorcin, Hydrochinon

$C_6H_3(CH_3)\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$ Orcin, Homo-pyrocatechin

$C_6H_2(CH_3)_2\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$ Betaorcin, Hydrophloron.

Die zweiwerthigen Phenole entstehen, analog den einwerthigen Phenolen, beim Schmelzen der Monohalogenphenole $C_6H_4X.OH$, der Halogenbenzolsulfosäuren und der Phenolsulfosäuren mit Kalihydrat (v. S. 652). Es ist hierbei aber zu bemerken, dass häufig nicht die entsprechenden Dioxybenzole entstehen, sondern (namentlich bei höherer Temperatur) das mehr beständige Resorcin (1, 3). Ferner entstehen sie aus den Amidophenolen mittelst der Diazoverbindungen, und durch trockene Destillation der aromatischen Dioxysäuren mit Kalk oder Baryt.

Die zur Parareihe gehörenden Dioxybenzole vermögen durch Oxydation Chinone, wie $C_6H_4O_2$, zu bilden.

Dioxybenzole:

1) **Pyrocatechin** $C_6H_4(OH)_2$ (1, 2), Oxyphensäure, ist zuerst durch Destillation von Catechin (dem Safte von *Mimosa catechu*) erhalten worden. Es entsteht bei der trockenen Destillation von Protocatechusäure $C_6H_3(OH)_2.CO_2H$, von Catechusäure und Moringagerbsäure; ferner aus (1, 2)-Chlor- und Jodphenol, oder aus (1, 2)-Phenolsulfosäure und aus vielen Harzen beim Schmelzen mit Kalihydrat.

Am besten gewinnt man es aus Guajacol (aus Buchholztheer bei 195—205° siedend) durch Erhitzen mit HJ-Säure auf 200°:

$$C_6H_4\begin{cases}O.CH_3\\OH\end{cases} + HJ = C_6H_4\begin{cases}OH\\OH\end{cases} + CH_3J.$$

Oder man schmilzt Orthophenolsulfosäure mit Aetzkali (8 Th.) bei 330—360° (Jour. pract. Chem. **20**, 308).

Das Pyrocatechin krystallisirt aus seinen Lösungen in kurzen rhombischen Prismen und sublimirt in glänzenden Blättchen. Löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether. Schmilzt bei 104° und siedet bei 245°. Seine alkalischen Lösungen färben sich an der Luft zuerst grün, dann braun und schwarz. Aus der wässerigen Lösung wird durch essigsaures Blei ein weisser Niederschlag $C_6H_4O_2Pb$ gefällt; die conc. wässerige Lösung wird durch Kalkwasser grün gefärbt. Eisenchlorid färbt die Lösung dunkelgrün; nach Zusatz von wenig Ammoniak, Natriumcarbonat oder

Weinsäure wird die Färbung violett. In gleicher Weise werden *alle Orthodioxyverbindungen*, auch wenn 1 H-Atom durch Alkyl vertreten ist, durch $FeCl_3$ *grün gefärbt*. Das Pyrocatechin reducirt Silberlösung schon in der Kälte, alkalische Kupferlösung erst beim Erwärmen.

Durch Acetylchlorid entsteht die Acetylverbindung $C_6H_4(O.C_2H_3O)_2$, welche in Nadeln krystallisirt. Ueber Nitroderivate des Pyrocatechins s. Ber. 15, 2255.

Der Monomethylaether $C_6H_4\begin{cases}O.CH_3\\OH\end{cases}$, **Guajacol**, findet sich im Holztheer und entsteht durch Erhitzen von Pyrocatechin mit Kalihydrat und methylschwefelsaurem Kalium auf 180°. Er bildet eine farblose Flüssigkeit, die bei 200° siedet; sp. Gew. 1,117. Löst sich schwierig in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Essigsäure. Die alkoh. Lösung wird durch Eisenchlorid smaragdgrün gefärbt. Mit den Alkali- und Erdalkalimetallen bildet er krystallinische Salze. Die alkalischen Lösungen reduciren Gold-, Silber und Kupfersalze. Durch Erhitzen mit HJ-Säure oder Schmelzen mit Kali zerfällt das Guajacol in Pyrocatechin und CH_3J (resp. $CH_3.OH$).

Der Dimethylaether $C_6H_4(O.CH_3)_2$ wird durch Erhitzen des Kaliumsalzes des Monomethylaethers mit CH_3J und durch Destillation von Dimethylprotocatechusäure mit Kalk erhalten; eine bei 205° siedende Flüssigkeit. Er ist identisch mit dem aus Veratrinsäure erhaltenen sog. Veratrol.

Der Kohlensäureester $C_6H_4\begin{matrix}O\\O\end{matrix}>CO$ entsteht durch Einwirkung von Chlorkohlensäureester auf Brenzcatechin und schmilzt bei 118°. Aehnlich reagirt Pyrogallin (Ber. 13, 697). Dagegen entstehen bei der Einwirkung von Chlorkohlensäureester auf Hydrochinon und Resorcin (ebenso wie auf einwerthige Phenole) gemischte Kohlensäureester, wie $C_6H_4(O.CO_2.C_2H_5)_2$ (s. Ber. 19, 2265).

2) **Resorcin** $C_6H_4(OH)_2$ (1, 3) entsteht aus verschiedenen Harzen (wie *galbanum* und *Asa foetida*) und aus Umbelliferon beim Schmelzen mit KOH. Es bildet sich beim Schmelzen mit KOH von (1, 3)-Chlor- und Jodphenol, von Metaphenolsulfosäure und Metabenzoldisulfosäure; ferner aus verschiedenen auch nicht zur Metareihe gehörenden Benzolbiderivaten — so aus allen drei Brombenzolsulfosäuren (S. 649) und aus den beiden Benzoldisulfosäuren (vgl. S. 676).

Man gewann es früher durch Destillation von Brasilienholzextract; gegenwärtig wird es technisch aus der rohen Benzoldisulfosäure dargestellt (Journ. pract. Chem. 20, 319) und dient zur Synthese verschiedener Farbstoffe. Man reinigt es durch Sublimiren und Krystallisiren aus Benzol.

Das Resorcin krystallisirt in rhombischen Prismen oder Tafeln, schmilzt in ganz reinem Zustande bei 118° (sonst bei

102—110°) und siedet bei 276°. In Wasser, Alkohol und Aether ist es leicht löslich, nicht aber in Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Essigsaures Blei giebt in der wässerigen Lösung keinen Niederschlag (Unterschied von Pyrocatechin). Salpetersaures Silber wird nur beim Kochen reducirt; bei Gegenwart von Ammoniak auch in der Kälte. Eisenchlorid färbt die wässerige Lösung *dunkelviolett*. Bromwasser fällt aus der Lösung Tribromresorcin $C_6HBr_3(OH)_2$, das aus heissem Wasser in Nadeln krystallisirt. Beim Erhitzen mit Phtalsäureanhydrid entsteht Fluoresceïn; *ebenso bilden auch die homologen Metadioxybenzole Fluoresceïne.* Mit Diazokörpern bildet es Azofarbstoffe (v. S. 629).

Die Diacetylverbindung $C_6H_4(O.C_2H_3O)_2$ ist flüssig. Der Diaethylaether $C_6H_4(O.C_2H_5)_2$, durch Erhitzen von Resorcin mit Aethyljodid und Kalilauge erhalten, siedet bei 235°. Der Monomethylaether siedet bei 243°, der Dimethylaether bei 214°.

Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf verdünnte Resorcinlösung (Ber. **8**, 633) entsteht sog. **Dinitrosoresorcin** $C_6H_2(OH)_2(NO)_2$ (?) (v. S. 661), das mit $2H_2O$ in gelbbraunen Blättchen krystallisirt und bei 115° verpufft (s. Ber. **20**, 1607).

Ueber Mono- und Dinitroresorcine s. Ber. **16**, 667).

Durch Einwirkung kalter Salpetersäure auf Resorcin und verschiedene Gummiharze (wie Galbanum, Ammoniakgummi), ferner durch Nitriren von Metanitrophenol und verschiedenen Dinitrophenolen entsteht **Trinitroresorcin** $C_6H(NO_2)_3(OH)_2$ (Styphninsäure, Oxypikrinsäure), (v. Ber. **17**, 259), das in gelblichen hexagonalen Prismen oder Tafeln krystallisirt. Bei vorsichtigem Erhitzen schmilzt es bei 175° und sublimirt; rasch erhitzt explodirt es. Löst sich leicht in Alkohol und Aether, schwer in Wasser. Durch Eisenvitriol und Kalkwasser entsteht anfangs eine grüne Färbung, welche dann verschwindet (Pikrinsäure wird blutroth gefärbt). Das Trinitroresorcin ist eine starke zweibasische Säure, welche gut krystallisirende, saure und neutrale Salze bildet. Ihr Diaethylester ist fest und schmilzt bei 120°.

Durch Erhitzen von Resorcin mit Natriumnitrit entsteht ein in Wasser löslicher tiefblauer Farbstoff, der durch Säuren roth gefärbt wird (Ber. **17**, 2617); derselbe findet unter dem Namen Lacmoïd als Indicator Anwendung (Ber. **18**, Ref. 126.

3) **Hydrochinon** $C_6H_4(OH)_2$ (,1 4) ist zuerst durch trockene Destillation von Chinasäure und durch Erwärmen ihrer wässerigen Lösung mit PbO_2 erhalten worden:

$$C_7H_{12}O_6 + O = C_6H_6O_2 + CO_2 + 3H_2O.$$

Es entsteht ferner aus dem Glycosid Arbutin durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure oder Einwirkung von Emulsin:

$$\underset{\text{Arbutin}}{C_{12}H_{16}O_7} + H_2O = \underset{\text{Hydrochinon}}{C_6H_6O_2} + \underset{\text{Glycose.}}{C_6H_{12}O_6}$$

Synthetisch entsteht es aus (1, 4)-Jodphenol beim Schmelzen mit Kalihydrat bei 180°; ferner aus Oxysalicylsäure und aus Para-

amidophenol. Bemerkenswerth ist die Bildung von verschiedenen Hydrochinonderivaten aus Succinylbernsteinsäureester (s. S. 265); ferner von Hydrochinon durch Destillation von bernsteinsauren Salzen. Am leichtesten wird es durch Reduction von Chinon mit schwefliger Säure gewonnen: $C_6H_4O_2 + H_2 = C_6H_6O_2$.

Zur Darstellung von Hydrochinon oxydirt man zunächst Anilin zu Chinon, indem zu der Lösung von 1 Th. Anilin in 25 Th. Wasser und 8 Th. Schwefelsäure allmählich unter Kühlung eine conc. Lösung von Natriumbichromat (gegen 3 Th.) hinzufügt, bis der anfangs gebildete dunkle Niederschlag sich zu einer trüben braunen Flüssigkeit gelöst (Chinon und Chinhydron enthaltend). Alsdann leitet man schweflige Säure bis zur völligen Reduction ein, filtrirt und schüttelt das gebildete Hydrochinon mit Aether aus, das man zur Reinigung aus heissem Wasser mit SO_2 und etwas Thierkohle umkrystallisirt (Ber. 19, 1467).

Das Hydrochinon ist dimorph, krystallisirt in monoklinen Blättchen und hexagonalen Prismen, schmilzt bei 169° und sublimirt in glänzenden Blättchen; rasch erhitzt zersetzt es sich. Löst sich leicht in Wasser (in 17 Th. von 15°), Alkohol und Aether. Mit H_2S und SO_2 bildet es krystallinische Verbindungen, die durch Wasser zersetzt werden. Ammoniak färbt die wässerige Lösung rothbraun. Bleiacetat fällt die Lösung nur bei Gegenwart von Ammoniak. Durch Oxydationsmittel (wie Eisenchlorid) wird das Hydrochinon in Chinon übergeführt; als Zwischenproduct entsteht Chinhydron (S. 688).

Methylhydrochinon $C_6H_4{<}^{O.CH_3}_{OH}$ entsteht neben Hydrochinon beim Zersetzen von Arbutin mit Säuren oder Emulsin; ferner aus Hydrochinon durch Erhitzen mit Aetzkali (1 Aeq.) und Methyljodid oder methylschwefelsaurem Kali (Ber. 14, 1989). Krystallisirt aus heissem Wasser in hexagonalen Tafeln, schmilzt bei 53° und siedet bei 243°. Der Dimethylaether $C_6H_4(O.CH_3)_2$ schmilzt bei 56° und siedet bei 205°. Der Diaethylaether schmilzt bei 66° und siedet bei 247°.

Halogen-substituirte Hydrochinone entstehen aus substituirten Chinonen und Arbutinen oder durch directe Substitution von Hydrochinon; ferner durch Addition von HCl und HBr zu Chinon: $C_6H_4O_2 + HCl = C_6H_3Cl(OH)_2$ (Ann. 201, 105 u. 210, 133).

Dinitrohydrochinon $C_6H_2(NO_2)_2(OH)_2 + 1^1/_2H_2O$, aus Dinitroarbutin, bildet goldgelbe Blättchen und schmilzt bei 135°; seine wässerige Lösung wird durch Alkalien tief violett gefärbt (vgl. Ann. 215, 142).

Erwärmt man Chloranil (Tetrachlorchinon) mit verdünnter Lösung von primärem Natriumsulfit, so entsteht zunächst Tetrachlorhydrochinon, in welchem dann 2 Atome Chlor durch Sulfogruppen ersetzt werden. Die so gebildete Dichlorhydrochinondisulfosäure $C_6Cl_2\{{}^{(OH)_2}_{(SO_3H)_2}$ wird in wässeriger Lösung durch Eisenchlorid indigoblau gefärbt. Ihre

alkalische Lösung oxydirt sich an der Luft zu Euthiochronsäurekalium $C_6(OH)_2\{^{O_2}_{(SO_3K)_2}}$, einem chinonartigen Körper.

Ueber Hydrochinonsulfosäuren s. Ber. 16, 688.

Dioxytoluole $C_6H_3(CH_3)(OH)_2$. Von den 6 möglichen Isomeren sind 4 bekannt. Ueber ihre Reactionen s. Ber. 15, 2995.

1) **Orcin** $C_6H_3(CH_3)(OH)_2$ (1, 3, 5) findet sich in vielen Flechten der Gattung *Roccella* und *Leconora* theils in freiem Zustande, theils als Orsellinsäure oder Erythrin, und wird durch trockene Destillation dieser Säuren oder durch Kochen derselben mit Kalk erhalten:

$$\underset{\text{Orsellinsäure}}{C_7H_5(OH)_2.CO_2H} = \underset{\text{Orcin.}}{C_7H_6(OH)_2} + CO_2$$

Man gewinnt es durch Schmelzen von Aloëextract mit Aetzkali. Synthetisch erhält man es aus Dinitroparatoluidin und verschiedenen anderen Toluolderivaten durch Umwandlung der Seitengruppen (s. Ber. 15, 2992). Es krystallisirt mit $1H_2O$ in farblosen, sechsseitigen Prismen. Löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether und schmeckt süsslich. Es schmilzt wasserhaltig gegen 56°, verliert allmählich das Krystallwasser und schmilzt (im Exsiccator getrocknet) bei 107°; siedet bei 290°. Die wässerige Lösung wird durch Bleiacetat gefällt; durch Eisenchlorid wird sie *blauviolett* gefärbt. Bleichkalklösung bringt eine bald verschwindende dunkelviolette Färbung hervor. Mit Diazokörpern bildet es Azofarbstoffe und enthält daher die 2 OH-Gruppen in der Metastellung (v. S. 629). Mit Phtalsäureanhydrid bildet es kein Fluorescëin (s. S. 678).

Die Hydroxylgruppen des Orcins können durch Säure- und Alkoholradicale ersetzt werden. Der Dimethylaether $C_7H_6(O.CH_3)_2$ ist flüssig, siedet bei 244° und giebt mit MnO_4K-Lösung oxydirt den Dimethylaether der symm. Dioxybenzoësäure. Ueber Dinitrosoorcin s. Ber. 20, 1608.

Mit trockenem Ammoniak bildet das Orcin die krystallinische Verbindung $C_7H_8O_2.NH_3$. Lässt man die ammoniakalische Lösung an der Luft stehen, so geht das Orcin in Orceïn $C_7H_7NO_3$ über, welches sich als rothbraunes, amorphes Pulver ausscheidet. Es löst sich in Alkohol und Alkalien mit dunkelrother Farbe und wird durch Säuren wieder gefällt. Mit Metalloxyden bildet das Orceïn rothe Lackfarben. Das Orceïn bildet den Hauptbestandtheil des käuflichen *Orseillefarbstoffs* (auch Persio, Cudbear, franz. Purpur genannt), welcher aus denselben Flechten wie das Orcin durch Einwirkung von Ammoniak und

Luft gewonnen wird. Der Lackmus wird aus denselben Flechten (Rocella und Leconora) durch Einwirkung von Ammoniak und Kaliumcarbonat gewonnnen. Die concentrirte blaue Lösung des entstehenden Kaliumsalzes bildet mit Kreide oder Gyps gemengt den käuflichen Lackmus.

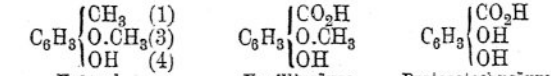
2) **Isoorcin** $C_6H_3(CH_3)(OH)_2$ (1, 2, 4—CH_3 in 1), (Cresorcin, γ-Orcin) entsteht aus α-Toluoldisulfosäure durch Schmelzen mit Kalihydrat; ferner aus Nitro-p-toluidin, α-Toluylendiamin und Amido-orthokresol (s. Ber. 19, 136). In Wasser leicht lösliche Nadeln, die bei 104° schmelzen und bei 270° sieden; wird durch Eisenchlorid *violett* gefärbt. Mit Phtalsäureanhydrid bildet es ein Fluorescein.

3) **Homopyrocatechin** $C_6H_3(CH_3)(OH)_2$ (1, 3, 4—CH_3 in 1) entsteht aus seinem Methylaether, dem Kreosol, durch Erhitzen mit HJ-Säure und durch Destillation von Homoprotocatechusäure. Synthetisch ist es aus m-Nitro-p-Toluidin erhalten worden (Ber. 15, 2983). Es bildet einen nicht krystallisirbaren Syrup, verhält sich aber sonst ganz ähnlich dem Pyrocatechin; es reducirt Fehling'sche Lösung und Silberlösung schon in der Kälte und wird durch Eisenchlorid *grün* gefärbt.

Sein Monomethylaether stellt das sogenannte **Kreosol** $C_6H_3(CH_3)\begin{matrix}O.CH_3(3)\\OH\ \ (4)\end{matrix}$ dar, das durch Destillation von Guajacharz erhalten wird und sich im Buchholztheer findet.

Die gegen 220° siedende Fraction des Buchholztheeres (Kreosot, S. 653) besteht hauptsächlich aus Kreosol und Phlorol. Fügt man zu der aetherischen Lösung alkoholische Kalilösung, so scheidet sich Kreosolkalium aus, während Phlorolkalium in Lösung bleibt (Ber. 10, 57, 14, 2010).

Das Kreosol bildet eine bei 220° siedende Flüssigkeit und ist dem Guajacol (S. 677) sehr ähnlich. Es reducirt Silbernitrat beim Erwärmen und wird durch Eisenchlorid in alkohol. Lösung dunkelgrün gefärbt. Mit Essigsäureanhydrid giebt es ein Acetat, aus welchem durch Oxydation mit Kaliumpermanganat und Verseifen mit Kalilauge Vanillinsäure entsteht. Sein Methylaether $C_6H_3(CH_3)(O.CH_3)_2$ (Methylkreosol, Dimethyl-homopyrocatechin) siedet bei 214—218° und giebt mit Kaliumpermanganat oxydirt Dimethylprotocatechusäure. Die Beziehungen dieser Substanzen sind aus folgenden Formeln ersichtlich (vgl. Vanillin):



Kreosol Vanillinsäure Protocatechusäure.

4) **Toluhydrochinon** $C_6H_3(CH_3)(OH)_2$ (1, 4, CH_3) entsteht durch Reduction von Toluchinon (S. 691) mit schwefliger Säure; ferner aus

Nitro-o-toluidin (Ber. 15, 2981). In Wasser, Alkohol und Aether sehr leicht lösliche Nadeln, die bei 124° schmelzen. Verhält sich dem Hydrochinon sehr ähnlich und bildet mit Toluchinon ein Chinhydron. Durch Natronlauge wird es blaugrün, dann dunkelbraun gefärbt.

---

p-Xylohydrochinon $C_6H_2(CH_3)_2(OH)_2$, Dioxyparaxylol (1, 4, 2, 5), entsteht durch Reduction von p-Xylochinon (S. 691) und ist identisch mit dem aus Phloron (ibid.) erhaltenen sog. Hydrophloron. Es krystallisirt aus heissem Wasser in perlmutterglänzenden Blättchen und schmilzt bei 212°.

p-Xylorcin $C_6H_2(CH_3)_2(OH)_2$ (1, 4, 3, 5) entsteht aus m-Dinitroparaxylol (Ber. 19, 2318), krystallisirt aus Wasser in Prismen, schmilzt bei 163° und siedet bei 277—280°; in ammoniak. Luft färbt es sich rasch roth. Es ist identisch mit dem sog. Betaorcin, das aus verschiedenen Flechtensäuren (wie Usninsäure) durch Destillation gewonnen wird.

Mesorcin $C_6H(CH_3)_3(OH)_2 = C_9H_{12}O_2$, Dioxymesitylen, aus Dinitromesitylen, sublimirt in glänzenden Blättchen, schmilzt bei 150° und destillirt bei 275°. Beim Kochen mit Eisenchloridlösung bildet es unter Abspaltung einer Methylgruppe Oxyxylochinon (S. 691).

Thymohydrochinon $C_{10}H_{12}(OH)_2 = C_6H_2(CH_3)(C_3H_7)(OH)_2$ ist durch Reduction von Thymochinon erhalten worden und bildet vierseitige, glänzende Prismen, die bei 139° schmelzen.

Dreiwerthige Phenole.

$C_6H_3(OH)_3$ { Pyrogallussäure (1, 2, 3) / Phloroglucin (1, 3, 5) / Oxyhydrochinon (1, 2, 4).

1) **Pyrogallussäure, Pyrogallol**, $C_6H_3(OH)_3$ (1, 2, 3) entsteht beim Erhitzen der Gallussäure für sich oder besser mit Wasser auf 210°:

$$C_6H_2\begin{cases}(OH)_3\\CO_2H\end{cases} = C_6H_3(OH)_3 + CO_2;$$

ferner aus den 2 Parachlorphenol-disulfosäuren und aus Hämatoxylin beim Schmelzen mit Kalihydrat. Sie bildet weisse glänzende Blättchen oder Nadeln, schmilzt gegen 115° und sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen. Löst sich leicht in Wasser, schwerer in Alkohol und Aether. Die alkalische Lösung absorbirt sehr energisch Sauerstoff, bräunt sich und zersetzt sich in CO_2, Essigsäure und braune Substanzen. Das Pyrogallol reducirt rasch Silber, Quecksilber und Gold aus ihren Salzen, indem es zu Essigsäure und Oxalsäure oxydirt wird. Durch Oxyd-haltigen Eisenvitriol wird die Lösung blau, durch Eisenchlorid roth gefärbt. Essigsaures Blei giebt einen weissen Niederschlag von $C_6H_6O_3.PbO$. In wässeriger oder alkoh. Lösung wird Pyrogallol

durch Jodlösung purpurroth gefärbt; in gleicher Weise reagiren Gallussäure und Tannin.

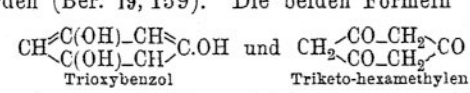
Sein Triacetylester $C_6H_3(O.C_2H_3O)_3$, durch Einwirkung von Acetylchlorid erhalten, bildet in Wasser schwer lösliche Krystalle. Der Dimethylaether $C_6H_3(O.CH_3)_2.OH$ findet sich in der bei 250—270° siedenden Fraction des Buchholztheers. In reinem Zustande aus seiner Benzoylverbindung abgeschieden, krystallisirt er in weissen Prismen, schmilzt bei 51—52° und siedet bei 253°. Durch Erhitzen mit Salzsäure wird er in Pyrogallol und Methylchlorid gespalten. Durch verschiedene Oxydationsmittel (Kaliumbichromat und Eisessig) wird er zu Coerulignon, einem Diphenylderivat, oxydirt. Das Acetylderivat des Dimethylaethers giebt durch Oxydation, unter Abspaltung der Acetylgruppe, den Chinonkörper $C_6H_2(O.CH_3)_2O_2$. Der Triaethylaether $C_6H_3(O.C_2H_5)_3$ entsteht durch Erhitzen von Pyrogallol mit Aetzkali und aetherschwefelsaurem Kali, ferner aus Triaethylpyrogallocarbonsäure (s. diese); er schmilzt bei 39°.

2) **Phloroglucin** $C_6H_3(OH)_3$ (1, 3, 5) entsteht aus verschiedenen Harzen (wie Catechu, Kino) beim Schmelzen mit Kalihydrat; durch Spaltung von Phloretin, Quercetin, Hesperidin und anderen Glycosiden (s. d.); aus Phenol, Resorcin, Orcin oder Benzoltrisulfosäure (S. 649) durch Schmelzen mit Alkalien; durch Verseifen und Spalten des synth. dargestellten Phloroglucintricarbonsäureesters $C_6(OH)_3(CO_2.C_2H_5)_3$ (s. S. 550).

Man gewinnt es am leichtesten aus Resorcin durch Schmelzen mit Aetznatron (Ber. 12, 503; 14, 954).

Das Phloroglucin krystallisirt mit $2H_2O$ in grossen Prismen, die an der Luft verwittern. Bei 100° verliert es alles Krystallwasser, schmilzt bei 218° (Ber. 19, 2187) und sublimirt unzersetzt. Schmeckt süsslich und löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid violettblau gefärbt und giebt mit Bleiacetat eine Fällung. Beim Einleiten von Chlor in die wässerige Lösung wird Phloroglucin in Dichloressigsäure verwandelt.

Das Phloroglucin verhält sich seinen meisten Reactionen nach wie ein dreiwerthiges Phenol $C_6H_3(OH)_3$; andererseits bildet es mit 3 Mol. Hydroxylamin ein Trioxim (s. u.) und kann daher als ein Triketon — als *Triketo-hexamethylen* (v. S. 551) aufgefasst werden (Ber. 19, 159). Die beiden Formeln



von denen erstere vom tertiären, letztere vom secundären Benzolring derivirt (s. S. 551), sind entweder tautomer, oder letztere stellt die labile oder Pseudo-form dar (s. S. 30).

Phloroglucintriaethylaether $C_6H_3(O.C_2H_5)_3$, aus Diaethylphloroglucin durch Erhitzen mit Aethyljodid und alkoh. Kali entstehend (Ber. **17**, 2107), schmilzt bei 43°. Der **Dibutyrylaether** $C_6H_3(OH)(O.C_4H_7O)_2$, Filixsäure genannt, findet sich in den Wurzeln von Aspidium filix; eine krystallinische Substanz, die mit Kali geschmolzen in Phloroglucin und Buttersäure zerfällt.

Phloroglucintriacetylester $C_6H_3(O.C_2H_3O)_3$ schmilzt bei 106°.

Phloroglucintrioxim $C_6H_9N_3O_3 = CH_2\langle\begin{matrix}C(N.OH)-CH_2\\C(N.OH)-CH_2\end{matrix}\rangle C:N.OH$ (s. o.) scheidet sich beim Stehen von wässerigem Phloroglucin mit HCl-Hydroxylamin (3 Mol.) und Kaliumcarbonat als Krystallpulver aus, das bei 140° sich schwarz färbt und bei 155° heftig explodirt.

3) **Oxyhydrochinon** $C_6H_3(OH)_3$ (1, 2, 4) entsteht neben Tetra- und Hexaoxydiphenyl beim Schmelzen von Hydrochinon mit Kalihydrat (Ber. 18, Ref. 24). Es ist krystallinisch, in Wasser und Aether sehr leicht löslich und färbt sich in wässeriger Lösung rasch dunkel. Schmilzt bei 140,5°. Durch Eisenchloridlösung wird es dunkel grünbraun gefärbt. Sein Triaethylaether $C_6H_3(O.C_2H_5)_3$ entsteht aus Trioxyaethylbenzoësäure (aus Aesculetin) und schmilzt bei 34° (Ber. **17**, 2108); derselbe entsteht auch durch Aethylirung von Aethyloxyhydrochinon (Ber. **20**, 1133).

Methylpyrogallol $C_6H_2(CH_3)(OH)_3$ u. **Propylpyrogallol** $C_6H_2(C_3H_7)(OH)_3$ finden sich im Buchholztheer als Dimethylaether (s. S. 653); letzterer ist identisch mit dem sog. Picamar.

Vier- und mehrwerthige Phenole.

Tetraoxybenzol $C_6H_2(OH)_4$ (die 2H-Atome in 1,4) entsteht aus Tetraoxyterephtalsäureester $C_6(OH)_4(CO_2.C_2H_5)_2$ durch Einwirkung von Natronlauge und wird durch Schwefelsäure in gelben Krystallnadeln gefällt, die bei 148° schmelzen (v. Ber. **19**, 2391, **20**, 1307). In saurer Lösung wird es an der Luft oder durch Eisenchlorid zu Dioxychinon (S. 689) oxydirt.

Dichlortetraoxybenzol $C_6Cl_2(OH)_4$ (die Cl-Atome in 1, 4) entsteht durch Reduction von Chloranilsäure (S. 688) mit Natriumamalgam oder Zinn und Salzsäure, oder durch Erhitzen mit schwefliger Säure. Es bildet in heissem Wasser leicht lösliche farblose Nadeln, und wird in feuchter Luft wieder zu Chloranilsäure oxydirt.

Diamidotetraoxybenzol $C_6(NH_2)_2(OH)_4$ (die NH_2-Gruppen in 1, 4) entsteht aus Nitranilsäure (S. 689) durch Reduction mit Zinn und Salzsäure und scheidet sich als HCl-Salz $C_6(OH)_4(NH_2.HCl)_2$ in langen farblosen Nadeln ab (Ber. **18**, 503, **19**, 2727). Durch Eisenchlorid und andere Oxydationsmittel wird es in **Diimidodioxychinon** $C_6(NH)_2O_2(OH)_2$ verwandelt, ein schwarzer krystallinischer Niederschlag, der durch Salpetersäure zu Trichinoyl (S. 690) oxydirt wird. Ein isomeres **Tetraoxybenzol** $C_6H_2(OH)_4$ ist als Dimethylaether $C_6H_2(OH)_2(O.CH_3)_2$ aus Dimethylpyrogallol erhalten worden (Ber. **11**, 332).

Hexaoxybenzol $C_6(OH)_6 = C_6H_6O_6$ entsteht aus Trichinoyl (S. 690) durch Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure und scheidet sich in feinen grauweissen Nadeln ab, die sich an der Luft roth violett färben. Die Nadeln sind nicht schmelzbar und zersetzen sich erst gegen 200°. Durch conc. Salpetersäure wird es zu Trichinoyl oxydirt. Beim Erhitzen mit Essigsäure und Natriumacetat entsteht die Hexaacetylverbindung $C_6(O.C_2H_3O)_6$, eine bei 203° schmelzende Krystallmasse (Ber. 18, 506).

Das Hexakaliumsalz des Hexaoxybenzols $C_6O_6K_6$ ist das sog. *Kohlenoxydkalium*, das beim Leiten von Kohlenoxyd über erhitztes Kalium gebildet und bei der Darstellung von Kalium erhalten wird. Durch Einwirkung von verdünnter Salzsäure auf die frische Masse entsteht Hexaoxybenzol (Ber. 18, 1833).

Ein *fünfwerthiges* Phenol des Hexahydrobenzols $C_6H(H_6)(OH)_5$ scheint der S. 472 beschriebene **Quercit** zu sein.

Ein sechswerthiges Phenol des Hexahydrobenzols $C_6H_6(OH)_6$ ist die sog. **Phenose**, welche aus dem Additionsproduct des Benzols mit 3 Mol. unterchloriger Säure $C_6H_6\begin{matrix}Cl_3\\(OH)_3\end{matrix}$ durch Einwirkung von Sodalösung erhalten worden ist (Ann. 136, 323). Sie bildet eine amorphe, in Wasser leicht lösliche, an der Luft zerfliessliche Substanz. Sie ist den Glycosen ziemlich ähnlich, schmeckt süss, und reducirt Fehling'sche Lösung — vermag aber nicht zu gähren.

Chinone.

Als Chinone bezeichnet man im Allgemeinen alle aus Benzolen durch Ersetzung von 2 H-Atomen durch 2 O-Atome derivirenden Verbindungen. Dieselben entstehen meistens durch directe Oxydation der Benzole, namentlich der condensirten Benzole (Naphthalin, Anthracen, Chrysen, Phenanthren) mit Chromsäure in Eisessiglösung. Indessen besitzen diese Körper keinen übereinstimmenden Charakter, so dass man verschiedene Gruppen von Chinonen unterscheiden muss.

Die wahren Chinone oder Parachinone, deren Prototyp das gew. Chinon oder Benzochinon $C_6H_4O_2$ darstellt, sind gelb gefärbte flüchtige Verbindungen, von eigenthümlichem stechendem Chinongeruch, die auch mit Wasserdampf leicht flüchtig sind. Durch Reductionsmittel (schweflige Säure, conc. HJ-Säure) werden sie leicht, unter Aufnahme von 2 H-Atomen, in die entsprechenden farblosen Dioxyverbindungen (die Hydrochinone) übergeführt:

$$C_6H_4(O_2) + H_2 = C_6H_4(OH)_2 \text{ Hydrochinon (1, 4).}$$

Sie wirken daher leicht oxydirend und können den Hyperoxyden, wie Acetylhyperoxyd $(C_2H_3O)_2O_2$, verglichen werden. Die zwei Sauerstoffatome nehmen im Benzolkern die Parastellung ein, und werden daher die Parachinone namentlich leicht durch Oxydation von Para-biderivaten der Benzole gebildet.

Man nimmt gewöhnlich an, dass in den gew. Chinonen die 2 O-Atome durch je eine Valenz mit einander verbunden sind; es ist jedoch möglich, dass sie als Diketone, mit 2 CO-Gruppen, aufzufassen sind:

Für die erstere Auffassung spricht der Umstand, dass die 2 O-Atome bei verschiedenartigen Reactionen stets nur durch zwei einwerthige Atome oder Atomgruppen vertreten werden (so bei Einwirkung von PCl_5), wobei stets Verbindungen des normalen Benzolkerns C_6X_6 gebildet werden; ferner die einfachen Beziehungen zu den Chinonchlorimiden und Indophenolen (S. 692). Nach der zweiten Formel sind die Chinone Derivate eines reducirten Benzolkerns, des Dihydrobenzols C_6H_8 (v. S. 551) und als *Diketo-dihydrobenzole* zu bezeichnen. Für ihre Ketonnatur spricht ihre Fähigkeit mit 1 Mol. Hydroxylamin Chinonoxime zu bilden (die mit den sog. Nitrosophenolen identisch sind, S. 661). Noch deutlicher spricht dafür die Bildung des Chinondioxims $HO.N:C\begin{smallmatrix}CH=CH\\CH=CH\end{smallmatrix}C:N.OH$ durch Vereinigung von Chinon mit 2 Mol. Hydroxylamin (S. 663).

Dagegen vermögen die Chinone der Benzolreihe sich nicht mit Phenylhydrazin zu verbinden, sondern werden durch dasselbe nur reducirt, während die Naphtachinone und Phenanthrenchinon Hydrazide bilden (s. Ber. 18, 786).

Eine andere Reihe von sog. Chinonen (β-Naphtachinon, Anthrachinon, Phenanthrenchinon) müssen als wahre Diketone (mit 2 CO-Gruppen) aufgefasst werden. Dieselben sind nicht flüchtig und geruchlos und stellen Paradiketone (wie Anthrachinon) oder Orthodiketone (wie β-Naphtochinon und Phenanthrenchinon) dar. Die letzteren werden durch schweflige Säure zu den entsprechenden Hydrochinonen reducirt und bilden mit Aldehyden und Ammoniak Anhydroverbindungen (s. Ber. 15, 1461).

Schliesslich existiren noch zweikernige Chinone, wie das Coerulignon, welche vom Diphenyl deriviren und in denen die 2 O-Atome zwei Benzolkerne verketten.

Chinon $C_6H_4O_2$, **Benzochinon** ist zuerst durch Destillation von Chinasäure mit Manganhyperoxyd und Schwefelsäure erhalten worden. Es entsteht aus vielen Benzolverbindungen, namentlich den zur Parareihe gehörenden Biderivaten (wie p-Phenylendiamin,

Amidophenol, Phenolsulfosäure, Sulfanilsäure) durch Oxydation mit MnO_2 und Schwefelsäure oder mit verdünnter Chromsäuremischung. Auch das Benzidin $C_{12}H_8(NH_2)_2$ giebt in reichlicher Menge Chinon. Hydrochinon wird schon durch Kochen mit Eisenchloridlösung zu Chinon oxydirt. Am besten gewinnt man das Chinon (nach Nietzki) durch Oxydation von Anilin mit Chromsäure.

Zur Darstellung von Chinon oxydirt man Anilin in schwefelsaurer Lösung in derselben Weise wie beim Hydrochinon (S. 679), indem man etwas mehr Natriumbichromat, bis zur völligen Oxydation zu Chinon, hinzufügt, und schüttelt dann mit Aether aus. Zweckmässiger stellt man Chinon aus fertigem Hydrochinon dar, indem man letzteres (1 Th.) in möglichst wenig Wasser löst, Schwefelsäure (2 Th.) hinzufügt und unter Kühlung mit Natriumbichromatlösung versetzt, bis der Niederschlag aus rein gelbem Chinon besteht, das direct abfiltrirt wird (Ber. **19**, 1468) (vgl. Ber. **20**, 2283).

Das Chinon krystallisirt in goldgelben Prismen, schmilzt bei 116° und sublimirt schon bei mittlerer Temperatur in glänzenden Nadeln. Die Dampfdichte bestätigt die Formel $C_6H_4O_2$. Es besitzt einen eigenthümlichen, durchdringenden Geruch. Destillirt leicht mit Wasserdämpfen über und ist in warmem Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich. Im Sonnenlicht wird es gebräunt. Durch Reductionsmittel (SO_2, Zink und Salzsäure) geht es zuerst in Chinhydron, dann in Hydrochinon über. Durch PCl_5 entsteht aus ihm p-Dichlorbenzol $C_6H_4Cl_2$.

Mit conc. HCl- und HBr-Säure verbindet sich Chinon zu Chlor- und Bromhydrochinon (S. 679) Ebenso verbindet es sich mit 2 Mol. Acetylchlorid zu Diacetyl-chlorhydrochinon $C_6H_4O_2 + 2C_2H_3OCl = C_6H_3Cl(O.C_2H_3O)_2 + HCl$ (Ber. **16**, 2096). Mit HCl-Hydroxylamin bildet Chinon Chinonoxim $C_6H_4O{:}N.OH$ (p-Nitrosophenol, S. 662) und Chinondioxim $HO.N{:}C_6H_4{:}N.OH$ (S. 663). Mit den primären Anilinen geben Chinon und seine Homologen Verbindungen, indem (unter gleichzeitiger Entstehung von Hydrochinon) ein und zwei Anilinreste in den Benzolkern eintreten (Ber. **16**, 1555; **18**, 785);

$$3C_6H_4O_2 + 2C_6H_5.NH_2 = C_6H_2(O_2)\begin{matrix}NH.C_6H_5\\NH.C_6H_5\end{matrix} + 2C_6H_4(OH)_2.$$

Durch Phenylhydrazin werden die Chinone der Benzolreihe zu Hydrochinonen reducirt, während die Naphtachinone und Phenanthrenchinon Hydrazide bilden (s. S. 686).

Mit den Phenolen geben die Chinone Verbindungen, welche von den einwerthigen Phenolen 2 Mol. gebunden enthalten (s. Ann. **215**, 134). **Phenochinon** $C_6H_4O_2.2C_6H_5.OH$ krystallisirt in rothen Nadeln, schmilzt bei 71° und ist leicht flüchtig; durch Kalilauge wird es blau, durch Barytwasser grün gefärbt.

Eine analoge Verbindung ist das sog.

Chinhydron $C_{22}H_{10}O_4 = C_6H_4O_2.C_6H_4(OH)_2$, das durch directe Vereinigung von Chinon mit Hydrochinon gebildet wird. Es entsteht als Zwischenprodukt bei der Reduction von Chinon und bei der Oxydation von Hydrochinon, und wird durch Oxydation in Chinon, durch Reduction in Hydrochinon verwandelt. Es bildet grüne metallglänzende Krystalle, riecht chinonartig, schmilzt leicht und löst sich in Alkohol mit grüngelber Farbe. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in Chinon und Hydrochinon.

Chlorirte und *bromirte* Chinone werden durch Substitution von Chinon oder durch Oxydation von substituirten Hydrochinonen (S. 679) mit Salpetersäure erhalten.

Trichlorchinon $C_6HCl_3(O_2)$ entsteht neben Tetrachlorchinon und bildet grosse gelbe Blätter, die bei 166° schmelzen. Beim Erhitzen mit rauchender HCl-Säure bildet es Tetrachlorhydrochinon $C_6Cl_4(OH)_2$, das durch rauchende Salpetersäure zu Tetrachlorchinon oxydirt wird.

Tetrachlorchinon $C_6Cl_4(O_2)$, **Chloranil**, entsteht neben Trichlorchinon aus vielen Benzolverbindungen (wie Anilin, Phenol, Isatin) bei der Einwirkung von Chlor, oder Kaliumchlorat und Salzsäure. Theoretisch interessant ist seine Bildung aus symmetr. Tetrachlorbenzol (S. 567) beim Kochen mit Salpetersäure.

Zur Darstellung trägt man ein Gemenge von Phenol (1 Th.) mit ClO_3K (4 Th.) allmählich in conc. Salzsäure ein, die mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt ist, und erwärmt gelinde. Es scheiden sich zuerst rothe Krystalle aus, die durch weiteren Zusatz von ClO_3K gelb werden. Die Krystallmasse besteht aus einem Gemenge von Tri- und Tetrachlorchinon. Zu ihrer Trennung führt man sie mittelst SO_2 in die Hydrochinone über (Tetrachlorhydrochinon ist in Wasser unlöslich) und oxydirt dann die Hydrochinone mit Salpetersäure (Ber. **10**, 1792 und Ann. **210**, 174).

Das Chloranil bildet goldglänzende, in Wasser unlösliche Blättchen, die sich in heissem Alkohol und Aether lösen. Sublimirt gegen 150° in gelben Blättchen. Durch PCl_5 geht es in C_6Cl_6 über. Es wirkt oxydirend und dient als Oxydationsmittel zur Darstellung von Farbstoffen.

In verdünnter Kalilauge löst sich das Chloranil mit purpurrother Farbe zu chloranilsaurem Kalium $C_6Cl_2(O_2)(OK)_2 + H_2O$, das in dunkelrothen, in Wasser schwer löslichen Nadeln krystallisirt. Säuren scheiden aus dem Kaliumsalz die freie **Chloranilsäure** $C_6Cl_2(O_2)(OH)_2 + H_2O$ aus, welche röthliche, glänzende Schuppen bildet. Durch wässeriges Ammoniak entstehen aus dem Chloranil Chloranilamid $C_6Cl_2(O_2)(NH_2)_2$ und Chloranilaminsäure $C_6Cl_2(O_2).(NH_2)OH$.

Die Bromderivate des Chinons sind den Chlorderivaten ganz ähnlich.

Tetrabromchinon, Bromanil $C_6Br_4O_2$ wird durch Erhitzen von Phenol (1 Th.) mit Brom (10 Th.) und Jod (3 Th.) in 50 Th. Wasser gewonnen. Es bildet goldgelbe Blättchen oder Prismen, schmilzt und sublimirt. Durch Lösung von Tetra- oder Tribromchinon in verdünnter

Kalilauge entsteht das Kaliumsalz der **Bromanilsäure** $C_6Br_2(O_2)(OH)_2$, welche in dunkelrothen Nadeln oder broncefarbigen Blättchen krystallisirt. Ihr Kaliumsalz ist $C_6Br_2(O_2)(OK)_2 + 2H_2O$. Die Bromanilsäure entsteht auch durch Einwirkung von Brom auf Dioxychinondicarbonsäure $C_6(O_2)(OH)_2(CO_2H)_2$ und enthält daher die 2 Bromatome in der Parastellung (Ber. **20**, 1303 u. 1997).

Der Chlor- und Bromanilsäure analog ist die sog. **Nitranilsäure** $C_6(NO_2)_2(O_2)(OH)_2 = CO\langle\begin{matrix}C(NO_2)=C(OH)\\C(OH)=C(NO_2)\end{matrix}\rangle CO$, welche aus Chinon und Hydrochinon durch salpetrige Säure gebildet wird; leichter gewinnt man sie aus Diacetylhydrochinon mittelst Salpeterschwefelsäure (Ber. **16**, 2093). Sie entsteht auch aus Dioxyterephtalsäure und Dioxychinonterephtalsäure durch rauchende Salpetersäure und enthält daher die zwei NO_2- und OH-Gruppen in der Parastellung (Ber. **19**, 2398 u. 2727). Sie krystallisirt mit Wasser in goldgelben Nadeln oder Tafeln, schmilzt im Krystallwasser, wird bei 100° wasserfrei und verpufft ohne zu schmelzen bei 170°. Das Kaliumsalz $C_6(NO_2)_2(O_2)(OK)_2$ bildet in Wasser schwer lösliche, feine gelbe Nadeln. Durch Reduction entsteht aus Nitroanilsäure Diamidotetroxybenzol (S. 684).

Chlor- und Brom- und Nitranilsäure können als Derivate des Dioxychinon's $C_6H_2(O)(OH)_2$ aufgefasst werden.

Oxychinone und Polychinoyle:

Dioxychinon	$C_6H_2(OH)_2O_2$	Dioxydichinoyl	$C_6(O_2)(O_2)(OH)_2$
Tetroxychinon	$C_6(OH)_4O_2$	Trichinoyl	$C_6(O_2)_3$.

Dioxychinon $C_6H_2(O_2)(OH)_2$ entsteht aus Dioxychinonterephtalsäure $C_6(O_2)(OH)_2(CO_2H)_2$ (ihrem Natriumsalz) durch Kochen mit Salzsäure und scheidet sich in kleinen schwarzbraunen Krystallen ab, die in Wasser und Aether fast unlöslich sind. In Alkohol löst es sich mit tief rother, in Alkalien mit hellgelber Farbe (Ber. **19**, 2387).

Tetraoxychinon $C_6(O_2)(OH)_4$, früher Dihydrocarboxylsäure genannt, entsteht aus Hexaoxybenzol (S. 685) durch Oxydation der wässerigen Lösung an der Luft. Das Dinatriumsalz $C_6O_2(OH)_2(ONa)_2$ scheidet sich in metallglänzenden schwarzen Nadeln aus, wenn man die wässerige Lösung von Hexaoxybenzol, mit Sodalösung versetzt, an der Luft stehen lässt. Beim Kochen des Salzes mit verdünnter Salzsäure scheidet sich Tetroxychinon in schwarzen Nadeln mit grünem Metallschimmer aus (Ber. **18**, 507, 1837). Es ist nicht schmelzbar, in heissem Wasser und Alkohol leicht löslich und stellt eine starke zweibasische Säure dar.

Dioxydichinoyl $C_6(O_2)(O_2)(OH)_2$, früher Rhodizonsäure genannt, entsteht durch Reduction von Trichinoyl $C_6(O_2)_3$ beim Erwärmen mit wässeriger schwefliger Säure (Ber. **18**, 513). Es bildet farblose in Wasser leicht lösliche Blättchen und zersetzt sich leicht in wässeriger Lösung. Durch Sättigen der wässerigen Lösung mit Kalium- und Natriumcarbonat entstehen die entsprechenden Salze. Das Kaliumsalz $C_6H_4(OK)_2$ entsteht auch durch Waschen von Hexaoxybenzolkalium (Kohlenoxydkalium, S. 685) mit Alkohol, bildet dunkelblaue Nadeln und löst sich

in Wasser mit intensiv gelber Farbe. Das Natriumsalz $C_6O_4(ONa)_2$ bildet violette Nadeln oder cantharidenglänzende Octaëder (Ber. **19**, 1838).

Das Dioxydichinoyl ist wahrscheinlich ein Diparadichinon und daher zugleich auch ein Diorthodiketon

$$HO.C\begin{matrix}CO.CO\\CO.CO\end{matrix}C.OH$$ Dioxydichinoyl.

Es bildet daher mit Orthotoluylendiamin ein Phenazinderivat (v. S. 616), aus welchem durch Oxydation das Phenazin des Trichinoyls C_6O_6 gebildet wird; letzteres vermag weiter noch mit 2 Mol. o-Toluylendiamin ein Triphenazinderivat zu bilden (Ber. **20**, 322).

Trichinoyl $C_6O_6 + 8H_2O = CO\begin{matrix}CO\_CO\\CO\_CO\end{matrix}CO + 8H_2O$, Hexaketo-hexamethylen (v. Ber. **20**, 322) entsteht durch Oxydation von Dioxydichinoyl und Diamidotetroxybenzol (S. 684) mit Salpetersäure und bildet ein weisses, mikrokrystallinisches Pulver (Ber. **18**, 504). Es schmilzt gegen 95° und giebt Wasser und CO_2 ab; ebenso zersetzt es sich beim Erwärmen mit Wasser auf 90°. Durch Reduction mit Zinnchlorür bildet es Hexaoxybenzol (S. 685), welches sich in alkalischer Lösung zu Tetraoxychinon $C_6(O_2)(OH)_4$ und Dioxydichinoyl $C_6(O_2)_2(OH)_2$ oxydirt (s. o.)

Bei verschiedenen Oxydationsreactionen wird aus dem Trichinoyl, dem Hexaoxybenzol und deren Derivaten, durch Abspaltung von CO_2, die sog. Krokonsäure $C_5H_2O_5$ gebildet, welche durch stärkere Oxydation in die sog. Leuconsäure $C_5O_5 + 4H_2O$ übergeführt wird. Beide Substanzen sind wahrscheinlich Derivate des Pentamethylen (S. 505) und entsprechen den Formeln (s. Ber. **19**, 308, 772):

$$CO\begin{matrix}C(OH)\_CO\\CO - C(OH)\end{matrix}$$ Krokonsäure und $$CO\begin{matrix}CO\_CO\\CO\_CO\end{matrix}$$ Leukonsäure.

Ueber den Verlauf der Umwandlung des Benzolringes in den Pentamethylenring s. Ber. **20**, 1267 u. 1617.

Krokonsäure $C_5H_2O_5 = C_5O_3(OH)_2$ entsteht bei der alkalischen Oxydation der meisten hexasubstituirten Benzolderivate, wie Hexaoxybenzol, Dioxydichinoyl, Diamidotetroxybenzol etc. Trichinoyl zerfällt beim Kochen mit Wasser in CO_2 und Krokonsäure: $C_6O_6 + H_2O = C_5H_2O_5 + CO_2$. Die freie Krokonsäure krystallisirt mit $3H_2O$ in schwefelgelben Blättern und verliert das Krystallwasser bei 100°. Ist in Wasser und Alkohol leicht löslich. Ihr Kaliumsalz $C_5O_5H_2 + 3H_2O$ krystallisirt in orangegelben Nadeln. Durch Oxydation mit Salpetersäure oder Chlor bildet sie

Leukonsäure $C_5O_5 + 4H_2O$, Pentaketo-pentamethylen, welche durch SO_2 wieder zu Krokonsäure reducirt wird. Sie ist in Wasser sehr leicht, in Alkohol und Aether sehr schwer löslich, und krystallisirt in kleinen farblosen Nadeln. Als Pentaketoverbindung (s. o.) verbindet sie sich mit 5 Mol. Hydroxylamin zu dem Pentaoxim $C_5(N.OH)_5$. Als ein Diorthoketon verbindet sie sich mit 2 Mol. Toluylendiamin zu dem Diphe-

nazin $C_5O(N_2:C_7H_6)$, das als Keton sich noch mit Phenylhydrazin zu verbinden vermag (Ber. **19**, 777).

Beim Naphtalin ist ausser dem gew. α-Naphtochinon (welches dem gew. Chinon entspricht) noch ein isomeres β-Naphtochinon bekannt, das ein Orthodiketon (CO.CO_) darstellt (s. S. 686). Das ihm entsprechende o-**Benzochinon** $C_6H_4O_2 = CH\begin{matrix}\diagup CO\_CO \diagdown \\ \diagdown CH\_CH \diagup\end{matrix}CH$ ist nur in seinen Halogenderivaten bekannt. **Tetrachlor-** und **Tetrabrom-o-benzochinon** $C_6Br_4O_2$ entstehen durch Oxydation von Tetrachlor- und Tetrabrombrenzcatechin $C_6Br_4(OH)_2$ (1, 2) mit Salpetersäure. Beide bilden granatrothe metallglänzende Krystalle; ersteres schmilzt bei 132°, letzteres bei 151°. (Ber. **20**, 1778.)

Die homologen Chinone sind dem Benzochinon ganz ähnlich.

Toluchinon $C_6H_3(CH_3)O_2$ entsteht durch Oxydation verschiedener Amidotoluole. Am leichtesten gewinnt man es aus o-Toluidin durch Oxydation in schwefelsaurer Lösung mit Kaliumdichromat (Ber. **20**, 2283). Es bildet goldgelbe Blättchen, die bei 67° schmelzen, ist leicht flüchtig und besitzt den Chinongeruch. Durch Reduction mit SO_2 entsteht Toluhydrochinon (S. 681). Mit Hydroxylamin bildet es Nitroso-o-kresol (672); mit Anilin verbindet es sich zu Aniliden (s. S. 687). Ueber gechlorte Toluchinone s. Ber. **20**, 2282.

Xylochinone $C_6H_2(CH_3)_2O_2$. Alle 3 möglichen Isomere sind bekannt.

o-**Xylochinon** (1, 2, O_2), aus Amido-o-xylol durch Oxydation mit Kaliumbichromat entstehend, sublimirt in gelben Nadeln, die bei 55° schmelzen (Ber. **18**, 2673).

m-**Xylochinon** (1, 3, O_2) entsteht aus Amido-m-xylol und aus Amidomesitylen, wobei eine CH_3-Gruppe verdrängt wird (s. Ber. **18**, 1150); schmilzt bei 73°. Durch Oxydation von Diamido- oder Dioxymesitylen mit Chromsäure entsteht **Oxy-m-xylochinon** $C_6H(CH_3)_2O_2(OH)$, das bei 102° siedet. Die gelbe wässerige Lösung wird durch alkalische Körper, auch Brunnenwasser, tief violett gefärbt.

p-**Xylochinon** (1, 4, O_2) entsteht durch Oxydation von p-Xylidin, oder leichter von Diamidoxylol (erhalten durch Spaltung von Amidoazoxylidin) und ist identisch mit dem aus Buchholztheer erhaltenen sog. Phloron. Man gewinnt es am leichtesten aus Pseudocumidin $C_6H_2(CH_3)_3.NH_2$ durch Oxydation mit Chromsäure (Ber. **18**, 1150). Es bildet goldgelbe Nadeln, riecht chinonartig und schmilzt bei 123°. Mit Hydroxylamin bildet es (ähnlich wie Chinon) das Monoxim $C_6H_2(CH_3)_2O:N.OH$ und das Dioxim $C_6H_2(CH_3)_2(N.OH)_2$ (Ber. **20**, 978).

Durolchinon $C_6(CH_3)_4O_2$ (1, 2, 4, 5, O_2) entsteht durch Oxydation von Diamidodurol mit Eisenchlorid oder Natriumnitrit, bildet lange gelbe Nadeln und schmilzt bei 111°.

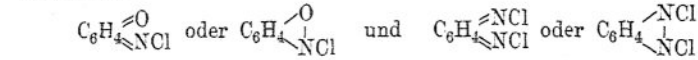
Thymochinon $C_6H_2\begin{pmatrix}CH_3\\C_3H_7\end{pmatrix}O_2$, **Thymoïl** genannt, entsteht durch Oxy-

dation von Thymol und Carvacrol (S. 675) mit MnO_2 und Schwefelsäure, oder leichter von Amidothymol mit Eisenchlorid. Es bildet gelbe Tafeln, schmilzt bei 45.5° und siedet bei 232°. Durch Reduction entsteht aus ihm Thymohydrochinon (S. 682). Mit Hydroxylamin verbindet es sich zu dem Monoxim (Nitrosothymol, S. 675). Ueber Chlor- und Bromthymochinon s. Ber. **20**, 1316.

Durch Erhitzen von Bromthymochinon mit Kalilauge entstehen **Oxythymochinon** $C_{10}H_{11}(OH)O_2$ und **Dioxythymochinon** $C_{10}H_{10}(OH)_2O_2$, das durch Oxydation **Thymodichinon** $C_{10}H_{10}(O_2)(O_2)$ bildet (s. Ber. **16**, 898.

Chinonchlorimide.

Die Chinonchlorimide sind den Chinonen sehr ähnlich und besitzen eine analoge Constitution (v. S. 686); sie sind entweder als Diketone oder als Hyperoxyde aufzufassen, in denen Sauerstoff durch die Gruppe -NCl vertreten ist, entsprechend den Formeln:



Chinonchlorimid — Chinondichlorimid.

Dieselben entstehen aus den p-Amidophenolen oder p-Phenylendiaminen (ihren HCl-Salzen) durch Oxydation mit wässeriger Chlorkalklösung. Die Monochlorimide bilden mit Phenolen und tertiären Anilinen die Indophenolfarbstoffe (s. unten).

Chinonchlorimid $C_6H_4(ONCl)$, aus HCl-Paraamidophenol mit Chlorkalklösung entstehend (Journ. pr. Chem. **23**, 435), bildet goldgelbe Krystalle, die bei 85° schmelzen, ist mit Wasserdampf leicht flüchtig und riecht chinonartig. Es ist in heissem Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich. Durch Reductionsmittel (auch H_2S) wird es in p-Amidophenol übergeführt. Beim Kochen mit Wasser zerfällt es in NH_4Cl und Chinon.

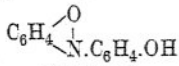
Chinondichlorimid $C_6H_4(N_2Cl_2)$, aus HCl-Paraphenylendiamin. krystallisirt in Nadeln, die bei 124° verpuffen und wird durch Reductionsmittel in p-Phenylendiamin übergeführt.

Dibromchinonchlorimid $C_6Br_2H_2(ONCl)$, aus Dibrom-p-nitrophenol krystallisirt in dunkelgelben Prismen, schmilzt bei 80° und zersetzt sich bei 121°. **Trichlorchinonchlorimid** $C_6Cl_3H(ONCl)$ aus Trichlor-p-amidophenol, bildet gelbliche Prismen und schmilzt bei 118°.

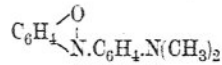
Indophenole, Indoaniline und Indoamine.

Eine analoge Constitution wie die Chinonchlorimide und Chinondichlorimide besitzen die auch in naher genetischer Beziehung zu ihnen stehenden grün bis blau gefärbten Farbstoffe der Indophenole, Indoaniline und Indoamine. Dieselben

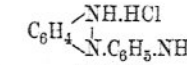
entstehen durch Einwirkung der Chinonchlorimide (oder Nitrosophenole) und Chinondichlorimide auf Phenole und Aniline:



Indophenol
Chinonphenolimid

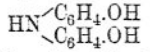


Indoanilin
Chinondimethylanilinimid

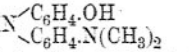


Indoamin
Phenylenblau.

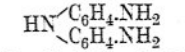
Sie enthalten (ähnlich den Chinonchlorimiden und den Azofarbstoffen) die chromophoren Gruppen O-N und N-N (v. S. 630), welche in einem Benzolkern die Parastellung einnehmen, und stehen auch in naher Beziehung zu den Thioninfarbstoffen (S. 592). Durch Reduction (Addition von 2H-Atomen) werden sie (gleich den meisten Farbstoffen) entfärbt, indem die chromophore Gruppe gespalten wird und Derivate des Diphenylamins gebildet werden, welche die Leukoverbindungen derselben darstellen (v. S. 591). So entsteht aus (Dibrom)Chinonphenolimid durch Reduction (Dibrom)p-Dioxydiphenylamin (S. 590), aus Indoanilin entsteht Dimethylamidooxydiphenylamin, aus Phenylenblau entsteht p-Diamidodiphenylamin (S. 590):



p-Dioxydiphenylamin

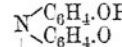


Dimethylamidoxy-diphenylamin

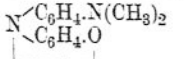


Diamido-diphenylamin.

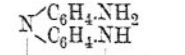
Es können daher die Indophenole, Indoaniline und Indoamine auch als Derivate des Diphenylamins aufgefasst werden, gemäss den mit den obigen gleichdeutigen Formeln:



Indophenol



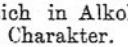
Indoanilin



Indoamin

Der Zusammenhang der 3 Gruppen ergiebt sich auch daraus, dass die Indoamine durch Ersetzung der Amidgruppe durch Sauerstoff in Indoanilin und letzteres weiter in Indophenol umgewandelt werden kann (s. u.) (Möhlan, Ber. 16, 2843 u. 18, 2915).

1) Die Indophenole entstehen, ausser durch Einwirkung von Chinonchlorimid auf Phenole (s. o.), auch durch Oxydation des Gemenges eines Paraamidophenols mit einem Phenol (je 1 Mol.). Sie lösen sich in Alkohol mit rother Farbe und besitzen einen phenolartigen Charakter. Ihre Salze mit Alkalien und Ammoniak sind in Wasser mit blauer Farbe löslich.

Chinonphenolimid  entsteht auch aus Phenolblau (s. u.) durch Erhitzen mit Natronlauge (Ber. 18, 2916), konnte aber seiner Unbeständigkeit wegen bisher nicht in freiem Zustande erhalten werden.

Beständiger ist das **Dibrom-chinonphenolimid** $N\begin{cases}C_6H_4.OH\\C_6H_2Br_2.O\end{cases}$. Sein Natriumsalz entsteht durch Einwirkung von Dibromchinonchlorimid in alkoh. Lösung auf eine alkalische Phenollösung, und scheidet sich in goldgrünen Krystallen ab, die sich in Wasser mit blauer Farbe lösen. Das freie Dibromphenolimid, mittelst Essigsäure aus dem Natriumsalz abgeschieden, krystallisirt in dunkelrothen metallglänzenden Prismen und löst sich in Alkohol und Aether mit fuchsinrother Farbe. Durch starke Mineralsäuren wird es in Dibromamidophenol und Chinon gespalten.

2) Die Indoaniline (Indophenole von Witt), wie

$N\begin{cases}C_6H_4.N(CH_3)_2\\C_6H_4.O\end{cases}$ (Phenolblau) und $N\begin{cases}C_6H_4.N(CH_3)_2\\C_{10}H_6.O\end{cases}$ (Naphtolblau)

entstehen: 1) durch Einwirkung von Chinonchlorimid auf Dimethylanilin in alkoholischer Lösung (s. o.). 2) Durch Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf Phenol und α-Naphtol in alkalischer Lösung, namentlich bei Gegenwart von Reductionsmitteln:

$$\underset{\text{Nitrosodimethylanilin}}{ON.C_6H_4.N(CH_3)_2} + C_6H_5.OH = N\begin{cases}C_6H_4.N(CH_3)_2\\C_6H_4.O\end{cases}\ (\text{Phenolblau});$$

3) durch Oxydation in alkalischer Lösung (mittelst unterchlorigsaurem Natron) des Gemenges eines Paraphenylendiamins mit einem Phenol, oder eines Paraamidophenols mit einem primären Monamin, — in welcher Weise sie am leichtesten gewonnen werden. So entsteht aus Dimethyl-p-phenylendiamin (S. 588) mit α-Naphtol das sog. Naphtolblau:

$$H_2N.C_6H_4.N(CH_3)_2 + C_{10}H_7.OH + O_2 = N\begin{cases}C_6H_4.N(CH_3)_2\\C_{10}H_6.O\end{cases}\ (\text{Naphtolblau}) + 2H_2O.$$

Die Indoaniline sind im Unterschiede zu den Indophenolen schwach basisch und vermögen mit Alkalien keine Salze zu bilden. Gegen Alkalien sind sie ziemlich beständig; durch Säuren werden sie leicht in Chinone und die p-Phenylendiamine zersetzt. Durch Reduction (Aufnahme von 2H-Atomen) werden sie in ihre Leukoverbindungen (Amidooxydiphenylamine, s. o.) übergeführt, welche in Alkalien löslich sind und leicht wieder zu den Indoanilinen oxydirt werden können (in alkalischer Lösung schon durch Luft). Die freien Indoaniline besitzen eine tiefblaue Farbe und können als Farbstoffe Anwendung finden. Hierzu werden sie in die alkali-löslichen Leukokörper überführt, mit welchen die Zeuge imprägnirt oder bedruckt werden; durch Oxydation (an der Luft oder mit Kaliumbichromat) wird dann der Farbstoff entwickelt.

Das einfachste Indoanilin ist das

Chinonanilinimid $C_6H_4\begin{cases}N.C_6H_4.NH_2\\O\end{cases}$, ein violetter Farbstoff, der durch Oxydation von p-Phenylendiamin $C_6H_4(NH_2)_2$ mit Phenol gebildet wird. Seine Dimethylverbindung

Chinondimethylanilinimid $C_6H_4\begin{cases}N.C_6H_4.N(CH_3)_2\\ O\end{cases}$, **Phenolblau**, aus Dimethyl-p-phenylendiamin und Phenol entstehend, ist grünblau gefärbt. Durch Kochen mit Natronlauge wird es unter Abspaltung von Dimethylamin in Chinonphenolimid verwandelt.

Technische Anwendung als Farbstoff findet das sog. **Naphtolblau** $C_{10}H_6\begin{cases}N.C_6H_4.N(CH_3)_2\\ O\end{cases}$, auch *Indophenol* genannt (von Koechlin u. Witt), das durch Oxydation von Dimethyl-p-phenylendiamin mit α-Naphtol (s. Ber. 18, 2916) oder durch Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf α-Naphtol gewonnen wird. Es krystallisirt aus Alkohol in bronceglänzenden, blauvioletten Krystallen, löst sich farblos in Säuren, und zerfällt beim Stehen mit Säuren in Dimethyl-p-phenylendiamin und α-Naphtochinon. Durch Reduction mit Zinnchlorür entsteht aus ihm das $SnCl_2$-Doppelsalz, welches unter dem Namen „weisses Indophenol" in Form einer Paste im Handel vorkommt.

3) Indamine (s. o).

Die Indamine entstehen durch Oxydation in neutraler Lösung und in der Kälte des Gemenges eines p-Phenylendiamin's mit einem Anilin, oder durch Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf Aniline. Sie sind schwache Basen, bilden mit Säuren blau oder grün gefärbte Salze, werden aber durch überschüssige Säure sehr leicht in Chinon und das Diamin gespalten. Wegen ihrer Unbeständigkeit finden sie keine Anwendung und sind nur als Zwischenprodukte bei der Fabrikation der Safraninfarbstoffe (in welche sie leicht übergeführt werden können) von Bedeutung (Ber. 16, 464).

Das einfachste Indamin ist das sog.

Phenylenblau $C_{12}H_{11}N_3 = \begin{cases}N\begin{cases}C_6H_4.NH_2\\ C_6H_4.NH\end{cases}\\ \underline{\qquad\qquad}\end{cases}$, das durch Oxydation von p-Phenylendiamin mit Anilin gebildet wird. Seine Salze sind grünblau gefärbt. Durch Reduction bildet es Diamidodiphenylamin. Sein Tetramethylderivat ist das sog.

Dimethylphenylengrün $C_{16}H_{20}N_4 = \begin{cases}N\begin{cases}C_6H_4.N(CH_3)_2\\ C_6H_4.N(CH_3)_2Cl\end{cases}\\ \underline{\qquad\qquad}\end{cases}$ (von Bindschedler), das durch Oxydation von Dimethylparaphenylendiamin mit Dimethylanilin gebildet wird. Seine Salze lösen sich in Wasser mit schön grüner Farbe und färben Seide gelbgrün. Durch Reduction entsteht aus ihm Tetramethyldiamido-diphenylamin (S. 590). Beim Erwärmen mit verdünnten Säuren wird es in Chinon und Dimethylamin zersetzt (Ber. 16, 865). Durch Kochen mit Natronlauge entsteht aus ihm durch Abspaltung von Dimethylamin Phenolblau, welches weiter Chinonphenolimid bildet (v. S. 693) (Ber. 18, 2915).

Toluylenblau $C_{15}H_{18}N_4 = \begin{cases}N\begin{cases}C_6H_4.N(CH_3)_2\\ C_7H_5(NH_2).NH\end{cases}\\ \underline{\qquad\qquad\qquad}\end{cases}$ entsteht aus gew. To-

luylendiamin (S. 612) durch Oxydation im Gemenge mit Dimethyl-p-phenylendiamin oder durch Einwirkung von HCl-Nitroso-dimethylanilin. Seine Salze mit 1 Aeq. der Säuren sind schön blau gefärbt und werden durch überschüssige Mineralsäuren unter Bildung der zweisäurigen Salze entfärbt. Beim Kochen mit Wasser wird es in Toluylenroth (s. d.) verwandelt.

Alkohole.

Durch Eintritt von Hydroxylen in die Seitenketten der homologen Benzole (v. S. 542) deriviren die *wahren* (den Phenolen isomeren) *Alkohole* der Benzolklasse, welche den Fettalkoholen ganz analog sind. Durch Oxydation gehen sie in Aldehyde (oder Ketone) und Säuren über:

$C_6H_5.CH_2.OH$	$C_6H_5.CHO$	$C_6H_5.CO_2H$
Benzylalkohol	Benzaldehyd	Benzoësäure.

Die Bildungsweisen der Alkohole sind denen der Fettreihe ganz ähnlich. Sie entstehen:

1) Aus den substituirten Kohlenwasserstoffen, wie Benzylchlorid $C_6H_5.CH_2Cl$, durch Ueberführung derselben in die Säureester und Verseifen der letzteren mittelst Alkalien, oder durch Kochen der Chloride mit Wasser und Bleioxyd (v. S. 98) oder mit Sodalösung:

$$\underset{\text{Benzylchlorid}}{C_6H_5.CH_2Cl} + H_2O = \underset{\text{Benzylalkohol.}}{C_6H_5.CH_2.OH} + HCl$$

2) Aus den Aldehyden und Ketonen durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff (v. S. 99), oder durch Erhitzen oder Stehenlassen der Aldehyde mit alkoholischer oder wässeriger Kalilauge, wobei zugleich Säuren gebildet werden:

$$2C_6H_5.CHO + KOH = C_6H_5.CH_2.OH + C_6H_5.CO_2K.$$

Wie bei den Fettalkoholen, unterscheidet man unter ihnen *primäre*, *secundäre* und *tertiäre* Alkohole.

Benzylalkohol $C_7H_8O = C_6H_5.CH_2.OH$ findet sich als Zimmtsäure und Benzoësäure-benzylester im Peru- und Tolubalsam und im Storax und kann aus dem Benzaldehyd (Bittermandelöl) durch Einwirkung von Natriumamalgam oder wässeriger Kalilauge (Ber. 14, 2394), ferner aus Benzylchlorid durch Kochen mit Sodalösung gewonnen werden. Er bildet eine farblose Flüssigkeit, von schwach aromatischem Geruch, die bei 206° siedet; sp. Gew. 1,062 bei 0°. In Wasser ist er schwer löslich, leicht in Alkohol und Aether. Durch Oxydation bildet er Benzaldehyd und Benzoësäure. Beim Erhitzen mit Salzsäure oder HBr-Säure wird die OH-Gruppe durch Halogene ersetzt. Bei der Destillation mit

conc. Kalilauge entstehen Benzoësäure und Toluol:

$$3C_7H_8O + KOH = C_7H_5KO_2 + 2C_7H_8 + 2H_2O.$$

Die *Ester* des Benzylalkohols entstehen aus dem Alkohol durch Einwirkung von Säurechloriden, oder aus Benzylchlorid durch Kochen mit Salzen organischer Säuren. Der Essigsäure-ester $C_7H_7O.C_2H_3O$ ist flüssig und siedet bei 206°. Der Oxalsäureester $C_2O_4(C_7H_7)_2$ bildet glänzende Blättchen und schmilzt bei 80°.

Die *Alkoholaether* werden aus Benzylchlorid durch Erhitzen mit Natriumalkoholaten erhalten. Der Methylaether $C_7H_7O.CH_3$ siedet bei 168°; der Aethylaether bei 185°.

Der Dibenzylaether $(C_6H_5.CH_2)_2O$ entsteht durch Erhitzen des Alkohols mit Borsäureanhydrid, und von Benzylchlorid mit Wasser auf 190°; ein gegen 310° siedendes Oel.

Der Benzylphenylaether $C_6H_5.CH_2.O.C_6H_5$ wird durch Erhitzen von Benzylchlorid mit Phenolkalium $C_6H_5.OK$ erhalten; schmilzt bei 39° und siedet bei 287°.

Substituirte Benzylalkohole sind aus substituirten Benzylchloriden, wie $C_6H_4Cl.CH_2Cl$, durch Kochen mit Wasser oder mittelst der Essigsäureester gewonnen worden. Der **Para-chlorbenzylalkohol** $C_6H_4Cl.CH_2.OH$ bildet lange Nadeln, schmilzt bei 66° und siedet gegen 220°.

o-Nitrobenzylalkohol $C_6H_4.(NO_2).CH_2.OH$ entsteht aus o-Nitrobenzaldehyd (rohem) durch Schütteln mit conc. Natronlauge (Ber. **18**, 2403) und krystallisirt in hellgelben Nadeln, die bei 74° schmelzen. **m-Nitrobenzalkohol**, aus m-Nitrobenzaldehyd, bildet ein dickes gelbes Oel. **p-Nitrobenzylalkohol**, aus p-Nitrobenzylchlorid und aus Nitrobenzylessigester, schmilzt bei 93°.

Nitromethylbenzol $C_6H_5.CH_2(NO_2)$ entsteht aus Nitrobenzalphtalid und bildet eine bei 226° siedende gelbe Flüssigkeit (Ber. **18**, 1255; **19**, 1145).

o-Amidobenzylalkohol $C_6H_4(NH_2).CH_2.OH$ entsteht durch Reduction von Anthranil und o-Nitrobenzylalkohol mit Zinkstaub und Salzsäure. Es krystallisirt in weissen Nadeln, riecht anilinartig und schmilzt bei 82° (Ber. **15**, 2109). Ein Anhydrid des o-Amidobenzylalkohols, das Benzylenimid $C_6H_4\begin{matrix}\diagup NH_2 \diagdown \\ \diagdown CH_2 \diagup\end{matrix}$ (?) entsteht durch Reduction von o-Nitrobenzylchlorid mit Zinnchlorür. Eine analoge Verbindung entsteht auch aus p-Nitrobenzylchlorid (Ber. **19**, 1612).

Benzylsulfhydrat $C_6H_5.CH_2.SH$, Benzylmercaptan, wird durch Einwirkung von alkoholischem KSH auf Benzylchlorid erhalten. Eine lauchartig riechende Flüssigkeit, die bei 194° siedet; sp. Gew. 1,058 bei 20°. Aus der alkoholischen Lösung werden durch Salze der Schwermetalle Mercaptide gefällt. An der Luft oxydirt sich Benzylmercaptan zu **Benzyldisulfid** $(C_7H_7)_2S_2$, das aus Alkohol in glänzenden Blättchen krystallisirt, die bei 66° schmelzen. Durch nascirenden Wasserstoff wird das Disulfid wieder in Benzylsulfhydrat verwandelt.

Benzylsulfid $(C_6H_5.CH_2)_2S$ entsteht durch Einwirkung von K_2S auf Benzylchlorid in alkoholischer Lösung. Farblose Nadeln, die bei 49° schmelzen. Salpetersäure oxydirt es zu dem Oxysulfid $(C_6H_5.CH_2)_2SO$,

einem in heissem Wasser löslichen Körper, der bei 130° schmilzt. Das Sulfon $(C_6H_5.CH_2)_2SO_2$ schmilzt bei 150°.

Beim Kochen von Benzylchlorid mit Kaliumsulfit entsteht das Kaliumsalz der **Benzylsulfosäure** $C_6H_5.CH_2.SO_3K + H_2O$. Die freie Säure bildet eine zerfliessliche Krystallmasse; sie ist isomer mit Toluolsulfosäure.

Durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Benzylchlorid entstehen Mono-, Di- und Tribenzylamin, die man mittelst der HCl-Salze trennt. Dieselben werden auch aus Benzaldehyd durch Kochen mit Formamid gebildet (Ber. 19, 2128).

Benzylamin $C_6H_5.CH_2.NH_2$ (Benzamid) entsteht ferner: durch Reduction von Benzonitril (s. S. 141), durch Einwirkung von alkalischer Bromlösung auf Phenylessigsäureamid $C_6H_5.CH_2.CO.NH_2$ (v. S. 142); am leichtesten durch Zersetzen von Benzylacetamid $C_6H_5.CH_2.NH.CO.CH_3$ (aus Benzylchlorid mit Acetamid, Ber. 19, 1286) mit alkoholischem Kali. Eine in Wasser leicht lösliche Flüssigkeit, die bei 185° siedet. Im Unterschied zum isomeren Toluidin ist es eine starke Base, die CO_2 anzieht.

Dibenzylamin $(C_6H_5.CH_2)_2.NH$, ein in Wasser unlösliches Oel, entsteht auch aus Dibenzylhydroxylamin mit PCl_3 (Ber. 19, 3287).

Tribenzylamin $(C_6H_5.CH_2)_3N$ ist in Wasser unlöslich, krystallisirt in grossen Blättern, schmilzt bei 91° und siedet unzersetzt gegen 300° (s. Ber. 19, 1027).

Ueber die Derivate des Benzyls mit Hydroxylamin s. Ber. 20, 1751.

Durch Einwirkung von Benzylchlorid auf Anilin entsteht

Benzylanilin $C_6H_5.CH_2.NH.C_6H_5$, das auch aus Benzylidenanilin durch Reduction mit Natrium in alkoh. Lösung gebildet wird (Ber. 19, 748). Es schmilzt bei 32°.

Dibenzylanilin $(C_6H_5.CH_2)_2N.C_6H_5$ schmilzt bei 67°.

Alkohole $C_8H_{10}O$. 5 Isomere.

Tolylalkohole $C_6H_4(CH_3).CH_2.OH$. Die *Ortho*verbindung (1, 2), aus Orthotoluylaldehyd mit Natriumamalgam erhalten, schmilzt bei 54° und siedet bei 210°. Der *Meta*körper aus m-Xylolbromid $C_6H_4(CH_3).CH_2Cl$ ist flüssig und siedet bei 217° (Ber. 18, Ref. 66). Der *Para*körper, aus Paratoluylaldehyd mit Kali erhalten, schmilzt bei 59° und siedet bei 217°.

Phenylaethylalkohol $C_6H_5.CH_2.CH_2.OH$, *α*-Tolylalkohol, aus *α*-Toluylaldehyd (S. 705) entstehend, bildet eine bei 212° siedende Flüssigkeit, vom sp. Gew. 1,033 bei 20° und giebt bei gemässigter Oxydation *α*-Toluylsäure. Sein Essigsäureester siedet bei 224°.

Phenylmethylcarbinol $C_6H_5.CH(OH).CH_3$, ein secundärer Alkohol, entsteht aus Bromaethylbenzol (S. 571) und durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Acetophenon $C_6H_5.CO.CH_3$; er bildet eine bei 203° siedende Flüssigkeit. Durch Oxydation geht er wieder in Acetophenon

über. Sein Essigsäureester siedet gegen 214° unter theilweiser Zersetzung in Essigsäure und Styrol.

Phenylpropylalkohol $C_6H_5.CH_2.CH_2.CH_2(OH)$, Hydrozimmtalkohol, aus Zimmtalkohol entstehend, siedet bei 235°. Als Zimmtsäureester findet er sich im Storax. Das secundäre **Phenylaethylcarbinol** $C_6H_5.CH(OH).C_2H_5$ entsteht aus Phenylaethylketon $C_6H_5.CO.C_2H_5$ und siedet bei 219°.

Cuminalkohol $C_6H_4\begin{matrix}C_3H_7\\CH_2.OH\end{matrix}$ (1, 4), mit der Isopropylgruppe, aus Cuminaldehyd mit alkoh. Kali, siedet bei 246°. Beim Kochen mit Zinkstaub bildet er gew. Cymol $C_{10}H_{14}$; ebenso giebt das Chlorid $C_6H_4(C_3H_7).CH_2Cl$ mit Zink und Salzsäure gew. Cymol. Beim Kochen mit alkoh. Kali oder mit verdünnter Salpetersäure wird er zu Cuminsäure oxydirt. Isomer mit ihm ist das tertiäre **Benzyldimethylcarbinol** $C_6H_5.CH_2\{C(CH_3)_2.OH$, durch Einwirkung von Zinkmethyl auf α-Toluylsäurechlorid $C_6H_5.CH_2.COCl$ entstehend. Lange Nadeln, die bei 20—22° schmelzen und gegen 225° sieden.

Sycocerylalkohol $C_{18}H_{30}O$ bildet bei 90° schmelzende Krystalle. Sein Essigester $C_{18}H_{29}.O.C_2H_3O$ findet sich im Harz von Ficus rubiginosa und bildet bei 119° schmelzende Krystalle.

Zweiwerthige Alkohole.

Das zweiwerthige Benzylenglycol $C_6H_5.CH(OH)_2$, welches dem Methylenglycol entsprechen würde, ist nicht existenzfähig; wo es auftreten sollte, entsteht Benzaldehyd (vgl. S. 306). Seine Aetherderivate entstehen aus Benzylenchlorid $C_6H_5.CHCl_2$ durch Einwirkung von Natriumalkoholaten oder Salzen organischer Säuren. Der Dimethylaether $C_6H_5.CH(O.CH_3)_2$ siedet bei 205°; der Diaethylaether bei 217°. Der Essigsäureester $C_6H_5.CH(O.C_2H_3O)_2$ ist krystallinisch, schmilzt bei 43° und siedet unter Zersetzung bei 220°.

Tolylenalkohole $C_8H_{10}O_2 = C_6H_4(CH_2.OH)$, **Xylylenalkohole.** Die 3 isomeren Körper entstehen aus den 3 entsprechenden Xylylenchloriden oder -bromiden (S. 557) durch Kochen mit Sodalösung. Der Orthokörper (1, 2), **Phtalylalkohol** genannt, entsteht auch aus Phtalsäurechlorid durch Natriumamalgam und schmilzt bei 64°. Wird durch Chamäleonlösung zu Phtalsäure oxydirt. Der Metakörper (1, 3) schmilzt bei 46°. Der Parakörper schmilzt bei 112°. Alle drei Isomere sind in Wasser leicht löslich.

Styrolenalkohol $C_6H_5.CH(OH).CH_2.OH$, Phenylglycol, aus Styroldibromid $C_6H_5.CHBr.CH_2Br$, krystallisirt aus Benzin und Benzol in seideglänzenden Nadeln, schmilzt bei 67—68° und ist sublimirbar. In Wasser, Alkohol und Aether sehr leicht löslich. Durch verdünnte Salpetersäure wird er zu Benzoylcarbinol oxydirt.

Phenylmethylglycol $C_6H_5.CH(OH).CH(OH).CH_3$ existirt ähnlich dem Hydrobenzoïn in zwei Modificationen α und β. Dieselben entstehen aus

dem Phenyldibrompropan $C_6H_5.CHBr.CHBr.CH_3$ (aus Propylbenzol). Die α-Verbindung schmilzt bei 53°, die β-Verbindung bei 93° (Ber. 17, 709).

Das **Benzoylcarbinol** $C_6H_5.CO.CH_2.OH$ (Acetophenonalkohol), ein Ketonalkohol, entsteht auch aus Acetophenonbromid $C_6H_5.CO.CH_2Br$ durch Umwandlung in den Essigsäureester und Verseifen mit Kaliumcarbonat (Ber. 16, 1290). Krystallisirt aus Wasser und Alkohol in grossen glänzenden Blättchen, die Krystallwasser enthalten und bei 73—74° schmelzen; aus Aether krystallisirt es wasserfrei in glänzenden Tafeln und schmilzt bei 85—86°. Beim Destilliren zerfällt es unter Bildung von Bittermandelöl. Als Keton bildet das Benzoylcarbinol mit primären Alkalisulfiten krystallinische Verbindungen. Aehnlich dem Acetylcarbinol (S. 327) reducirt es schon in der Kälte ammoniak. Silberlösung (unter Bildung von Benzaldehyd und Benzoësäure) und alkalische Kupferlösung, wobei es zu Mandelsäure oxydirt wird (v. S. 327, Ber. 14, 2100). Durch Oxydation mit Salpetersäure entsteht Benzoylcarbonsäure $C_6H_5.CO.CO_2H$.

Mit CNH bildet es ein Cyanhydrin, das α-Phenylglycerinsäure giebt. Mit Hydroxylamin bildet es die Isonitrosoverbindung $C_6H_5.C(N.OH).CH_2.OH$, die gegen 70° schmilzt.

Mit Phenylhydrazin verbindet es sich zu dem Hydrazide $C_6H_5.C(N_2H.C_6H_5).CH_2.OH$ (bei 112° schmelzend), welches weiter mit einem zweiten Mol. Phenylhydrazin, ähnlich den Glycosen (S. 487) das Osazon $C_6H_5.C(N_2H.C_6H_5).CH(N_2H.C_6H_5)$ bildet (Ber. 20, 822).

Der Essigester des Benzoylcarbinols $C_6H_5.CO.CH_2.O.C_2H_3O$ bildet bei 49° schmelzende rhombische Tafeln, der Benzoylester schmilzt bei 117°; beide reduciren ammoniak. Silberlösung schon in der Kälte.

Oxyalkohole oder Phenolalkohole.

Dieselben enthalten ausser dem alkoh. Hydroxyl noch ein oder mehrere am Benzolkern gebundene Hydroxyle, und besitzen daher auch die Eigenschaften der Phenole.

1) **Oxybenzalkohole** $C_6H_4\begin{cases}OH\\CH_2.OH.\end{cases}$

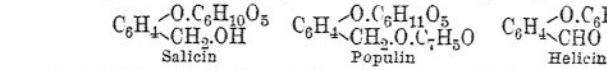
Die Ortho-verbindung (1, 2), **Saligenin** genannt, entsteht durch Reduction von Salicylaldehyd (S. 712) mit Natriumamalgam und durch Spaltung des Glycosides Salicin durch Fermente (Emulsin oder Speichel):

$$\underset{\text{Salicin}}{C_{13}H_{18}O_7} + H_2O = \underset{\text{Saligenin}}{C_7H_8O_2} + \underset{\text{Dextrose.}}{C_6H_{12}O_6}$$

Es ist in Alkohol, Aether und heissem Wasser leicht löslich, krystallisirt in perlmutterglänzenden Tafeln, schmilzt bei 82°

und sublimirt schon gegen 100°. Durch Eisenchlorid wird die Lösung tief blau gefärbt. Durch verdünnte Säuren wird es verharzt zu sog. Saliretin $C_{14}H_{14}O_3$. Durch Oxydation bildet es Salicylsäure.

Glycoside des Saligenins sind Salicin, Populin und Helicin:



Salicin Populin Helicin.

Salicin $C_{13}H_{18}O_7$, Saligenin-dextrose, findet sich in der Rinde und den Blättern von Weiden (Salixarten) und Pappeln und entsteht künstlich durch Reduction von Helicin mit Natriumamalgam. Es bildet kleine glänzende Krystalle von bitterem Geschmack, ist in heissem Wasser und Alkohol leicht löslich und schmilzt bei 198°.

Durch Einwirkung von Benzoësäurechlorid oder -anhydrid auf Salicin entsteht Populin $C_{13}H_{17}(C_7H_5O)O_7$, Benzoyl-salicin, das auch in einigen Pappelarten enthalten ist. Es ist in Wasser schwer löslich, krystallisirt mit $2H_2O$ in kleinen Prismen und schmeckt süsslich. Durch verdünnte Säuren wird es in Benzoësäure, Dextrose und Saliretin gespalten. Durch Oxydation von Salicin mit Salpetersäure entsteht Helicin $C_6H_4(O.C_6H_{11}O_5).CHO$, Salicylaldehyddextrose, das auch künstlich aus Salicylaldehyd mit Acetochlorhydrose (S. 490) gebildet wird. Es ist in Wasser schwer löslich, krystallisirt in kleinen Nadeln und schmilzt bei 175°. Durch verdünnte Säuren und Fermente wird es in Salicylaldehyd und Dextrose gespalten. Es enthält die Aldehydgruppe CHO und verbindet sich daher mit Acetaldehyd zu Glycose-cumaraldehyd $C_6H_4(O.C_6H_{11}O_5).CH:CH.CHO$ (Ber. 18, 1958).

Metaoxybenzalkohol $C_6H_4(OH).CH_2.OH$ (1, 3) entsteht aus Metaoxybenzoësäure mit Natriumamalgam, schmilzt bei 67° und siedet gegen 300°. Wird durch Eisenchlorid violett gefärbt. Beim Schmelzen mit KOH (nicht aber durch Chromsäure, vgl. S. 673) wird er zu Metaoxybenzoësäure oxydirt.

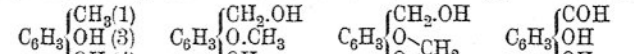
Paraoxybenzalkohol (1, 4) entsteht aus Paraoxybenzaldehyd in alkoholischer, schwach saurer Lösung durch Reduction mit Natriumamalgam (neben Dioxyhydrobenzoïn, bei 222° schmelzend), ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich, krystallisirt aus Benzol in feinen Nadeln und schmilzt bei 110° (Ber. 19, 2374).

Sein Methylaether ist der sog. **Anisalkohol** $C_6H_4(O.CH_3).CH_2.OH$, welcher aus Anisaldehyd durch alkoh. Kali gebildet wird. Er ist in Wasser schwer löslich, krystallisirt in glänzenden Nadeln, schmilzt bei 25° und destillirt unzersetzt bei 259°. Durch Oxydation entstehen aus ihm Anisaldehyd und Anissäure.

---

2) **Vanillinalkohol** $C_8H_{10}O_3$ und **Piperonylalkohol** $C_8H_8O_3$ entstehen aus ihren Aldehyden, dem Vanillin und dem Piperonal (S. 714) durch Ein-

wirkung von Natriumamalgam auf die wässerige Lösung. Sie sind Derivate des Homopyrocatechins und Kreosols (S. 681) und stehen in nächster Beziehung zum Protocatechualdehyd; der Vanillinalkohol ist der Methyl-phenolaether, der Piperonylalkohol der Methylen-phenolaether des noch nicht dargestellten Protocatechu-alkohols (vgl. Vanillin):



Homopyrocatechin Vanillinalkohol Piperonylalkohol Protocatechualdehyd.

Der Vanillinalkohol krystallisirt in farblosen Prismen, schmilzt bei 115° und ist in warmem Wasser und Alkohol leicht löslich. Der Piperonylalkohol ist in Wasser schwer löslich, bildet lange Prismen und schmilzt bei 51°.

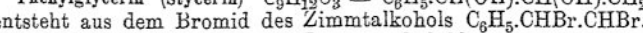
Dreiwerthige Alkohole sind

Phenylglycerin (Stycerin) $C_9H_{12}O_3 = C_6H_5.CH(OH).CH(OH).CH_2.OH$. Es entsteht aus dem Bromid des Zimmtalkohols $C_6H_5.CHBr.CHBr.CH_2.OH$ durch längeres Kochen mit Wasser und bildet eine gummiartige, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Masse.

Mesitylenglycerin $C_6H_3(CH_2.OH)_3$, **Mesicerin**, entsteht aus Mesitylentribromid (S. 559) (bei 94° schmelzend) durch Kochen mit Wasser und Bleicarbonat und bildet eine dicke Flüssigkeit.

Aldehyde.

Die Aldehyde der Benzolreihe, charakterisirt durch die Aldehydgruppe CHO, sind ihren Bildungsweisen und Eigenschaften nach mit geringen Modificationen denen der Fettreihe ganz analog. Man unterscheidet unter ihnen: die einwerthigen Aldehyde, wie



Benzaldehyd Phenylaethylaldehyd Tolylaldehyd

und die zweiwerthigen oder Dialdehyde, wie Phtalaldehyd $C_6H_4(CHO)_2$. Ferner existiren Aldehyde von gemischter Function wie die Aldehyd-phenole oder Oxyaldehyde $C_6H_4(OH).CHO$, etc.

Man gewinnt die einwerthigen Aldehyde durch Oxydation der entsprechenden primären Alkohole oder durch Destillation der Calciumsalze der aromatischen Säuren mit ameisensaurem Kalk (v. S. 170). Aus den homologen Benzolen werden sie erhalten, indem man die Dihalogenverbindungen $C_6H_5.CHCl_2$ mit Wasser, namentlich bei Gegenwart von Basen (wie Natriumcarbonat, Kalk oder Bleioxyd) erhitzt, oder indem man die Monohalogenderivate $C_6H_5.CH_2Cl$ mit Wasser bei Gegenwart von Oxydationsmitteln (wie Bleinitrat) kocht.

Eine sehr bemerkenswerthe directe Umwandlung der homo-

logen Benzole in Aldehyde findet bei der Einwirkung von Chromylchlorid CrO_2Cl_2 und Wasser statt (Etard).

Die homologen Benzole verbinden sich hierbei (in CS_2-Lösung) zunächst mit 2 Mol. Chromylchlorid zu braunen pulverigen Doppelverbindungen, wie $C_6H_5.CH_3(CrO_2Cl_2)_2$, welche beim Eintragen in Wasser, unter Abspaltung von Chromsäure und Chromchlorid, die Aldehyde bilden (v. Ber. 17, 1462 u. 1700). Diese Umwandlung erleiden alle alkylirten Benzole; so entsteht aus Toluol $C_6H_5.CH_3$ Benzaldehyd $C_6H_5.CHO$, aus Aethylbenzol $C_6H_5.CH_2.CH_3$ Phenylaethylaldehyd $C_6H_5.CH_2.CHO$, aus Propylbenzol Phenylpropylaldehyd $C_6H_5.CH_2.CH_2.CHO$. Aus den Xylolen werden Tolylaldehyde $C_6H_4(CH_3).CHO$ gebildet. Aus Cymol entsteht Tolylpropylaldehyd $C_6H_4(CH_3).CH_2.CH_2.CHO$.

Die Benzaldehyde sind meist flüssige, in Wasser schwer lösliche, aromatisch riechende Körper, und in ihrem Verhalten den Fettaldehyden sehr ähnlich. Sie reduciren ammoniak. Silberlösung unter Spiegelbildung, nicht aber alkalische Kupferoxydlösung (v. S. 172). Abweichend von den Fettaldehyden, werden sie durch alkoh. oder wässerige Alkalien meist sehr leicht in Alkohole und Säuren übergeführt (S. 696); es scheint, dass diese Reaction nur denjenigen Aldehyden eigen ist, welche die CHO-Gruppe direct mit dem Benzolkern verbunden enthalten. Ferner vereinigen sie sich nicht direct mit Ammoniak (s. S. 173), den Aminen und Hydrazinen, sondern bilden mit ihnen sogleich unter Wasseraustritt Verbindungen, in welchen aller Amidwasserstoff durch die Aldehydradicale ersetzt ist:

$$3C_6H_5.CHO + 2NH_3 = \underset{\text{Hydrobenzamid}}{(C_6H_5.CH)_3N_2} + 3H_2O$$

$$C_6H_5.CHO + H_2N.C_6H_5 = \underset{\text{Benzyliden-anilin.}}{C_6H_5.CH{:}N.C_6H_5.} + H_2O$$

Durch alkoh. Cyankalium werden die Benzaldehyde in Benzoïne (s. dieses) übergeführt. Ferner bilden die Benzaldehyde, gleich allen Benzolkörpern, leicht Substitutionsproducte (S. 706). Bemerkenswerth ist auch ihre Fähigkeit mit den verschiedenartigsten Körpern unter Austritt von Wasser Condensationsproducte zu bilden (v. S. 179).

So entstehen durch Condensation mit den Säuren, Aldehyden und Ketonen der Fettreihe ungesättigte Säuren, Aldehyde und Ketone, wie

$\underset{\text{Zimmtsäure}}{C_6H_5.CH{:}CH.CO_2H}$ $\underset{\text{Zimmtaldehyd}}{C_6H_5.CH{:}CH.CHO}$ $\underset{\text{Benzylidenaceton.}}{C_6H_5.CH{:}CH.CO.CH_3}$

Hierbei findet zuweilen zunächst eine Aldolcondensation statt (v. S. 179) unter Bildung von Oxykörpern, wie $C_6H_5.CH(OH).CH_2.CO_2H$ Phenylmilchsäure, welche weiter Wasser abspalten. Eine solche Condensation erfolgt durch Einwirkung von HCl-Gas, Zinkchlorid, Schwefelsäure und Eisessig (Ber. 14, 2460), oder beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid. Besonders bemerkenswerth ist die condensirende Wirkung (namentlich

mit Aceton und Aethylaldehyd) von wässerigen Alkalien, wie verdünnte Natronlauge und Barytwasser (s. Ber. **14**, 2468 u. **16**, 2205). Hierbei findet mit sehr verdünnter wässeriger Natronlauge (2%) gew. Aldolcondensation statt, während in alkoholischer Lösung mit 10% gew. Natronlauge sogleich Wasserabspaltung erfolgt (Ber. **18**, 484 und 720).

Mit Malonsäure bilden die Benzaldehyde ungesättigte zweibasische Säuren, wie Benzalmalonsäure $C_6H_5.CH:C(CO_2H)_2$, mit Acetessigester Acetylcarbonsäuren, wie Benzalacetessigsäure $C_6H_5.CH:C<^{CO.CH_3}_{CO_2H}$ (s. Ann. **218**, 121; **223**, 137). Ferner condensiren sich die Benzaldehyde mit Benzolen, Phenolen und Anilinen zu Derivaten des Triphenylmethans $(C_6H_5)_3CH$ (s. dieses).

Einwerthige Aldehyde.

1) **Benzaldehyd** $C_7H_6O = C_6H_5.CHO$, **Bittermandelöl**, kann durch Oxydation von Benzylalkohol und durch Destillation von benzoësaurem und ameisensaurem Kalk erhalten werden. Früher wurde es ausschliesslich aus seinem Glycoside dem Amygdalin (s. unten) gewonnen. Gegenwärtig wird es fabrikmässig aus Benzalchlorid $C_6H_5.CHCl_2$ durch Einwirkung von Schwefelsäure oder Erhitzen mit Kalkmilch unter Druck, oder aus Benzylchlorid durch Kochen mit Wasser und Bleinitrat dargestellt. Es dient namentlich zur Darstellung von Benzoësäure, Zimmtsäure, von Malachitgrün und anderen Farbstoffen.

Das aus gechlorten Toluolen gewonnene Bittermandelöl ist stets chlorhaltig; zur Reinigung wird es zunächst in die Natriumbisulfitverbindung übergeführt und dann fractionirt. Das officinelle Bittermandelöl wird aus Amygdalin gewonnen; es enthält meist Blausäure, von der es durch Schütteln mit etwas Kalk und Eisenchlorürlösung befreit werden kann.

Das Bittermandelöl ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, von charakteristischem Geruch, die bei 179° siedet; sp. Gew. 1,050 bei 15°. Löst sich in 30 Th. Wasser und mischt sich mit Alkohol und Aether. Es zeigt alle Reactionen der Aldehyde; durch Oxydation (schon an der Luft) bildet es Benzoësäure, durch Reduction (Natriumamalgam) entsteht Benzylalkohol (neben Hydrobenzoïn). Mit den Alkalisulfiten verbindet es sich zu krystallinischen Verbindungen. Mit CNH entsteht das Cyanhydrin $C_6H_5.CH(OH).CN$ (Mandelsäurenitril) (v. S. 178) — ein gelbes Oel, das in der Kälte erstarrt. Durch PCl_5 entsteht aus Benzaldehyd Benzalchlorid $C_6H_5.CHCl_2$ (S. 570). In rauchender Schwefelsäure löst sich Benzaldehyd zu einer krystallinischen Sulfosäure $C_6H_4(CHO).SO_3H$, die gut krystallisirende Salze bildet (Ber. **16**, 150).

Ein Glycosid des Benzaldehyds, das Amygdalin $C_{20}H_{27}NO_{11}$ findet sich in den bittern Mandeln und in verschiedenen Pflanzen, namentlich in den Fruchtkernen der Pomaceen und Amygdaleen und in Kirschlorbeerblättern. Zu seiner Gewinnung werden die vom fetten Oel abgepressten bittern Mandeln mit kochendem Alkohol extrahirt, die Lösung eingedampft und mit Aether das fette Oel ausgezogen. Das Amygdalin krystallisirt aus Alkohol in weissen glänzenden Blättchen, schmeckt bitter und löst sich leicht in Wasser und heissem Alkohol; aus Wasser krystallisirt es mit $3H_2O$ in Prismen. Mit Essigsäureanhydrid erwärmt, bildet es einen Heptaacetylester. Durch Kochen mit verdünnten Säuren oder beim Stehen mit Wasser und Emulsin, einem in den bittern Mandeln enthaltenen Ferment, wird das Amygdalin in Bittermandelöl, Dextrose und Blausäure zerlegt:

$$C_{20}H_{27}NO_{11} + 2H_2O = C_7H_6O + 2C_6H_{12}O_6 + CNH.$$

Kocht man Amygdalin mit Alkalien, so scheidet sich der Stickstoff als Ammoniak aus und es entsteht die Amygdalinsäure $C_{20}H_{28}O_{13}$, welche beim Kochen mit verdünnten Säuren in Mandelsäure und Glycose zerfällt.

Amidderivate des Benzaldehydes.

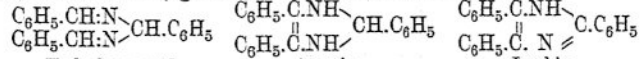
Bei der Einwirkung von Ammoniak auf Benzaldehyd oder auf Benzalchlorid $C_6H_5.CHCl_2$ (v. S. 703) entsteht

Tribenzylendiamin $C_{21}H_{18}N_2 = (C_6H_5.CH)_3N_2$, **Hydrobenzamid** genannt, das aus Alkohol und Aether in rhomb. Octaëdern krystallisirt und bei 110° schmilzt. Es reagirt neutral und verbindet sich nicht mit Säuren, bildet aber als tertiäres Diamin mit Aethyljodid ein Diammoniumjodid $C_{21}H_{18}N_2(C_2H_5J)_2$, aus welchem mittelst Silberoxyd das Ammoniumoxyd $C_{21}H_{18}N_2(C_2H_5)_2O$ entsteht, das mit 2 Aeq. der Säuren krystallinische Salze bildet. Beim Kochen mit Alkohol oder Säuren zerfällt das Hydrobenzamid in Bittermandelöl und Ammoniak.

Beim Erhitzen auf 130° oder Kochen mit Kalilauge geht es in das isomere **Amarin** $C_{21}H_{18}N_2$ über, das aus Alkohol und Aether in Prismen krystallisirt und bei 113° schmilzt. Es reagirt (in alkoh. Lösung) alkalisch und bildet mit 1 Aeq. der Säuren in Wasser schwer lösliche Salze. Ueber ein allotropes Amarin, das bei 126° schmilzt s. Ber. 18, 1678.

Durch Destillation von Amarin oder Hydrobenzamid, oder durch Oxydation von Amarin mit CrO_3 (in Eisessig) entsteht das **Lophin** $C_{21}H_{16}N_2$, das auch aus Kyanphenin $(C_6H_5.CN)_3$ durch Einwirkung von nasc. Wasserstoff (unter NH_3-Abspaltung) gebildet wird (Ber. 15, 1493). Es ist in Alkohol sehr schwer löslich, krystallisirt in langen Nadeln und schmilzt bei 275°. Mit 1 Aeq. der Säuren bildet es krystallinische Salze. Es zeigt in hohem Grade die Eigenschaft beim Schütteln mit alkoh. Kalilösung zu leuchten, wobei es in NH_3 und Benzoësäure gespalten wird (v. S. 173).

Die Constitution dieser Verbindungen entspricht wahrscheinlich folgenden Formeln (vgl. dagegen Ber. 18, 1849 u. 3085):



Hydrobenzamid Amarin Lophin.

Darnach besitzt das Lophin eine den Glyoxalinen (S. 331) und den Anhydrobasen (S. 614) analoge Structur (Ber. 15, 2410, 2333). Synthetisch entsteht das Lophin bei der Einwirkung von NH_3 auf die alkoh. Lösung von Benzil $\begin{matrix} C_6H_5.CO \\ | \\ C_6H_5.CO \end{matrix}$ mit Benzaldehyd (Ber. 15, 1493, 2412), in ähnlicher Weise wie aus Glyoxal mit Aldehyden die Glyoxalaethyline gebildet werden (s. S. 331). Mittelst p-Oxybenzaldehyd ist so ein Oxylophin $C_{21}H_{15}(OH)N_2$ erhalten worden, das durch Destillation mit Zinkstaub Lophin bildet. Mit Acetylchlorid bildet das Lophin, ähnlich den Glyoxalinen kein Acetylderivat. Das Amarin bildet beim Erhitzen mit Alkyljodiden Dialkylderivate; während Lophin nur Monoalkylderivate giebt, die sich mit Alkyljodiden zu Ammoniumjodiden, wie $C_{21}H_{15}(CH_3)N_2.CH_3J$ vereinigen (v. Ber. 15, 2333 u. 16, 1272).

Mit Aethylendiamin verbindet sich Benzaldehyd zu **Benzylidenaethylendiamin** $C_2H_4\begin{matrix} N{:}CH.C_6H_5 \\ N{:}CH.C_6H_5 \end{matrix}$, das beim Kochen mit Wasser wieder in seine Componenten gespalten wird.

Mit Anilin vereinigt sich Benzaldehyd beim Erwärmen zu **Benzyliden-anilin** $C_6H_5.CH{:}N.C_6H_5$, das in gelben Nadeln krystallisirt und bei 42° schmilzt. Beim Erwärmen mit Säuren zerfällt es in Anilin und Benzaldehyd. Ebenso bildet Benzaldehyd mit p- und o-Toluidin **Benzylidentoluidine** $C_6H_5.CH{:}N.C_6H_4(CH_3)$; letzteres giebt mit Zinkstaub destillirt Methylphenanthridin (Ber. 15, 2917).

Mit den Säureamiden, wie $C_2H_3O.NH_2$, vereinigt sich Benzylaldehyd nicht unter Eliminirung des ganzen Amidwasserstoffs (s. S. 703), sondern unter Bindung von zwei Molecülen der Säureamide.

Die durch Vereinigung von Benzaldehyd mit o-Phenylendiaminen entstehenden Aldehydinbasen sind S. 615 erwähnt worden.

Wie mit Anilinen vereinigen sich die Benzaldehyde auch mit den Phenylhydrazinen, wie $C_6H_5.NH.NH_2$, (auch in verdünnter wässeriger Lösung) zu krystallinischen Verbindungen (v. S. 175), welche zum Nachweis der Aldehyde dienen können (Ber. 17, 574).

Benzyliden-phenylhydrazin $C_6H_5.CH{:}N.NH.C_6H_5$ krystallisirt aus Alkohol, schmilzt bei 152,5° und destillirt. Es reducirt die Fehling'sche Lösung und zerfällt beim Kochen mit Säuren in Benzaldehyd und Phenylhydrazin.

Mit Hydroxylamin bilden die Benzaldehyde Aldoxime (s. S. 174).

Benzaldoxim $C_6H_5.CH{:}N(OH)$ ist ein farbloses Oel, das über 220° siedet. Durch Kochen mit Salzsäure wird es wieder in $NH_2.OH$ und Benzaldehyd gespalten. Durch Einwirkung von Alkyljodiden auf sein Natriumsalz entstehen Alkylaether (Ber. 16, 824), aus denen beim Kochen mit Säuren Hydroxylaminaether $H_2N(OR)$ (s. S. 148) gebildet werden (Ber. 16, 826). Durch Natriumamalgam wird es in essigsaurer Lösung zu Benzylamin reducirt.

Substitutionsproducte des Benzaldehydes.

Die halogen-substituirten Benzaldehyde sind aus den im Kern substituirten Benzylchloriden $C_6H_5.CH_2Cl$ und $C_6H_5.CHCl_2$ gewonnen

worden. Sie entstehen auch aus den letzteren durch Einwirkung von Chlor bei Gegenwart von Jod, wobei die Parastellung ersetzt wird. Beim Einleiten von Chlor in siedenden Benzaldehyd entsteht dagegen Benzoylchlorid $C_6H_5.COCl$; Benzaldehyd verhält sich daher beim Chloriren analog dem Toluol (s. S. 569).

Nitrobenzaldehyde.

Beim Lösen von Benzaldehyd in Salpeterschwefelsäure oder in einem Gemenge von Schwefelsäure mit Salpeter (berechnete Menge) unter 30—35° entsteht hauptsächlich m-Nitrobenzaldehyd, der sich krystallinisch ausscheidet; das Oel (20—25%) besteht wesentlich aus o-Nitrobenzaldehyd, der indessen nicht rein abgeschieden werden kann (Ber. 14, 2802). Der o-Nitrobenzaldehyd entsteht in reinem Zustande aus o-Nitrobenzaldoxim (s. unten) durch Oxydation mit Chromsäuremischung (Ber. 14, 2334), ferner aus o-Nitrozimmtsäureester durch Einwirkung von Salpetersäure und Natriumnitrit (14, 2803). *Am leichtesten gewinnt man ihn aus o-Nitrozimmtsäure* durch Oxydation der alkalischen Lösung mit Kaliumpermanganat bei Gegenwart von Benzol (Ber. 17, 121).

Orthonitrobenzaldehyd $C_6H_4(NO_2).CHO$ ist in Alkohol und Aether leicht, in Wasser wenig löslich, aus dem er in langen gelblichen Nadeln krystallisirt. Schmilzt bei 46° und destillirt fast unzersetzt. Er besitzt einen eigenthümlichen, in der Wärme stechenden Geruch und ist mit Wasserdampf leicht flüchtig. Durch $KMnO_4$ oder Chromsäure wird er zu o-Nitrobenzoësäure oxydirt; mit conc. Natronlauge entstehen leicht o-Nitrobenzylalkohol und o-Nitrobenzoësäure. Mit Cyankalium entsteht o-Azoxybenzoësäure.

Mit Aceton condensirt sich der Nitrobenzaldehyd (unter der Einwirkung von sehr verdünnter Natronlauge oder Barytwasser, s. S. 719) zu o-Nitrophenyl-milchsäuremethylketon $C_6H_4(NO_2).CH(OH).CH_2.CO.CH_3$, das durch mehr Natronlauge sogleich unter Abspaltung von Essigsäure Indigo bildet (Ber. 16, 2205):

$$2C_{10}H_{11}NO_4 + 2H_2O = C_{16}H_{10}N_2O_2 + 2C_2H_4O_2 + 4H_2O.$$

Ebenso condensirt sich o-Nitrobenzaldehyd mit Aethylaldehyd zu o-Nitrophenyl-milchsäurealdehyd $C_6H_4(NO_2).CH(OH).CH_2.CHO$ und o-Nitrophenylzimmtaldehyd $C_6H_4(NO_2).CH:CH.CHO$ von denen ersteres mit Alkalien ebenfalls Indigo bildet.

Mit Hydroxylamin verbindet sich o-Nitrobenzaldehyd zu dem Aldoxim $C_6H_4(NO_2).CH(N.OH)$, das bei 95° schmilzt. Es entsteht auch aus der o-Nitro-p-amidophenylessigsäure durch Einwirkung von salpetriger Säure und Kochen mit Alkohol, und wurde Nitrosomethyl-o-nitrobenzol genannt (s. Ber. 15, 3057). Durch Erhitzen mit Salzsäure wird es in NH_3 und o-Nitrobenzoësäure gespalten; durch Oxydation (Eisenchlorid) bildet es unter Abspaltung von Stickoxydul o-Nitrobenzaldehyd. Die Verbindung mit Phenylhydrazin $C_6H_4(NO_2).CH(N_2H.C_6H_5)$ krystallisirt in rothen Nadeln und schmilzt bei 153° (Ann. 232, 232).

Metanitrobenzaldehyd $C_6H_4(NO_2).CHO$ (1, 3), durch Nitriren von Benzaldehyd entstehend (s. oben), krystallisirt aus Wasser in weissen Nadeln und schmilzt bei 58°. Durch Reduction bildet er m-Amidobenzaldehyd, durch Oxydation entsteht leicht m-Nitrobenzoësäure; durch PCl_5 und Reduction entsteht Metatoluidin. Sein Aldoxim $C_6H_4(NO_2).CH(NOH)$ schmilzt bei 119° und ist identisch mit dem aus m-Nitro-p-Amidophenylessigsäure erhaltenen sog. Nitrosomethyl-m-nitrobenzol (s. oben u. Ber. 15, 838 u. 3060). Durch Eisenchlorid wird es in N_2O und m-Nitrobenzaldehyd zerlegt (Ber. 15, 2004).

Durch PCl_5 entsteht aus dem Aldoxim m-Nitrobenzonitril $C_6H_4(NO_2).CN$.

Das Phenylhydrazid $C_6H_4(NO_2).CH(N_2H.C_6H_5)$ bildet rothe Nadeln und schmilzt bei 121°.

Paranitrobenzaldehyd $C_6H_4(NO_2).CHO$ (1, 4) entsteht aus p-Nitrobenzylchlorid $C_6H_4(NO_2).CH_2Cl$ durch Kochen mit Wasser und Bleinitrat, und aus p-Nitrobenzalchlorid $C_6H_4(NO_2).CHCl_2$ (S. 570) durch Einwirkung von Schwefelsäure (Ber. 16, 2539); ferner durch Oxydation von p-Nitrozimmtsäure mit Schwefelsäure und Salpeter (Ber. 16, 2714). Am leichtesten gewinnt man es aus p-Nitrotoluol durch Einwirkung von CrO_2Cl_2 und Wasser (S. 703) (Ber. 19, 1061). Es krystallisirt aus Wasser in dünnen Prismen und schmilzt bei 107°. Durch rauchende Salpetersäure wird es zu p-Nitrobenzoësäure oxydirt. Sein Aldoxim $C_6H_4(NO_2).CH(N.OH)$ schmilzt bei 128° und zersetzt sich beim Erwärmen mit Säuren in $NH_2.OH$ und p-Nitrobenzaldehyd (Ber. 16, 2003). Sein Phenylhydrazid $C_6H_4(NO_2).CH(N_2H.C_6H_5)$ schmilzt bei 155°.

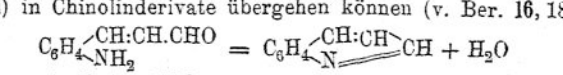
Amidobenzaldehyde.

Dieselben entstehen durch Reduction der Nitrobenzaldehyde.

Orthoamidobenzaldehyd $C_6H_4(NH_2).CHO$ (1, 2) wird am Besten aus Orthonitrobenzaldehyd durch Reduction mit Eisenvitriol und Ammoniak gewonnen (v. Anthranil) (Ber. 17, 456). Er ist in Wasser schwer löslich und krystallisirt daraus in silberglänzenden Blättchen, die bei 40° zu einem gelblichen Oel schmelzen. Er besitzt einen intensiven, an Indigoküpe erinnernden Geruch und ist mit Wasserdampf leicht flüchtig. Reducirt ammoniak. Silberlösung. Durch salpetrige Säure wird er in Salicylaldehyd übergeführt.

Sein Aldoxim $C_6H_4(NH_2).CH(N.OH)$ entsteht durch Reduction von o-Nitrobenzaldoxim mit Schwefelammonium, schmilzt bei 133° und zerfällt durch Oxydation mit Eisenchlorid in N_2O und Orthoamidobenzaldehyd (Ber. 15, 2004).

Aehnlich dem Benzaldehyd bildet der Orthoamidobenzaldehyd mit Aldehyden, Ketonen und Säuren der Fettreihe (s. S. 703) Condensationsproducte, die durch Abspaltung von Wasser (und innere Condensation) in Chinolinderivate übergehen können (v. Ber. 16, 1833):



α-Amidozimmtaldehyd — Chinolin.

$$C_6H_4\begin{cases}CH{:}CH.CO.CH_3\\NH_2\end{cases} = C_6H_4\begin{cases}CH{:}CH\\N=\end{cases}C.CH_3 + H_2O.$$

o-Amidozimmts. Keton — α-Methylchinolin.

Durch Condensation mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat entsteht α-Oxychinolin (Carbostyril):

$$C_6H_4\begin{cases}CH{:}CH.CO.OH\\NH_2\end{cases} = C_6H_4\begin{cases}CH{:}CH\\N=\end{cases}C.OH + H_2O.$$

o-Amidozimmtsäure — α-Oxychinolin.

Mit Malonsäure entsteht α-Oxychinolincarbonsäure (Ber. **17**, 456).

Metaamidobenzaldehyd $C_6H_4(NH_2).CHO$ (1, 3) ist nicht in reinem Zustande erhalten worden. Er entsteht durch Reduction von m-Nitrobenzaldehyd mit Zinnchlorür oder Eisenvitriol und Ammoniak; ferner aus seinem Aldoxim durch Oxydation mit Eisenchlorid (Ber. **15**, 2044 u. **16**, 1997). Durch Diazotirung entsteht aus ihm m-Oxybenzaldehyd. Sein Aldoxim $C_6H_4(NH_2).CH(N.OH)$ entsteht auch durch Reduction von m-Nitrobenzaldoxim mit Eisenvitriol und Ammoniak und schmilzt bei 88°.

Paraamidobenzaldehyd $C_6H_4(NH_2).CHO$ (1, 4) entsteht aus seinem Aldoxim durch Einwirkung von Säuren. Er krystallisirt aus Wasser in Blättchen, schmilzt bei 71° und ist wenig beständig. Sein Aldoxim $C_6H_4(NH_2).CH(N.OH)$ entsteht durch Reduction von p-Nitrobenzaldoxim und schmilzt bei 124—129° (Ber. **16**, 2001).

---

2) **Toluylaldehyde** $C_6H_4(CH_3).CHO$.

Dieselben können leicht aus den 3 Xylolen $C_6H_4(CH_3)_2$ durch Einwirkung von CrO_2Cl_2 und Wasser (s. S. 703) gewonnen werden (Ber. **17**, 1464). Die Ortho- und Meta-verbindung riechen nach Bittermandelöl.

o-*Toluylaldehyd* entsteht auch aus o-Xylylchlorid $C_6H_4(CH_3).CH_2Cl$, siedet bei 200° und oxydirt sich leicht an der Luft zu o-Toluylsäure.

m-*Toluylaldehyd*, auch aus m-Xylylchlorid erhalten, siedet bei 199° und oxydirt sich leicht an der Luft zu m-Toluylsäure. Durch Nitriren entsteht aus ihm ein Orthonitroaldehyd, der analog dem o-Nitrobenzaldehyd (S. 707) mit Aceton und Natronlauge Methylindigo bildet (Ber. **16**, 817, **17**, 1473).

p-*Toluylaldehyd* ist auch durch Destillation von paratoluylsaurem und ameisensaurem Kalk erhalten worden, riecht pfefferartig, siedet bei 204° und oxydirt sich leicht zu p-Toluylsäure.

Der sog. **α-Toluylaldehyd** $C_6H_5.CH_2.CHO$, **Phenylacetaldehyd**, entsteht aus Aethylbenzol $C_6H_5.C_2H_5$ durch Einwirkung von Chromylchlorid und Wasser; ferner durch Destillation von α-toluylsaurem und ameisensaurem Kalk, durch Erhitzen von β-Phenylmilchsäure oder Phenylglycidsäure mit verdünnter Schwefelsäure, von sog. Phenyl-α-chlormilchsäure mit Natronlauge (Ber. **16**, 1286) oder von Phenyl-α-brommilchsäure $C_6H_5.CH(OH).CHBr.CO_2H$ mit Sodalösung (Ann. **219**, 179); ferner von α-Bromstyrol mit Wasser. Er bildet ein bei 206° siedendes Oel und giebt durch Oxydation mit Salpetersäure Benzoësäure. Durch PCl_5 entsteht aus ihm α-Dichloraethylbenzol $C_6H_5.CH_2.CHCl_2$ (S. 571).

Durch Nitrirung entsteht aus Phenylacetaldehyd ein Nitroproduct, das durch Reduction und Erhitzen mit Zinkstaub Indol C_8H_7N bildet (Ber. 17, 984). Durch Einwirkung von Chloral und $AlCl_3$ auf Benzol ist der **Phenyldichloracetaldehyd** $C_6H_5.CCl_2.CHO$ erhalten worden, der Fehling'sche und Silbernitrat-lösung reducirt und sich leicht zu der Säure $C_6H_5.CCl_2.CO_2H$ oxydirt (Ber. 17, Ref. 229).

3) **Phenylpropylaldehyd** $C_6H_5.CH_2.CH_2.CHO$, Hydrozimmtsäurealdehyd, entsteht aus Propylbenzol mittelst Chromylchlorid und siedet bei 208°.

4) Aldehyde $C_{10}H_{12}O$.

Der sog. **Cuminaldehyd** $C_6H_4(C_3H_7).CHO$, **Cuminol**, stellt den Isopropyl-benzaldehyd der Parareihe dar. Er findet sich zugleich mit Cymol $C_{10}H_{14}$ im Römischkümmelöl (Cuminöl) und im Cicutaöl. Zu seiner Abscheidung schüttelt man das über 190° siedende Oel mit Natriumbisulfitlösung, presst die ausgeschiedene Krystallmasse ab und zerlegt sie durch Destillation mit Sodalösung. Das Cuminol bildet ein aromatisch riechendes Oel, vom sp. Gew. 0,973 bei 13°, das bei 235° siedet. Durch verdünnte Salpetersäure wird es zu gew. Cuminsäure, durch Chromsäure zu Terephtalsäure oxydirt; mit alkoh. Kali entstehen gew. Cuminsäure und Cuminalkohol (S. 699). Mit Zinkstaub destillirt bildet es unter Umlagerung der Isopropylgruppe gew. Cymol.

Das durch Nitriren entstehende Nitrocuminol $C_6H_3(NO_2)(C_3H_7).CHO$, bei 54° schmelzend, giebt durch Einwirkung von PCl_5, Reduction etc. Thymol (s. S. 674).

p-Methylphenyl-propylaldehyd $C_6H_4(CH_3).CH_2.CH_2.CHO$ entsteht aus gew. Cymol mittelst Chromylchlorid. Es stellt ein bei 220° siedendes Oel dar und wird durch verdünnte Salpetersäure zu Paratoluylsäure $C_6H_4(CH_3).CO_2H$ oxydirt (Ber. 17, 1931).

Dialdehyde und Aldehyd-alkohole (v. S. 329).

Die **Phtalsäurealdehyde** $C_6H_4{<}^{CHO}_{CHO}$ (ortho, meta und para), welche den 3 Phtalsäuren entsprechen, entstehen (in analoger Weise wie die einwerthigen Aldehyde) aus den isomeren Xylylenchloriden $C_6H_4(CH_2Cl)_2$ und $C_6H_4(CHCl_2)_2$ (S. 557).

o-*Phtalaldehyd* bildet ein dickes Oel, von Bittermandelölgeruch, das durch Chamäleonlösung leicht zu Phtalsäure oxydirt wird (Ber. 20, 509). Er verbindet sich mit 2 Mol. Hydroxylamin zu dem Dialdoxim $C_6H_4(CH:N.OH)_2$, das bei 245° schmilzt.

m-*Phtalaldehyd* (Isophtalaldehyd) krystallisirt in langen Nadeln und schmilzt bei 89—90°. Durch Chamäleon wird er zu Isophtalsäure oxydirt (Ber. 20, 2005, 509). Mit Hydroxylamin bildet er ein Dialdoxim $C_6H_4(CH:N.OH)_2$, das bei 180° schmilzt und mit Acetylchlorid m-Dicyanbenzol bildet (bei 158° schmelzend).

p-*Phtalaldehyd* (Terephtalaldehyd), aus p-Xylylenchlorid durch Er-

hitzen mit Wasser und Bleinitrat entstehend, bildet in Wasser schwer lösliche Nadeln, schmilzt bei 115° und giebt durch Oxydation Terephtalsäure. Durch Einwirkung von Ammoniak entsteht aus ihm ein Diimin und ein Hydrobenzamidderivat (Ber. 19, 575). Durch Cyankalium entsteht Benzoïndialdehyd (19, 1815). Mit Hydroxylamin bildet er ein Dialdoxim $C_6H_4(CH{:}N.OH)_2$, das mit Acetylchlorid einen Diacetylester bildet (s. o.).

Ein Alkohol-aldehyd ist der sog.

Phenylmilchsäurealdehyd $C_6H_5.CH(OH).CH_2.CHO$, der durch Condensation von Benzaldehyd mit Aethylaldehyd mittelst sehr verdünnter Natronlauge gebildet wird (s. S. 703). Mit Essigsäureanhydrid bildet er Zimmtaldehyd.

In gleicher Weise entstehen aus den 3 Nitrobenzaldehyden die entsprechenden **Nitrophenyl-milchsäurealdehyde** $C_6H_4(NO_2).CH(OH).CH_2.CHO$. Der Ortho-körper ist sehr unbeständig und giebt mit Essigsäureanhydrid gekocht o-Nitrozimmtaldehyd (s. S. 707). Der Metakörper krystallisirt aus Aether in Nadeln und zersetzt sich gegen 100° (Ber. 18, 720). Der Parakörper krystallisirt mit 1 Mol. Aldehyd, der bei 115° entweicht (18, 372).

Aldehydphenole oder Oxyaldehyde.

Die Oxyaldehyde, mit dem Hydroxyl im Benzolkern, können aus den Oxyalkoholen (S. 700) durch Oxydation mit Chromsäuremischung erhalten werden. Eine wichtige synthetische Bildungsweise derselben, durch directe Einführung der Aldehydgruppe, besteht in der Einwirkung von Chloroform und Alkalilauge auf Phenole (Reaction von Reimer):

$$C_6H_5.OH + CHCl_3 + 4KOH = C_6H_4\begin{matrix}OK\\CHO\end{matrix} + 3KCl + 3H_2O.$$

In gleicher Weise reagiren alle Oxyderivate des Benzols (auch die Oxysäuren) und sind so zahlreiche Oxyaldehyde erhalten worden.

Zur Ausführung dieser Reaction löst man das Phenol mit Kali- oder Natronhydrat in $1^1/_2$—2 Th. Wasser und fügt allmählich, indem man auf dem Wasserbade mit Rückflusskühler erwärmt, das Chloroform hinzu. An Stelle des letzteren kann man auch Chloral anwenden. Das überschüssige Chloroform wird dann abdestillirt, der Rückstand mit Salzsäure oder Schwefelsäure übersättigt und der ausgeschiedene Aldehyd eventuell mit Aether extrahirt. Zugleich entstehen hierbei Orthoameisensäurephenylaether (S. 658).

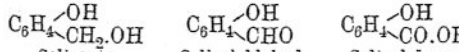
Die Reaction verläuft wahrscheinlich in der Weise, dass durch Einwirkung des Alkalis auf Chloroform zunächst Ameisensäure entsteht: $CHCl_3 + 4KOH = CHO.OK + 3KCl + 2H_2O$ (vgl. S. 201), welche bei ihrer Bildung auf das Phenol einwirkt. In gleicher Weise entstehen bei Anwendung von CCl_4 Oxysäuren. Bei den Oxysäuren (Paraoxy-

benzoësäure) wird häufig bei dieser Reaction die in der Parastellung befindliche CO_2H-Gruppe durch die CHO-Gruppe verdrängt (s. Ber. 9, 1268).

Die Oxyaldehyde sind in ihrem Verhalten den einwerthigen Benzaldehyden ganz analog. Sie reduciren ammoniak. Silberlösung, nicht aber die Fehling'sche Lösung. Durch Oxydationsmittel werden sie nur schwierig zu Oxysäuren oxydirt; am leichtesten geschieht das durch Schmelzen mit Aetzalkalien. Sie lösen sich gleich den Phenolen in Alkalien zu Salzen, wie $C_6H_4(CHO).ONa$, aus denen durch Einwirkung von Alkyljodiden Alkylaether gebildet werden (v. S. 654). Mit Hydroxylamin bilden sie Aldoxime.

1) Oxybenzaldehyde $C_6H_4(OH).CHO$.

Orthooxybenzaldehyd (1, 2), **Salicylaldehyd**, früher auch salicylige oder spiroylige Säure genannt, findet sich im flüchtigen Oel der Spiräaarten. Er entsteht durch Oxydation von Saligenin und Salicin (S. 701). Am leichtesten gewinnt man ihn (neben Paraoxybenzaldehyd) durch Einwirkung von Chloroform und Kalilauge auf Phenol (Ber. 10, 213). Ein aromatisch riechendes Oel, das bei -20^0 erstarrt und bei 196^0 siedet; sp. Gew. 1,172 bei 15^0. Mit Wasserdampf ist er leicht flüchtig. In Wasser ist er ziemlich leicht löslich; die Lösung wird durch Eisenchlorid tief violett gefärbt. Gleich allen Orthooxyaldehyden färbt er die Haut intensiv gelb. Durch Natriumamalgam geht er in Saligenin, durch Oxydation in Salicylsäure über:



Saligenin Salicylaldehyd Salicylsäure.

In Kalilauge löst sich Salicylaldehyd zu der krystallinischen Verbindung $C_6H_4(OK)CHO$, aus welcher durch Einwirkung von Alkyljodiden Aether entstehen. Der Methylaether $C_6H_4(O.CH_3).CHO$ schmilzt bei 35^0 und siedet bei 238^0; der Aethylaether siedet bei 248^0. Das Salicylaldoxim $C_6H_4(OH).CH(N.OH)$ schmilzt bei 57^0. Ueber Nitrosalicylaldehyde $C_6H_3(NO_2)(OH).CHO$ s. Ber. 20, 1927, 2109).

Metaoxybenzaldehyd (1, 3) entsteht neben dem Alkohol durch Reduction von m-Oxybenzoësäure mit Natriumamalgam, ferner aus m-Nitrobenzaldehyd durch Reduction und Diazotirung (Ber. 15, 2044). Er krystallisirt aus heissem Wasser in weissen Nadeln, schmilzt bei 104^0 und siedet gegen 240^0. Durch Nitriren entstehen aus ihm 3 Mononitrokörper. Ein vierter p-Nitro-m-oxybenzaldehyd ist aus m-Nitrobenzaldehyd erhalten worden; derselbe kann jedoch entgegen den Angaben (Ber. 18, 2572) nicht in Vanillin übergeführt werden.

Paraoxybenzaldehyd entsteht aus Phenol neben Salicylaldehyd; ferner durch Reduction von Paraoxybenzoësäure und durch Erhitzen von Anisaldehyd mit Salzsäure auf 200^0. In heissem Wasser ziemlich leicht

löslich, krystallisirt in feinen Nadeln, schmilzt bei 116° und sublimirt. Wird durch Eisenchlorid wie Phenol gefärbt. Mit KOH geschmolzen bildet er Paraoxybenzoësäure. Sein Aldoxim schmilzt bei 65°.

Sein Methylaether ist der sog.

Anisaldehyd $C_6H_4(O.CH_3).CHO$, welcher aus verschiedenen aetherischen Oelen (Anisöl, Fenchelöl, Esdragonöl) durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure oder Chromsäuremischung erhalten wird; aus der krystallinischen Verbindung mit Natriumbisulfit wird er durch Sodalösung abgeschieden. Er bildet ein farbloses Oel, vom sp. Gew. 1,123 bei 15° und siedet bei 248°.

Die in den Oelen enthaltene Substanz, welche durch Oxydation den Anisaldehyd bildet, ist das Anethol $C_{10}H_{12}O$, der Methylaether des sog. Anols. Beim Abkühlen der Oele (Anisöl, Fenchelöl) krystallisirt das Anethol in weissen, glänzenden Schuppen aus, die bei 21° schmelzen und bei 232° sieden. Synthetisch ist das Anethol aus Methylparaoxyphenylcrotonsäure erhalten worden (Ber. 10, 1604). Mit Chromsäure oxydirt, zerfällt es in Essigsäure und Anissäure. Beim Erhitzen mit HJ-Säure wird die Methylgruppe abgespalten und die Masse verharzt. Mit Kalihydrat geschmolzen geht Anethol in das sogenannte Anol $C_6H_4(OH).CH:CH.CH_3$ über. Letzteres bildet glänzende Blättchen, die bei 92° schmelzen und beim Destilliren sich zersetzen.

---

2) Dioxybenzaldehyde $C_7H_6O_3 = C_6H_3(OH)_2.CHO$.

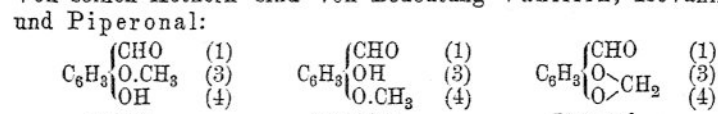
Von den 6 möglichen Isomeren sind 3 aus den Dioxybenzolen $C_6H_4(OH)_2$ mittelst der Chloroformreaction dargestellt worden; ebenso sind aus den 3 Monomethyldioxybenzolen 6 Methyldioxybenzaldehyde $C_6H_3(O.CH_3)(OH).CHO$ erhalten worden (Ber. 14, 2024). Zugleich entstehen in verdünnten Lösungen bei Anwendung von viel CCl_3H und KOH auch Dialdehyde.

β-Resorcylaldehyd $C_6H_3(OH)(OH).CHO$ (1, 3, 4), aus Resorcin, schmilzt bei 135° und giebt mit Essigsäureanhydrid (nach Perkin) Umbelliferon. **Gentisinaldehyd** $C_6H_3(OH)(OH).CHO$ (1, 4, CHO), aus Hydrochinon, schmilzt bei 99° und giebt durch Oxydation Gentisinsäure.

Protocatechualdehyd $C_6H_3(OH)_2.CHO$ (1, 3, 4—CHO in 1), die Stammsubstanz des Vanillins und Piperonals, zuerst aus Piperonal erhalten, entsteht synthetisch aus Pyrocatechin mittelst der Chloroformreaction (Ber. 14, 2015); ferner aus seinen Aethern, dem Vanillin, Isovanillin und Piperonal, durch Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf 200°, und aus Opiansäure. Er ist in Wasser sehr leicht löslich, bildet glänzende Krystalle (aus Toluol) und schmilzt bei 150°. Reducirt ammoniak. Silberlösung mit Spiegelbildung und verbindet sich mit Alkalibisulfiten. In wässeriger Lösung wird er durch Eisenchlorid tief *grün* gefärbt (v. S. 677).

Der Protocatechualdehyd ist ein Derivat des Homopyrocatechins (S. 681), seine Säure ist die Protocatechusäure (s. diese).

Von seinen Aethern sind von Bedeutung Vanillin, Isovanillin und Piperonal:



Vanillin Isovanillin Piperonal.

Im Protocatechualdehyd finden sich die 2 Hydroxyle in der Orthostellung, die Gruppe CHO aber zu einem Hydroxyl in der Parastellung (vgl. Protocatechusäure). Ueber die Stellung der Methylgruppe im Vanillin s. Ber. 9, 1283 u. 11, 125; es steht in naher Beziehung zum Kreosol (S. 681).

Das **Vanillin** $C_8H_8O_3$, Methylprotocatechualdehyd, ist der wirksame und riechende Bestandtheil der Vanilleschoten (gegen 2 %). Künstlich ist es zuerst aus dem Glycoside Coniferin durch Oxydation mit Chromsäurelösung erhalten worden (Tiemann) — ein Verfahren, das zur technischen Gewinnung von Vanillin Anwendung findet. Synthetisch entsteht es, neben einem isomeren Aldehyde, durch Einwirkung von Chloroform und Alkali auf Guajacol (Ber. 14, 2021), und durch Oxydation von Eugenol aus Nelkenöl.

Durch Oxydation von Coniferin mit Chromsäure entsteht Glycovanillin $C_6H_3(O.CH_3)(O.C_6H_{11}O_5).CHO$, das Glycosid des Vanillins, das aus verdünntem Alkohol in weissen Nadeln krystallisirt und bei 192° schmilzt. Durch Säuren oder Emulsin wird es in Dextrose und Vanillin gespalten (Ber. 18, 1595, 1657).

Das Vanillin krystallisirt in sternförmig gruppirten Nadeln, löst sich in heissem Wasser, Alkohol und Aether, schmilzt bei 80—81° und sublimirt. Als Phenol bildet es mit 1 Aeq. der Basen Salze; als Aldehyd verbindet es sich mit primären Alkalisulfiten. Mit Salzsäure auf 180° erhitzt zerfällt es in CH_3Cl und Protocatechualdehyd. Beim Schmelzen mit Kalihydrat entsteht (durch Oxydation der Aldehydgruppe und Abspaltung von Methyl) Protocatechusäure. Durch nascirenden Wasserstoff geht das Vanillin in Vanillinalkohol (S. 702), durch energische Oxydation in Vanillinsäure über.

Das Glycosid Coniferin $C_{16}H_{22}O_8 + 2H_2O$ (s. o.) findet sich im Cambialsafte der Coniferen und bildet glänzende Nadeln; es verwittert an der Luft und schmilzt bei 185°. Mit Phenol und Salzsäure befeuchtet wird es dunkelblau gefärbt. Durch Kochen mit Säuren oder Einwirkung von Emulsin wird es in Glycose und Coniferylalkohol $C_{10}H_{12}O_3 = C_6H_3\begin{pmatrix}O.CH_3\\OH\end{pmatrix}.C_3H_4.OH$ gespalten; letzterer schmilzt bei 75° und giebt mit Chromsäurelösung oxydirt Vanillin (neben Homovanillin).

Das dem Vanillin isomere Isovanillin (s. oben) ist durch Oxy-

dation von Hesperitinsäure und aus Opiansäuremethylester durch Erhitzen mit Salzsäure erhalten worden.

Dimethylprotocatechualdehyd $C_6H_3(O.CH_3)_2.CHO$, Methylvanillin, aus Vanillin durch Einwirkung von Methyljodid und Kalilauge erhalten, ist in Wasser schwer löslich, schmilzt gegen 20° und siedet bei 285°. Giebt durch Oxydation Dimethylprotocatechusäure.

Das **Piperonal** $C_8H_6O_3$, Heliotropin, durch Oxydation von Piperinsäure (s. diese) erhalten, stellt den Methylenaether des Protocatechualdehydes dar (s. S. 714). In Wasser schwer lösliche, glänzende Krystalle von sehr angenehmem Geruch, die bei 37° schmelzen und bei 263° sieden. Als Aldehyd verbindet es sich mit primären Alkalisulfiten. Durch Oxydation entsteht die entsprechende Piperonylsäure, durch Reduction der Piperonylalkohol (S. 702).

Durch PCl_5 entsteht das Chlorid $C_6H_3(O_2:CCl_2).CHCl_2$, welches beim Kochen mit Wasser unter Abspaltung der CCl_2-Gruppe Protocatechualdehyd bildet.

Ketone.

Diejenigen Ketone, in denen zwei Benzolkerne durch die Ketongruppe CO verbunden sind, wie Benzophenon $C_6H_5.CO.C_6H_5$, werden in Späterem abgehandelt werden, — während hier nur die sog. gemischten Ketone, welche eine Benzolgruppe und eine Alkylgruppe enthalten, Stellung finden:

$C_6H_5.CO.CH_3$ Acetophenon.

Dieselben sind den Fettketonen ganz ähnlich und entstehen nach analogen Methoden, namentlich durch Destillation eines Gemenges der Calciumsalze einer aromatischen Säure und einer Fettsäure (vgl. S. 171). Ferner entstehen sie: aus Phenylacetylenen durch Einwirkung von Schwefelsäure (verdünnt mit $^1/_2$ Vol. Wasser) (v. S. 66 u. 188):

$$C_6H_5.C{:}CH + H_2O = C_6H_5.CO.CH_3;$$

aus den Benzolen durch Kochen mit Fettsäurechloriden und $AlCl_3$ (Ber. 19, Ref. 342):

$$C_6H_6 + CH_3.COCl = C_6H_5.CO.CH_3 + HCl;$$

aus den Benzoylacetessigestern (v. S. 263) durch Spaltung beim Kochen mit Wasser oder Schwefelsäure (von 30 %) (Ber. 15, 2084):

$$C_6H_5.CO.CH\begin{matrix}CO.CH_3\\CO_2R\end{matrix} + 2H_2O$$
$$= C_6H_5.CO.CH_3 + CH_3.CO_2H + CO_2R.OH.$$

Zugleich entstehen hierbei als Zwischenproducte (in geringer Menge) Benzoylacetone, β-Diketone, wie $C_6H_5.CO.CH_2.CO.CH_3$ (v. S. 332), welche in Alkalien löslich sind und durch CO_2 gefällt werden. In gleicher Weise verhalten sich die Nitrobenzoylacetessigester (Ber. 16, 2239. Ann. 221, 332).

Ebenso entstehen aus Acetophenonbromid $C_6H_5.CO.CH_2Br$ mit Acetessigestern Körper, aus denen durch Spaltung γ-Diketone vom Typus $C_6H_5.CO.CH_2.CH_2.CO.CH_3$ gebildet werden (v. S. 332), welche sich in Alkalien nicht lösen.

Solche γ-Diketone entstehen auch durch Einwirkung von Succinylchlorid auf Benzole bei Gegenwart von $AlCl_3$, wobei zugleich auch Ketonsäurechloride gebildet werden (Ber. **20**, 1374).

$$\begin{matrix}CH_2.COCl\\ |\\ CH_2.COCl\end{matrix} \text{ bildet } \begin{matrix}CH_2.CO.C_6H_5\\ |\\ CH_2.COCl\end{matrix} \text{ und } \begin{matrix}CH_2.CO.C_6H_5\\ |\\ CH_2.CO.C_6H_5.\end{matrix}$$

Die Benzolketone bilden in Wasser unlösliche ölige Flüssigkeiten, die unzersetzt sieden; nur das Phenylmethylketon ist fest. Mit Ausnahme des Benzylmethylketons verbinden sie sich nicht mit Alkalibisulfiten. Durch nasc. Wasserstoff gehen sie in secundäre Alkohole über, welche durch Oxydation wieder die Ketone bilden. Durch Oxydation mit Chromsäuremischung zerfallen die Ketone $C_6H_5.COR$ in Benzoësäure und das Alkyl, welches weiter oxydirt wird (s. S. 187). Mit Hydroxylamin bilden alle Ketone Acetoxime, ebenso verbinden sie sich mit Phenylhydrazin (v. S. 186). Durch Erhitzen der Benzolketone mit conc. oder rauchender Schwefelsäure wird die Acetylgruppe unter Bildung von Benzolsulfosäuren abgespalten (Ber. **19**, 2623).

Phenylmethylketon $C_6H_5.CO.CH_3$, **Acetophenon**, entsteht auch durch Einwirkung von Zinkmethyl auf Benzoylchlorid $C_6H_5.COCl$, und wird durch Destillation von benzoësaurem (100 Th.) mit essigsaurem Kalk (56 Th.) erhalten. Am leichtesten gewinnt man es durch Kochen von Benzol (10 Th.) mit Acetylchlorid (1 Th.) und $AlCl_3$ (2 Th.).

Das Acetophenon krystallisirt in grossen Blättern, schmilzt bei 20,5° und siedet bei 202°. Unter der Bezeichnung *Hypnon* findet es als Hypnoticum Anwendung (Ber. **18**, Ref. 712). Durch nascirenden Wasserstoff entsteht Phenylmethylcarbinol (S. 698). Durch Chromsäure und Chamäleon wird es zu Benzoësäure oxydirt; durch Ferridcyankalium entsteht in geringer Menge Phenylglyoxylsäure (Ber. **20**, 388). Sein Acetoxim $C_6H_5.C(N.OH).CH_3$ schmilzt bei 59°; durch Einwirkung von conc. Schwefelsäure oder von HCl in Eisessiglösung wird es in das isomere Acetanilid umgewandelt

$$C_6H_5.C(N.OH).CH_3 \text{ bildet } C_6H_5.NH.CO.CH_3.$$

In analoger Weise verhalten sich auch andere Ketoxime (Ber. **20**, 1509, 2581).

Das Phenylhydrazid $C_6H_5.C(N_2H.C_6H_5).CH_3$ schmilzt bei

105°. Mit PCl_5 entsteht aus Acetophenon β-Dichloraethylbenzol (S. 571).

Durch Chloriren von siedendem Acetophenon entsteht das Chlorid $C_6H_5.CO.CH_2Cl$, sog. **Acetophenonchlorid**, das bei 59° schmilzt und bei 245° siedet. Das Bromid $C_6H_5.CO.CH_2Br$, **Acetophenonbromid**, Bromacetylbenzol, entsteht durch Bromiren von Acetophenon (100 Gr. mit 500 Gr. Eisessig und 134 Gr. Brom, Ber. **15**, 2464). Es bildet grosse rhombische Prismen und schmilzt bei 50°; seine Dämpfe reizen stark zu Thränen. Mit Natriumacetat entsteht der Essigsäureester, der durch Verseifen Benzoylcarbinol (S. 700) giebt. Mit Hydroxylamin entsteht der Körper $C_6H_5.C(N.OH).CH_2.HN.OH$, der bei 163° schmilzt; aus Acetophenondibromid $C_6H_5.CO.CHBr_2$ entsteht das Phenylglyoxim $C_6H_5.C(N.OH).CH(N.OH)$ (s. S. 190), das bei 152° schmilzt (Ber. **16**, 2186).

Durch Einwirkung von alkoh. Ammoniak auf Acetophenonbromid entsteht das sog. **Isoindol** $C_{16}H_{12}N_2$, das ein Pyrazinderivat darstellt (s. d.) (Ber. **20**, 432).

Durch weiteres Bromiren von Acetophenon in Eisessiglösung entsteht **Acetophenondibromid** $C_6H_5.CO.CHBr_2$, das mit alkoh. Ammoniak Benzamid $C_6H_5.CO.NH_2$, beim Erwärmen mit Kalilauge Mandelsäure bildet.

Durch Einwirkung von Natriumaethylat auf ein Gemenge von Acetophenon mit Amylnitrit entsteht durch eine eigenthümliche Reaction (v. S. 720) nach der Gleichung

$$C_6H_5.CO.CH_3 + NO.O.C_2H_5 = C_6H_5.CO.CH(N.OH) + C_2H_5.OH,$$

Isonitrosoacetophenon $C_6H_5.CO.CH(N.OH)$, das aus Alkohol in glänzenden Prismen krystallisirt, bei 127° schmilzt und gegen 155° sich zersetzt (Ber. **20**, 2194).

Nitro-acetophenone $C_6H_4(NO_2).CO.CH_3$.

Durch Lösen von Acetophenon in rauchender Salpetersäure entsteht in der Kälte hauptsächlich der Metakörper (ähnlich wie aus Benzaldehyd), neben einem isomeren Oele. Man gewinnt alle drei Isomere aus den 3 Nitrobenzoylacetessigestern, erhalten durch Einwirkung der Nitrobenzoylchloride $C_6H_4(NO_2).COCl$ auf Acetessigester (s. S. 715).

o-Nitroacetophenon bildet ein gelbliches Oel, von eigenthümlichem Geruch, das in der Kälte nicht erstarrt. Mit Brom bildet es ein Mono- und Dibromid, aus welchem durch Schwefelammonium Indigo entsteht (Ann. **221**, 330). **m-Nitroacetophenon** krystallisirt in Nadeln, schmilzt bei 93°, ist mit Wasserdampf flüchtig und wird durch Chamäleon zu m-Nitrobenzoësäure oxydirt. **p-Nitroacetophenon** ist auch aus p-Nitrophenylpropiolsäure $C_6H_4(NO_2).C{:}C.CO_2H$ durch Erwärmen mit Schwefelsäure erhalten worden; es spaltet sich zunächst CO_2 ab und das entstandene Nitrophenylacetylen $C_6H_4(NO_2).C{:}CH$ addirt Wasser (s. S. 715). Das p-Nitroacetophenon bildet gelbliche Prismen, schmilzt bei 80° und giebt mit PCl_5 p-Nitrochlorstyrol $C_6H_4(NO_2).CCl{:}CH_2$ (Ann. **212**, 159).

Amido-acetophenone $C_6H_4(NH_2).CO.CH_3$.

o-Amidoacetophenon (1, 2) entsteht: durch Reduction von o-Nitroacetophenon mit Zinn und Salzsäure, aus o-Amidophenylacetylen $C_6H_4(NH_2).C{:}CH$ durch Einwirkung von Schwefelsäure und aus o-Amidophenyl-

propiolsäure durch Kochen mit Wasser (Ber. 15, 2153); ferner in geringer Menge durch Erhitzen von Acetanilid $C_6H_5.NH.CO.CH_3$ mit $ZnCl_2$ (s. S. 594). Es bildet ein dickes gelbliches Oel, das bei 242—252° siedet und besitzt einen charakteristischen süsslichen, lange haftenden Geruch. Sein HCl-Salz färbt in wässeriger Lösung einen Fichtenspan intensiv orangeroth. Es ist sehr beständig und vermag kein inneres Condensationsproduct zu bilden. Mit Essigsäureanhydrid erhitzt bildet es eine Acetylverbindung $C_6H_4(NH.C_2H_3O).CO.CH_3$, die Bromide giebt, welche mit Natronlauge und Luft geschüttelt Indigo bilden (Ber. 17, 963).

m-Amidoacetophenon, durch Reduction von m-Nitroacetophenon erhalten, bildet gelbe Krystalle und schmilzt bei 93°. **p-Amidoacetophenon** entsteht durch Reduction von p-Nitroacetophenon, ferner durch Kochen von Anilin und Essigsäureanhydrid und $ZnCl_2$ (Ber. 18, 2688). Es krystallisirt in flachen Nadeln und schmilzt bei 106°.

Oxyacetophenone.

Dieselben entstehen durch Erhitzen von zwei- und dreiwerthigen Phenolen mit Eisessig und $ZnCl_2$ auf 156° (Jour. pr. Chem. **23**, 147, 546).

Resacetophenon $C_6H_3(OH)_2CO.CH_3$, aus Resorcin, schmilzt bei 142° und ist auch aus β-Methylumbelliferon durch Schmelzen mit Kali erhalten worden. **Chinacetophenon** $C_6H_3(OH)_2.CO.CH_3$, aus Hydrochinon, schmilzt bei 202°. **Gallacetophenon** $C_6H_2(OH)_3.CO.CH_3$, aus Pyrogallol, schmilzt bei 168°.

Phenylaethylketon $C_6H_5.CO.C_2H_5$, Propiophenon, entsteht durch Destillation von benzoësaurem und propionsaurem Kalk, durch Einwirkung von Zinkaethyl auf Benzoylchlorid C_6H_5COCl, durch Einwirkung von $AlCl_3$ auf Benzol und Propionylchlorid. Eine bei 208—210° siedende Flüssigkeit. Geht durch nascirenden Wasserstoff in secundären Phenylpropylalkohol (S. 699) über; durch Chromsäure zerfällt es in Benzoësäure und Essigsäure.

Phenylpropylketon $C_6H_5.CO.C_3H_7$, aus benzoësaurem und buttersaurem Kalk, siedet bei 220—222°. Zerfällt durch Chromsäure in Benzoësäure und Propionsäure. Das isomere **Phenylisopropylketon** $C_6H_5.CO.C_3H_7$, aus benzoësaurem und isobuttersaurem Kalk, siedet gegen 215° und zerfällt durch Chromsäure in Benzoësäure, Essigsäure und Kohlensäure.

Phenylketone der höheren Alkyle, wie $C_6H_5.CO.C_4H_9$ u. $C_6H_5.CO.C_5H_{11}$ sind aus mono- und dialkylirten Benzoylessigsäureestern $C_6H_5.CO.CHR.CO_2R$ und $C_6H_5.CO.CR_2.CO_2R$ (s. S. 715) durch Ketonspaltung mit alkoh. Kali erhalten worden.

Benzylmethylketon $C_6H_5.CH_2.CO.CH_3$, Phenylaceton, entsteht durch Destillation von alphatoluylsaurem und essigsaurem Kalk und durch Einwirkung von Zinkmethyl auf Alphatoluylsäurechlorid $C_6H_5.CH_2.COCl$. Siedet bei 214—216°, verbindet sich mit primärem Natriumsulfit und zerfällt durch Chromsäure in Benzoësäure und Essigsäure. Sein Nitroproduct giebt durch Reduction mit Zinkstaub und Ammoniak, indem das zunächst gebildete Amidoderivat der Orthoreihe $C_6H_4(NH_2).CH_2.CO.CH_3$ Wasser abscheidet, Methylketol:

$$C_6H_4\begin{cases}CH_2.CO.CH_3\\NH_2\end{cases} = C_6H_4\begin{cases}CH_2\\N\end{cases}C.CH_3$$

Methylketol.

Benzylaethylketon $C_6H_5.CH_2.CO.C_2H_5$, aus α-Toluylsäurechlorid mit Zinkaethyl erhalten, siedet bei 226° und wird durch Chromsäure zu Benzoësäure und Propionsäure oxydirt.

Phenylaethyl-methylketon $C_6H_5.CH_2.CH_2.CO.CH_3$, Benzylaceton, entsteht aus hydrozimmtsaurem und essigsaurem Kalk, ferner aus Benzylacetessigester (s. S. 262). Es siedet bei 235° und giebt bei der Reduction des Orthonitroproductes, durch Condensation des zunächst entstehenden Orthoamidoderivates, Hydromethylchinolin $C_{10}H_{13}N$:

$$C_6H_4\begin{cases}CH_2.CH_2.CO.CH_3\\NH_2\end{cases} = C_6H_4\begin{cases}CH_2.CH_2\\N\end{cases}C.CH_3$$

Hydromethylchinolin.

Ein Oxyderivat des Phenylaethyl-methylketons ist das sog. **Phenylmilchsäure-methylketon** $C_6H_5.CH(OH).CH_2.CO.CH_3$. Sein Ortho- und Paranitroderivat entstehen durch Condensation von Ortho- und Paranitrobenzaldehyd mit Aceton durch sehr verdünnte Natronlauge (s. S. 703).

o-Nitrophenylmilchsäure-methylketon bildet grosse Krystalle u. schmilzt bei 69°. Durch überschüssige Natronlauge oder beim Kochen mit Wasser bildet es sogleich (durch Vereinigung von 2 Mol. und Abspaltung von 2 Mol. Essigsäure) Indigo (Baeyer, Ber. **15**, 2857):

$$2C_6H_4\begin{cases}CH(OH).CH_2.CO.CH_3\\NO_2\end{cases} = \underset{\text{Indigo.}}{C_{16}H_{10}N_2O_2} + 2CH_3.CO_2H + 2H_2O$$

Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid wird es durch Abspaltung von Wasser in o-Nitrobenzylidenaceton $C_6H_4(NO_2).CH{:}CH_2.CO.CH_3$ verwandelt.

p-Nitrophenylmilchsäure-methylketon, aus p-Nitrobenzaldehyd, schmilzt bei 58° und bildet mit Essigsäureanhydrid gekocht p-Nitrobenzylidenaceton (Ber. **16**, 1968).

Methylketone der homologen Benzole entstehen leicht durch Einwirkung von Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von $AlCl_3$ auf Benzole (s. S. 715).

p-Tolylmethylketon $C_6H_4(CH_3).CO.CH_3$, Acetyltoluol, entsteht auch aus Cymol durch conc. Salpetersäure (s. S. 562). Eine farblose Flüssigkeit, die bei 224° siedet. Wird durch Salpetersäure zu Paratoluylsäure, durch Chromsäure zu Terephtalsäure oxydirt.

Xylylmethylketone $C_6H_3(CH_3)_2.COCH_3$:

Die Orthoverbindung, aus Orthoxylol, siedet bei 243°. Die Metaverbindung aus Metaxylol siedet bei 228°. Der Parakörper aus Paraxylol siedet bei 224°.

Diejenigen Ketone der homologen Benzole, welche ein Alkyl zur Ketongruppe in der Parastellung enthalten, werden durch Chamäleon zu Ketonsäuren $R.CO.CO_2H$ oxydirt (Ber. **19**, 3182). Aber auch p-Tolylmethylketon (s. o.) giebt mit Chamäleon eine Ketonsäure (Ber. **20**, 2213).

Ueber **Phenyltrimethylenketon** $C_6H_5.CO.CH\begin{cases}CH_2\\CH_2\end{cases}$ od. **Benzoyltrimethylen** s. S. 503.

Ein Ketonaldehyd ist der

Benzoylaldehyd $C_6H_5.CO.CH_2.CHO$, der durch Condensation von Acetophenon mit Ameisensäureester durch Natriumaethylat gebildet wird (s. u.):

$$C_6H_5.CO.CH_3 + CHO.O.C_2H_5 = C_6H_5.CO.CH_2.CHO + C_2H_5.OH.$$

Es bildet sich zunächst die Na-Verbindung $C_6H_5.CO.CHNa.CHO$, aus der durch Essigsäure das freie Aldehydketon abgeschieden wird, als ein gelbliches, wenig beständiges Oel. Es ist den β-Diketonen (s. u.) sehr ähnlich, wird durch Eisenchlorid intensiv roth gefärbt und verbindet sich leicht mit Anilinen zu Verbindungen $C_6H_5.CO.CH_2.CH{:}NH.C_6H_5$ (Ber. **20**, 2191).

Diketone (v. S. 332).

Von den Ortho- oder α-Diketonen $C_6H_5.CO.CO.R$ ist nur das sog. Benzil $C_6H_5.CO.CO.C_6H_5$ bekannt, welches bei den Verbindungen mit 2 Benzolkernen abgehandelt wird.

Die β-Diketone $R.CO.CH_2.CO.R$ entstehen (neben Acetophenon) durch Spaltung der Benzoylacetessigester (s. S. 715), ferner durch eine bemerkenswerthe Condensation, welche durch Natriumalkoholat (alkoholfrei oder in verdünnter alkoh. Lösung) bewirkt wird (Claisen, Ber. **20**, 655 u. 2178). So entsteht aus Benzoësäureester mit Aceton, ferner aus Acetophenon mit Essigsäureester Benzoylaceton:

$$C_6H_5.CO.OR + CH_3.CO.CH_3 = C_6H_5.CO.CH_2.CO.CH_3 + ROH$$
$$C_6H_5.CO.CH_3 + CH_3.CO.OR = \underset{\text{Benzoylaceton.}}{C_6H_5.CO.CH_2.CO.CH_3} + ROH$$

In analoger Weise werden auch Ketonsäuren gebildet (s. diese); analog ist ferner die Bildung des Benzoylaldehyd aus Acetophenon und Ameisensäureester (s. o.) und die des Isonitrosoacetophenons (S. 717).

In den β-Diketonen kann der Wasserstoff der an zwei CO gebundenen CH_2-Gruppe, ähnlich wie im Malonsäureester etc., durch Metalle ersetzt werden. Sie lösen sich daher in Alkalien, wodurch sie leicht von den anderen Diketonen unterschieden werden können. Ebenso geben sie mit Kupferacetat grüne Fällungen und werden durch Eisenchlorid intensiv roth gefärbt. Mit Phenylhydrazin bilden sie Pyrrazolverbindungen (v. S. 332).

Benzoylaceton $C_6H_5.CO.CH_2.CO.CH_3 = C_{10}H_{10}O_2$, **Acetylacetophenon**, entsteht aus Benzoylacetessigester und durch Condensation von Benzoësäureester mit Aceton, schwieriger aus Acetophenon mit Essigsäureester (s. o.). Es bildet farblose, in Wasser schwer lösliche Krystalle, schmilzt bei 60—61°, siedet bei 260—262° und ist mit Wasserdampf leicht flüchtig. Löst sich in Aetzalkalien und wird durch CO_2 wieder ausgeschieden. Mit Phenylhydrazin bildet es Methyldiphenylpyrrazol $C_{16}H_{18}N_2$ (Ber. **18**, 2135).

Durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf die Natriumverbindung entsteht **Dibenzoylaceton** $(C_6H_5.CO)_2CH.CO.CH_3$, das bei 102° schmilzt. **Nitrobenzoylaceton** $C_6H_4(NO_2).CO.CH_2.CO.CH_3$, aus o-Nitrobenzoylessigester, schmilzt bei 55° und giebt mit Phenylhydrazin ebenfalls ein Pyrazolderivat (Ber. 18, 2136).

In analoger Weise wie Benzoylaceton (Acetylacetophenon) sind durch Condensation von Acetophenon mit den höhern Fettsäureestern **Propionylacetophenon** $C_6H_5.CO.CH_2.CO.C_2H_5$ etc. erhalten worden (Ber. 20, 2181).

Phenylacetylaceton $C_{11}H_{12}O_2 = C_6H_5.CH_2.CO.CH_2.CO.CH_3$ entsteht durch Spaltung von Phenylacetylacetessigester $C_6H_5.CH_2.CO.CH\begin{matrix}CO.CH_3\\CO_2R\end{matrix}$ (aus $C_6H_5.CH_2.COCl$ und Acetessigester) und bildet ein gegen 268° siedendes Oel. Mit Phenylhydrazin bildet es ein Pyrazolderivat (Ber. 18, 2137).

Ein γ-Diketon (v. S. 332) ist das

Acetophenonaceton $C_{11}H_{12}O_2 = C_6H_5.CO.CH_2.CH_2.CO.CH_3$ aus Acetophenonacetessigester (S. 716), bildet ein gelbes, nicht unzersetzt siedendes Oel; löst sich nicht in Alkalien und ist mit Wasserdampf nicht flüchtig (Ber. 17, 2756). Als γ-Diketon bildet es durch Abspaltung von Wasser Phenylmethylfurfuran (S. 508), mit P_2S_5 Phenylmethylthiophen (S. 516), mit Ammoniak Phenylmethylpyrrol (S. 527).

Dibenzoylmethan $(C_6H_5.CO)_2CH_2$ und **Tribenzoylmethan** $(C_6H_5.CO)_3CH$ sind bei den Verbindungen mit mehreren Benzolkernen abgehandelt.

Nitrile.

Die Nitrile der Benzolreihe, Verbindungen des Benzolkerns mit der Cyangruppe, entstehen analog den Fettnitrilen durch Destillation der Alkalisalze der Benzolsulfosäuren mit Cyankalium oder Blutlaugensalz (s. S. 646), ferner aus den Ammoniumsalzen und den Amiden der aromatischen Säuren mittelst P_2O_5 oder PCl_5 (vgl. S. 290).

In den halogen-substituirten Benzolsulfosäuren werden beim Destilliren mit CNK auch die Halogenatome durch Cyangruppen, unter Bildung von Dicyaniden, ersetzt:

$$C_6H_4Br.SO_3K + 2CNK = C_6H_4(CN)_2 + SO_3K_2 + BrK.$$

Eine directe Ersetzung der Halogene in den Benzolkohlenwasserstoffen findet nur ausnahmsweise statt, so beim Ueberleiten von Chlor- und Brombenzol über stark erhitztes Blutlaugensalz, ferner beim Erhitzen von Jodbenzol mit Cyansilber auf 300°, wobei Cyanbenzol gebildet wird.

Ferner entstehen die Nitrile der Benzol- wie auch der Fettreihe durch Einwirkung von Acetylchlorid oder -anhydrid auf die Aldoxime (Ber. 17, 1571):

$$C_6H_5.CH{:}N.OH = C_6H_5.CN + H_2O.$$

Den Benzol-nitrilen eigenthümliche Bildungsweisen sind:

1) Destillation der aromatischen Säuren mit Rhodankalium oder besser mit Rhodanblei (Ber. 17, 1766):

$$2C_6H_5.CO_2H + (CNS)_2Pb = 2C_6H_5.CN + PbS + CO_2 + H_2S.$$

2) Erhitzen der Phenylsenföle mit oxydulfreiem Kupfer oder mit Zinkstaub:

$$C_6H_5.N{:}CS + Cu = C_6H_5.CN + CuS.$$

Die Senföle können leicht aus den Anilinen gewonnen werden, und findet so eine successive Umwandlung der Aniline in Nitrile und Säuren statt (v. S. 600).

Beim Erhitzen der Diphenylsulfharnstoffe (S. 602) mit Zinkstaub entstehen neben den Nitrilen zugleich Aniline (Ber. 15, 2508):

$$CS(NH.C_6H_5)_2 + Zn = C_6H_5.CN + C_6H_5.NH_2 + ZnS.$$

3) Destillation der Formaniline (S. 594) mit conc. Salzsäure oder mit Zinkstaub (Ber. 17, 73):

$$C_6H_5.NH.CHO = C_6H_5.CN + H_2O.$$

Beide Reactionen geben meist nur eine geringe Ausbeute, da grösstentheils Spaltung stattfindet (Ber. 18, 1001).

4) Destillation der Triphenylphosphate (S. 656) mit Cyankalium oder Blutlaugensalz (Ber. 16, 1771):

$$PO(O.C_6H_5)_3 + 3KCN = PO(OK)_3 + 3C_6H_5.CN.$$

5) Umwandlung der isomeren Isonitrile oder Carbylamine (S. 599) durch starkes Erhitzen:

$$C_6H_5.NC \text{ giebt } C_6H_5.CN.$$

6) Umwandlung der Diazochloride beim Erhitzen mit Cyankalium und Kupfervitriol (s. S. 621):

$$C_6H_5.N_2Cl + CNK = C_6H_5.CN + KCl.$$

Aus den 3 Nitroanilinen $C_6H_4(NO_2)_2NH_2$ entstehen so, nach Umwandlung in die Diazochloride, die entsprechenden Nitrobenzolnitrile $C_6H_4(NO_2).CN$.

Die Benzonitrile sind den Nitrilen der Fettklasse ganz ähnlich und bilden namentlich gleich diesen durch Verseifen mit Alkalien oder Mineralsäuren die ihnen entsprechenden Säuren. Durch nascirenden Wasserstoff, am besten durch Natrium in alkoh. Lösung (s. S. 290 u. Ber. 20, 2215), werden sie in Amine verwandelt. Mit Alkoholen und HCl verbinden sie sich zu HCl-Imidoaethern, mit Hydroxylamin zu Oximidoaethern, mit Anilinen zu Benzenylamidinen (s. S. 724).

Benzonitril $C_6H_5.CN$, Cyanbenzol, isomer mit Phenylcarbamin $C_6H_5.NC$ (S. 599) wird am besten durch Destillation von benzolsulfosaurem Kalium mit Cyankalium, oder von Benzoësäure mit Rhodanblei (Ber. 17, 2767) gewonnen und bildet ein nach Bittermandelöl riechendes Oel, das bei 191° siedet; sp. Gew. 1,023 bei 0°. Gleich allen Nitrilen vereinigt es sich mit den Halogenen, Halogenwasserstoffen und mit Wasserstoff. Durch Alkalien und Säuren wird es zu Benzoësäure verseift.

Substituirte Benzonitrile sind aus den substituirten Benzamiden erhalten worden. Die **Nitrobenzonitrile** $C_6H_4(NO_2).CN$ werden aus den 3 Nitroanilinen durch Diazotirung und Kochen mit Cyankalien und Kupfer-

vitriol gewonnen (s. o.). Durch Nitriren von Benzonitril entsteht fast ausschliesslich m-Nitrobenzonitril. Der Orthokörper schmilzt bei 109°, der Metakörper bei 115—117°, der Parakörper bei 147°. Durch Verseifen mit Natronlauge geben sie die 3 Nitrobenzoësäuren (Ber. **18**, 1492).

Durch Lösen von Benzonitril in rauchender Schwefelsäure (Ber. **17**, Ref. 610) wird Benzonitril in das isomere **Kyanphenin** $(C_6H_5.CN)_3$ (s. Kyanmethin, S. 291) umgewandelt, das bei 231° schmilzt. Es entsteht auch durch Erhitzen von Benzenylamidin (S. 742) und durch Einwirkung von Natrium auf Cyanurchlorid mit Brombenzol (v. Ber. **20**, Ref. 102). Durch nascirenden Wasserstoff entsteht aus ihm (neben NH_3) Lophin (S. 705).

Cyantoluole $C_6H_4\begin{matrix}CH_3\\CN\end{matrix}$, Tolunitrile. Alle drei Isomere entstehen aus den entsprechenden drei Toluidinen durch Umwandlung in die Senföle und Erhitzen mit Kupfer, oder leichter durch Kochen ihrer Diazoverbindungen mit Cyankalium und Kupfervitriol (s. o.); Ortho- und Paracyantoluol sind ferner aus den Toluolsulfosäuren erhalten worden. Der Orthokörper bildet eine bei 204° siedende Flüssigkeit (Ber. **19**, 756); der Metakörper ist noch nicht rein erhalten worden; der Parakörper krystallisirt in Nadeln, schmilzt bei 28,5° und siedet bei 218°. Durch Verseifen geben sie die entsprechenden Toluylsäuren.

Isomer mit den Cyantoluolen ist das **Benzylcyanid** $C_6H_5.CH_2.CN$. Es bildet den Hauptbestandtheil des Oels der Capuziner- und Brunnenkresse und wird künstlich aus Benzylchlorid $C_6H_5.CH_2Cl$ mit Cyankalium erhalten (Ber. **19**, 1950). Eine bei 229° siedende Flüssigkeit; giebt durch Verseifen Alphatoluylsäure.

Durch Nitriren von Benzylcyanid entsteht hauptsächlich p-**Nitrobenzylcyanid** $C_6H_4(NO_2).CH_2.CN$, neben geringen Mengen der o- und m-Verbindung (Ber. **17**, 505); die letzteren sind auch aus o- und m-Nitrobenzylchlorid (S. 569) mittelst Cyankalium erhalten worden (Ber. **19**, 2636). Die Orthoverbindung krystallisirt aus heissem Wasser in Nadeln und schmilzt bei 83°.

Durch Reduction der Nitrobenzylcyanide mit Zinn- und Salzsäure entstehen die **Amidobenzylcyanide** $C_6H_4(NH_2).CH_2.CN$, von denen die m- und p-Verbindung durch Diazotirung etc. die **Oxybenzylcyanide** $C_6H_4(OH).CH_2.CN$ bilden, welche durch Verseifen die Oxyphenylessigsäuren $C_6H_4(OH).CH_2.CO_2H$ geben (Ber. **17**, 506).

Dicyanbenzole $C_6H_4(CN)_2$ entstehen aus den 3 Brombenzolsulfosäuren und aus den Benzoldisulfosäuren durch Destillation mit Cyankalium. Der Metakörper (auch aus Isophtalsäureamid und aus Isophtaldialdoxim (S. 710) erhalten) schmilzt bei 158°, der Parakörper bei 220°; ersterer bildet Isophtalsäure, letzterer Terephtalsäure.

Im Anschluss an die Nitrile seien hier die Imidoaether und Oximidoaether, ferner die Benzenylamidine und Benzenyloxamidine erwähnt.

Die Imidoaether (ihre HCl-Salze) entstehen durch Einwirkung von HCl auf das Gemenge eines Benzonitrils mit einem Alkohol (v. S. 300):

$$C_6H_5.CN + C_2H_5.OH + HCl = C_6H_5.C\overset{NH.HCl}{\underset{O.C_2H_5}{}}.$$

Benzimidoaethylaether $C_6H_5.C(NH).O.C_2H_5$. Sein HCl-Salz bildet grosse glänzende Prismen und zerfällt bei 120° in Benzamid und Aethylchlorid. Der freie Imidoaether, mittelst alk. Ammoniak abgeschieden, ist ein dickes Oel, das sich beim Erhitzen zersetzt.

Die Oximidoaether oder Acidoxime entstehen durch Einwirkung von Hydroxylamin auf die Imidoaether (v. S. 301):

$$C_6H_5.C\overset{NH}{\underset{O.C_2H_5}{}} + H_2N(OH).HCl = C_6H_5.C\overset{N.OH}{\underset{O.C_2H_5}{}} + NH_4Cl.$$

Benzoximidoaether $C_6H_5.C(N.OH).O.C_2H_5$ bildet eine in Aether lösliche Flüssigkeit, die krystallinisch erstarrt. Derselbe ist identisch mit der aus Benzoylchlorid mit Aethylhydroxylamin entstehenden sog. **Aethylbenzhydroxamsäure** (Ber. **17**, 1587) (s. S. 731).

Die Benzenylamidine entsprechen ganz den Amidinen der Fettreihe (S. 301), ferner den Aethenyldiphenylamidinen S. 607 und den Phenylenamidinen oder Anhydrobasen (S. 615).

Benzenylamidin $C_6H_5.C\overset{NH}{\underset{NH_2}{}}$. Sein HCl-Salz entsteht aus HCl-Benzimidobutylaether mit alkoh. Ammoniak (v. S. 301). Das freie Benzenylamidin, mittelst Natronlauge abgeschieden, ist krystallinisch, schmilzt bei 75—80° und zerfällt höher in NH_3 und Kyanphenin. **Phenylbenzenylamidin** $C_6H_5.C\overset{NH}{\underset{NH.C_6H_5}{}}$ entsteht aus Benzonitril oder Thiobenzamid $C_6H_5.CS.NH_2$ beim Erhitzen mit HCl-Anilin (v. S. 302). Es schmilzt bei 112° und zerfällt beim Destilliren in Benzonitril und Anilin. Das symm. **Diphenylbenzenylamidin** $C_6H_5.C(N.C_6H_5).NH.C_6H_5$, aus Benzanilid $C_6H_5.CO.NH.C_6H_5$ (S. 732) oder Benzotrichlorid $C_6H_5.CCl_3$ mit HCl-Anilin, schmilzt bei 144°. Das *unsymm.* $C_6H_5.C(NH).N(C_6H_5)_2$, aus Benzonitril und Diphenylamin, schmilzt bei 111° (Ann. **192**, 4).

Die Oxamidine oder Amidoxime (v. S. 302) entstehen: 1) aus den Benzenylamidinen durch Einwirkung von HCl-Hydroxylamin (Ber. **17**, 185):

$$C_6H_5.C\overset{NH}{\underset{NH_2}{}} + H_2N(OH),HCl = C_6H_5.C\overset{N(OH)}{\underset{NH_2}{}} + NH_4Cl;$$

2) aus den Imidoaethern durch Einwirkung von HCl-Hydroxylamin (neben den Oximidaethern), indem wahrscheinlich Chlorammonium auf den zunächst entstandenen Oximidoaether einwirkt (Ber. **17**, 1588 u. 1694):

$$C_6H_5.C\overset{N(OH)}{\underset{O.C_2H_5}{}} + NH_4Cl = C_6H_5.C\overset{N(OH)}{\underset{NH_2}{}},HCl + C_2H_5.OH;$$

3) aus den Nitrilen und Thioamiden durch Einwirkung von Hydroxylamin (v. Ber. **19**, 1669):

$$C_6H_5.CN + H_2N(OH) = C_6H_5.C\overset{N(OH)}{\underset{NH_2}{}}.$$

$$C_6H_5.CS.NH_2 + H_2N(OH) = C_6H_5.C\overset{N.OH}{\underset{NH_2}{}}$$

Benzenylamidoxim $C_6H_5.C\overset{N(OH)}{\underset{NH_2}{}}$ (Ber. 18, 1053) krystallisirt aus Aether in grossen Tafeln und schmilzt bei 79—80°. Mit Chloroform und Kalilauge giebt es die Isonitrilreaction. Durch salpetrige Säure entsteht aus ihm Benzamid $C_6H_5.CO.NH_2$. Es verbindet sich mit Säuren und Aetzalkalien zu Salzen, wie $C_6H_5.C(N.OH).NH_2.HCl$ und $C_6H_5.C(NH_2):N.OK$. Durch Alkyljodide entstehen aus letzteren Oximidoaether, wie $C_6H_5.C(NH_2):N(O.C_2H_5)$, aus welchem durch salpetrige Säure die Aether der Benzhydroximsäure $C_6H_5.C\overset{N(OR)}{\underset{OH}{}}$ gebildet werden, welche in naher Beziehung stehen zu den durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Hydroxylamin entstehenden Benzhydroxamsäureverbindungen (S. 731) (s. Ber. 18, 727).

Durch Einwirkung von Chloriden oder Anhydriden organischer Säuren auf die Amidoxime entstehen die sog. Azoxime wie **Benzenylazoxim** $C_6H_5.C\overset{NO}{\underset{N}{}}C.R$ (s. Tiemann, Ber. 18, 1060 u. 2456; 19, 1475).

Säuren.

Durch Ersetzung von Wasserstoff in den Benzolen durch Carboxyle deriviren die sog. aromatischen Säuren:

$C_6H_5.CO_2H$	$C_6H_4\{^{CH_3}_{CO_2H}$	$C_6H_3\{^{(CH_3)_2}_{CO_2H}$
Benzoësäure	Toluylsäuren	Xylylsäuren

$C_6H_5.CH_2.CO_2H$	$C_6H_5.CH_2.CH_2.CO_2H$
Alphatoluylsäure oder Phenylessigsäure	Hydrozimmtsäure oder β-Phenylpropionsäure

$C_6H_4\{^{CO_2H}_{CO_2H}$	$C_6H_3(CO_2H)_3$	$C_6H_2(CO_2H)_4$	$C_6(CO_2H)_6$
Benzoldicarbons.	Benzoltricarbons.	Benzoltetracarbons.	Mellithsäure.

Die wichtigsten allgemeinen Bildungsmethoden der aromatischen Säuren sind folgende:

1) Oxydation der Benzolkohlenwasserstoffe mittelst Chromsäuremischung, Kaliumpermanganat oder verdünnter Salpetersäure. Hierbei werden durch Chromsäure die Seitengruppen direct zu CO_2H verbrannt; die Kohlenwasserstoffe $C_6H_5.CH_3$, $C_6H_5.C_2H_5$, $C_6H_5.C_3H_7$ etc. geben alle Benzoësäure $C_6H_5.CO_2H$. Bei der Einwirkung verdünnter Salpetersäure dagegen gelingt es zuweilen nur das äusserste Kohlenstoffatom der Seitengruppe zu oxydiren. Enthalten die Kohlenwasserstoffe mehrere Seitengruppen, so werden durch Chromsäure meist alle direct zu CO_2H verbrannt. So entstehen aus den Xylolen $C_6H_4(CH_3)_2$ Dicarbonsäuren $C_6H_4(CO_2H)_2$. Bei der Einwirkung verdünnter Salpetersäure entstehen dagegen zunächst Monocarbonsäuren, wie

$C_6H_4\begin{matrix}CH_3\\CO_2H\end{matrix}$; durch Kaliumpermanganat entstehen Mono- und Dicarbonsäuren.

Von den Benzolen mit zwei Seitenketten (wie die Xylole und Toluylsäuren) werden durch Chromsäuremischung nur die Para- und Metaderivate (erstere leichter als letztere) zu Säuren oxydirt, während die Orthoderivate nicht angegriffen oder völlig zerstört werden. Dagegen lassen sich mittelst Salpetersäure, oder besser mittelst Kaliumpermanganat, alle (auch die Orthoderivate) zu den entsprechenden Säuren oxydiren. In gleicher Weise verhalten sich die Halogentoluole (S. 569), die Nitrotoluole (S. 576) und Toluolsulfosäuren (S. 651). Aehnlich zeigt sich auch bei den Benzolen mit 2 Alkylen, dass durch Eintritt einer negativen Gruppe die Oxydirbarkeit durch Chromsäure des in der Orthostellung befindlichen Alkyls behindert wird (v. Ber. 15, 1022).

In den homologen Phenolen ist die Oxydirbarkeit der Alkyle mittelst aller drei Oxydationsmittel durch die OH-Gruppe völlig verhindert, und zwar in allen Isomeren; sie findet eigenthümlicher Weise aber statt, wenn der Phenolwasserstoff durch Alkyle oder Säureradicale ersetzt ist (vgl. S. 673).

Bei den Derivaten mit 2 verschiedenen Alkylen, wie Cymol $C_6H_4(CH_3)(C_3H_7)$, wird durch Salpetersäure, Chromsäure (oder CrO_2Cl_2) gewöhnlich zunächst das höhere Alkyl angegriffen und zwar zu CO_2H verbrannt (v. Ber. 16, 619), während im Organismus die Methylgruppe oxydirt wird (vgl. S. 562 u. 703); zuweilen wird jedoch durch verdünnte Salpetersäure zuerst die Methylgruppe oxydirt (Ber. 19, 1728). Durch Chamäleon findet zunächst eine Hydroxylirung der Propylgruppe, häufig unter Umlagerung statt (vgl. S. 336 u. Ber. 14, 1135).

Ueber die Oxydation mit Ferridcyankalium s. Ber. 18, Ref. 702.

Zur Oxydation der Benzole mittelst Chromsäure nimmt man gewöhnlich ein Gemenge von $Cr_2O_7K_2$ (2 Th.) mit Schwefelsäure (3 Th.), die mit 2—3 Vol. Wasser verdünnt ist, und zwar in der zur Oxydation berechneten Menge ($Cr_2O_7K_2$ giebt 3 O und oxydirt 1 CH_3). Die Mischung wird in einem Kölbchen, das mit einer langen aufgerichteten Glasröhre versehen ist, längere Zeit gekocht, bis alle Chromsäure reducirt und die Lösung rein grün geworden ist. Das Product wird mit Wasser verdünnt und die feste Säure abfiltrirt und durch Lösen in Soda etc. gereinigt. Lösliche Säuren schüttelt man mit Aether aus; flüchtige destillirt man mit Wasserdampf ab.

Zur Oxydation mittelst Salpetersäure nimmt man gewöhnlich mit 3 Th. Wasser verdünnte Salpetersäure und kocht mit aufwärts gerichtetem Kühler längere Zeit (2—3 Tage). Um die hierbei fast stets zugleich gebildeten Nitrosäuren abzuscheiden, erwärmt man die erhaltene rohe Säure mit Zinn und conc. Salzsäure; hierdurch werden die Nitrosäuren in Amidosäuren verwandelt, die sich in Salzsäure lösen.

Die Oxydation mittelst Kaliumpermanganat findet häufig schon bei gew. Temperatur statt. Man schüttelt die Substanz oder (bei Säuren) ihre alkalische Lösung mit etwas überschüssiger Chamäleon-

lösung; es scheidet sich Mangandioxyhydrat aus, während das Kaliumsalz der gebildeten Säure sich in Lösung befindet.

2) Oxydation der aromatischen Aldehyde und Alkohole.

3) Umwandlung der Nitrile (S. 721) durch Kochen mit Alkalien oder Säuren (vgl. S. 195).

$$C_6H_5.CN + 2H_2O = C_6H_5.CO_2H + NH_3$$
$$C_6H_5.CH_2.CN + 2H_2O = C_6H_5.CH_2.CO_2H + NH_3.$$

Aus den Oxycyaniden (welche aus den Aldehyden und Ketonen mit CNH gewonnen werden) entstehen in gleicher Weise mittelst Salzsäure Oxysäuren (vgl. S. 337). Hierbei werden zuweilen zunächst gechlorte Säuren gebildet, welche man durch Kochen mit Alkalien in die Oxysäuren überführt (vgl. Mandelsäure).

4) Einwirkung von Natrium und CO_2 auf Monobrombenzole — Kekulé:

$$C_6H_4Br.CH_3 + CO_2 + 2Na = C_6H_4\begin{matrix}CH_3\\CO_2Na\end{matrix} + NaBr.$$

Die Phenole reagiren direct mit CO_2 und Natrium unter Bildung von Oxysäuren — Kolbe:

$$C_6H_5.ONa + CO_2 = C_6H_4\begin{matrix}OH\\CO_2Na.\end{matrix}$$

Anstatt auf die freien Phenole mit Natrium und Kohlensäure einzuwirken, erhitzt man besser die trockenen Alkalisalze der Phenole im CO_2-Strom (vgl. Salicylsäure). Zugleich entstehen hierbei durch weitere Einwirkung von CO_2 über 300° Oxyisophtalsäure und Oxytrimesinsäure.

Bei den substituirten Phenolen (deren Aethern) wird das Halogenatom durch die Carboxylgruppe ersetzt:

$$C_6H_4Br.O.CH_3 + CO_2 + 2Na = C_6H_4(O.CH_3).CO_2Na + NaBr.$$

Aus den Dioxyphenolen der Metareihe (Resorcin, Orcin) können Dioxysäuren schon durch Erhitzen mit Ammoniumcarbonat oder Natrium- oder Kaliumdicarbonat und Wasser auf 130° oder durch blosses Kochen gewonnen werden (Ber. 18, 3202; 19, 2318):

$$C_6H_4(OH)_2 + CO_2 = C_6H_3(OH)_2.CO_2H.$$

5) Eine ähnliche Reaction besteht in der Einwirkung von Natrium und Chlorkohlensäureestern auf Phenole und bromirte Kohlenwasserstoffe — Würtz:

$$C_6H_5Br + ClCO_2.C_2H_5 + 2Na = C_6H_5.CO_2.C_2H_5 + Na_2(BrCl)$$

$$C_6H_5.OK + ClCO_2.C_2H_5 = C_6H_4\begin{matrix}OH\\CO_2.C_2H_5\end{matrix} + KCl.$$

6) Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf die Benzole bei Gegenwart von $AlCl_3$ (vgl. S. 552); es entstehen hierbei zunächst Säurechloride, welche weiter in Benzoketone übergehen:

$$C_6H_6 + COCl_2 = C_6H_5.COCl + HCl.$$

In gleicher Weise wirken Chlorkohlenoxyd und Chloroxalsäureester schon direct auf Dimethylanilin ein (vgl. S. 588).

In ähnlicher Weise wie Chlorkohlenoxyd wirken auf Benzole bei Gegenwart von $AlCl_3$, unter Bildung von Derivaten von aromatischen Säuren, auch Aethylharnstoffchlorid (S. 367) (Ber. **20**, 120):

$$C_6H_6 + Cl.CO.NH.C_2H_5 = \underset{\text{Aethylbenzamid}}{C_6H_5.CO.NH.C_2H_5} + HCl$$

und sog. Harnstoffchlorid $Cl.CO.NH_2$ (s. S. 366):

$$C_6H_6 + Cl.CO.NH_2 = \underset{\text{Benzamid}}{C_6H_5.CO.NH_2} + HCl;$$

ferner das sog. Diphenylharnstoffchlorid $(C_6H_5)_2N.CO.Cl$ (s. S. 597) (Ber. **20**, 2118) und das Phenylisocyanat (Carbanil. S. 599) (Ber. **18**, 873, 2338):

$$C_6H_6 + CO.N.C_6H_5 = C_6H_5.CO.NH.C_6H_5.$$

7) Schmelzen der Salze von Sulfosäuren der Kohlenwasserstoffe oder der aromatischen Säuren mit Natriumformiat:

$$C_6H_4\begin{matrix}CO_2Na\\SO_3Na\end{matrix} + CHO_2Na = C_6H_4\begin{matrix}CO_2Na\\CO_2Na\end{matrix} + SO_3HNa.$$

8) Erhitzen von Halogennitroderivaten der Kohlenwasserstoffe mit CNK und Alkohol auf 200—230° in zugeschmolzenen Röhren:

$$C_6H_4\begin{matrix}Br\\NO_2\end{matrix} + CNK = C_6H_4\begin{matrix}Br\\CN\end{matrix} + NO_2K.$$

Das Nitril geht zugleich in die Säure über. Bei dieser Reaction verdrängt die Cyangruppe die Nitrogruppe, nimmt aber nicht dieselbe Stellung im Benzolkern ein (Ber. 8, 1418).

In analoger Weise wird durch Einwirkung von alkoh. Cyankalium im m- und p-Dinitrobenzol eine Nitrogruppe durch CN ersetzt, indem gleichzeitig noch eine Oxyalkyl-gruppe eintritt (s. S. 573).

9) Einwirkung von Benzylchlorid auf Natriumacetessigester und Zersetzen der zunächst gebildeten Ketonsäureester mit Alkalien (vgl. S. 196). In ähnlicher Weise entsteht aus Natriummalonsäureester Benzylmalonsäure $C_6H_5.CH_2.CH(CO_2H)_2$, welche durch Abspaltung von CO_2 Benzylpropionsäure $C_6H_5.CH_2.CH_2.CO_2H$ bildet (vgl. S. 196).

10) Einwirkung von Natrium auf die Benzylester der Fettsäuren, wobei, ähnlich wie bei den Alkylestern der Essigsäure (vgl. S. 256) zunächst Ester entstehen:

$$2\ \underset{\text{Essigsäurebenzylester}}{\begin{matrix}CH_3\\|\\CO.O.CH_2.C_6H_5\end{matrix}} + Na = \underset{\text{Phenylpropionsäurebenzylester}}{\begin{matrix}CH_2.CH_2.C_6H_5\\|\\CO.O.CH_2.C_6H_5\end{matrix}} + CH_3.CO_2Na + H,$$

welche weiter gesättigte und ungesättigte Säuren bilden (Ann. **193**, 321 u. **204**, 200):

$$\underset{\text{Phenylpropionsäureester}}{\begin{matrix}C_6H_5\\|\\CH_2.CH_2.CO_2.C_7H_7\end{matrix}} \text{ giebt } \underset{\text{Phenylpropionsäure}}{\begin{matrix}C_6H_5\\|\\CH_2.CH_2.CO_2H\end{matrix}} \text{ u. } \underset{\text{Phenylacrylsäure.}}{\begin{matrix}C_6H_5\\|\\CH{:}CH.CO_2H\end{matrix}}$$

Aehnlich entstehen aus Propionsäurebenzylester Phenylbuttersäure und Phenylcrotonsäure.

11) Die directen Synthesen von aromatischen Säuren aus Fettkörpern sind S. 549 u. 550 angeführt worden.

Ueber die speciellen Methoden zur Synthese von Oxysäuren und Ketonsäuren, wie auch von ungesättigten Säuren siehe bei diesen.

Natürlich gebildet finden sich aromatische Säuren, theils in freiem Zustande, theils in Form von Verbindungen, in vielen Harzen und Balsamen, und im Thierorganismus (Hippursäure, Tyrosin). Sie entstehen auch durch Fäulniss von Eiweisskörpern (Ber. 16, 2313).

Die aromatischen Säuren sind feste krystallinische Körper, die meist unzersetzt sublimiren. Sie sind in Wasser meist schwer löslich und werden daher aus den Lösungen ihrer Salze durch Mineralsäuren gefällt. Durch Einwirkung von Natriumamalgam oder Zinkstaub können einige zu Aldehyden, durch Erhitzen mit conc. HJ-Säure oder mit Jodphosphonium zu Kohlenwasserstoffen reducirt werden. Beim Erhitzen mit Kalk oder besser Natronkalk werden sie unter Abspaltung der Carboxylgruppen in Kohlenwasserstoffe verwandelt:

$$C_6H_4\{^{CH_3}_{CO_2H} = C_6H_5.CH_3 + CO_2$$

$$C_6(CO_2H)_6 = C_6H_6 + 6CO_2.$$

Aus den Polycarbonsäuren entstehen hierbei zunächst als Zwischenproducte Säuren mit weniger Carboxylgruppen; so entsteht aus Phtalsäure zuerst Benzoësäure und dann Benzol:

$C_6H_4(CO_2H)_2$ giebt $C_6H_5.CO_2H$ und C_6H_6.

Der Wasserstoff des Benzolkerns kann in den arom. Säuren, ganz in derselben Weise wie in den Kohlenwasserstoffen oder Phenolen, durch Halogene und die Gruppen NO_2, SO_3H, NH_2, OH etc. ersetzt werden. Im Uebrigen sind sie den Fettsäuren ganz ähnlich und bilden ganz entsprechende Derivate.

Einbasische Säuren.

Benzoësäure $C_7H_6O_2 = C_6H_5.CO_2H$ findet sich in freiem Zustande in einigen Harzen, namentlich im Benzoëharz (von *Styrax benzoïn*) und im Steinkohlentheer (B. B. 18, 615); als Hippursäure findet sie sich im Harn der Herbivoren. Ausser nach den allgemeinen synthetischen Methoden entsteht sie auch aus Benzo-

trichlorid $C_6H_5.CCl_3$ beim Erhitzen mit Wasser auf 150° oder beim Mengen mit Schwefelsäure; ferner durch Kochen von Benzylchlorid $C_6H_5.CH_2Cl$ mit etwas verdünnter Salpetersäure und durch Einwirkung von CO_2 auf Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid.

Gewinnung. Benzoëharz wird aus einem eisernen Kessel sublimirt, der mit einem Papierconus bedeckt ist. Oder man kocht das zerstossene Harz mit Kalkmilch, fügt zu der filtrirten Lösung des Kalksalzes etwas Chlorkalk (zur Entfärbung der Farbstoffe) und fällt die Benzoësäure mit Salzsäure. Vortheilhafter gewinnt man die Benzoësäure aus der Hippursäure (Benzoylglycocoll, S. 732). Man kocht letztere mit 4 Th. conc. Salzsäure, etwa eine Stunde lang, und filtrirt die ausgeschiedene Benzoësäure ab. Aus der Phtalsäure gewinnt man die Benzoësäure, durch Erhitzen des Kalksalzes mit 1 Mol. Calciumhydrat auf 300—350° (siehe oben).

Die Benzoësäure krystallisirt in weissen glänzenden Blättchen oder Nadeln, schmilzt bei 120° und destillirt bei 250°. Sie ist leicht flüchtig und geht mit Wasserdämpfen leicht über. In kaltem Wasser schwer löslich (1 Th. in 600 Th.), löst sie sich leicht in heissem Wasser. Die Dämpfe besitzen einen eigenthümlichen, zu Husten reizenden Geruch.

Beim Erhitzen mit Kalk zerfällt die Benzoësäure in Benzol und CO_2; bei überschüssigem Kalk entsteht zugleich etwas Benzophenon. Durch Einwirkung von Natriumamalgam entstehen Benzaldehyd, Hydrobenzoïn und Hydrobenzoësäure $C_7H_{10}O_2$.

Die Salze der Benzoësäure sind meist in Wasser leicht löslich. Eisenchlorid fällt aus den neutralen Lösungen einen röthlichen Niederschlag von benzoësaurem Eisenoxyd.

Das Kaliumsalz $2C_7H_5KO_2 + H_2O$ krystallisirt in concentrisch gruppirten Nadeln. Das Calciumsalz $(C_7H_5O_2)_2Ca + 3H_2O$ bildet glänzende Prismen oder Nadeln. Das Silbersalz $C_7H_5AgO_2$ krystallisirt aus heissem Wasser in glänzenden Blättchen.

Die *Ester* der Benzoësäure werden, wie die aller anderen aromatischen Säuren, durch Einleiten von HCl in die alkoholische Lösung der Säure erhalten und bilden aromatisch riechende Flüssigkeiten. Man gewinnt sie auch aus Benzoylchlorid durch Schütteln mit Alkoholen und Natronlauge bis zur bleibenden alkalischen Reaction (Ber. 19, 3218). Der Methylester $C_7H_5O_2.CH_3$ siedet bei 199°, der Aethylester bei 213°, der Isoamylester bei 261°. Der Isopropylester siedet gegen 218° und zerfällt in Benzoësäure und Propylen.

Der Benzylester $C_6H_5.CO.O.C_7H_7$ findet sich im Peru- und Tolubalsam*) und wird durch Einwirkung von Benzylchlorid auf Benzalkohol erhalten. Er entsteht auch durch Einwirkung von Natrium-

*) Der Peru- und Tolubalsam sind dicke gelbbraune Flüssigkeiten, die aus der Rinde von Myroxylonarten gewonnen werden. Ausser Harzen und etwas freier Benzoësäure und Zimmtsäure, enthalten sie noch Benzoësäure und Zimmtsäure-benzylester (Cinnameïn).

oder Kaliumaethylat und Eisessig auf Benzaldehyd (neben Benzylalkohol und Benzoësäuremethylester) (Ber. 20, 647). Er krystallisirt in Nadeln, schmilzt bei 21° und siedet bei 324°. Der Phenylester $C_6H_5.CO.O.C_6H_5$ entsteht aus Benzoylchlorid und Phenol oder durch Schmelzen von Benzoësäure mit Phenol und $POCl_3$ (s. S. 654); er schmilzt bei 66°.

Benzoylchlorid $C_6H_5.COCl$ ensteht durch Destillation von Benzoësäure mit PCl_5 und durch Einwirkung von Chlor auf Benzaldehyd. Ein stechend riechendes Oel, das bei 199° siedet und sich mit Wasser langsam zu Benzoësäure umsetzt. Mit überschüssigem PCl_5 bildet es Benzotrichlorid $C_6H_5.CCl_3$. **Benzoylbromid**, aus Benzoësäure mit PBr_3, siedet bei 217—220°.

Durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Benzoylchlorid und andere Säurechloride entstehen die sog. Hydroxamsäuren von Lossen, deren Constitution noch nicht ganz aufgeklärt ist (Ber. 17, 1587 u. 18, 1189). **Benzhydroxamsäure** $C_6H_5.C(N.OH).OH$ oder $C_6H_5.CO.NH.OH$ entsteht auch aus Benzoylcyanid oder Benzoësäureaethylester mit Hydroxylamin, ist in heissem Wasser leicht löslich, krystallisirt in Blättchen oder Tafeln und schmilzt bei 125°. Ihr Aethylester $C_6H_5.C(N.OH).O.C_2H_5$ (?), **Aethylbenzhydroxamsäure**, aus Benzoylchlorid mit Aethylhydroxylamin und durch Einwirkung von Aethyljodid und Aetzkali auf Benzhydroxamsäure entstehend, ist identisch mit dem Benzoximidoaether (s. S. 724).

Benzoylcyanid $C_6H_5.CO.CN$ entsteht durch Destillation von Benzoylchlorid mit Cyankalium oder Cyanquecksilber, krystallisirt in grossen Tafeln, die bei 34° schmelzen und bei 208° sieden. Beim Kochen mit Alkalien wird es in Benzoësäure und CNK zerlegt; mit conc. Salzsäure entsteht Benzoylameisensäure.

Benzoësäureanhydrid $(C_7H_5O)_2O$ wird durch Erhitzen auf 130° von trockenem benzoësaurem Natrium (6 Th.) mit PCl_3O (1 Th.) gewonnen, oder durch Erwärmen von Benzoylchlorid mit Bleinitrat (Ber. 17, 1282). Es bildet in Wasser unlösliche Prismen, schmilzt bei 42° und siedet bei 360° (i. D). Beim Kochen mit Wasser bildet es Benzoësäure. Benzoylhyperoxyd $(C_7H_5O)_2O_2$ bildet grosse Krystalle, schmilzt bei 100° und verpufft.

Thiobenzoësäure $C_6H_5.CO.SH$ entsteht durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf alkoholisches Schwefelkalium. Sie ist krystallinisch, schmilzt bei 24° und destillirt mit Wasserdämpfen über. Der Aethylester siedet bei 243°. An der Luft geht sie in aetherischer Lösung leicht in Benzoyldisulfid $(C_7H_5O)_2S_2$ über; glänzende Krystalle, die bei 128° schmelzen. Benzoylsulfid $(C_7H_5O)_2S$ entsteht durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Thiobenzoësäure. Krystallisirt aus Aether in grossen Prismen, schmilzt bei 48° und zersetzt sich beim Destilliren.

Dithiobenzoësäure $C_6H_5.CS.SH$ entsteht beim Kochen von $C_6H_5.CCl_3$ mit alkoholischem Schwefelkalium: $C_6H_5.CCl_3 + 2K_2S = C_6H_5.CS_2K + 3KCl$. Die freie Säure its sehr unbeständig. Das Bleisalz krystallisirt aus Schwefelkohlenstoff in rothen Nadeln.

Benzamid $C_6H_5.CO.NH_2$ entsteht durch Einwirkung von Benzoyl-

chlorid oder Benzoësäureester auf wässeriges Ammoniak und wird am besten durch Erhitzen von Benzoësäure mit Rhodanammonium auf 170° gewonnen. Krystallisirt in glänzenden Blättchen, schmilzt bei 130° und siedet gegen 288°. In heissem Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich. Verbindet sich mit HCl zu $C_7H_7ON.HCl$. Beim Kochen mit Quecksilberoxyd entsteht die krystallinische Verbindung $C_6H_5.CO.NHg$.

Methylendibenzamid $CH_2(NH.CO.C_6H_5)_2$, identisch mit dem durch Oxydation von Hippursäure mit PbO_2 und Salpetersäure erhaltenen *sog. Hipparaffin, entsteht aus Benzonitril mit Methylal.* Es schmilzt bei 223° und wird durch Erhitzen mit Wasser in Benzamid und Formaldehyd zerlegt.

Dibenzamid $(C_7H_5O)_2NH$ entsteht auch durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Benzonitril. Schmilzt bei 148° und löst sich in Natronlauge zu dem Salze $(C_7H_5O)_2N.Na$.

Durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Anilin entsteht

Benzanilid $C_6H_5.CO.NH.C_6H_5$, Phenylbenzamid, das auch aus Benzol und Carbanil durch $AlCl_3$ (s. S. 599) und beim Erwärmen von Diphenylketoxim $(C_6H_5)_2C:N.OH$ durch moleculare Umlagerung (s. S. 716) gebildet wird. Es krystallisirt aus Alkohol in Blättchen, schmilzt bei 158—160° und destillirt unzersetzt. Durch PCl_5 entsteht aus ihm

Benzanilid-imidchlorid $C_6H_5.CCl:N.C_6H_5$ (v. S. 246), das auch aus Diphenylketoxim $(C_6H_5)_2C:N.OH$ durch moleculare Umlagerung des Chlorides gebildet wird (Ber. **19**, 992; **20**, 504):

$(C_6H_5)_2C:NCl$ bildet $C_6H_5.CCl:N.C_6H_5$.

Das Imidchlorid krystallisirt aus Benzin in grossen Blättern, schmilzt bei 40° und siedet bei 310°. Durch Wasser oder Alkohol wird es in HCl und Benzanilid zerlegt.

Durch Einwirkung von Benzanilid-imidchlorid auf Acetessigsäureester oder Malonsäureester entstehen Verbindungen, wie $C_6H_5.N:C(C_6H_5).CH\langle^{CO_2R}_{CO_2R}$ Anilbenzenylmalonsäureester, aus welchen beim Erhitzen durch Abspaltung von Alkohol und Ringschliessung Chinolinderivate gebildet werden (Ber. **18**, 2632).

Benzoyltoluidine $C_6H_5.CO.NH.C_6H_4.CH_3$ entstehen in analoger Weise aus den 3 Toluidinen mit Benzoylchlorid und geben mit PCl_5 die entsprechenden Imidchloride $C_6H_5.CCl:N.C_7H_7$, aus denen weiter durch Condensation mit Malonsäureester Chinolinderivate gebildet werden (Just. Ber. **19**, 979 u. 1541).

Hippursäure, Benzoylglycocoll $C_9H_9NO_3 = CH_2\langle^{NH.C_7H_5O}_{CO_2H}$

findet sich in beträchtlicher Menge im Harn der Pflanzenfresser, zuweilen auch im Menschenharn; Benzoësäure, Zimmtsäure, Toluol und andere aromatische Substanzen scheiden sich, innerlich eingenommen, als Hippursäure aus. Künstlich entsteht die Hippursäure: durch Erhitzen von Benzamid mit Monochloressigsäure:

$$C_6H_5.CO.NH_2 + CH_2Cl.CO_2H = C_6H_5.CO.NH.CH_2.CO_2H + HCl;$$

durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Glycocollsilber (v. Ber. 15, 2741), oder Versetzen von Glycocoll mit Natronlauge und Schütteln mit Benzoylchlorid (Ber. 19, Ref. 307); durch Erhitzen von Benzoësäure-anhydrid mit Glycocoll (Ber. 17, 1662).

Zur Gewinnung kocht man Pferdeharn mit Kalkmilch, filtrirt, concentrirt die Lösung und fällt mit Salzsäure. Zur Reinigung erwärmt man die rohe Säure mit Chlorwasser; oder man löst sie in verdünnter Natronlauge, fügt unterchlorigsaures Natron hinzu, kocht bis zur Entfärbung, und fällt dann die erkaltete Lösung mit Salzsäure.

Die Hippursäure krystallisirt in rhombischen Säulen, löst sich in 600 Th. kalten Wassers, leicht in heissem Wasser und Alkohol. Sie schmilzt bei 187° und zersetzt sich gegen 240° in Benzoësäure, Benzonitril und Blausäure. Durch Einwirkung von PCl_5 etc. entsteht aus ihr Isochinolin.

Ihr Silbersalz $C_9H_8AgNO_3$ krystallisirt aus Wasser in seidegläuzenden Nadeln. Der Aethylester wird am besten durch Erwärmen von Glycocollester mit Benzoësäureanhydrid erhalten; er ist krystallinisch, schmilzt bei 60° und zersetzt sich beim Destilliren.

Mit Säuren oder Alkalien gekocht, zerfällt die Hippursäure in Benzoësäure und Glycocoll. Durch salpetrige Säure wird sie in **Benzoylglycolsäure** $CH_2\begin{smallmatrix}O.C_7H_5O\\CO_2H\end{smallmatrix}$ verwandelt, welche in feinen Prismen krystallisirt. Sie ist in heissem Wasser leicht löslich, ist einbasisch und bildet leicht lösliche Salze.

Durch Einwirkung von Kaliumchlorat und Salzsäure entstehen chlorirte Hippursäuren. m-Nitrohippursäure $C_9H_8(NO_2)NO_3$ entsteht beim Eintragen von Hippursäure in ein Gemenge von Salpetersäure und Schwefelsäure. Krystallisirt in glänzenden Prismen, die in Wasser schwer löslich sind und schmilzt gegen 150°. Beim Kochen mit Säuren zerfällt sie in Glycocoll und Metanitrobenzoësäure (vgl. S. 735).

Substituirte Benzoësäuren.

Substituirte Benzoësäuren entstehen durch directe Substitution von Benzoësäure oder durch Oxydation von substituirten Toluolen. Die Einwirkung der Halogene (oder von Salzsäure und chlorsaurem Kalium, von Chlorkalklösung und von Antimonchlorid) auf Benzoësäure (und andere aromatische Säuren) findet schwieriger statt als auf die Kohlenwasserstoffe, und entstehen hierbei fast ausschliesslich Monosubstitutionsprodukte der *Metareihe* (v. S. 575). Bei der Einwirkung von Salpetersäure entsteht zugleich in geringerer Menge das Ortho- und Paraderivat. Die monosubstituirten Toluole der Meta- und Parareihe werden durch Chromsäuremischung leicht zu den entsprechenden substituirten Benzoësäuren oxydirt, während die Orthoderivate nur schwierig angegriffen und dann völlig zerstört werden (v. S. 726). Dagegen können durch

verdünnte Salpetersäure oder übermangansaures Kali auch die Orthoderivate zu den entsprechenden Benzoësäuren oxydirt werden. So sind aus (1, 2)-Brom-, Jod- und Nitrotoluol (1, 2)-Brom-, Jod- und Nitrobenzoësäure erhalten worden. Ferner können substituirte Benzoësäuren aus den Oxysäuren mittelst PCl_5 und aus den Amidobenzoësäuren durch Kochen der Diazoamidosäuren oder der schwefelsauren Diazosalze mit den Halogenwasserstoffsäuren (S. 739) erhalten werden. Auch durch Erhitzen von Halogennitrobenzolen mit Cyankalium (v. S. 728) entstehen substituirte Benzoësäuren. Die Orthoderivate schmelzen am niedrigsten, sind in Wasser ziemlich leicht löslich und bilden leicht lösliche Baryumsalze, wodurch sie von den Meta- und Paraderivaten meist leicht zu trennen sind. Beim Schmelzen mit KOH bilden sie die entsprechenden Oxysäuren.

Monochlorbenzoësäure $C_6H_4Cl.CO_2H$. Die *Orthoverbindung* (1, 2), früher Chlorsalylsäure genannt, entsteht aus Salicylsäure $C_6H_4(OH).CO_2H$ durch Einwirkung von PCl_5; das zunächst gebildete Chlorid $C_6H_4Cl.COCl$ (bei 240° siedend) wird durch kochendes Wasser zerlegt. Sublimirt in Nadeln, die bei 137° schmelzen (unter Wasser schmelzen sie schon unter 100°). Sie entsteht auch aus (1, 3)-Chlornitrobenzol durch Einwirkung von Cyankalium. *Metachlorbenzoësäure* (1, 3) entsteht durch Oxydation von (1, 3)-Chlortoluol, und aus Benzoësäure beim Kochen mit Salzsäure und ClO_3K, mit HCl und MnO_2, mit Chlorkalklösung oder mit $SbCl_5$; ferner aus Chlorhippursäure, und aus (1, 4)-Chlornitrobenzol mittelst Cyankalium. Sie sublimirt in flachen Nadeln und schmilzt bei 153°. *Parachlorbenzoësäure* (1, 4), auch Chlordracylsäure genannt, aus (1, 4)-Chlortoluol, sublimirt in Schuppen und schmilzt bei 240°.

Monobrombenzoësäuren $C_6H_4Br.CO_2H$. Die *Orthosäure*, aus Orthobromtoluol (mittelst Salpetersäure) und aus Orthoamidobenzoësäure (durch Erhitzen des Perbromides der Diazoverbindung mit Alkohol), sublimirt in Nadeln und schmilzt bei 147—148°; ihr Baryumsalz ist in Wasser sehr leicht löslich. Die *gew. Metabrombenzoësäure*, aus (1, 3)-Bromtoluol und durch Erhitzen von Benzoësäure mit Brom und Wasser auf 120—130° (neben etwas 1, 2-Brombenzoësäure) entstehend, sublimirt in Nadeln und schmilzt bei 155°. (1, 4)-Brombenzoësäure aus Parabromtoluol ist in Wasser fast unlöslich, krystallisirt in Nadeln und schmilzt bei 251°.

Monojodbenzoësäuren $C_6H_4J.CO_2H$. Die *Orthosäure*, aus Orthojodtoluol (mittelst Salpetersäure), aus Orthoamidobenzoësäure (durch Zersetzen der Diazoverbindung mit HJ-Säure), bildet Nadeln und schmilzt bei 159°. Giebt mit Kali geschmolzen Salicylsäure. *Metajodbenzoësäure* (1, 3), aus Metajodtoluol und aus Metaamidobenzoësäure, sublimirt in Nadeln und schmilzt bei 187°; mit Kali geschmolzen bildet sie (1, 3)-Oxybenzoësäure. *Parajodbenzoësäure* (1, 4), aus Parajodtoluol u. Parajodpropylbenzol, aus Paraamidobenzoësäure und aus p-Amidoacetophenon,

krystallisirt aus Alkohol in perlmutterglänzenden Blättchen, sublimirt in Schuppen und schmilzt bei 265°; giebt mit Kali geschmolzen Paraoxybenzoësäure.

Fluorbenzoësäuren $C_6H_4Fl.CO_2H$. Dieselben entstehen durch Kochen der 3 Diazoamidobenzoësäuren mit Flusssäure. Die Orthosäure schmilzt bei 118°, die Metasäure bei 124°, die Parasäure bei 181° (Ber. 15, 1197). Im Harn werden sie als Fluorhippursäuren ausgeschieden. **Difluorbenzoësäure** $C_6H_3Fl_2.CO_2H$, aus Benzoësäure mit Chromfluorid Cr_2Fl_6 entstehend, ist äusserlich der Benzoësäure sehr ähnlich; schmilzt bei 232°.

Nitrobenzoësäuren $C_6H_4(NO_2).CO_2H$.

Beim Nitriren der Benzoësäure entsteht hauptsächlich Metanitrobenzoësäure, daneben in geringerer Menge auch die Ortho- (20%) und Parasäure (1,8%).

Zur Darstellung fügt man zu einem Gemenge von geschmolzener und gepulverter Benzoësäure (1 Th.) mit Salpeter (2 Th.) allmählich Schwefelsäure (4 Th.), erwärmt die Masse bis zum Schmelzen und giesst die geschmolzenen Säuren vom Kaliumsulfat ab. Zur Trennung führt man die Säuren in die Baryumsalze über und krystallisirt; das Baryumsalz der Metasäure ist sehr schwer löslich (Ann. 193, 202). Beim Nitriren von Zimmtsäure entstehen Para- und Orthonitrozimmtsäure, aus welchen durch Oxydation die entsprechenden Nitrobenzoësäuren erhalten werden können; beim Nitriren von Hippursäure entsteht eine Nitrohippursäure, welche Metanitrobenzoësäure giebt. Ferner erhält man die Nitrobenzoësäuren durch Oxydation der 3 Nitrotoluole (s. S. 733) und von o- und p-Nitrobenzylchlorid (S. 569) mit $KMnO_4$; aus den 3 Nitroanilinen durch Ueberführen in die 3 Nitrobenzonitrile und Verseifen mit Alkalien (s. S. 722) (Ber. 18, 1492). Man gewinnt am leichtesten die Orthosäure aus o-Nitrotoluol durch Oxydation mit Chamäleon (s. Ber. 12, 443), die Parasäure aus p-Nitrotoluol durch Oxydation mit Chromsäuremischung.

o-*Nitrobenzoësäure* krystallisirt in Nadeln oder Prismen, schmilzt bei 147°, schmeckt süss und löst sich in 164 Th. Wasser von 16°. Durch Einwirkung von PCl_5 entsteht, neben o-Nitrobenzoylchlorid, das Anhydrid der o-Nitrobenzoësäure $(C_6H_4(NO_2).CO)_2O$, das bei 135° schmilzt (Ber. 17, 2789). Die gew. m-*Nitrobenzoësäure* krystallisirt in Nadeln oder Blättchen, sublimirt in weissen Nadeln, schmilzt bei 142° (nach langsamem Erkalten schmilzt sie bei 135—136°) und löst sich in 425 Th. Wasser von 16,5°. p-*Nitrobenzoësäure*, auch durch Oxydation von Paranitrotoluol erhalten, bildet gelbliche Blättchen, schmilzt bei 240° und ist in Wasser sehr schwer löslich.

Beim Nitriren von m-Brombenzoësäure entstehen zwei **Nitrobrombenzoësäuren**, eine bei 251°, die andere in Wasser leichter lösliche bei 141° schmelzend. In beiden ist die Nitrogruppe in der Orthostellung enthalten und geben daher beide durch Reduction (1, 2) = (1, 6)-Amidobenzoësäure (vgl. S. 736).

Dinitrobenzoësäuren $C_6H_3(NO_2)_2.CO_2H$. (1, 2, 4—CO_2H in 1) entsteht

durch Oxydation von α-Dinitrotoluol mit rauchender Salpetersäure und bildet lange Prismen, die bei 169° schmelzen. Giebt bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure durch Abspaltung der Carboxylgruppe direct (1, 3)-Diamidobenzol.

Durch Nitriren von (1, 3)-Nitrobenzoësäure mit Salpetersäure und Schwefelsäure entsteht die *symm. Dinitrobenzoësäure* (1, 3, 5), welche auch durch Oxydation von symm. Dinitrotoluol erhalten wird. Sie krystallisirt aus Wasser in grossen quadratischen Tafeln und schmilzt bei 205°. Durch Reduction bildet sie eine Diamidobenzoësäure, welche beim Destilliren mit Baryt (1, 3)-Diamidobenzol giebt.

Durch Nitriren von (1, 2)-Nitrobenzoësäure entstehen 3 *Dinitrobenzoësäuren*: (1, 2, 6), (1, 2, 5) und (1, 2, 4) — letztere ist identisch mit der aus α-Dinitrotoluol entstehenden. Erstere schmilzt bei 202° und zerfällt beim Erhitzen in CO_2 und (1, 3)-Dinitrobenzol. Die zweite schmilzt bei 177° und giebt durch Reduction eine Diamidobenzoësäure, welche mit Baryt destillirt (1, 3)-Diamidobenzol bildet (vgl. die Diamidobenzoësäuren).

Amidobenzoësäuren $C_6H_4(NH_2).CO_2H$.

Dieselben entstehen durch Reduction der entsprechenden Nitrobenzoësäuren mit Zinn und Salzsäure oder mit Schwefelwasserstoff in ammoniakalischer Lösung; in letzterem Falle fällt man aus der filtrirten Lösung die Amidosäure durch Essigsäure. Ferner können sie auch aus den Acetyltoluidinen durch Oxydation erhalten werden (v. S. 610). Dimethylirte Amidosäuren werden durch Einwirkung von $COCl_2$ auf Dimethylaniline erhalten (S. 728); ferner durch Methylirung der Säuren beim Erhitzen mit Alkyljodiden, Alkohol und Aetzkali. Aehnlich dem Glycocoll bilden die Amidobenzoësäuren mit Säuren und Basen krystallinische Salze.

Ortho-amidobenzoësäure (1, 2) entsteht auch aus den 2 Nitrometabrombenzoësäuren (S. 693) durch Reduction und Einwirkung von Natriumamalgam und ist zuerst aus dem Indigo erhalten worden, daher Anthranilsäure genannt.

Man gewinnt sie durch Oxydation von Indigo beim Kochen mit MnO_2 und Natronlauge (Ann. **234**, 146) oder durch Reduction von Orthonitrobenzoësäure mit Zinn und Salzsäure. Ferner durch Oxydation von Acetylorthotoluidin mit Chamäleon und Kochen mit Salzsäure.

Bemerkenswerth ist die Bildung von Dibromanthranilsäure beim Bromiren von siedendem Orthonitrotoluol (S. 576).

Die Anthranilsäure sublimirt in langen Nadeln, ist in heissem Wasser und Alkohol leicht löslich, schmilzt bei 144° und zersetzt sich bei raschem Erhitzen in CO_2 und Anilin. Durch salpetrige Säure wird sie in wässeriger Lösung in Salicylsäure verwandelt.

Das innere Anhydrid (Lactam) der o-Amidobenzoësäure ist das sog. **Anthranil** $C_6H_4\langle^{CO}_{NH}\rangle$ (v. Ber. **20**, 1537), das durch Reduction von o-Nitrobenzaldehyd mit Eisenvitriol (in theoretischer Menge) und Ammoniak (Ber. **15**, 2572), oder mit Zinn und Eisessig erhalten wird (Ber. **15**, 2105, **16**, 2227); es entsteht ferner aus der o-Nitrophenyloxyacrylsäure durch Kochen mit Wasser (neben Anthroxanaldehyd (Ber. **16**, 2222). Es bildet ein mit Wasserdampf leicht flüchtiges Oel, von eigenthümlichem Geruch, das gegen 210° unter Zersetzung siedet. In Alkalien löst es sich zu Salzen der Anthranilsäure; durch Reduction entstehen o-Amido-benzaldehyd und -benzalkohol.

Durch Erhitzen von Anthranil mit Chlorkohlensäureester auf 130° entsteht **Anthranilcarbonsäure** $C_6H_4\langle^{CO}_{N.CO_2H}$, welche auch aus Isatin und Indigo durch Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung gebildet wird (daher Isatosäure genannt, Ber. **17**, Ref. 488). Sie krystallisirt aus heissem Wasser oder Alkohol in farblosen Nadeln oder Tafeln, ist in den meisten Lösungsmitteln sehr schwer löslich und schmilzt bei 230° unter Zersetzung in CO_2 und Anthranil. Beim Erwärmen mit Alkalien oder Kochen mit conc. Salzsäure wird sie in CO_2 und Anthranilsäure gespalten. Ueber p-Methylisatosäure $C_6H_3(CH_3)\langle^{CO}_{N.CO_2H}$ s. Ber. **19**, Ref. 66.

Acetyl-anthranilsäure $C_6H_4\langle^{CO_2H}_{NH.CO.CH_3}$ entsteht durch Oxydation von Acetyl-o-Toluidin, durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf o-Amidobenzoësäure und Anthranil (s. oben); ferner durch Oxydation von Methylketol und Chinaldin (s. diese). Sie krystallisirt in flachen Nadeln, schmilzt bei 180° und wird leicht in Essigsäure und Anthranilsäure gespalten. **Benzoyl-anthranilsäure** schmilzt bei 182°.

o-Benzamoxalsäure $C_6H_4\langle^{CO_2H}_{NH.CO.CO_2H}$, Oxalyl-amidobenzoësäure, Carbostyrilsäure, Kynursäure, entsteht synthetisch durch Erhitzen von Anthranilsäure mit Oxalsäure auf 130° (v. Ber. **17**, 401 u. Ref. 110); sie ist ferner aus Indoxylsäure, aus Carbostyril, Acetyltetrahydrochinolin, Kynuren und Kynurensäure und aus α-Phenylchinolin (s. diese) erhalten worden. Sie krystallisirt aus heissem Wasser mit 1 Mol. H_2O ($C_9H_7NO_5$. H_2O) in feinen weissen Nadeln und schmilzt unter Zersetzung bei 200°. Im Exsiccator, schneller bei 70—80° verliert sie das Wasser und entwickelt bei 100° CO_2. Durch Erwärmen mit Alkalien wird sie in Anthranilsäure und Oxalsäure gespalten. Ihr Aethylester, aus Indoxanthinsäureester (Ber. **15**, 778), schmilzt bei 180°.

Aehnliche Verbindungen, wie die Benzamoxalsäure, sind auch aus m-Amidobenzoësäure mit Oxalsäure und Malonsäure erhalten worden (Ber. **18**, 214); s. ferner Ber. **19**, Ref. 252.

Meta-amidobenzoësäure (1, 3), aus Meta-nitrobenzoësäure, bildet feine, zu Warzen gruppirte Nadeln, löst sich leicht in heissem Wasser und schmilzt bei 173—174°. Sie reagirt sauer und bildet Salze mit Säuren

und Basen. Der Aethylester, durch Reduction von m-Nitrobenzoësäureester erhalten, bildet ein dickes Oel. Durch salpetrige Säure wird sie in wässeriger Lösung in gew. Oxybenzoësäure übergeführt. Durch Einwirkung von Cyanchlorid entsteht die m-Cyanamidobenzoësäure $C_6H_4\langle^{CO_2H}_{NH.CN}$, welche mit Salzsäure die Uramidobenzoësäure $C_6H_4\langle^{CO_2H}_{NH.CO.NH_2}$ (vgl. S. 383) bildet. Letztere entsteht auch aus m-Amidobenzoësäure durch Schmelzen mit Harnstoff, oder beim Mengen des HCl-Salzes mit Kaliumcyanat. Sie krystallisirt mit 1 Mol. H_2O in kleinen Nadeln und bildet beim Erhitzen Harnstoff-dibenzoësäure $CO(NH.C_6H_4.CO_2H)_2$ (s. Ber. 15, 2122).

Para-amidobenzoësäure, aus Paranitrobenzoësäure und aus Paratoluidin, krystallisirt in feinen Nadeln, ist in Wasser ziemlich leicht löslich und schmilzt bei 186—187°. Durch salpetrige Säure wird sie in Para-oxybenzoësäure verwandelt.

Die Amidobenzoësäuren geben, ganz ähnlich wie die Aniline (v. S. 639), mittelst der Diazoverbindungen **Hydrazinbenzoësäuren** $C_6H_4\langle^{CO_2H}_{NH.NH_2}$, von denen die Orthoverbindung (aus Anthranilsäure) beim Erhitzen auf 230° das innere Anhydrid $C_6H_4\langle^{CO}_{NH.NH}\rangle$ bildet (v. Ber. 14, 478).

Dinitro-paraamidobenzoësäure $C_6H_2(NO_2)_2\langle^{NH_2}_{CO_2H}$, **Chrysanissäure**, entsteht aus Dinitroanissäure und Dinitro-aethylparaoxybenzoësäure beim Erwärmen mit wässerigem Ammoniak, wobei die Gruppe $O.CH_3$ oder $O.C_2H_5$ durch NH_2 ersetzt wird (v. S. 579):

$$\underset{\text{Di itroanissäure}}{C_6H_2(NO_2)_2\langle^{O.CH_3}_{CO_2H}} + NH_3 = \underset{\text{Chrysanissäure.}}{C_6H_2(NO_2)_2\langle^{NH_2}_{CO_2H}} + CH_3.OH.$$

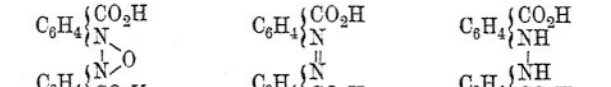
Die Chrysanissäure krystallisirt in glänzenden goldgelben Blättchen oder Nadeln, schmilzt bei 259° und sublimirt.

Diamidobenzoësäuren $C_6H_3(NH_2)_2.CO_2H$. Von den 6 möglichen Isomeren sind 4 bekannt. Durch Abspaltung von CO_2 giebt eine derselben Paraphenylendiamin, zwei andere geben Ortho- und die vierte Metaphenylendiamin. Gegen Diazobenzolsulfosäure verhalten sich diese Säuren ganz analog den entsprechenden Phenylendiaminen (v. Ber. 15, 2197).

Die **Triamidobenzoësäure** $C_6H_2(NH_2)_3.CO_2H$ (1, 3, 4, 5—CO_2 in 1) ist aus Dinitro-p-amidobenzoësäure erhalten worden und zerfällt beim Destilliren in (1, 2, 3)-Triamidobenzol (S. 612). Ueber die isomere Säure (1, 3, 5, 6) s. Ber. 15, 2200.

Azobenzoësäuren.

Durch Einwirkung von Natriumamalgam auf die Mononitrobenzoësäuren entstehen (ganz ähnlich wie aus den Nitrobenzolen) Azoxy-, Azo- und Hydrazo-benzoësäuren (v. S. 626):



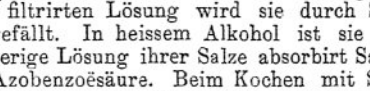
Azoxybenzoësäuren Azobenzoësäuren Hydrazobenzoësäuren.

Meta-azobenzoësäure $C_{14}H_{10}N_2O_4 + {}^1/_2H_2O$, Azobenzol-m-dicarbonsäure, wird durch Salzsäure als gelbes amorphes Pulver gefällt und löst sich in Wasser, Alkohol und Aether nur schwierig. Beim Destilliren erleidet sie Zersetzung. Sie ist eine zweibasische Säure und bildet krystallinische gelbe Salze und Aether. Beim Destilliren des Kupfersalzes entsteht Azobenzol; das Kalksalz giebt Azodiphenylen $C_{12}H_8N_2$. **Paraazobenzoësäure** bildet ein röthliches amorphes Pulver.

Eine **Azobenzol-monocarbonsäure** $C_6H_5.N_2.C_6H_4.CO_2H$ ist aus Amidoazobenzol durch Ersetzung der Amidgruppe durch Cyan etc. erhalten worden (Ber. 19, 3022).

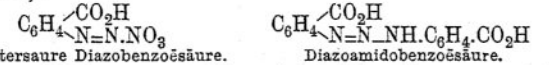
Azoxybenzoësäure $C_{14}H_{10}N_2O_5$ (1, 3) entsteht durch Kochen der alkoholischen Lösung von Metanitrobenzoësäure mit Kalihydrat, und wird durch Salzsäure in gelblichen Flocken gefällt.

Hydrazobenzoësäure $C_{14}H_{12}N_2O_4$ (1, 3) entsteht, wenn man zu der kochenden Lösung der Azobenzoësäure in Natronlauge Eisenvitriol hinzufügt. Aus der filtrirten Lösung wird sie durch Salzsäure in gelblichen Flocken gefällt. In heissem Alkohol ist sie nur sehr schwer löslich. Die wässerige Lösung ihrer Salze absorbirt Sauerstoff und verwandelt sich in Azobenzoësäure. Beim Kochen mit Salzsäure wird sie in die isomere, vom Diphenyl derivirende, Diamido-diphenyldicarbonsäure übergeführt:



ähnlich wie Hydrazobenzol Benzidin bildet (v. S. 636). Letztere Säure zerfällt beim Destilliren mit Baryt in Benzidin und CO_2.

Diazoverbindungen. Die aromatischen Amidosäuren können, ganz ähnlich den Anilinen, Diazo- und Diazoamidoverbindungen bilden (vgl. S. 616):



Salpetersaure Diazobenzoësäure. Diazoamidobenzoësäure.

Die Diazoverbindungen entstehen durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die Salze der Amidosäuren in wässeriger oder alkoholischer Lösung und erleiden ganz ähnliche Umwandlungen wie die andern Diazoverbindungen. Leitet man salpetrige Säure in die alkoholische Lösung der freien Amidosäuren, so scheiden sich die schwer löslichen Diazoamidosäuren aus. Dieselben entstehen auch durch Mengen der Lösungen der salpetersauren Salze der Diazosäuren mit Amidosäuren. Beim Kochen mit HCl-, HBr- und HJ-Säure zerfallen sie in substituirte Säuren und in die Amidosäuren, welche als Salze gelöst bleiben:

$$C_6H_4\begin{matrix}CO_2H\\N_2.NH.C_6H_4.CO_2H\end{matrix} + 2HBr =$$
$$C_6H_4\begin{matrix}CO_2H\\Br\end{matrix} + C_6H_4\begin{matrix}NH_2\\CO_2H\end{matrix}.HBr + N_2.$$

Ebenso werden auch die schwefelsauren Diazobenzoësäuren durch Kochen mit HCl-, HBr- und HFl-Säure in die entsprechenden Halogenbenzoësäuren verwandelt; HJ-Säure wirkt schon bei gew. Temperatur (s. Ber. 18, 960).

Salpetersaure m-Diazobenzoësäure $C_7H_5N_2O_2.NO_3$, aus m-Amidobenzoësäure, ist in kaltem Wasser schwer löslich und scheidet sich in farblosen Prismen ab, die beim Erhitzen heftig explodiren. Kalilauge fällt aus der wässerigen Lösung eine gelbe, sehr unbeständige Masse, welche wahrscheinlich die freie Diazobenzoësäure darstellt. Beim Kochen mit Wasser entsteht m-Oxybenzoësäure. Bromwasser fällt aus der wässerigen Lösung das Perbromid $C_7H_5N_2O_2Br_3$ als ein Oel, das zu gelben Prismen erstarrt; beim Erwärmen mit Alkohol bildet es Metabrombenzoësäure. Wässeriges Ammoniak verwandelt das Perbromid in das Diazoimid $C_7H_5N_2O_2N$ (v. S. 625), das aus Alkohol und Aether in weissen Blättchen krystallisirt; es ist eine Säure und bildet mit Basen Salze.

Diazo-m-amidobenzoësäure $C_{14}H_{11}N_3O_4$ fällt beim Einleiten von salpetriger Säure in die alkoholische Lösung von Metaamidobenzoësäure als orangerothes krystallinisches Pulver aus, das in Wasser, Alkohol und Aether fast unlöslich ist. Sie ist eine schwache zweibasische Säure; die Salze sind in wässeriger Lösung sehr unbeständig. Beim Erhitzen mit den Halogenwasserstoffsäuren bildet sie die entsprechenden Halogenbenzoësäuren (siehe oben).

Ortho- und Para-amidobenzoësäure geben ganz entsprechende Diazo- und Diazoamidoverbindungen.

Cyanbenzoësäuren $C_6H_4\begin{matrix}CO_2H\\CN\end{matrix}$.

Dieselben entstehen aus den HCl-Diazobenzoësäuren durch Kochen mit Cyankalium und Kupfersulfat in wässeriger Lösung (v. S. 621) (Ber. 18, 1496). Die **o-Cyanbenzoësäure** lagert sich jedoch bei ihrer Entstehung in das isomere Phtalimid $C_6H_4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}NH$ um (Ber. 19, 2283).

m-Cyanbenzoësäure ist in Aether, Alkohol und heissem Wasser leicht löslich und bildet trocken ein mikrokrystallinisches weisses Pulver; schmilzt bei 217° und sublimirt theilweise zersetzt. Mit Alkalien gekocht bildet sie Isophtalsäure (s. Ber. 20, 524).

p-Cyanbenzoësäure bildet mikroskopische Nädelchen und schmilzt bei 214°. Durch Destillation des Calciumsalzes entsteht Dicyanbenzophenon (Ber. 20, 521).

Sulfobenzoësäuren $C_6H_4\begin{matrix}CO_2H\\SO_3H\end{matrix}$.

Beim längeren Erhitzen von Benzoësäure mit rauchender Schwefelsäure oder beim Einleiten von dampfförmigem SO_3 in Benzoësäure ent-

steht hauptsächlich die Metasäure neben wenig der Parasäure. Alle 3 Isomere können aus drei Toluolsulfosäuren (S. 651) durch Oxydation mit Chamäleon in alkalischer Lösung erhalten werden. Aus den Toluolsulfaminen $C_6H_4(CH_3).SO_2.NH_2$ entstehen in gleicher Weise (durch Chamäleon oder Ferridcyankalium) die Sulfamide oder Sulfaminbenzoësäuren $C_6H_4\begin{matrix}CO_2H\\SO_2NH_2\end{matrix}$, von denen die Orthoverbindung leicht durch Wasserabspaltung in ihr inneres Anhydrid — sog. Benzoësäuresulfinid — $C_6H_4\begin{matrix}CO\\SO_2\end{matrix}NH$ übergeht (Ber. 19, Ref. 374, 836; 20, 1596).

o-Sulfobenzoësäure ist in Wasser leicht löslich, krystallisirt in grossen Tafeln und schmilzt unter Zersetzung bei 240°. Ihr Amidanhydrid — **Benzoësäuresulfinid** $C_6H_4\begin{matrix}CO\\SO_2\end{matrix}NH$ (s. o.) ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich krystallisirt aus heissem Wasser oder Alkohol in feinen Nadeln und schmilzt bei 224°. Es besitzt einen überaus süssen Geschmack (1 Th. = 200 Th. Rohrzucker) und ist deshalb Saccharin genannt worden und soll als Ersatz von Zucker für Diabetiker Anwendung finden (Technische Darstellung s. Ber. 19, Ref. 375 und 471). In wässeriger Lösung besitzt das Sulfinid einen säureähnlichen Charakter und vermag Imidsalze $C_6H_4\begin{matrix}CO\\SO_2\end{matrix}NMe$ zu bilden, welche verschieden sind von den Salzen der Sulfaminbenzoësäure $C_6H_4\begin{matrix}CO_2Me\\SO_2.NH_2\end{matrix}$.

Homologe der Benzoësäure.

Säuren $C_8H_8O_2$.

1) Toluylsäuren $C_6H_4\begin{matrix}CH_3\\CO_2H\end{matrix}$ Methylbenzoësäuren.

Die 3 Toluylsäuren entstehen aus den 3 Xylolen durch längeres Kochen mit verdünnter Salpetersäure (s. S. 726 u. 556), aus Brom- oder Jodtoluolen durch Einwirkung von Natrium und CO_2 oder Chlorkohlensäureester (S. 726). Am leichtesten gewinnt man sie aus den 3 Toluidinen durch Umwandlung in die Tolunitrile $C_6H_4(CH_3).CN$ und Verseifen der letzteren mit Alkalien oder mit Schwefelsäure (von 75 %) (s. Ber. 19, 756).

Orthotoluylsäure (1, 2) wird auch aus Phtalid durch Erhitzen mit HJ und Phosphor gewonnen (Ber. 20, Ref. 378). Krystallisirt aus heissem Wasser in langen feinen Nadeln, die bei 102,5° schmelzen und ist mit Wasserdampf leicht flüchtig. Das Calciumsalz $(C_8H_7O_2)_2Ca + 2H_2O$ und Baryumsalz $(C_8H_7O_2)_2Ba + 2H_2O$ sind in Wasser leicht löslich und krystallisiren in feinen Nadeln. Durch Chromsäuremischung wird Orthotoluylsäure zu CO_2 verbrannt; durch Chamäleon entsteht Phtalsäure (s. S. 557).

Metatoluylsäure (1, 3). Die Oxydation von reinem Xylol durch verdünnte Salpetersäure erfolgt erst bei 130—150° (s. S. 556). Am vor-

theilhaftesten gewinnt man sie aus m-Xylolsulfamid durch Oxydation mit Chamäleon und Zersetzen des gebildeten Sulfamids mit HCl-Säure (Ber. **14**, 2349). Die Metatoluylsäure ist in Wasser leichter löslich als die beiden Isomeren, krystallisirt in feinen Nadeln, schmilzt bei 110° und siedet bei 263°. Mit Wasserdampf ist sie leicht flüchtig. Durch Chromsäuremischung wird sie zu Isophtalsäure oxydirt. Ihr Calciumsalz $(C_8H_7O_2)_2Ca + 3H_2O$ ist in Wasser leicht löslich.

Paratoluylsäure (1, 4) wird durch längeres Kochen von Cymol mit verdünnter Salpetersäure (s. S. 726) gewonnen. Sie ist in heissem Wasser ziemlich leicht löslich, krystallisirt in feinen Nadeln, schmilzt bei 180° und siedet bei 275°; mit Wasserdampf ist sie leicht flüchtig. Durch Oxydation mit Chromsäure bildet sie Terephtalsäure.

2) **Phenylessigsäure** $C_6H_5.CH_2.CO_2H$, **Alpha-toluylsäure**; entsteht: aus Benzylcyanid $C_6H_5.CH_2.CN$ beim Kochen mit Alkalien; aus Mandelsäure $C_6H_5.CH(OH).CO_2H$ durch Erhitzen mit HJ-Säure; aus Vulpinsäure durch Kochen mit Baryt; aus Brombenzol und Monochloressigsäureester mit Natrium.

Man gewinnt die Phenylessigsäure aus Benzaldehyd, indem man letzteren in Phenylchloressigsäure $C_6H_5.CHCl.CO_2H$ überführt (s. Mandelsäure) und diese dann in ammoniak. Lösung mit Zinkstaub behandelt (Ber. **14**, 240). Leichter gewinnt man sie aus Benzylchlorid $C_6H_5.CH_2Cl$ durch Kochen mit alkoh. Cyankalium und Verseifen des gebildeten Nitriles mit Kalilauge oder leichter mit mässig verdünnter Schwefelsäure (Ber. **19**, 1950). Der Aethylester wird direct aus dem Cyanide durch Einleiten von HCl in die alkoh. Lösung gewonnen (Ber. **20**, 592).

Die Phenylessigsäure krystallisirt in glänzenden, der Benzoësäure sehr ähnlichen Blättchen, schmilzt bei 76,5° und siedet bei 262° unzersetzt. Mit Cromsäuremischung oxydirt bildet sie Benzoësäure.

Mit PCl_5 entsteht **Phenylessigsäurechlorid** $C_6H_5.CH_2.COCl$, das unter 17 mm. bei 102° siedet; mit Benzol und $AlCl_3$ bildet es Desoxybenzoïn (Ber. **20**, 1389). **Phenylessigsäureanhydrid** $(C_6H_5.CH_2.CO)_2O$ entsteht durch Einwirkung des Chlorides auf Phenylessigsäure-silber und schmilzt bei 72°.

Beim Chloriren und Bromiren von Phenylessigsäure in der Kälte treten die Halogene in den Benzolrest, und zwar in die Parastellung ein, beim Erhitzen dagegen wird die Seitenkette substituirt. Die letzteren Monohalogenderivate entstehen auch aus der Mandelsäure $C_6H_5.CH(OH).CO_2H$ beim Erhitzen mit HCl- und HBr-Säure auf 130—140°, und bilden beim Kochen mit Alkalien wieder Mandelsäure. Die **Phenylchloressigsäure** $C_6H_5.CHCl.CO_2H$ wird auch direct aus CNH-Benzaldehyd gewonnen (s. Mandelsäure), krystallisirt in Blättchen und schmilzt bei 78°. **Phenylbromessigsäure** schmilzt bei 83—84° und giebt durch Einwirkung von CNK auf ihren Ester Diphenylbernsteinsäure.

Phenyl-isonitrosoessigsäure $C_6H_5.C(N.OH).CO_2H$ entsteht aus Phenylglyoxylsäure (S. 750) mit Hydroxylamin und schmilzt bei 128° (Ber. **16**, 1620).

Ihr Aethylester, bei 113° schmelzend, ist aus Nitrophenyl-isonitrosoessigsäureester erhalten worden (Ber. 16, 519).

Phenylamidoessigsäure $C_6H_5.CH(NH_2).CO_2H$ entsteht aus der Phenylisonitrosoessigsäure durch Reduction mit Zinn und Salzsäure, aus Phenylbromessigsäure mit Ammoniak und aus CNH-Benzaldehyd $C_6H_5.CH(OH).CN$ durch NH_3 und Verseifen. Sie bildet perlmutterglänzende Blättchen und schmilzt bei 256° und zerfällt beim Destilliren in CO_2 und Benzylamin.

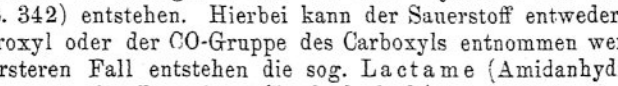
Nitrophenylessigsäuren $C_6H_4(NO_2).CH_2.CO_2H$.

Beim Lösen von Phenylessigsäure in kalter rauchender Salpetersäure entsteht hauptsächlich die Paranitro- neben wenig der Orthonitrosäure, welche mittelst der Baryumsalze getrennt werden können. Synthetisch sind alle drei Nitrosäuren aus den 3 Nitrobenzylcyaniden $C_6H_4(NO_2)CH_2.CN$ (S. 723) erhalten worden.

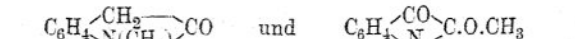
o-Nitrophenylessigsäure krystallisirt aus heissem Wasser in Nadeln, schmilzt bei 141° (137°) und bildet durch Oxydation o-Nitrobenzoësäure. **m-Nitrophenylessigsäure** schmilzt bei 120°. **p-Nitrophenylessigsäure** ist in Wasser schwer löslich und schmilzt bei 152°. Durch weitere Nitrirung von o- und p-Nitrophenylessigsäure entsteht **Dinitrophenylessigsäure** (1, 2, 4), welche bei 160° schmilzt und in CO_2 und α-Dinitrotoluol zerfällt.

Amidophenylessigsäuren $C_6H_4(NH_2).CH_2.CO_2H$.

Dieselben können durch Reduction der Nitrosäuren gewonnen werden. Die Orthoverbindung und andere Orthoamidosäuren haben die Fähigkeit, durch Austritt von Wasser Amidanhydride zu bilden, in analoger Weise wie aus Oxysäuren die Lactone (s. S. 342) entstehen. Hierbei kann der Sauerstoff entweder dem Hydroxyl oder der CO-Gruppe des Carboxyls entnommen werden; im ersteren Fall entstehen die sog. Lactame (Amidanhydride), im letzteren die Lactime (Imidanhydride):



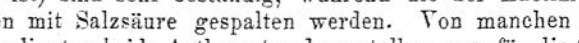
Die Anhydridbildung findet zuweilen schon von selbst bei der Abscheidung der freien Säuren aus ihren Salzen (oder bei der Reduction der Nitrosäuren) statt. Bisher ist von jeder Säure nur *ein einziges* Anhydrid (Lactam oder Lactim) erhalten worden und wird dann die andere Form als die labile oder Pseudoform bezeichnet; vielleicht sind aber beide Formen tautomer (v. S. 30). Dagegen deriviren von diesen Anhydriden zwei verschiedene Reihen von Alkylderivaten, indem in den Lactamaethern der Wasserstoff der NH-Gruppe, in den Lactimaethern der Hydroxylwasserstoff durch Alkyl ersetzt ist, wie in



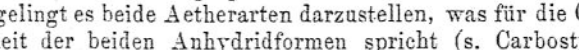
Lactamaether Methyloxindol Lactimaether Methylisatin.

Die Aether der Lactame (in denen das Alkyl an Stickstoff gebunden ist) sind sehr beständig, während die der Lactime beim Erhitzen mit Salzsäure gespalten werden. Von manchen Anhydriden gelingt es beide Aetherarten darzustellen, was für die Gleichdeutigkeit der beiden Anhydridformen spricht (s. Carbostyril u. Ber. 18, 1528; 20, 2009).

In dieser Weise condensiren sich die Säuren mit 2 und 3 C-Atomen in der Seitenkette; die ersteren bilden Indol-, die letzteren Chinolinderivate:



o-Amidophenyl-propionsäure Ein Lactam, Hydrocarbostyril



o-Amidophenyl-acrylsäure Ein Lactim, Carbostyril.

Die Indolkörper enthalten eine Kette von 4 C-Atomen (von denen 2 dem Benzolkern angehören) durch ein N-Atom geschlossen (eine 5-gliedrige Kette) — ähnlich wie die Pyrrolkörper S. 523); sie können auch den γ-Lactonen und den Furfurankörpern verglichen werden. In den Chinolinkörpern findet sich eine Kette von 5 C-Atomen, analog wie in den δ-Lactonen. Eine ringförmige Verkettung von 3 C-Atomen durch Stickstoff ist nur im Anthranil (S. 737) constatirt; dieselbe ist jedoch analog wie in den β-Lactonen (S. 343) sehr wenig beständig.

In gleicher Weise wie die Orthoamidosäuren vermögen auch die Orthoamidoderivate der Aldehyde und Ketone, in welchen die CO-Gruppe das zweite oder dritte Glied der Seitenkette darstellt, sich zu condensiren und Körper der Indol-, resp. Chinolingruppe zu bilden. So entsteht aus o-Amidophenyl-aethylaldehyd leicht Indol (s. S. 710), aus o-Amidophenylaceton Methylketol (S. 719), aus o-Amidobenzylaceton Hydromethylchinolin (S. 719) etc. Dagegen konnten 7- und mehrgliedrige Ketten (mit 6 und mehr C-Atomen und 1 N-Atom) nicht dargestellt werden (Ber. 13, 122; 14, 481; 20, 377).

o-Amidophenylessigsäure geht bei ihrer Bildung (durch Reduction der o-Nitrosäure) sogleich in ihr Lactam Oxindol über (s. o.). — Ihr Baryumsalz entsteht durch Wasseraufnahme aus Oxindol beim Erhitzen mit Barytwasser auf 150°; durch Säuren wird aus dem Salz Oxindol (s. dieses) abgeschieden (Ber. 16, 1704).

Acetyl-o-amidophenylessigsäure $C_6H_4(NH.CO.CH_3).CH_2.CO_2H$ entsteht aus Acetyloxindol beim Lösen in verdünnter Natronlauge, schmilzt bei 142° und zerfällt mit Alkalien oder Säuren erhitzt in Oxindol und Essigsäure.

m-Amidophenylessigsäure, aus der m-Nitrosäure, krystallisirt aus heissem Wasser in Blättern und schmilzt bei 149°. **p-Amidophenylessigsäure,**

aus der p-Nitrosäure, bildet perlmutterglänzende Blättchen und schmilzt bei 200°.

Durch Reduction von Dinitrophenylessigsäure (S. 743) mit Zinn und Salzsäure entsteht **Diamidophenylessigsäure**, welche sogleich in p-Amidooxindol $C_8H_6(NH_2))NO$ übergeht. Durch partielle Reduction der Dinitrosäure mit Schwefelammonium entsteht **p-Amido-o-nitrophenylessigsäure** $C_6H_3(NH_2)(NO_2).CH_2.CO_2H$, aus welcher durch Einwirkung von Amylnitrit und Alkohol **o-Nitrophenyl-isonitrosoessigsäure** $C_6H_4(NO_2).C(N.OH).CO_2H$ und o-Nitrobenzaldoxim (S. 707) gebildet werden. Die isomere **p-Amido-m-nitrophenylessigsäure**, aus p-Amidophenylessigsäure, giebt mit Amylnitrit und Alkohol m-Nitrobenzaldoxim.

Eine, wie es scheint, isomere **Pseudophenylessigsäure** $C_8H_8O_2$ ist durch Einwirkung von Diazoessigsäureester (S. 209) auf Benzol dargestellt worden. In gleicher Weise entstehen auch homologe Säuren (Ber. 18, 2377).

Säuren $C_9H_{10}O_2$.

1) Dimethylbenzoësäuren $C_6H_3(CH_3)_2.CO_2H$. Von den 6 möglichen Isomeren dieser Formel sind 4 bekannt.

Mesitylensäure besitzt die symmetrische Structur (1, 3, 5), und entsteht aus Mesitylen durch gemässigte Oxydation mit verdünnter Salpetersäure. Krystallisirt aus Alkohol in grossen Prismen, aus Wasser in Nadeln; schmilzt bei 166° und sublimirt leicht. Das Baryumsalz $(C_9H_9O_2)_2Ba$ ist in Wasser leicht löslich und bildet grosse, glänzende Prismen. Der Aethylester $C_9H_9(C_2H_5)O_2$ erstarrt bei 0° und siedet bei 241°. Mit überschüssigem Kalk destillirt, bildet die Mesitylensäure Isoxylol. Durch Salpetersäure wird sie weiter zu Uvitinsäure und Trimesinsäure oxydirt.

Durch Oxydation von Pseudocumol (S. 559) mit verdünnter Salpetersäure entstehen **Xylylsäure** $C_6H_3(CH_3)_2.CO_2H$ (1, 2, 4—CO_2H in 1) und die sog. **Paraxylylsäure** (1, 3, 4); beide gehen beim Destilliren mit Wasser über und können mittelst der Kalksalze getrennt werden. Die Xylylsäure ist auch aus Bromisoxylol durch Einwirkung von Na und CO_2 erhalten worden. Sie krystallisirt aus Alkohol in langen Prismen, ist in Wasser schwer löslich, schmilzt bei 126° und sublimirt leicht. Ihr Calciumsalz $(C_9H_9O_2)_2Ca + 2H_2O$ bildet dicke Prismen und ist in Wasser leichter löslich, als das Salz der Paraxylylsäure. Mit Kalk destillirt bildet sie Isoxylol. Durch Oxydation mit Salpetersäure geht sie in Xylidinsäure $C_6H_3(CH_3)(CO_2H)_2$ über; durch Chromsäuremischung wird sie zu Kohlensäure verbrannt.

Die Paraxylylsäure krystallisirt aus Alkohol in concentrisch gruppirten Nadeln und schmilzt bei 163°. Ihr Kalksalz krystallisirt mit $3^1/_2H_2O$ in feinen Nadeln. Mit Kalk destillirt giebt sie Orthoxylol; die beiden Methylgruppen befinden sich daher in ihr in der Orthostellung. Durch Oxydation geht sie in Xylidinsäure über.

2) **Tolylessigsäuren** $C_6H_4\begin{cases}CH_3\\CH_2.CO_2H\end{cases}$, **Alphaxylylsäuren.** Die drei isomeren Säuren sind aus den drei Xylolbromiden $C_6H_4(CH_3).CH_2Br$ mittelst der Cyanide dargestellt worden (Ber. 15, 1744). Die Orthosäure

schmilzt bei 89°, die Metasäure bei 61°, die Parasäure bei 91°. Die Parasäure ist auch aus Tolylglyoxylsäure durch Reduction mit HJ-Säure und Phosphor erhalten worden; schmilzt bei 72° (Ber. **20**, 2051).

3) **Aethylbenzoësäuren** $C_6H_4{<}^{C_2H_5}_{CO_2H}$. Die Parasäure (1, 4) ist durch Oxydation von Para-diaethylbenzol mit Salpetersäure und aus Parabromaethylbenzol $C_6H_4Br.C_2H_5$ durch Einwirkung von Na und CO_2 erhalten worden. Sie krystallisirt aus heissem Wasser in feinen Blättchen, schmilzt bei 112° und sublimirt leicht. Durch Oxydation bildet sie Terephtalsäure. Die Orthosäure entsteht durch Reduction von Acetophenoncarbonsäure und Phtalylessigsäure mit HJ-Säure und schmilzt bei 62°.

4) Phenylpropionsäuren $C_6H_5.C_2H_4.CO_2H$ sind die Hydrozimmtsäure und Hydratropasäure:

a) **Hydrozimmtsäure** $C_6H_5.CH_2.CH_2.CO_2H$, **β-Phenylpropionsäure**, entsteht: aus Zimmtsäure (Phenylacrylsäure) durch Natriumamalgam oder durch Erhitzen mit HJ-Säure (Ber. **13**, 1680); aus α-Chloraethylbenzol $C_6H_5.CH_2.CH_2Cl$ (S. 571) mittelst des Cyanides; aus Benzylacetessigester und Benzylmalonsäureester, und aus Essigsäurebenzylester (v. S. 728); ferner durch Fäulniss von Eiweissstoffen. Sie ist in heissem Wasser und Alkohol leicht löslich, krystallisirt in feinen Nadeln, schmilzt bei 47° und destillirt unzersetzt bei 280°. Durch Chromsäuremischung wird sie zu Benzoësäure oxydirt.

Halogensubstituirte Hydrozimmtsäuren der Formel $C_6H_5.CHX.CH_2.CO_2H$ entstehen aus Zimmtsäure $C_6H_5.CH{:}CH.CO_2H$ durch Addition der Halogenwasserstoffsäuren (vgl. S. 209) und durch Einwirkung derselben auf β-Phenylhydracrylsäure $C_6H_5.CH(OH).CH_2.CO_2H$. Beim Erhitzen oder beim Kochen mit Wasser zerfallen die freien Säuren (indem zunächst β-Oxysäuren entstehen, vgl. S. 336) in Halogenwasserstoff und Zimmtsäure; beim Neutralisiren mit kohlensauren Alkalien werden sie schon in der Kälte in Halogenwasserstoff, CO_2 und Styrol $C_6H_5.CH{:}CH_2$ gespalten. **β-Chlorhydrozimmtsäure** $C_6H_5.CHCl.CH_2.CO_2H$ schmilzt bei 126°, die Bromsäure bei 137°, die Jod-säure bei 120°.

αβ-Dibromhydrozimmtsäure $C_6H_5.CHBr.CHBr.CO_2H$, **Zimmtsäurebromid**, entsteht durch Addition von Brom zu Zimmtsäure (in CS_2 gelöst) (Ann. **195**, 140). Sie krystallisirt aus Alkohol in Blättchen, schmilzt bei 201° und zersetzt sich. Beim Erwärmen mit Sodalösung wird sie in α-Bromstyrol $C_6H_5.CH{:}CBrH$, CO_2 und HBr gespalten; beim Kochen mit Wasser entsteht zugleich Phenyl-α-brommilchsäure. Ganz ähnlich verhält sich die **αβ-Dichlorhydrozimmtsäure**, welche bei 163° schmilzt (Ber. **14**, 1867).

Durch alkohol. Kalilösung entstehen aus der Dibromhydrozimmtsäure α- und β-Monobromzimmtsäure (s. diese).

Phenylamidopropionsäuren.

Phenyl-α-amidopropionsäure $C_6H_5.CH_2.CH(NH_2).CO_2H$, **Phenylalanin**, ent-

steht aus Phenylaethylaldehyd mittelst CNH und Ammoniak (Ann. **219**, 186). Sie ist in kaltem Wasser und heissem Alkohol schwer löslich und krystallisirt in Blättchen oder Prismen. Durch Kochen mit Kalilauge oder conc. Salzsäure spaltet sie nicht Ammoniak ab; mit Basen und Säuren bildet sie leicht Salze. Bei langsamem Erhitzen sublimirt sie unzersetzt; bei raschem Erhitzen entsteht Phenylaethylamin und ein Lactimid. Sie findet sich (neben Asparagin) in den Keimlingen von Lupinus luteus und entsteht auch durch Fäulniss oder Spaltung von Eiweiss (Ber. **16**, 1711).

Durch Nitriren von Phenylalanin entsteht die Paranitroverbindung, welche durch Reduction **p-Amidophenylalanin** $C_6H_4(NH_2).CH_2.CH(NH_2).CO_2H$ bildet. Letzteres wird auch durch Reduction der Dinitrozimmtsäure $C_6H_4(NO_2).CH:C(NO_2).CO_2H$ erhalten (Ber. **16**, 852) und giebt durch Einwirkung von 1 Aeq. NO_2H Tyrosin (Ann. **219**, 170).

Phenyl-β-amidopropionsäure $C_6H_5.CH(NH_2).CH_2.CO_2H$ entsteht aus β-Bromhydrozimmtsäure mit wässerigem Ammoniak, ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, schmilzt bei 121° und zerfällt beim Kochen mit Säuren in NH_3 und Zimmtsäure. Sie verbindet sich nicht mit Basen, nur schwierig mit Säuren (v. Ber. **17**, 1498).

Im Benzolkern substituirte **Halogen-hydrozimmtsäuren** $C_6H_4X.CH_2.CH_2.CO_2H$ werden aus den entsprechenden Halogenzimmtsäuren durch Erhitzen mit HJ-Säure und Phosphor erhalten (Ber. **15**, 2301, **16**, 2040).

Nitrohydrozimmtsäuren $C_6H_4(NO_2).CH_2.CH_2.CO_2H$.

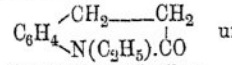
Beim Nitriren von Hydrozimmtsäure entsteht die Para- und Orthonitrosäure, welche durch Krystallisation aus Wasser getrennt werden können. **o-Nitrohydrozimmtsäure** wird leichter aus der Dinitrohydrozimmtsäure (s. unten) gewonnen. Sie bildet gelbe kleine Krystalle und schmilzt bei 113°.

m-Nitrohydrozimmtsäure entsteht aus der p-Amido-m-nitrohydrozimmtsäure (s. unten) durch Eliminirung der Amidogruppe und schmilzt bei 118°. **p-Nitrohydrozimmtsäure** schmilzt bei 163° und giebt mit Chromsäuremischung oxydirt p-Nitrobenzoësäure.

Amidohydrozimmtsäuren $C_6H_4(NH_2).CH_2.CH_2.CO_2H$.

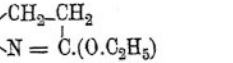
o-Amidohydrozimmtsäure geht bei ihrer Darstellung durch Reduction von o-Nitrozimmtsäure mit Zinn und Salzsäure sogleich in ihr Lactam, das **Hydrocarbostyril** C_9H_9NO über (S. 744). Letzteres, in naher Beziehung zum Chinolin C_9H_7N stehend, ist in Alkohol und Aether leicht löslich, krystallisirt in Prismen, schmilzt bei 160° und destillirt unzersetzt.

Während das Lactim der o-Amidohydrozimmtsäure nicht beständig ist, existiren Aether desselben, wie auch die des Lactams (Hydrocarbostyrils) (s. S. 743):



Hydrocarbostyrilaether

und



Lactimaether.

Der erstere entsteht aus Hydrocarbostyril mittelst C_2H_5J und

alkoh. Kali und ist sehr beständig; der letztere, durch Reduction von o-Nitrohydrozimmtsäureaether erhalten, wird durch Erhitzen mit Salzsäure verseift (Ber. 15, 2103).

m-**Amidohydrozimmtsäure**, aus der m-Nitrosäure durch Reduction mit Zinn und Salzsäure, schmilzt bei 85°. p-**Amidohydrozimmtsäure** schmilzt bei 131°. Durch stärkeres Nitriren von Hydrozimmtsäure entsteht die p-o-**Dinitrohydrozimmtsäure** $C_6H_3(NO_2)_2.C_2H_4.CO_2H$ (1, 2, 4), welche bei 126° schmilzt. Durch Reduction mit Schwefelammonium giebt sie p-**Amido-o-nitrohydrozimmtsäure**, bei 139° schmelzend, welche durch Eliminirung der NH_2-Gruppe o-Nitrohydrozimmtsäure bildet. Durch Reduction der Dinitrosäure mit Zinn und Salzsäure entsteht durch Condensation der Diamidosäure sogleich p-**Amidohydrocarbostyril** $C_9H_8(NH_2)NO$ (v. S. 744), das bei 211° schmilzt (Ber. 15, 842, 2291).

Die p-**Amido-m-nitrohydrozimmtsäure** $C_6H_3(NH_2)(NO_2).C_2H_4.CO_2H$ entsteht durch Nitriren von Acetyl-p-amidohydrozimmtsäure, schmilzt bei 145° und giebt durch Eliminirung der Amidogruppe m-Nitrohydrozimmtsäure.

---

b) **Hydratropasäure** $C_6H_5.CH\begin{smallmatrix}CH_3\\CO_2H\end{smallmatrix}$, **α-Phenylpropionsäure**, entsteht aus Atropasäure $C_9H_8O_2 = C_6H_5.C(CH_2).CO_2H$ durch Einwirkung von Natriumamalgam und bildet ein mit Wasserdampf flüchtiges Oel, das bei 265° siedet. Durch Chamäleonlösung wird sie, unter Hydroxylirung des tertiären Wasserstoffs zu Atrolactinsäure (S. 766) oxydirt.

Bromhydratropasäuren:

α) $C_6H_5.CBr\begin{smallmatrix}CH_3\\CO_2H\end{smallmatrix}$ β) $C_6H_5.CH\begin{smallmatrix}CH_2Br\\CO_2H\end{smallmatrix}$.

Beide Isomere entstehen durch Addition von HBr zu Atropasäure $C_9H_8O_2$. Die α-Säure wird auch aus Atrolactinsäure $C_9H_{10}O_3$ mittelst HBr-Säure erhalten, schmilzt bei 93° und bildet beim Kochen mit Sodalösung wieder Atrolactinsäure. Die β-Säure schmilzt ebenfalls bei 93° und giebt beim Kochen mit kohlensauren Alkalien Tropasäure $C_9H_{10}O_3$, neben Atropasäure und Styrol. Ganz ähnlich verhalten sich die Chlorhydratropasäuren (Ann. 209, 21).

Durch Nitriren von Hydratropasäure in der Kälte entstehen p- und o-**Nitrohydratropasäure** $C_6H_4(NO_2).CH(CH_3).CO_2H$. Die Parasäure schmilzt bei 88°, bildet durch Reduction p-**Amidohydratropasäure**, welche durch Diazotirung die p-Oxysäure (Phloretinsäure) giebt. Die Orthonitrosäure giebt eine Amidosäure, welche sogleich durch Abspaltung von Wasser in ihr Lactam, Atroxindol genannt $C_6H_4\begin{smallmatrix}CH(CH_3)\\NH\end{smallmatrix}>CO$ übergeht (v. S. 743) (Ber. 18, Ref. 230).

Säuren $C_{10}H_{12}O_2$.

1) **Durylsäure** $C_6H_2(CH_3)_3.CO_2H$ entsteht durch Oxydation von Durol, krystallisirt in harten Prismen und schmilzt bei 115°. Die 2H-Atome finden sich in ihr in Parastellung (s. S. 560); es entsteht daher durch

Oxydation der Diamidodurylsäure ihr Chinon — die Trimethylchinoncarbonsäure (s. Ber. 18, 3496).

2) Durch Oxydation von Isodurol sind 3 **Isodurylsäuren** erhalten, α- bei 215°, β- bei 151° und γ- bei 84° schmelzend. Durch Abspaltung von CO_2 entstehen aus ihnen die entsprechenden Trimethylbenzole, und zwar aus der α-Säure Hemimellithol, aus der β-Säure Mesitylen und aus γ-Isodurylsäure Pseudocumol (Ber. 15, 1855).

3) Propylbenzoësäuren:

Gew. **Cuminsäure** $C_6H_4\begin{cases}C_3H_7\\CO_2H\end{cases}$, p-Isopropylbenzoësäure (mit der Isopropylgruppe), entsteht aus Cuminalkohol und Cuminaldehyd durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure oder durch Einwirkung von Kalilauge (s. S. 696). Synthetisch ist sie aus p-Bromcumol $C_6H_4Br.C_3H_7$ (mit Isopropyl, S. 560) durch Einwirkung von Natrium und CO_2 erhalten worden (Ber. 15, 1903). Ferner wird sie im Thierorganismus durch Oxydation von gew. Cymol (S. 562) gebildet, wobei eine Umlagerung des Normalpropyls stattfindet.

Man gewinnt sie aus Cuminol (Römisch-Kümmelöl) durch Schmelzen mit Aetzkali oder besser durch Oxydation mit alkalischer Chamäleonlösung (Ber. 11, 1790).

Die Cuminsäure ist in heissem Wasser und Alkohol leicht löslich, krystallisirt in Nadeln oder Blättchen, schmilzt bei 116° und siedet gegen 290°. Mit Kalk destillirt bildet sie Cumol (Isopropylbenzol). Durch Chromsäure wird sie zu Terephtalsäure, durch Chamäleon zu Oxypropylbenzoësäure $C_6H_4(C_3H_6.OH).CO_2H$ und zu Acetylbenzoësäure (S. 754) oxydirt.

Norm. Cuminsäure $C_6H_4(C_3H_7).CO_2H$, p-Normalpropylbenzoësäure (mit Normalpropyl), entsteht aus Propylisopropylbenzol und aus Dinormalpropylbenzol (S. 563) durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure (Ber. 16, 417); ferner synthetisch aus p-Brompropylbenzol $C_6H_4Br.C_3H_7$ (mit Normalpropyl) durch Einwirkung von CO_2 und Natrium. Sie ist mit Wasserdampf flüchtig, krystallisirt in glänzenden Nadeln oder Blättchen und schmilzt bei 140°.

o-Normalpropylbenzoësäure (1, 2) entsteht durch Reduction von Phtalylpropionsäure mit HJ-Säure und schmilzt bei 58°.

Ketonsäuren.

Die Ketonsäuren der Benzolklasse sind denen der Fettklasse ganz analog (s. S. 251). Eine neue sehr bemerkenswerthe Bildungsweise derselben besteht in der, unter Austritt von Alkohol erfolgenden Vereinigung von Benzoësäureester mit Fettsäureestern, ferner von Acetophenon $C_6H_5.CO.CH_3$ mit Kohlensäureester

und Oxalsäureester. Die Reaction ist ganz analog der Ketonbildung (s. S. 720) und erfolgt durch die Einwirkung von trockenem oder alkoh. Natriumaethylat auf das Gemenge der beiden Körper (Claisen, Ber. 20, 655 u. 2178), oder auch durch metallisches Natrium (v. S. 257 u. 426) (Wislicenus und Piutti, Ber. 20, 589, 537, 2930):

$$\underset{}{C_6H_5.CO.OR} + \underset{\text{Essigsäureester}}{CH_3.CO_2R} = \underset{\text{Benzoylessigsäureester}}{C_6H_5.CO.CH_2.CO_2R} + ROH$$

$$\underset{}{C_6H_5.CO.CH_3} + \underset{\text{Kohlensäureester}}{RO.CO_2R} = \underset{\text{Benzoylessigsäureester}}{C_6H_5.CO.CH_2.CO_2R} + ROH$$

$$\underset{}{C_6H_5.CO.CH_3} + \underset{\text{Oxalsäureester}}{RO.CO_2R} = \underset{\text{Benzoylbrenztraubensäure.}}{C_6H_5.CO.CH_2.CO.CO_2R} + ROH$$

In analoger Weise entsteht aus Phenylessigsäureester mit Oxalsäureester Phenyloxalessigsäureester (Ber. 20, 592):

$$C_6H_5.\underset{\underset{CO_2R}{|}}{CH_2} + RO.CO.CO_2R = C_6H_5.\underset{\underset{CO_2R}{|}}{CH}.CO.CO_2R + ROH$$

aus dem durch Ketonspaltung (beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure) Phenylbrenztraubensäure $C_6H_5.CH_2.CO.CO_2H$ gebildet wird.

Durch nascirenden Wasserstoff werden alle Ketonsäuren in Oxysäuren verwandelt.

---

1) α-Ketonsäuren.

Die α-Ketonsäuren entstehen, analog denen der Fettklasse (s. S. 252): 1) aus den Cyaniden der Säureradicale durch Einwirkung von Salzsäure; 2) aus den Benzolen durch Einwirkung von Chloroxalsäureestern bei Gegenwart von $AlCl_3$ (Ber. 20, 2048):

$$C_6H_6 + Cl.CO.CO_2.C_5H_{11} = C_6H_5.CO.CO_2.C_2H_5 + HCl;$$

3) durch Oxydation von Acetylbenzolen (Methylphenylketonen), welche neben der Acetylgruppe noch ein in der Orthostellung befindliches Methyl enthalten, mit Chamäleon oder Ferridcyankalium (v. S. 719):

$$C_6H_4\begin{matrix}CH_3\\CO.CH_3\end{matrix} \text{ giebt } C_6H_4\begin{matrix}CH_3\\CO.CO_2H.\end{matrix}$$

In gleicher Weise reagiren auch Acetylbenzole, welche die Methylgruppe in anderer Stellung enthalten (s. Ber. 20, 2213).

1) **Benzoylameisensäure** $C_8H_6O_3 = C_6H_5.CO.CO_2H$, **Phenylglyoxylsäure** entsteht aus Benzoylcyanid mit rauchender Salzsäure bei gew. Temperatur, aus Acetophenon $C_6H_5.CO.CH_3$ durch Oxydation mit Ferridcyankalium (in geringer Menge, Ber. 20, 389), aus Benzoylcarbinol, Phenylglycol (S. 699) und Mandelsäure durch Oxydation mit Salpetersäure oder Chamäleon. Ihr Aethylester entsteht durch Einwirkung von Chloroxalsäureester auf Quecksilberdiphenyl oder auf Benzol bei Gegenwart von $AlCl_3$.

Die Benzoylameisensäure wird aus ihren Salzen als Oel abge-

schieden, das über Schwefelsäure allmählich erstarrt. Sie ist in Wasser sehr leicht löslich, schmilzt bei 65—66° und zerfällt beim Destilliren in CO und Benzoësäure, zum geringeren Theil in CO_2 und Benzaldehyd. Mit thiophenhaltigem Benzol und SO_4H_2 versetzt, wird sie tiefroth, später blauviolett gefärbt; ähnlich reagiren alle Derivate derselben, wie Isatin. Ihr Aethylester ist eine gegen 252° siedende Flüssigkeit.

Als Ketonsäure verbindet sich die Benzoylameisensäure (ihre Ester) mit Natriumbisulfit. Mit CNH vereinigt sie sich zu dem Oxycyanide $C_6H_5.C(OH)(CN).CO_2H$, aus welchem Phenyltartronsäure entsteht. Mit Natriumamalgam bildet sie Mandelsäure, mit HJ-Säure und Phosphor bei 160° Alphatoluylsäure.

Mit Hydroxylamin entsteht Phenylisonitrosoessigsäure (S. 742).

o-Nitrobenzoylameisensäure $C_6H_4(NO_2).CO.CO_2H$, aus o-Nitrobenzoylcyanid mit CNK etc., krystallisirt mit 1 Mol. Wasser in feinen Nadeln, die bei 47° schmelzen; wasserfrei schmilzt sie unter Zersetzung bei 122°. Durch Reduction mit Eisenvitriol und Natronlauge entsteht aus ihr

o-Amidobenzoylameisensäure $C_6H_4(NH_2).CO.CO_2H$, **Isatinsäure**, welche, aus ihrem Bleisalz durch SH_2 ausgeschieden und im Vacuum eingedampft, ein weisses Pulver bildet. Beim Erwärmen der Lösung geht sie sogleich in ihr Lactim — das Isatin $C_8H_5NO_2$ über (s. S. 743).

Das Lactam der Isatinsäure $C_6H_4\begin{cases}CO.CO\\NH\end{cases}$ (s. S. 743) ist nicht beständig, wohl aber die Acetylverbindung, das Acetylpseudoisatin (s. dieses). Es löst sich in Alkalien zu Salzen der **Acetylisatinsäure** $C_6H_4\begin{cases}CO.CO_2H\\NH.CO.CH_3\end{cases}$, aus welchen letztere durch verdünnte Säuren abgeschieden wird. Die Acetylisatinsäure ist in kaltem Wasser schwer löslich, krystallisirt aus Alkohol in feinen Nadeln und schmilzt bei 160°. Durch Kochen mit Salzsäure zerfällt sie unter Abscheidung von Isatin. Durch Natriumamalgam in essigsaurer Lösung wird sie zu Acetyl-o-amidomandelsäure (S. 764) reducirt.

p-Dimethylamido-benzoylameisensäure $(CH_3)_2N.C_6H_4.CO.CO_2H$ entsteht aus Dimethylanilin mit Chloroxalsäureester (v. S. 588) und schmilzt bei 187°.

2) **p-Toluylameisensäure** $C_9H_8O_3 = C_6H_4(CH_3).CO.CO_2H$, **Tolylglyoxylsäure**, entsteht aus Toluol und Chloroxalsäureester mit $AlCl_3$ (Ber. **20**, 2048), und aus p-Methyltolylketon $C_6H_4(CH_3).CO.CH_3$ durch Oxydation mit Ferridcyankalium (Ber. **20**, 1763). Sie ist mit Wasserdampf nicht flüchtig, krystallisirt aus aetherischer Lösung und schmilzt gegen 96°. Mit Phenylhydrazin giebt sie eine bei 144° schmelzende Verbindung. Durch Chamäleon wird sie zu p-Toluylsäure und Terephtalsäure oxydirt; durch Reduction entstehen p-Tolyloxyessigsäure $C_6H_4(CH_3).CH(OH).CO_2H$ und p-Tolylessigsäure (s. S. 745).

3) **Xylylglyoxylsäuren** $C_{10}H_{10}O_3 = C_6H_3(CH_3)_2.CO.CO_2H$ sind durch Oxydation von Xylyl-methylketonen erhalten worden (Ber. **19**, 230; **20**, 1766).

4) **Phenylbrenztraubensäure** $C_9H_8O_3 = C_6H_5.CH_2.CO.CO_2H$ entsteht aus Phenylessigsäureester mit Oxalsäureester und Abspaltung von CO_2 aus der zunächst gebildeten Phenyloxalessigsäure (s. S. 750). Sie ist identisch mit der sog. **Phenylglycidsäure**, welche aus Benzoylimidozimmtsäure (Ber. **17**, 1616) und aus Phenyl-β-brommilchsäure erhalten worden ist. Sie ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich, krystallisirt in glänzenden Blättchen und schmilzt bei 154°. Durch Eisenchlorid wird sie intensiv grün gefärbt. Ihr Phenylhydrazid schmilzt bei 161°. Als α-Diketon bildet sie mit o-Toluylendiamin ein Chinonoxalin (Ber. **20**, 2465).

Zugleich α- und β-Ketonsäure ist die

Benzoylbrenztraubensäure $C_{10}H_8O_4 = C_6H_5.CO.CH_2.CO.CO_2H$. Ihr Aethylester entsteht aus Acetophenon und Oxalsäureester durch Natriumaethylat (S. 750), krystallisirt aus Benzin in langen Prismen und schmilzt bei 43°. Durch Natronlauge wird er in Acetophenon, Oxalsäure und Alkohol zerlegt. Die freie Säure schmilzt bei 156°. Durch Eisenchlorid wird der Ester blutroth gefärbt. Mit Phenylhydrazin entsteht ein Pyrazolderivat (Ber. **20**, 2184).

β-Ketonsäuren.

Die β-Ketonsäuren entstehen, ausser nach der S. 750 angeführten allgemeinen Bildungsweise, durch Einwirkung der Benzaldehyde auf Diazoessigsäureester (S. 208) beim Kochen (Ber. **18**, 2371):

$$C_6H_5.COH + CHN_2.CO_2R = C_6H_5.CO.CH_2.CO_2R + N_2.$$

Als β-Diketonverbindungen vermögen die β-Ketonsäuren mit Phenylhydrazin Pyrazolverbindungen zu bilden (v. S. 332).

Benzoylessigsäure $C_6H_5.CO.CH_2.CO_2H = C_9H_8O_3$. Ihr Aethylester ist zuerst aus Phenylpropiolsäureester durch Lösen in Schwefelsäure und Verdünnen mit Wasser (v. S. 675) erhalten worden (Ber. **16**, 2128):

$$C_6H_5.C{:}C.CO_2R + H_2O = C_6H_5.CO.CH_2.CO_2R.$$

Er entsteht ferner durch Erhitzen von Benzaldehyd mit Diazoessigsäureester und durch Einwirkung von Schwefelsäure und Wasser auf α-Bromzimmtsäureester (Ber. **19**, 1392). Am leichtesten gewinnt man ihn aus Benzoësäureaethylester und Essigsäureester durch Einwirkung von trockenem Natriumaethylat oder Natrium (S. 750) (Ber. **20**, 653). In geringer Menge entsteht der Ester auch aus Acetophenon mit Kohlensäureester (s. o.). Der Benzoylessigester bildet ein nach Acetessigester riechendes Oel, das bei 265—270° unter geringer Zersetzung siedet. Durch Verseifen mit Kalilauge bei gew. Temperatur etc. entsteht die freie Benzoylessigsäure, welche in Wasser schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich ist, in feinen Nadeln krystallisirt und bei raschem Erhitzen bei 103—104° schmilzt, unter Zersetzung in CO_2 und Acetophenon; in gleicher Weise zerfällt sie beim Kochen mit verdünnten Säuren. Durch Eisenchlorid wird sie violettroth gefärbt.

Die Benzoylessigsäure und ihr Ester sind der Acetessigsäure ganz analog. Der Wasserstoff der CH_2-Gruppe kann im Ester durch Alkyle und Säureradicale ersetzt werden.

Durch Einwirkung von Aethylenbromid auf den Natriumester entsteht Benzoyltrimethylencarbonsäure (S. 503), während mit Trimethylenbromid eine anders constituirte Verbindung gebildet wird (s. S. 505).

Benzoylallylessigsäure $C_6H_5.CO.CH(C_3H_5).CO_2H$, isomer mit Benzoyltetramethylencarbonsäure (S. 505), schmilzt bei 122—125° und wird durch Alkalien in Allylacetophenon $C_6H_5.CO.CH_2(C_3H_5)$ und CO_2 gespalten.

p-Nitrobenzoylessigsäure $C_6H_4(NO_2).CO.CH_2.CO_2H$, bei 135° schmelzend, entsteht in analoger Weise wie die Benzoylessigsäure, durch Erhitzen von p-Nitrophenylpropiolsäureester $C_6H_4(NO_2).C{:}C.CO_2K$ mit Schwefelsäure auf 35°, während o-Nitrophenylpropiolsäureester in den isomeren Isatogensäureester umgewandelt wird (Ber. **17**, 326). Ueber weitere Derivate derselben s. Ber. **18**, 951.

Benzylacetessigsäure $C_6H_5.CH_2.CH\begin{cases}CO.CH_3\\CO_2H\end{cases}$. Ihr Aethylester entsteht aus Acetessigester mit Benzylchlorid (v. S. 262), siedet bei 276° und giebt durch Ketonspaltung Benzylaceton (S. 719), durch Säurespaltung Phenylpropionsäure (s. S. 746).

γ-Ketonsäuren.

Benzoylpropionsäure $C_{10}H_{10}O_3 = C_6H_5.CO.CH_2.CH_2.CO_2H$ entsteht: durch Condensation von Benzol mit Bernsteinsäureanhydrid beim Erwärmen mit $AlCl_3$:

$$C_6H_6 + C_2H_4\begin{cases}CO\\CO\end{cases}O = C_6H_5.CO.C_2H_4.CO_2H;$$

durch Reduction von Benzoylacrylsäure (aus Benzol und Maleïnsäureanhydrid) $C_6H_5.CO.C_2H_2.CO_2H$ mit Natriumamalgam; aus Benzoylisobernsteinsäure durch Abspaltung von CO_2 (s. S. 754). Sie ist auch in heissem Wasser schwer löslich, krystallisirt in feinen Nadeln und schmilzt bei 116°. Durch Reduction mit Natriumamalgam bildet sie Phenyl-γ-oxybuttersäure, welche durch Wasserabspaltung in Phenylbutyrolacton übergeht (Ber. **15**, 890):

$C_6H_5.CH(OH).C_2H_4.CO_2H$ bildet $C_6H_5.CH\begin{cases}O\\C_2H_4\end{cases}CO + H_2O.$

Mit P_2S_5 bildet Benzoylpropionsäure Phenyloxythiophen (Ber. **19**, 553).

In analoger Weise wie mit Bernsteinsäureanhydrid, condensiren sich die Benzole auch mit anderen zweibasischen Säureanhydriden, wie Maleïnsäure und Phtalsäureanhydrid (s. Benzoylacrylsäure).

Phenyllävulinsäure $C_6H_5.CH\begin{cases}CH_2.CO.CH_3\\CO_2H\end{cases} = C_{11}H_{12}O_3$ entsteht aus Phenylacetylbernsteinsäureester (aus Phenylbromessigester und Acetessigester) und giebt mit Natriumamalgam reducirt eine Lactonsäure (Ber. **18**, 790).

Acetylbenzolcarbonsäuren.

Acetylbenzoësäuren $C_6H_4\begin{cases}CO.CH_3\\CO_2H\end{cases} = C_9H_8O_3$, **Acetophenoncarbonsäuren.**

Die Orthoverbindung entsteht aus Benzoylessigcarbonsäure (aus Phtalylessigsäure S. 755) beim Erhitzen auf 100° oder beim Kochen mit Alkalien. Sie bildet flache Nadeln und schmilzt bei 115°. Durch Reduction mit HJ-Säure giebt sie o-Aethylbenzoësäure (S. 746). Mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin verbindet sie sich, unter Austritt von $2H_2O$, zu eigenthümlichen Verbindungen (s. Ber. 18, 803).

Die Paraverbindung entsteht aus Oxyisopropylbenzoësäure durch Oxydation mit Chromsäuremischung und schmilzt bei 200°.

Propionylbenzoësäuren $C_6H_4\begin{cases}CO.C_2H_5\\CO_2H\end{cases}$, **Propiophenon-carbonsäuren.**

Die Orthoverbindung entsteht aus Phtalylpropionsäure durch Kochen mit Alkalien, schmilzt bei 58° und giebt durch Reduction mit HJ-Säure o-Propylbenzoësäure.

Diketonsäuren.

Ketonsäuren mit 2 und mehreren CO-Gruppen entstehen nach verschiedenen Methoden.

Durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Acetessigester entsteht **Benzoylacetessigester** $C_6H_5.CO.CH\begin{cases}CO.CH_3\\CO_2R\end{cases}$ (v. S. 262) aus dem durch Spaltung Acetophenon und Benzoylaceton gebildet werden (s. S. 720). Ebenso entsteht aus Acetophenonbromid mit Acetessigester **Acetophenon-acetessigester** $C_6H_5.CO.CH_2.CH\begin{cases}CO.CH_3\\CO_2R\end{cases}$, aus welchem Acetophenonaceton gebildet wird (s. S. 721). Durch Kochen mit Salzsäure entsteht aus dem Ester Phenylmethylfurfurancarbonsäure (s. S. 511).

Durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Benzoylessigester entsteht **Dibenzoylessigester** $(C_6H_5.CO)_2CH.CO_2R$, ein dickes Oel. Die durch Verseifen in der Kälte entstehende freie Säure krystallisirt aus Alkohol in feinen Nadeln und schmilzt bei 109°. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird sie in CO_2, Benzoësäure und Acetophenon gespalten; beim Kochen mit Wasser entsteht auch Dibenzoylmethan $(C_6H_5.CO)_2CH_2$, das bei 81° schmilzt und über 200° siedet.

Chinisatinsäure $C_6H_4\begin{cases}CO.CO.CO_2H\\NH_2\end{cases}$, o-Amidophenyl-mesoxalylsäure ist durch Oxydation von Dioxycarbostyril mit Eisenchlorid erhalten worden. Sie krystallisirt aus heissem Wasser in gelben Prismen und zerfällt gegen 120° in Wasser und ihr Lactim, das Chinisatin $C_6H_4\begin{cases}CO.CO\\N=\end{cases}C.OH$, ähnlich wie Isatinsäure Isatin bildet (Ber. 17, 985).

Zweibasische Ketonsäuren.

Durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Malonsäureester entsteht (ähnlich wie auf Acetessigester, s. o.) **Benzoylmalonsäureester** $C_6H_5.CO.CH(CO_2R)_2$ (v. Ber. 20, Ref. 381). Aus Acetophenonbromid und Malonsäureester entsteht **Benzoyl-isobernsteinsäureester** $C_6H_5.CO.CH_2.CH$

$(CO_2R)_2$ (Ber. 19, 95). Die freie Säure schmilzt bei 180° und zerfällt in CO_2 und Benzoylpropionsäure (S. 753).

o-Carbophenylglyoxylsäure $C_6H_4\begin{cases}CO.CO_2H\\CO_2H\end{cases}$ entsteht durch Oxydation von Hydrindonaphtencarbonsäure mit Chamäleon (Ber. 18, 381). Sie ist in Wasser leicht löslich, schmilzt gegen 140° und zerfällt in CO_2 und Phtalsäureanhydrid. Durch Reduction mit Natriumamalgam bildet sie eine Oxysäure, die sogleich in ihre Lactonsäure, Phtalidcarbonsäure (S. 762) übergeht:

$$C_6H_4\begin{cases}CH(OH).CO_2H\\CO_2H\end{cases} = C_6H_4\begin{cases}CH\overset{CO_2H}{<}O\\CO\end{cases} + H_2O.$$

o-Carbobenzoylessigsäure $C_6H_4\begin{cases}CO.CH_2.CO_2H\\CO_2H\end{cases}$, Benzoylessigcarbonsäure, entsteht aus sog. Phtalylessigsäure durch Lösen in Alkalien, krystallisirt in glänzenden Nadeln und schmilzt bei 90° unter Zersetzung in CO_2 und o-Acetylbenzoësäure (S. 754). Durch Lösen in Schwefelsäure und Fällen mit Wasser wird sie wieder in Phtalylessigsäure verwandelt, wobei eine Umwandlung einer Ketonsäure in das Lacton stattfindet (v. S. 343) (Ber. 17, 2619):

$C_6H_4\begin{cases}CO.CH_2.CO_2H\\CO_2H\end{cases}$ bildet $C_6H_4\begin{cases}C\overset{CH.CO_2H}{=}\\CO\end{cases}O + H_2O$

Phtalylessigsäure.

Ueber verschiedene Diketondicarbonsäuren s. Ber. 17, 2665 u. 19, 3144.

Einbasische Oxysäuren.

Die aromatischen Oxysäuren, welche das Hydroxyl am Benzolkern gebunden enthalten, wie $C_6H_4(OH).CO_2H$, vereinigen den Charakter von Säuren und Phenolen und können daher als Phenolsäuren bezeichnet werden. Wenn dagegen das Hydroxyl in der Seitenkette enthalten ist, so deriviren die alkoholischen Oxysäuren (Alkoholsäuren), welche ganz den Oxyfettsäuren entsprechen.

Die Phenolsäuren entstehen aus den Benzolcarbonsäuren nach ganz analogen Methoden wie die Phenole aus den Benzolen, und zwar: durch Umwandlung der Amidosäuren mittelst salpetriger Säure in die Diazoverbindungen und Kochen der letzteren mit Wasser; durch Schmelzen der Sulfobenzoësäuren mit Alkalien. Aehnlich wie die Sulfosäuren reagiren beim Schmelzen mit Alkalien auch die halogensubstituirten Benzolcarbonsäuren: $C_6H_4Cl.CO_2H + KOH = C_6H_4(OH).CO_2H + KCl$ (v. S. 652). Ebenso werden beim Schmelzen mit Alkalien die homologen Phenole in Oxysäuren verwandelt:

$$C_6H_4\begin{matrix}CH_3\\OH\end{matrix} + 2KOH = C_6H_4\begin{matrix}CO_2K\\OK\end{matrix} + 3H_2,$$

während durch die gew. Oxydationsmittel die Phenole nur dann oxydirt werden, wenn der Hydroxylwasserstoff durch Alkyle oder Säureradicale ersetzt ist (s. S. 726). Auch die schwierig oxydirbaren Oxyaldehyde (S. 712) werden durch Schmelzen mit Alkalien leicht in die Oxysäuren verwandelt.

Synthetisch entstehen die Oxysäuren durch Einwirkung von Chlorkohlensäureester oder von CO_2 auf die Natriumsalze der Phenole (s. S. 727):

$$C_6H_5.ONa + CO_2 = C_6H_4\begin{matrix}OH\\CO_2Na\end{matrix}.$$

Bei niedrigen Temperaturen (unter 100°) werden hierbei zunächst phenolkohlensaure Salze, wie $C_6H_5.O.CO_2Na$, gebildet, die sich bei höherer Temperatur in die isomeren Oxysäuren umlagern (s. S. 657). Hierbei tritt die Carboxylgruppe gewöhnlich in die Orthostellung. Die mehrwerthigen Phenole können häufig schon durch Erhitzen mit Ammonium- oder Kaliumbicarbonat in Oxysäuren umgewandelt werden (v. S. 727).

Eine specif. synthetische Methode der Oxysäuren besteht in der Umwandlung der Phenole beim Kochen mit Vierfach-Chlorkohlenstoff und Alkalilauge (Ber. 10, 2185):

$$C_6H_5.OH + CCl_4 + 5NaOH = C_6H_4\begin{matrix}OH\\CO_2Na\end{matrix} + 4NaCl + 3H_2O$$

eine Reaction, die der Bildung der Oxyaldehyde mittelst Chloroform ganz analog ist (s. S. 711). Hierbei tritt das Carboxyl gew. in die Ortho- und Parastellung, unter Bildung von zwei isomeren Oxysäuren.

Die Basicität der Oxysäuren wird durch die Anzahl der Carboxyle bedingt, indem bei der Einwirkung von kohlensauren Alkalien nur Carboxylsalze gebildet werden. Durch Aetzalkalien aber wird auch der Hydroxylwasserstoff ersetzt, unter Bildung von basischen Salzen, wie $C_6H_4\begin{matrix}ONa\\CO_2Na\end{matrix}$, aus welchen durch CO_2 wieder die neutralen Salze gebildet werden. Aehnlich verhalten sich auch die Aether oder Ester, indem durch Alkalien nur die Carboxylester verseift werden (v. S. 339):

$$C_6H_4\begin{matrix}O.CH_3\\CO_2.CH_3\end{matrix} + KOH = C_6H_4\begin{matrix}O.CH_3\\CO_2K\end{matrix} + CH_3.OH.$$

Die Orthooxysäuren sind im Unterschiede zu den Meta- und Paraverbindungen mit Wasserdampf flüchtig, werden durch Eisenchlorid violettblau gefärbt und sind in kaltem Chloroform leicht löslich. Die Metaoxysäuren geben beim Erhitzen mit conc. Schwefelsäure

rothbraune Färbungen, unter Bildung von Oxyanthrachinonen (Ber. 18, 2142) und sind meist beständiger als die Ortho- und Parasäuren, welche letztere schon beim Erhitzen mit conc. Salzsäure in CO_2 und Phenol zerfallen. Ueber die Neutralisationswärmen der drei Oxybenzoësäuren s. Ber. 18, Ref. 487. Mit Kalk erhitzt zerfallen alle Oxysäuren in CO_2 und Phenole (v. S. 653).

Die Alkoholsäuren sind in ihren Bildungsweisen und Eigenschaften völlig den Oxyfettsäuren ähnlich.

Säuren $C_7H_6O_3 = C_6H_4\begin{cases}CO_2H\\OH\end{cases}$, Oxybenzoësäuren.

1) **Ortho-oxybenzoësäure** $C_6H_4(OH).CO_2H$ (1, 2), **Salicylsäure**, findet sich in freiem Zustande in den Blüthen von *Spiraea ulmaria*) als Methylester im Oel von *Gaultheria procumbens* (Wintergrünöl, und anderer Gaultheriaarten, aus welchem sie durch Verseifen mit Kalilauge leicht gewonnen werden kann. Künstlich entsteht sie: durch Oxydation von Saligenin und Salicylaldehyd; durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Anthranilsäure; aus den zwei Nitro-(1, 3)brombenzoësäuren (S. 735); beim Schmelzen von Orthochlor- und -Brombenzoësäure, von Orthotoluolsulfosäure und Orthokresol mit Alkalien; ferner aus Phenol mittelst CO_2 oder Chlorkohlensäureester und Natrium, oder mittelst CCl_4 und Natronlauge (vgl. S. 727). Besonders bemerkenswerth ist ihre Bildung durch Einwirkung von CO_2 auf Phenolnatrium, eine Reaction, welche zur technischen Darstellung der Salicylsäure dient. Dieselbe geschieht nach folgenden zwei Verfahren:

1) Man erhitzt trockenes Phenolnatrium bei 180 bis 220° in einem Strom von Kohlendioxyd, wobei die Hälfte des Phenols überdestillirt, während das basische Dinatriumsalz der Salicylsäure hinterbleibt (Kolbe):

$$2C_6H_5.ONa + CO_2 = C_6H_4\begin{cases}ONa\\CO_2Na\end{cases} + C_6H_5.OH.$$

In derselben Weise reagirt auch Phenolkalium beim Erhitzen bis zu 150°, während bei höheren Temperaturen, neben Dikaliumsalicylat, zugleich das Salz der isomeren Paraoxybenzoësäure entsteht, und zwar in mit der Temperatur zunehmender Menge, bei 220° aber ausschliesslich. Die gleiche Umwandlung erleidet das primäre Kaliumsalz der Salicylsäure bei 220°, indem Phenol überdestillirt und das Dikaliumsalz der Paraoxybenzoësäure hinterbleibt:

$$2C_6H_4\begin{cases}OH\\CO_2K\end{cases} = C_6H_4\begin{cases}OK\\CO_2K\end{cases} + C_6H_5.OH + CO_2.$$

Das Natriumsalz der Salicylsäure zersetzt sich ebenso, aber unter Rücklassung von Dinatriumsalicylat. Erhitzt man aber das primäre

Natriumsalz der Paraoxybenzoësäure auf 280°, so entsteht umgekehrt (neben Phenol) Dinatriumsalicylat. Es zeigt sich hierin in auffallender Weise das verschiedene Verhalten von Kali und Natron beim Erhitzen (Journ. pr. Chem. [2] **10**, 95 u. **16**, 425).

2) Man sättigt in geschlossenen Gefässen Phenolnatrium unter Druck mit CO_2, wobei phenolkohlensaures Natrium $C_6H_5.O.CO_2Na$ (S. 657) gebildet wird. Durch weiteres Erhitzen auf 120—130° unter Druck wird letzteres in salicylsaures Natrium $C_6H_4(OH).CO_2Na$ umgewandelt. Man erreicht so die völlige Umwandlung des angewandten Phenols in Salicylsäure (R. Schmitt, Ber. 18, Ref. 439).

Ein drittes, weniger geeignetes Verfahren besteht im Erhitzen von Phenylcarbonat (S. 657) mit Aetznatron auf 200°, wobei Phenol übergeht und Natriumsalicylat hinterbleibt:

$$(C_6H_5.O)_2CO + NaOH = C_6H_4\begin{matrix}OH\\CO_2Na\end{matrix} + C_6H_5.OH$$

Die Salicylsäure bildet farblose vierseitige Prismen und krystallisirt leicht aus heissem Wasser in langen Nadeln. Sie löst sich bei 15° in 400 Th., bei 100° in 12 Th. Wasser; in Chloroform ist sie leicht löslich. Schmilzt bei 155—156° und sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen in Nadeln; bei raschem Erhitzen (oder mit Wasser auf 220°, leichter mit Salzsäure) zerfällt sie in CO_2 und Phenol. Ihre wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid violett gefärbt. Sie wirkt stark antiseptisch und findet daher vielfache Anwendung. Beim Erhitzen von Salicylsäure mit Barytwasser werden beide Hydroxylwasserstoffe durch Baryum ersetzt und scheidet sich das basische Salz

$$C_6H_4\begin{matrix}CO_2\\O\end{matrix}>Ba + 2H_2O$$

in Blättchen aus. Beim Kochen mit Kalkwasser wird das basische Kalksalz als unlösliches Pulver gefällt; es dient dieses Verhalten zur Trennung der Salicylsäure von den beiden andern Oxybenzoësäuren. Die Halogene wirken leicht auf Salicylsäure ein, unter Bildung von Substitutionsproducten. Beim Nitriren entstehen 3 Nitrosalicylsäuren.

Bei der Einwirkung von PCl_5 auf Salicylsäure entsteht neben phosphorhaltigen Verbindungen das Chlorid $C_6H_4Cl.COCl$, ein bei 240° siedendes Oel, welches mit heissem Wasser Orthochlorbenzoësäure bildet (s. Ber. **20**, 1164).

Durch PCl_3O entsteht das sog. Salicylid $C_7H_4O_2 = C_6H_4\begin{matrix}CO\\O\end{matrix}>$ (?), welches in glänzenden Blättchen krystallisirt, und gegen 195° schmilzt. Beim Kochen mit Alkalien wird es wieder in Salicylsäure verwandelt.

Ester der Salicylsäure entstehen nach dem allgemeinen Verfahren, durch Einleiten von HCl in die alkoholischen Lösungen. Der Methylester $C_6H_4(OH).CO_2.CH_3$ bildet den Hauptbestandtheil des *Wintergrünöls* (von Gaultheria procumbens). Eine angenehm riechende Flüssigkeit, die bei 224° (corr.) siedet; sp. Gew. 1,197 bei 0°. Löst sich in Alkalien zu wenig beständigen Phenolsalzen. Eisenchlorid färbt den Ester violett. Der Aethylester $C_6H_4(OH)CO_2.C_2H_5$ bildet eine bei 223° siedende Flüssigkeit.

Erwärmt man den Methylester mit alkoholischer Kalilösung und Methyljodid auf 120° (vgl. S. 654), so entsteht der Dimethylester $C_6H_4\begin{matrix}O.CH_3\\CO_2.CH_3\end{matrix}$, ein bei 245° siedendes Oel. Durch Kochen mit Kalilauge wird er verseift zu Methylalkohol und Methylsalicylsäure $C_6H_4\begin{matrix}O.CH_3\\CO_2H\end{matrix}$, welche grosse, bei 98° schmelzende Tafeln bildet. Sie löst sich leicht in heissem Wasser und Alkohol. Beim Erhitzen auf 200° zerfällt sie in CO_2 und Anisol $C_6H_5.O.CH_3$.

Ganz in derselben Weise entstehen Salicylsäure-diaethylester, bei 259° siedend, und Aethylsalicylsäure; letztere schmilzt bei 19,5° und zerfällt bei 300° in CO_2 und Aethylphenol $C_6H_5.O.C_2H_5$.

Durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Salicylsäure entsteht Acetyl-salicylsäure $C_6H_4(O.C_2H_3O).CO_2H$, die in feinen Nadeln krystallisirt und bei 218° schmilzt.

Die Ester der Salicylsäure mit Phenolen (ein- u. mehrwerthigen) finden unter dem Namen Salole als Antiseptica Anwendung. Dieselben werden durch Einwirkung von $POCl_3$ oder PCl_5 auf das Gemenge von Salicylsäure mit Phenolen gewonnen; oder man wirkt mit Phosgen auf das Gemenge der Natriumsalze (Ber. 20, Ref. 351).

2) **Gew.** oder **Meta-oxybenzoësäure** $C_6H_4\begin{matrix}OH\\CO_2H\end{matrix}(1,3)$ entsteht: durch Einwirkung von salpetriger Säure auf gew. (1, 3)-Amidobenzoësäure; durch Schmelzen von (1, 3)-Chlor-, Brom-, Jod- und Sulfo-benzoësäure und von Metakresol mit Kalihydrat; ferner aus Metacyanphenol. Sie krystallisirt gewöhnlich in kleinen Warzen, die aus mikroskopischen Blättchen bestehen, löst sich in 260 Th. Wasser von 0°, leicht in heissem Wasser. Schmilzt bei 200° und sublimirt unzersetzt. Wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt. Beim Erhitzen mit Alkalien zerfällt sie in CO_2 und Phenol.

Der Aethylester $C_6H_4(OH).CO_2.C_2H_5$ krystallisirt in Tafeln, löst sich in heissem Wasser, schmilzt bei 72° und siedet bei 282°. Beim Erhitzen von Metaoxybenzoësäure mit CH_3J (2 Mol.) und Kalihydrat (2 Mol.) auf 140° entsteht der Dimethylester $C_6H_4(O.CH_3)CO_2.CH_3$, aus welchem durch Kochen mit Kalilauge Methyl-metaoxybenzoësäure $C_6H_4(O.CH_3).CO_2H$ gewonnen wird. Letztere entsteht auch aus Metabromphenol-methylaether $C_6H_4Br.O.CH_3$ mittelst Natrium und CO_2, krystallisirt in glänzenden Schuppen, ist in heissem Wasser leicht löslich, schmilzt bei 107° und sublimirt unzersetzt.

3) **Paraoxybenzoësäure** $C_6H_4{<}^{OH}_{CO_2H}$ (1, 4) entsteht aus Parachlor-, brom-, jod- und Sulfobenzoësäure, wie auch aus vielen Harzen beim Schmelzen mit Kalihydrat; ferner aus Paraamidobenzoësäure durch salpetrige Säure und aus Phenol mittelst Chlorkohlenstoff und Natronlauge (neben Salicylsäure). Bemerkenswerth ist ihre Bildung beim Erhitzen von Kaliumphenol im CO_2-Strom bei 220° (S. 757), nach welchem Verfahren sie auch am besten gewonnen wird (Journ. pract. Chem. **16**, 36).

Die Paraoxybenzoësäure krystallisirt aus Wasser in monoklinen Prismen mit 1 Mol. H_2O, welches sie bei 100° verliert. Sie ist in Wasser etwas leichter löslich als die Salicylsäure (in 580 Th. bei 0°) und schmilzt bei 210° unter theilweiser Zersetzung in CO_2 und Phenol. Wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt, sondern giebt einen gelben amorphen Niederschlag, der sich im Ueberschuss wieder auflöst. Ihr basisches Baryumsalz $C_6H_4{<}^{O}_{CO_2}{>}Ba$ ist unlöslich und kann zur Trennung der Paraoxybenzoësäure von der Metasäure dienen.

Der Methylester $C_6H_4{<}^{OH}_{CO_2.CH_3}$ bildet grosse Tafeln, schmilzt bei 17° und destillirt bei 283°. Der Aethylester schmilzt bei 113° und siedet gegen 297°.

Methyl-paraoxybenzoësäure $C_6H_4{<}^{O.CH_3}_{CO_2H}$ und Aethyl-paraoxybenzoësäure $C_6H_4{<}^{O.C_2H_5}_{CO_2H}$ werden auf dieselbe Weise gewonnen, wie die entsprechenden Verbindungen der beiden andern Oxybenzoësäuren; letztere schmilzt bei 195°.

Die Methylparaoxybenzoësäure, **Anissäure** genannt, entsteht auch durch Oxydation von Anisöl und Anethol (S. 713) mit Salpetersäure oder Chromsäuremischung:

$$\underset{\text{Anethol}}{C_6H_4{<}^{O.CH_3}_{CH:CH.CH_3}} + 2O_2 = \underset{\text{Anissäure}}{C_6H_4{<}^{O.CH_3}_{CO_2H}} + \underset{\text{Essigsäure}}{C_2H_4O_2};$$

ferner durch Oxydation von p-Kresolmethylaether $C_6H_4(CH_3).O.CH_3$. Man gewinnt sie durch Oxydation von Anisöl mit Chromsäuremischung (Ann. **141**, 248).

Die Anissäure krystallisirt aus heissem Wasser in langen Nadeln, aus Alkohol in rhombischen Prismen, schmilzt bei 185°, sublimirt und siedet unzersetzt gegen 280°. Beim Erhitzen mit Baryt zerfällt sie in CO_2 und Anisol $C_6H_5.O.CH_3$. Mit Salzsäure oder HJ-Säure erhitzt bildet sie Paraoxybenzoësäure (v. S. 654). Die Salze der Anissäure sind in Wasser leicht löslich und gut krystallisirbar. Durch Halogene oder durch Salpetersäure entstehen aus ihr leicht Substitutionsproducte, welche beim Destilliren mit Baryt substituirte Anisole liefern.

Säuren $C_8H_8O_3$.

1) **Oxytoluylsäuren** $C_6H_3(CH_3)\begin{cases}OH\\CO_2H\end{cases}$, **Kresotinsäuren.** Alle 10 möglichen Isomeren sind bekannt (s. Ber. **16**, 1966). Sie entstehen aus den isomeren Toluylsäuren $C_6H_4(CH_3).CO_2H$, indem 1 H-Atom des Benzolrestes durch Hydroxyl ersetzt wird; ferner aus den isomeren Kresolen $C_6H_4(CH_3).OH$ durch Einführung von CO_2H, bei der Einwirkung von Natrium und CO_2 oder mittelst der Chlorkohlenstoffreaction (vgl. S. 756). Ferner können sie auch durch Oxydation (Schmelzen mit Aetzkali) ihrer Aldehyde $C_6H_3(CH_3)(OH).CHO$ gebildet werden, welche aus den Kresolen mittelst der Chloroformreaction entstehen. Diejenigen Isomeren, in welchen das Hydroxyl zum Carboxyl sich in der Orthostellung befindet (4 Isomere), werden ähnlich der Salicylsäure durch Eisenchlorid intensiv *violett* gefärbt, sind in kaltem Chloroform leicht löslich und mit Wasserdampf flüchtig. Beim Glühen mit Kalk werden alle Oxytoluylsäuren, einige (namentlich die Orthooxysäuren) auch beim Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 200°, in CO_2 und die entsprechenden Kresole $C_6H_4(CH_3).OH$ gespalten.

Die symm. **Metaoxy-m-toluylsäure** giebt beim Nitriren ein Trinitroproduct $C_6(OH)(NO_2)_3\begin{cases}CH_3\\CO_2H\end{cases}$ (bei 180° schmelzend), das mit der aus Aloë erhaltenen sog. Nitrococcussäure identisch ist (Ber. **18**, 251).

2) **Oxyphenylessigsäuren** $C_6H_4\begin{cases}OH\\CH_2.CO_2H\end{cases}$, Oxy-alphatoluylsäuren. Die p- und m-Säure können aus den entsprechenden Amidophenylessigsäuren $C_6H_4(NH_2).CH_2.CO_2H$ (S. 743) durch Diazotirung, ferner aus den Oxybenzylcyaniden $C_6H_4(OH).CH_2.CN$ (S. 751) erhalten worden.

o-*Oxyphenylessigsäure* ist aus der Isatinsäure (resp. Isatin, S. 751) erhalten worden. Durch Diazotirung von Isatin entsteht zunächst Oxyphenylglyoxylsäure $C_6H_4(OH).CO.CO_2H$, aus der durch Natriumamalgam o-Oxymandelsäure $C_6H_4(OH).CH(OH).CO_2H$ entsteht. Letztere giebt dann durch Kochen mit HJ-Säure die o-Oxyphenylessigsäure, welche bei 137° schmilzt. Durch Eisenchlorid wird sie violett gefärbt. Beim Destilliren geht sie, als γ-Oxysäure, in ihr Lacton $C_6H_4\begin{cases}O\\CH_2.CO\end{cases}$ über, das bei 49° schmilzt und gegen 236° siedet (Ber. **17**, 975).

m-*Oxyphenylessigsäure* (s. o.) schmilzt bei 129°. p-*Oxyphenylessigsäure* findet sich im Harn und entsteht auch durch Spaltung von Eiweisskörpern. Sie krystallisirt in flachen Nadeln, schmilzt bei 148° und wird durch Eisenchlorid schmutzig grün gefärbt. Mit Kalk destillirt zerfällt sie in CO_2 und p-Kresol $C_6H_4(CH_3).OH$.

3) **Oxymethylbenzoësäuren** $C_6H_4\begin{cases}CH_2.OH\\CO_2H\end{cases}$. Die Orthosäure wird aus ihren Salzen (erhalten durch Kochen von Phtalid mit Alkalien) durch Mineralsäuren als ein Pulver gefällt, das bei 118° schmilzt, unter Zersetzung in Wasser und Phtalid. Sie stellt eine γ-Oxysäure dar und vermag daher durch Wasserabspaltung ein Lacton zu bilden (schon beim Kochen mit Wasser):

$$C_6H_4\begin{<}{CH_2.OH}{CO.OH} = C_6H_4\begin{<}{CH_2}{CO}\!>O + H_2O.$$

Dieses Lacton $C_8H_6O_2$, **Phtalid** genannt, ist zuerst aus Phtalylchlorid $C_6H_4\begin{<}{CCl_2}{CO}\!>O$ durch Reduction mit HJ-Säure oder mit Zink und Salzsäure erhalten worden (Ber. **10**, 1445). Es entsteht ferner aus o-Xylylenchlorid (S. 557) beim Kochen mit Wasser und Bleinitrat, aus Phtalsäureanhydrid durch Reduction mit Zinkstaub in Essiglösung (Ber. **17**, 2178), durch Einwirkung von Bromdampf auf Orthotoluylsäure bei 140°; man gewinnt es am leichtesten aus Phtalidin C_8H_7NO (aus Phtalimid) durch Erwärmen mit Natronlauge (Ber. **17**, 2598). Das Phtalid gleicht ganz den Lactonen, deren zuerst entdecktes Glied es darstellt. Es krystallisirt aus heissem Wasser und Alkohol in Nadeln oder Tafeln, schmilzt bei 73° und siedet bei 290° (corr.). Durch Chamäleonlösung wird es zu Phtalsäure oxydirt; durch Kochen mit HJ-Säure wird es zu o-Toluylsäure, durch Destillation mit Zinkstaub zu o-Xylol reducirt. Durch Natriumamalgam entsteht aus ihm Hydrophtalid $C_6H_4\begin{<}{CH_2}{CH(OH)}\!>O$; ähnlich werden auch Benzoësäureester reducirt (Ber. **11**, 239).

Durch Erhitzen in Ammoniakgas entsteht aus Phtalid die Base Phtalidin $C_8H_7NO = C_6H_4\begin{<}{CH_2}{C(NH)}\!>O$ oder $C_6H_4\begin{<}{CH_2}{CO}\!>NH$, das leicht aus Phtalimid (S. 779) durch Reduction mit Zinn und Salzsäure gewonnen wird. Es krystallisirt aus heissem Wasser in Nadeln, schmilzt bei 150° und destillirt bei 337°.

Durch Erhitzen von Phtalid mit Cyankalium auf 180° entsteht das Kaliumsalz der **Benzylcyanid-o-carbonsäure** (Cyan-o-toluylsäure):

$$C_6H_4\begin{<}{CH_2}{CO}\!>O + CNK = C_6H_4\begin{<}{CH_2.CN}{CO_2K}$$

Die freie Säure, ein in Wasser fast unlösliches Pulver, schmilzt bei 116° unter Zersetzung (Ber. **19**, Ref. 439).

Weitere bemerkenswerthe Derivate des Phtalids sind: Phtalidessigsäure, Phtalylessigsäure, Phenylphtalid, Methylenphtalid, Benzylidenphtalid, ferner die Phtalide und Phtaleïne (s. diese).

4) **Phenylglycolsäure, Mandelsäure** $C_6H_5.CH(OH).CO_2H$ ist zuerst aus Amygdalin (S. 705) beim Erhitzen mit Salzsäure erhalten worden und entsteht auch direct synthetisch aus Benzaldehyd bei der Einwirkung von CNH und Salzsäure, durch Umwandlung des zunächst gebildeten Oxycyanides:

$$C_6H_5.CH(OH).CN + 2H_2O = C_6H_5.CH(OH).CO_2H + NH_3$$

Ferner entsteht sie: aus Benzoylameisensäure (S. 750) durch

Reduction mit Natriumamalgam; aus Phenylchloressigsäure (S. 742) beim Kochen mit Alkalien; aus Acetophenondibromid $C_6H_5.CO.CHBr_2$ durch Erwärmen mit Alkalien (durch Umlagerung des zunächst entstehenden $C_6H_5.CO.CH(OH)_2$ (Ber. **20**, 2201).

Man gewinnt sie aus dem Oxycyanide durch Kochen mit conc. Salzsäure oder Erhitzen mit Schwefelsäure, die mit $^1/_2$ Vol. Wasser verdünnt ist. Oder man führt das Oxycyanid durch Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 140° zunächst in Phenylchloressigsäure über und kocht letztere mit Alkalien (Ber. **14**, 239). Das Oxycyanid $C_6H_5.CH(OH).CN$ wird durch längeres Digeriren von Benzaldehyd mit 20%iger Blausäure erhalten (vgl. S. 337) oder indem man zu dem mit Eis gekühlten Gemenge von Benzaldehyd mit Aether und gepulvertem Cyankalium (1 Mol.) allmählich conc. Salzsäure (1 Mol.) unter beständigem Schütteln zufliessen lässt (Ber. **14**, 239 u. 1965). Das Oxycyanid bildet ein nach Blausäure und Bittermandelöl riechendes gelbes Oel, das bei −10° erstarrt und sich beim Erhitzen zersetzt.

Die natürliche, aus Amygdalin erhaltene Mandelsäure ist optisch activ, und zwar linksdrehend, bildet glänzende Krystalle und schmilzt bei 132,8°. Die synthetische Mandelsäure, aus Benzaldehyd, auch Paramandelsäure genannt, ist optisch inactiv, krystallisirt in rhombischen Tafeln oder Prismen und schmilzt bei 118°. Sie ist in Wasser leichter löslich als die Linksmandelsäure (100 Th. Wasser lösen bei 20° von der ersteren 15,9 Th., von der letzteren 8,6 Th.). In chemischer Beziehung zeigen beide Säuren (ähnlich den Weinsäuren etc.) das gleiche Verhalten. Durch verdünnte Salpetersäure werden sie zunächst in Benzoylameisensäure, durch stärkere Oxydation in Benzoësäure übergeführt. Beim Erhitzen mit HJ-Säure bilden sie Phenylessigsäure, mit HBr- und HCl-Säure Phenylchlor(brom)essigsäure. Isomer mit der Mandelsäure ist die Phenylglycolsäure (s. S. 657).

Die inactive oder Paramandelsäure besteht, ähnlich der Traubensäure, aus Rechts- und Linksmandelsäure (s. S. 44). Durch Gährung mit *Penicillium glaucum* wird letztere zerstört und es hinterbleibt Rechtsmandelsäure, die in ihren physikalischen Eigenschaften der sog. natürlichen Linksmandelsäure völlig gleich ist, nur dass sie um gleichviel nach rechts dreht. Durch einen *Schizomyceten* (Vibrio?) wird dagegen aus Paramandelsäure Linksmandelsäure gebildet (Ber. **17**, 2723). Eine directe Spaltung von Paramandelsäure in Rechts- und Linksmandelsäure kann durch Krystallisation des Cinchoninsalzes bewirkt werden. Mengt man Rechts- und Linksmandelsäure (moleculare Mengen), so resultirt inactive Paramandelsäure. Erhitzt man Rechts- oder Linksmandelsäure im Rohr auf 160°, so werden sie in inactive Mandelsäure umgewandelt.

Nitromandelsäuren.

o-Nitromandelsäure $C_6H_4(NO_2).CH(OH).CO_2H$ entsteht (analog der Mandelsäure) aus o-Nitroacetophenondibromid $C_6H_4(NO_2).CO.CHBr_2$ durch

Lösen in Kalilauge; schmilzt bei 140°. Durch Reduction mit Zinn und Salzsäure entsteht aus ihr o-Amidomandelsäure, i. e. Dioxindol (s. u.) (Ber. **20**, 2203).

m-**Nitromandelsäure** entsteht aus m-Nitrobenzaldehyd.

Amidomandelsäuren.

o-**Amidomandelsäure** $C_6H_4(NH_2).CH(OH).CO_2H = C_8H_9NO_3$. Ihr Natriumsalz entsteht durch Reduction von Isatin $C_8H_5NO_2$ mit Natriumamalgam und scheidet sich aus der conc. Lösung in glänzenden Krystallen aus $C_8H_8NaNO_3 + H_2O$. Die freie Säure ist nicht beständig, sondern geht sogleich durch Abspaltung von Wasser in ihr Lactam, das Dioxindol über (v. S. 743):

$$C_6H_4\begin{matrix}\diagup CH(OH).CO_2H\\ \diagdown NH_2\end{matrix} = C_6H_4\begin{matrix}\diagup CH(OH)\diagdown\\ \diagdown NH\diagup\end{matrix}CO + H_2O.$$

Beständiger ist die **Acetyl-o-amidomandelsäure** $C_6H_4\begin{matrix}\diagup CH(OH).CO_2H\\ \diagdown NH.CO\,CH_3\end{matrix}$, welche aus Acetyldioxindol durch Lösen in Barytwasser und durch Reduction von Acetylisatinsäure (S. 751) durch Natriumamalgam gebildet wird. Sie ist in Wasser leicht löslich, krystallisirt in Nadeln und schmilzt bei 142°. Durch HJ-Säure oder Natriumamalgam wird sie in Essigsäure und Oxindol — das Anhydrid der o-Amidophenylessigsäure gespalten (s. S. 744).

Säuren $C_9H_{10}O_3$.

1) **Oxyaethylbenzoësäure** $C_6H_4\begin{matrix}\diagup CH(OH).CH_3\\ \diagdown CO_2H\end{matrix}$ (ortho) entsteht aus der o-Acetophenoncarbonsäure (S. 754) durch Natriumamalgam und giebt ein Lacton, das unter 0° erstarrt (Ber. **10**, 2205).

2) **Oxymesitylensäure** $C_6H_2(CH_3)_2\begin{matrix}\diagup OH\\ \diagdown CO_2H\end{matrix}$ ($CO_2H:OH = 1:2$) entsteht aus Mesitylensulfosäure beim Schmelzen mit Aetzkali und aus Amidomesitylensäure mittelst salpetriger Säure. Sie schmilzt bei 179° und wird als Orthooxysäure durch Eisenchlorid tief blau gefärbt.

3) Oxyphenylpropionsäuren $C_6H_4\begin{matrix}\diagup OH\\ \diagdown C_2H_4.CO_2H\end{matrix}$. 6 Isomere.

o-**Hydrocumarsäure, Melilotsäure** $C_6H_4\begin{matrix}\diagup OH\\ \diagdown CH_2.CH_2.CO_2H\end{matrix}$ (1, 2) findet sich im freien Zustande und verbunden mit Cumarin im Steinklee (Melilotus officinalis) und entsteht durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Cumarsäure und Cumarin (s. dieses):

$$\underset{\text{Cumarin.}}{C_9H_6O_2} + H_2O + H_2 = C_9H_{10}O_3$$

Sie krystallisirt in langen Nadeln, löst sich leicht in heissem Wasser und schmilzt bei 81°. Die Lösung wird durch Eisenchlorid bläulich gefärbt. Beim Destilliren geht sie in das δ-Lacton $C_9H_8O_2 = C_6H_4\begin{matrix}\diagup O\diagdown\\ \diagdown C_2H_4.CO\end{matrix}$ Hydrocumarin über, das bei 25° schmilzt, bei 272° siedet und durch Kochen mit Wasser wieder die Säure bildet. Beim

Schmelzen mit Kalihydrat zerfällt die Melilotsäure in Salicylsäure und Essigsäure; sie ist daher ein Benzolderivat der Orthoreihe. Aethylmelilotsäure $C_6H_4(O.C_2H_5).C_2H_4.CO_2H$ entsteht durch Aethylirung der Melilotsäure und durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Aethylcumarsäure und Aethylcumarinsäure; sie schmilzt bei 80°.

m-Hydrocumarsäure $C_6H_4{<}^{OH}_{CH_2.CH_2.CO_2H}$ (1, 3) entsteht aus Metacumarsäure mit Natriumamalgam und schmilzt bei 111°.

p-Hydrocumarsäure $C_6H_4{<}^{OH}_{CH_2.CH_2.CO_2H}$ (1, 4) entsteht aus Paracumarsäure mit Natriumamalgam; ferner aus p-Amidohydrozimmtsäure (S. 748) durch salpetrige Säure und durch Fäulniss von Tyrosin. Sie ist in heissem Wasser leicht löslich, bildet kleine Krystalle und schmilzt bei 128° (Ber. 17, Ref. 433).

Ein Amidderivat der p-Hydrocumarsäure ist das

Tyrosin $C_9H_{11}NO_3 = C_6H_4{<}^{OH}_{CH_2.CH(NH_2).CO_2H}$ (1, 4), Oxyphenyl-α-amidopropionsäure, Oxyphenylalanin. Es findet sich in der Leber, Milz, Pancreasdrüse und in altem Käse (τυρός), und entsteht aus vielen thierischen Substanzen (Eiweiss, Horn, Haaren) beim Kochen mit Salzsäure oder Schwefelsäure, beim Schmelzen mit Kali oder durch Fäulniss (neben Leucin, Asparaginsäure etc). Synthetisch ist es aus p-Amidophenylalanin (aus Phenylaethylaldehyd, s. S. 747) durch Einwirkung von 1 Mol. NO_2K auf das HCl-Salz erhalten worden. Es löst sich in 150 Th. kochenden Wassers und krystallisirt in feinen seideglänzenden Nadeln; in Alkohol ist es sehr schwer löslich, in Aether unlöslich. Beim Kochen der wässerigen Lösung mit salpetersaurem Quecksilberoxyd entsteht ein gelber Niederschlag, der nach Zusatz von mit viel Wasser verdünter rauchender Salpetersäure beim Aufkochen dunkelroth gefärbt wird (empfindliche Reaction). Als Amidosäure verbindet sich Tyrosin mit Säuren und Basen zu Salzen. Auf 270° erhitzt zerfällt es in CO_2 und Oxyphenylaethylamin $C_6H_4(OH).CH_2.CH_2.NH_2$. Mit KOH geschmolzen zerfällt es in Paraoxybenzoësäure, NH_3 und Essigsäure; durch Fäulniss entsteht Hydroparacumarsäure, durch salpetrige Säure p-Oxyphenylmilchsäure $C_6H_4(OH).CH_2.CH(OH).CO_2H$ (Ann. 219, 236).

Phloretinsäure $C_6H_4{<}^{OH}_{CH(CH_3).CO_2H}$ (1, 4), Oxyphenyl-α-propionsäure, entsteht zugleich mit Phloroglucin beim Erhitzen von Phloretin mit Kalilauge (s. S. 683); synthetisch ist sie aus p-Amidohydratropasäure (s. S. 748) erhalten worden. Sie krystallisirt in langen Prismen, ist in heissem Wasser leicht löslich und schmilzt bei 128—130°. Eisenchlorid färbt die Lösung grün. Beim Erhitzen mit Baryt zerfällt sie in CO_2

und Aethylphenol, beim Schmelzen mit KOH in Paraoxybenzoësäure und Essigsäure. Durch Oxydation von Methylphloretinsäure entsteht Anissäure; direct lässt sich Phloretinsäure gleich den Kresolen nicht oxydiren (vgl. S. 673).

4) Phenyloxypropionsäuren $C_6H_5.C_2H_3(OH).CO_2H$. 4 Isomere:

1) $C_6H_5.C(OH)\begin{cases}CH_3\\CO_2H\end{cases}$ — α-Phenylmilchsäure, Atrolactinsäure

2) $C_6H_5.CH\begin{cases}CH_2.OH\\CO_2H\end{cases}$ — α-Phenylhydracrylsäure, Tropasäure

3) $C_6H_5.CH_2.CH(OH).CO_2H$ — β-Phenylmilchsäure

4) $C_6H_5.CH(OH).CH_2.CO_2H$ — β-Phenylhydracrylsäure.

1. Die sog. **Atrolactinsäure** entsteht aus α-Bromhydratropasäure (S. 748) beim Kochen mit Sodalösung, und aus Hydratropasäure durch Oxydation mit Chamäleon. Synthetisch wird sie aus Acetophenon $C_6H_5.CO.CH_3$ mittelst CNH und Schwefelsäure oder verdünnter Salzsäure erhalten; beim Kochen des Cyanides mit conc. Salzsäure entsteht β-Chlorhydratropasäure (S. 748) (vgl. Ber. **14**, 1352 u. 1980). Sie ist in Wasser leicht löslich, krystallisirt mit $^1/_2$ Mol. H_2O in Nadeln oder Tafeln und verliert das Wasser bei 80—85°. Schmilzt wasserhaltig bei 91°, wasserfrei bei 93°. Bleibt beim Erhitzen mit Barytwasser unverändert, zerfällt aber mit conc. Salzsäure gekocht in Wasser und Atropasäure.

2. **Tropasäure**, aus den Alkaloiden Atropin und Belladonin beim Erwärmen mit Barytwasser erhalten, entsteht künstlich aus β-Chlorhydratropasäure (S. 748) beim Kochen mit Kaliumcarbonatlösung (Ann. **209**, 25). Sie ist in Wasser schwerer löslich, krystallisirt in Nadeln oder Tafeln und schmilzt bei 117°. Zerfällt beim Kochen mit Barytwasser in Wasser und Atropasäure.

3. **β-Phenylmilchsäure** $C_6H_5.CH_2.CH(OH).CO_2H$, **Benzylglycolsäure** entsteht aus Phenylacetaldehyd (S. 709) mittelst CNH und Salzsäure, und aus Benzyltartronsäure $C_6H_5.CH_2.C(OH)(CO_2H)_2$ beim Erhitzen auf 180°. Krystallisirt aus Wasser in grossen Prismen, schmilzt bei 97° und zerfällt mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt bei 130° in Phenylaethylaldehyd und Ameisensäure. Wird durch Kochen mit Wasser nicht verändert.

4. **β-Phenylhydracrylsäure** $C_6H_5.CH(OH).CH_2.CO_2H$, gew. Phenylmilchsäure genannt, entsteht aus β-Bromhydrozimmtsäure (S. 746) beim Kochen mit Wasser, ferner aus Zimmtsäure durch Addition von unterchloriger Säure:

$$C_6H_5.CH{:}CH.CO_2H + ClOH = C_6H_5.CH(OH).CHCl.CO_2H$$

und Reduction der so gebildeten gechlorten Säure mit Natriumamalgam. Sie ist in kaltem Wasser leicht löslich und schmilzt bei 94°. Beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure zerfällt sie (ähnlich den β-Oxysäuren) schon bei 100° in H_2O und Zimmtsäure (neben wenig Styrol) (Ber. **13**, 304). Beim Erwärmen mit den Haloidsäuren bildet sie Phenyl-β-halogenpropionsäuren (S. 746).

Phenylhalogenmilchsäuren (v. S. 350).

$C_6H_5.CH(OH).CHCl.CO_2H$ — sog. Phenyl-α-chlormilchsäure

und $C_6H_5.CHBr.CH(OH).CO_2H$ — Phenyl-β-brommilchsäure.

Die sog. **Phenyl-α-chlormilchsäure** entsteht aus Phenylacrylsäure (Zimmtsäure) durch Einwirkung von Chlor in alkalischer Lösung (s. oben und Ann. **219**, 184). Sie krystallisirt mit 1 Mol. Wasser, das im Exsiccator entweicht; schmilzt wasserhaltig bei 79°, wasserfrei bei 104°. Die sog. **Phenyl-α-brommilchsäure** entsteht aus Zimmtsäure-dibromid (S. 746) beim Kochen mit Wasser, krystallisirt mit 1 H_2O in Blättchen, schmilzt gegen 121°, verliert das Krystallwasser und schmilzt dann bei 125°. Beide Säuren geben beim Kochen mit Alkalien Phenylacetaldehyd (S. 709) neben β-Phenylglycerinsäure (s. Ann. **219**, 180).

Phenyl-β-brommilchsäure (s. oben) entsteht durch Einwirkung von HBr-Säure auf β-Phenylglycerinsäure (S. 773) und ist nicht näher beschrieben (s. Ber. **16**, 2820).

Nitrophenylmilchsäuren $C_6H_4(NO_2).CH(OH).CH_2.CO_2H$.

Alle drei Isomere (o-, m- und p-) entstehen aus den 3 Nitrozimmtsäuren, indem man sie durch Addition von HBr in die Nitrophenylbrompropionsäuren $C_6H_4(NO_2).CHBr.CH_2.CO_2H$ überführt und letztere mit Natriumcarbonat behandelt, wobei in der Kälte zugleich ihre β-Lactone (v. S. 343) $C_6H_4(NO_2).CH<\begin{matrix}CH_2\\O\end{matrix}>CO$ gebildet werden (s. Ber. **16**, 2209, **17**, 595). Die Orthonitrosäure entsteht auch durch Condensation von o-Nitrobenzaldehyd mit Acetaldehyd durch wenig Barytwasser und Oxydation des so zunächst gebildeten Aldehydes mit Silberoxyd (Ber. **16**, 2206). Sie schmilzt bei 126° und bildet beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure auf 190° o-Nitrozimmtsäure. Ihr β-Lacton schmilzt bei 124° und zerfällt beim Kochen mit Wasser in CO_2 und o-Nitrostyrol. Durch Reduction der o-Nitrophenylmilchsäure entsteht Oxydihydrocarbostyril (Ber. **17**, 2011).

Die Metanitrosäure schmilzt bei 105°, ihr β-Lacton bei 98°. Die Paranitrosäure entsteht aus p-Nitrozimmtaldehyd durch Oxydation mit Silberoxyd (s. o.) und schmilzt bei 132°; ihr Lacton bei 92°. Durch Erhitzen der 3 Nitrosäuren mit alkoh. Zinkchlorid entstehen nicht ihre Lactone, sondern ihre Ester (Ber. **17**, 1659).

Durch Einwirkung von alkoh. Kali auf die Phenylchlor- und brommilchsäuren sind (neben Phenylbrenztraubensäure, S. 752) zwei als **Phenyloxyacrylsäuren** oder **Oxyzimmtsäuren** bezeichnete Säuren erhalten worden (Ber. **16**, 2815):

$C_6H_5.CH:C(OH).CO_2H$ und $C_6H_5.C(OH):CH.CO_2H$

Phenyl-α-oxyacrylsäure Phenyl-β-oxyacrylsäure.

Es scheint aber, dass wenigstens die eine dieser Säuren die **Phenylglycidsäure** $C_6H_5.CH.CH.CO_2H$ darstellt (Ber. **20**, 2465).
\O/

Genauer erforscht sind die aus den Nitrophenyl-chlormilchsäuren durch alkoh. Kali entstehenden **Nitrophenylglycidsäuren** (vergl. S. 446).

$C_6H_4(NO_2).CH(OH)$ $C_6H_4(NO_2).CHCl$ $C_6H_4(NO_2).CH$
$CHCl$ u. $CH.OH$ geben CH
CO_2H CO_2H CO_2H

Nitrophenyl-α-chlormilchs. Nitrophenyl-β-chlormilchs. Nitrophenylglycids.

Die Paranitrophenylglycidsäure schmilzt gegen 280° unter Zersetzung. Mit HCl-Säure verbindet sie sich zu p-Nitrophenyl-β-chlormilchsäure, welche gleich der α-Säure bei 167—168° schmilzt und mit alkoh. Kali wieder die Glycidsäure bildet. Durch Schwefelsäure und Wasser wird die Glycidsäure in p-Nitrophenylglycerinsäure übergeführt (Ber. **19**, 2643).

Die Orthonitrophenylglycidsäure, aus o-Nitrozimmtsäure erhalten (Ber. **13**, 2262), bildet mit 1 Mol. H_2O bei 94° schmelzende Krystalle; wasserfrei schmilzt sie bei 108°. Mit HCl-Säure verbindet sie sich zu o-Nitrophenyl-β-chlormilchsäure, welche bei 126° schmilzt und mit alkoh. Kali wieder die Glycidsäure bildet (Ber. **19**, 2649). Beim Kochen mit Wasser entstehen aus der o-Nitroglycidsäure Anthranil (S. 737) und Anthroxanaldehyd.

Säuren $C_{10}H_{12}O_3$.

Phenyl-γ-oxybuttersäure $C_6H_5.CH(OH).CH_2.CH_2.CO_2H$ wird aus ihren Salzen in der Kälte durch Salzsäure gefällt und schmilzt bei 75°, unter Spaltung in Wasser und ihr Lacton — das **Phenylbutyrolacton** $C_{10}H_{10}O_2$. Letzteres entsteht aus Phenylbrombuttersäure (aus Isophenylcrotonsäure) durch Sodalösung, schmilzt bei 37° und siedet bei 306° (Ann. **216**, 103).

Propyloxybenzoësäuren $C_6H_3(OH)\begin{cases}C_3H_7\\CO_2H\end{cases}$. Von den 20 möglichen Isomeren dieser Formel (mit norm. Propyl und Isopropyl) sind 6 Säuren bekannt.

Oxyisopropylbenzoësäure $C_6H_4\begin{cases}C(OH)(CH_3)_2\\CO_2H\end{cases}$, **Oxycuminsäure**, entsteht aus Cuminsäure (S. 749) durch Hydroxylirung des Isopropyl bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat (v. S. 336). Sie krystallisirt aus heissem Wasser in dünnen Prismen und schmilzt bei 156°. Ihre Sulfosäure entsteht in gleicher Weise aus p-Cymol- und p-Isocymolsulfosäure (S. 562) mit $KMnO_4$ (v. Ber. **14**, 2391). Beim Kochen mit Salzsäure geht sie unter Wasserabspaltung in **Propenylbenzoësäure** $C_6H_4\begin{cases}C(CH_3):CH_2\\CO_2H\end{cases}$ über, die bei 161° schmilzt.

In gleicher Weise entstehen aus Nitrocuminsäure **Nitrooxypropylbenzoësäure** und **Nitropropenylbenzoësäure** und durch Reduction der letzteren die Amidosäuren. Die Amidooxypropylbenzoësäure bildet die Cumazonsäure-verbindungen (s. Ber. **16**, 2577, **17**, 1303), welche den Aethenylamidophenolen (S. 668) analog constituirt sind. Durch Einwirkung von salpetriger Säure bildet die Amidopropenylbenzoësäure Methylcinnolincarbonsäure (s. Ber. **17**, 724).

Einbasische Dioxysäuren.

1) Dioxybenzoësäuren $C_7H_6O_4 = C_6H_3(OH)_2.CO_2H$.

Dieselben werden auch als Carbonsäuren der entsprechenden Dioxybenzole $C_6H_4(OH)_2$ (Resorcin, Pyrocatechin, Hydrochinon) bezeichnet, indem sie aus letzteren durch directe Einführung von

CO_2H (beim Erhitzen mit Ammonium- oder Kaliumcarbonat, s. S. 727) oder durch Oxydation der entsprechenden Aldehyde $C_6H_3(OH)_2$. CHO (S. 713) gebildet werden können. Drei der 6 möglichen Isomeren deriviren vom Resorcin (1, 3), zwei vom Pyrocatechin (1, 2), eine von Hydrochinon (1, 4). Umgekehrt entstehen aus ihnen durch Abspaltung von CO_2 wieder die Dioxybenzole.

1) **Symm. Dioxybenzoësäure** (1, 3, 5), **α-Resorcylsäure,** welche dem Orcin (S. 680) entspricht, entsteht aus der symm. α-Disulfobenzoësäure beim Schmelzen mit KOH. Sie krystallisirt mit $1^1/_2$ H_2O, schmilzt bei 233° und bildet durch Abspaltung von CO_2 Resorcin. Durch Eisenchlorid wird sie nicht gefärbt. Beim Destilliren oder Erhitzen mit Schwefelsäure auf 130° bildet sie Anthrachryson, ein Derivat des Anthracens. Ihr Dimethylaether $C_6H_3(O.CH_3)_2.CO_2H$ entsteht durch Oxydation von Dimethylorcin und schmilzt bei 176°.

2) **β-Resorcylsäure** (1, 2, 4—CO_2H in 1) entsteht aus Resorcin beim Erhitzen mit Kaliumdicarbonat (Ber. 18, 1985), ferner aus β-Disulfobenzoësäure, aus β-Resorcylaldehyd und aus Umbelliferon beim Schmelzen mit KOH. Sie ist in kaltem Wasser schwer löslich, krystallisirt mit $^1/_2$, $2^1/_2$ (und 3) Mol. Wasser in feinen Nadeln, schmilzt wasserfrei bei 213° und zerfällt in CO_2 und Resorcin. Durch Eisenchlorid wird sie dunkelroth gefärbt. Ein Derivat der β-Resorcylsäure ist das sog. Peonol (Ber. 19, 1777).

3) **γ-Resorcylsäure** (1, 2, 6—CO_2H in 1), neben β-Resorcylsäure aus Resorcin mit Ammoniumcarbonat entstehend (Ber. 13, 2380), zersetzt sich über 150° in CO_2 und Resorcin, und wird durch Eisenchlorid blauviolett gefärbt. Sie reducirt beim Erwärmen alkal. Kupferlösung und ammoniak. Silberlösung.

4) **Hydrochinoncarbonsäure** (1, 4, CO_2H), **Oxysalicylsäure,** ist zuerst aus Gentisin erhalten worden, daher auch Gentisinsäure genannt. Sie entsteht aus Brom-, p-Jod- und Amidosalicylsäure, ferner aus Hydrochinon mit Kaliumdicarbonatlösung und aus Gentisinaldehyd (aus Hydrochinon) beim Schmelzen mit KOH (Ber. 14, 1988). Sie schmilzt bei 200° und zerfällt gegen 215° in CO_2 und Hydrochinon. Wird durch Eisenchlorid tief blau gefärbt und reducirt beim Erwärmen alkal. Kupfer- und ammon. Silberlösung. Durch Oxydation bildet sie eine gelb gefärbte Säure, die durch Reductionsmittel wieder entfärbt wird und wahrscheinlich die Chinoncarbonsäure $C_6H_3(O_2).CO_2H$ darstellt.

5) **Pyrocatechin-orthocarbonsäure** (1, 2, 3—CO_2 in 1) entsteht aus m-Jodsalicylsäure beim Schmelzen mit KOH, und aus Brenzcatechin beim Erhitzen mit Ammoniumcarbonat auf 140° (neben Protocatechusäure). Sie krystallisirt in feinen Nadeln (mit $2H_2O$), wird durch Eisenchlorid intensiv blau gefärbt, schmilzt wasserfrei bei 204° und zerfällt schon von 160° an in CO_2 und Brenzcatechin (Ber. 16, 81, Ann. 220, 117).

6) **Protocatechusäure** $C_6H_3(OH)_2,CO_2H$ (1, 3, 4—CO_2H in 1), Pyrocatechin-paracarbonsäure, entsteht aus vielen Triderivaten des Benzols (wie Brom- und Jodparaoxybenzoësäure, Bromanis-

säure, Para- und Metakresolsulfosäure, Eugenol, Catechin), wie auch aus verschiedenen Harzen (Benzoë, Asa foetida, Myrrha) beim Schmelzen mit Kalihydrat (gewöhnlich zugleich neben Paraoxybenzoësäure; ferner aus Hydrochinon beim Erhitzen mit Ammoniumcarbonat (neben Pyrocatechin-orthocarbonsäure) und durch Einwirkung von Brom auf wässerige Chinasäure. Man gewinnt sie am leichtesten aus Kino (S. 776) durch Eintragen in geschmolzenes Aetznatron (Ann. 177, 188). Sie krystallirt mit $1H_2O$ in glänzenden Nadeln oder Blättchen und löst sich leicht in heissem Wasser, Alkohol und Aether. Bei 100° verliert sie das Krystallwasser, schmilzt bei 199° und zersetzt sich weiter in CO_2 und Pyrocatechin. Eisenchlorid färbt die Lösung grün; nach Zusatz sehr verdünnter Sodalösung wird sie blau, später roth (ähnlich reagiren alle Derivate mit dem Protocatechusäurerest $(OH)_2C$ — Ber. 14, 958). Eisenoxydulsalze färben ihre Salzlösungen violett. Sie reducirt ammoniak. Silberlösung, nicht aber alkalische Kupferlösung.

Beim Kochen mit wässeriger Arsensäure entsteht Diprotocatechusäure $C_{14}H_{10}O_7$, eine Gerbsäure, die der gew. Gerbsäure sehr ähnlich ist, aber durch Eisenoxyd grün gefärbt wird.

Durch Erhitzen mit Kalilauge und CH_3J oder C_2H_5J entstehen Dimethyl- oder Diaethyl-protocatechusäure.

Die **Dimethyl-protocatechusäure** $C_6H_3\begin{cases}(O.CH_3)_2\\CO_2H\end{cases}$ entsteht auch aus Dimethyl-protocatechualdehyd (S. 715), Methylkreosol (S. 681) und Methyleugenol durch Oxydation mit Kaliumpermanganat. Sie bildet die sog. Veratrumsäure $C_9H_{10}O_4$, welche zugleich mit Veratrin (s. die Alkaloide) im Sabadillsamen (von *Veratrum Sabadilla*) enthalten ist. Sie krystallisirt aus heissem Wasser in Nadeln, die bei 179,5° schmelzen. Mit Salzsäure auf 150° erhitzt, bildet sie durch Abspaltung einer Methylgruppe die beiden Monomethylverbindungen. Mit Kalk oder Baryt erwärmt zerfällt sie in CO_2 und Dimethyl-pyrocatechin (S. 677).

Die **Diaethyl**protocatechusäure schmilzt bei 149°.

Monomethyl-protocatechusäuren $C_8H_8O_4$:

1) $C_6H_3\begin{cases}CO_2H\ (1)\\O.CH_3\ (3)\\OH\ (4)\end{cases}$ und 2) $C_6H_3\begin{cases}CO_2H\ (1)\\OH\ (3).\\O.CH_3\ (4)\end{cases}$

Die erstere Verbindung bildet die **Vanillinsäure**, welche durch energische Oxydation ihres Aldehydes Vanillin (und von Coniferin — S. 714), ferner von Aceteugenol, Acetferulasäure und Acet-homovanillinsäure mittelst Kaliumpermanganat erhalten wird (vergl. S. 717). Sie krystallisirt aus heissem Wasser in glänzenden Nadeln, schmilzt bei 211° und ist sublimirbar. Mit Salzsäure auf 150° erhitzt zerfällt sie in Methylchlorid und Protocatechusäure; mit Kalk destillirt bildet sie Guajacol. Durch Methylirung bildet sie Dimethylprotocatechusäure, aus welcher sie durch partielle Entmethylirung wieder erhalten werden kann.

Die isomere Monomethyl-protocatechusäure (Formel 2), **Isovanillinsäure** genannt, zuerst aus Hemipinsäure erhalten, entsteht neben der Vanillinsäure durch Methylirung der Protocatechusäure oder durch Entmethylirung der Dimethyl-protocatechusäure; ferner durch Oxydation von Hesperitinsäure. Sie schmilzt bei 250°.

In naher Beziehung zu der Vanillinsäure stehen Coniferylalkohol (S 714), Eugenol und Ferulasäure, welche ungesättigte Seitengruppen enthalten und daher bei den Zimmtsäureverbindungen abgehandelt werden. In naher genetischer Beziehung stehen ferner Meconin, Opiansäure und Hemipinsäure, welche bei den zweibasischen Säuren erwähnt werden.

Der Methylen-aether der Protocatechusäure ist die

Piperonylsäure $C_8H_6O_4 = C_6H_3\begin{pmatrix}O\\O\end{pmatrix}CH_2).CO_2H$, Methylen-protocatechusäure, welche durch Oxydation ihres Aldehydes, des Piperonals (S. 715) und von Safrol mit Kaliumpermanganat erhalten wird. Synthetisch entsteht sie durch Erhitzen von Protocatechusäure mit Methylenjodid und Kalilauge, und kann umgekehrt durch Erhitzen mit Salzsäure in Protocatechusäure und Kohlenstoff gespalten werden. Sie sublimirt in feinen Nadeln, schmilzt bei 228° und ist in heissem Wasser nur schwer löslich. Mit Wasser auf 210° erhitzt zerfällt sie in Pyrocatechin, CO_2 und Kohle.

Die der Piperonylsäure ganz analoge Aethylen-protocatechusäure, mittelst Aethylenbromid erhalten, schmilzt bei 133°.

Aetherderivate der Protocatechusäure mit dem dreiwerthigen Phenol Phloroglucin (S. 683) sind: **Luteolin, Maclurin** und **Catechin.** Luteolin $C_{20}H_{12}O_8$ findet sich in der *reseda luteola* und krystallisirt in feinen gelben Nadeln. Wird durch Eisenchlorid grün gefärbt. Beim Schmelzen mit Kalihydrat zerfällt es in Protocatechusäure und Phloroglucin:

$$C_{20}H_{12}O_8 + 3H_2O = 2C_7H_6O_4 + C_6H_3(OH)_3.$$

Maclurin und Catechin werden gewöhnlich zu den Gerbsäuren gerechnet (S. 776); mit Kalihydrat geschmolzen zerfallen sie ebenfalls in Protocatechusäure und Phloroglucin.

Säuren $C_8H_8O_4$:

a) Dioxyphenylessigsäuren $C_6H_3(OH)_2.CH_2.CO_2H$.

1) **Homoprotocatechusäure** und ihre Monomethylaethersäure, die sog. **Homovanillinsäure** haben die gleiche Stellung der Seitengruppen, wie die Procatechusäure und die Vanillinsäure (S. 770):

$$C_6H_3\begin{cases}CH_2.CO_2H & (1)\\ OH & (3)\\ OH & (4)\end{cases} \quad \text{und} \quad C_6H_3\begin{cases}CH_2.CO_2H & (1)\\ O.CH_3 & (3)\\ OH & (4).\end{cases}$$

Letztere entsteht neben Vanillinsäure durch gemässigte Oxydation von Acetyleugenol $C_6H_3\begin{pmatrix}O.CH_3\\O.C_2H_3O\end{pmatrix}.C_3H_5$ und Verseifen der zunächst gebildeten Acetylverbindung. Sie schmilzt bei 143° und zerfällt mit Salzsäure auf 180° erhitzt in Methylchlorid und Homoprotocatechusäure, welche bei 127° schmilzt und mit Kalk erhitzt Homopyrocatechin bildet (S. 681).

2) **Symm. Dioxyphenylessigsäure** (1, 3, 5). Der Triaethylester der von ihr derivirenden Dicarbonsäure entsteht durch Condensation von Acetondicarbonsäureester (s. S. 550); er schmilzt bei 98° und giebt beim Verseifen (indem zugleich $2CO_2$ abgespalten werden) die Dioxyphenylessigsäure. Letztere ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich, krystallisirt mit 1 Mol. H_2O in nadel- oder tafelförmigen Krystallen, die bei 54° schmelzen. In ihren Reactionen ist sie dem Orcin sehr ähnlich, das aus ihr durch Erhitzen ihres Silbersalzes gebildet wird (Ber. 19, 1449).

b) Dioxytoluylsäuren $C_6H_2(OH)_2\begin{cases}CH_3\\CO_2H\end{cases}$. Von den 5 bekannten Säuren dieser Formel sei die **Orsellinsäure** erwähnt. In verschiedenen Flechten der Gattungen der Roccella und Lecanora findet sich die Orsellsäure oder Lecanorsäure $C_{16}H_{14}O_7 + H_2O$, welche ihnen durch Aether oder Kalkmilch entzogen werden kann. Sie bildet im Wasser fast unlösliche Krystalle, schmilzt bei 153° und wird durch Eisenchlorid roth gefärbt. Beim Kochen mit Kalkwasser geht sie in Orsellinsäure $C_8H_8O_4$ über. Letztere bildet in Wasser leicht lösliche Prismen und wird durch Eisenchlorid violett gefärbt. Sie schmilzt bei 176° und zersetzt sich in CO_2 und Orcin $C_6H_3(CH_3)(OH)_2$ (S. 680).

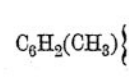
Eine aetherartige Verbindung der Orsellinsäure mit Erythrit $C_4H_6(OH)_4$ (S. 463) ist das Erythrin $C_{20}H_{22}O_{10}$ (Erythrinsäure). Dasselbe findet sich in der Flechte roccella fusciformis, welche zur Orseille-Fabrikation dient (S. 680), und wird derselben durch Kalkmilch entzogen. Das Erythrin krystallisirt mit $1^1/_2$ Mol. H_2O und ist in heissem Wasser nur schwer löslich. Durch Ammoniak wird es an der Luft roth gefärbt. Beim Kochen mit Wasser oder Barytwasser zerfällt es in Orsellinsäure oder Pikroerythrin:

$$C_{20}H_{22}O_{10} + H_2O = C_8H_8O_4 + C_{12}H_{16}O_7.$$

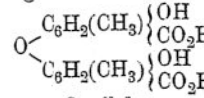
Das Pikroerythrin $C_{12}H_{16}O_7 + H_2O$ bildet in Alkohol und Aether lösliche Krystalle und wird beim weiteren Kochen mit Barytwasser in Erythrit, Orcin und CO_2 gespalten:

$$C_{12}H_{16}O_7 + H_2O = C_4H_{10}O_4 + C_7H_8O_2 + CO_2.$$

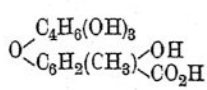
Die Structur dieser Verbindungen ist folgende:



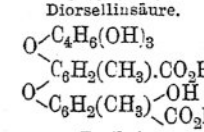
Orsellinsäure



Orsellsäure
Diorsellinsäure.



Pikroerythrin
Orsellinsäure-Erythrinaether



Erythrin
Diorsellinsäure-Erythritaether.

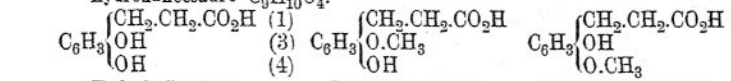
---

3) Säuren $C_9H_{10}O_4$.

Hydroumbellsäure $C_6H_3(OH)_2.CH_2.CH_2.CO_2H$ (1, 2, 4—CH_2 in 1) mit

der gleichen Stellung der Seitengruppen wie in der β-Resorcylsäure (S. 769), entsteht aus Umbellsäure $C_9H_8O_4$ und Umbelliferon $C_9H_6O_3$ (s. dieses) durch Einwirkung von Natriumamalgam. Zersetzt sich über 110° unter Abscheidung von Wasser und schmilzt gegen 120°. Wird durch Eisenchlorid grün gefärbt und reducirt alkal. Kupfer- und Silberlösung. Mit KOH geschmolzen bildet sie Resorcin.

Hydrokaffeesäure $C_9H_{10}O_4$.

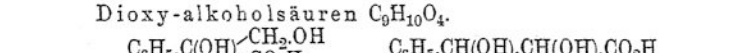


Hydrokaffeesäure Hydroferulasäure Isohydroferulasäure.

Die Hydrokaffeesäure, mit derselben Stellung der Seitengruppen wie in der Protocatechusäure, entsteht aus Kaffeesäure mit Natriumamalgam, wird durch Eisenchlorid etc. wie die Protocatechusäure gefärbt (vgl. S. 770), und reducirt alk. Kupfer- und Silberlösung. Ihre der Vanillin- und Isovanillinsäure entsprechenden Monomethylaether, **Hydroferulasäure** und **Isohydroferulasäure** genannt, entstehen aus Ferulasäure und Isoferulasäure mit Natriumamalgam; erstere schmilzt bei 90°, letztere bei 147° (Ber. 14, 965).

Everninsäure $C_9H_{10}O_4 = C_6H(OH)_2(CH_3)_2.CO_2H(?)$ aus der Evernsäure $C_{17}H_{16}O_7$ (aus der Flechte Evernia Prunastri) beim Kochen mit Baryt neben Orsellinsäure entstehend, schmilzt bei 157° und wird durch Eisenchlorid violett gefärbt.

Dioxy-alkoholsäuren $C_9H_{10}O_4$.



α-Phenylglycerinsäure β-Phenylglycerinsäure

Die **α-Säure, Atroglycerinsäure**, entsteht aus αβ-Dibromhydratropasäure (S. 748) beim Kochen mit überschüssigen Alkalien; ferner aus Benzoylcarbinol (S. 700) mittelst CNH und Salzsäure (Ber. 16, 1292). Sie krystallisirt aus Wasser in kleinen Warzen und schmilzt bei 146°.

Die **β-Säure, Styceringäure**, entsteht aus αβ-Dibromhydrozimmtsäureester (S. 746), indem man mittelst benzoësaurem Silber zunächst den Dibenzoylester darstellt und letzteren verseift; ferner aus Phenyl-α-chlormilchsäure und den zwei Phenyloxyacrylsäuren (S. 767) beim Kochen mit Wasser (neben Phenylaethylaldehyd). In Wasser leicht lösliche Nadeln, die bei 143° schmelzen und sich in Phenylaethylaldehyd, CO_2 und Wasser spalten. p- und o-**Nitrophenylglycerinsäure** sind aus den Nitrophenylglycidsäuren (S. 767) erhalten worden.

Einbasische Trioxysäuren.

Trioxybenzoesäuren $C_7H_6O_5$. Von den 6 möglichen Isomeren sind 3 bekannt:

1) **Gallussäure** $C_6H_2(OH)_3.CO_2H$ (1, 3, 4, 5 — CO_2H in 1) findet sich im freien Zustande in den Galläpfeln, im Thee, in den Früchten von *Caesalpinia coriaria* (Divi-Divi), in der Gra-

natwurzelrinde und in verschiedenen anderen Pflanzen; gebunden, meist als Glycosid, kommt sie in einigen Gerbsäuren vor. Man gewinnt sie aus der gew. Gerbsäure (Tannin) durch Kochen mit verdünnten Säuren. Künstlich entsteht sie aus Dijodsalicylsäure beim Erhitzen mit Kaliumcarbonat auf 130°; ferner aus Bromdioxybenzoësäure, Bromprotocatechusäure und Veratrumsäure (S. 770) beim Schmelzen mit Kali.

Die Gallussäure derivirt, ähnlich wie die Pyrogallolcarbonsäure (s. unten), vom benachbarten Trioxybenzol (Pyrogallol); da in der letzteren das Carboxyl zu einem Hydroxyl in der Orthostellung steht und nur 2 Pyrogallolcarbonsäuren möglich sind, so stellt die Gallussäure das zweite Isomere dar (Ber. 17, 1090).

Die Gallussäure krystallisirt mit 1 Mol. H_2O in feinen seideglänzenden Nadeln. Löst sich in 3 Th. kochenden Wassers, in 130 Th. bei 12°; sehr leicht in Alkohol und Aether. Schmeckt schwach säuerlich adstringirend. Schmilzt und zersetzt sich gegen 220° in CO_2 und Pyrogallol $C_6H_3(OH)_3$. Sie reducirt Gold- und Silbersalze (es beruht hierauf ihre Anwendung in der Photographie). Eisenchlorid fällt aus der Lösung einen blauschwarzen Niederschlag.

Obgleich einbasisch, vermag die Gallussäure als dreiwerthiges Phenol auch mit 4 Aeq. der Metalle Salze zu bilden. Die Alkalisalze absorbiren in Lösung an der Luft Sauerstoff und färben sich braun.

Mit Acetylchlorid bildet die Gallussäure die Triacetylverbindung $C_6H_2(O.C_2H_3O)_3.CO_2H$, welche aus Alkohol in Nadeln krystallisirt. Der Aethylester $C_6H_2(OH)_3.CO_2.C_2H_5$ krystallisirt mit $2^1/_2$ Mol. H_2O und ist in Wasser löslich; wasserfrei schmilzt er gegen 150° und sublimirt. Die Triaethylgallussäure $C_6H_2(O.C_2H_5)_3.CO_2H$, aus Gallussäure, schmilzt bei 112° und bildet ein leicht lösliches Baryumsalz (Ber. 17, 1090).

Beim Erhitzen von Gallussäure mit Schwefelsäure (4 Th.) auf 140° geht sie in Rufigallussäure $C_{14}H_8O_8$, ein Derivat des Anthracens, über (s. dieses).

Durch Oxydationsmittel, wie Arsensäure, Silberoxyd, Jod und Wasser, geht die Gallussäure in Ellagsäure $C_{14}H_8O_9$ über. Dieselbe findet sich in den Bezoarsteinen (Darmconcretionen persischer Ziegen). Man gewinnt sie aus denselben durch Kochen mit Kalilauge und Fällen mit Salzsäure. Die Ellagsäure scheidet sich mit 1 H_2O als krystallinisches Pulver aus und ist in Wasser unlöslich.

2) **Pyrogallolcarbonsäure** $C_6H_2(OH)_3.CO_2H$ (1, 2, 3, 4—CO_2 in 1) entsteht durch Kochen von Pyrogallol mit einer Lösung von Kaliumcarbonat. Sie ist in kaltem Wasser schwer löslich, krystallisirt mit $^1/_3$ H_2O in glänzenden Nadeln und sublimirt im CO_2-Strom unzersetzt. Wird durch Eisenchlorid violett gefärbt und reducirt alkal. Kupfer- und Silberlösung. Die Triaethylpyrogallolcarbonsäure $C_6H_2(O.C_2H_5)_3.CO_2H$ krystallisirt in langen glänzenden Nadeln und schmilzt bei 105°. Sie

entsteht auch durch Oxydation der Triaethyldaphnetinsäure (s. diese). Durch Abspaltung von CO_2 bildet sie Triaethylpyrogallol (S. 683).

3) **Phloroglucincarbonsäure** $C_6H_2(OH)_3.CO_2H$ (1, 2, 4, 6—CO_2H in 1) entsteht aus Phloroglucin durch Erhitzen mit Kaliumbicarbonat (Ber. 17, 2103). Sie krystallisirt mit 1 Mol. H_2O, ist sehr unbeständig und zerfällt schon gegen 100°, auch beim Kochen mit Wasser in CO_2 und Phloroglucin.

4) **Oxyhydrochinoncarbonsäure** $C_6H_2(OH_3).CO_2H$ (1, 2, 4, CO_2H) ist im freien Zustande nicht bekannt. Ihre Triaethylaethersäure $C_6H_2(O.C_2H_5)_3.CO_2H$ entsteht aus Aesculetin, schmilzt bei 134° und giebt durch Abspaltung von CO_2 Triaethyloxyhydrochinon (s. S. 684).

Gerbsäuren.

Unter Gerbstoffen oder Gerbsäuren versteht man im Pflanzenreiche sehr verbreitete Substanzen, welche in Wasser löslich, herb adstringirend schmecken, durch Eisenoxydsalze dunkelblau oder grün gefärbt werden (Tinte), Leimlösung fällen und mit thierischen Häuten (Leim) eine Verbindung eingehen (Leder). Sie dienen daher zur Lederfabrikation und zur Bereitung von Tinte. Durch neutrales essigsaures Blei werden sie aus der wässerigen Lösung gefällt.

Einige dieser Gerbsäuren scheinen Glycoside der Gallussäure, d. h. aetherartige Verbindungen derselben mit Zuckerarten zu sein; beim Kochen mit verdünnten Säuren zerfallen sie in Gallussäure und Traubenzucker. Andere enthalten anstatt Traubenzucker Phloroglucin $C_6H_3(OH)_3$. Dagegen scheint die gew. Gerbsäure, das Tannin, wenigstens in ganz reinem Zustande, kein Glycosid, sondern Digallussäure zu sein.

Beim Schmelzen mit Kalihydrat bilden die Gerbsäuren meist Protocatechusäure und Phloroglucin.

Gallusgerbsäure, Tannin $C_{14}H_{10}O_9 + 2H_2O$, **Digallussäure**, findet sich in grosser Menge (gegen 50%) in den Galläpfeln (pathologischen Concretionen auf Eichenarten, *Quercus infectoria*, entstanden durch den Stich von Insekten); ferner im Sumach (*Rhus coriaria*), im Thee und in anderen Pflanzen. Künstlich entsteht sie aus Gallussäure durch Oxydation mit Silbernitrat, durch Erhitzen derselben mit $POCl_3$ auf 130° oder durch Kochen mit verdünnter Arsensäure. Umgekehrt geht sie durch Kochen mit verdünnten Säuren oder Alkalien wieder in Gallussäure über (ohne dass Zucker auftritt):

$$C_{14}H_{10}O_9 + H_2O = 2C_7H_6O_5.$$

Es ist daher das reine Tannin als eine Digallussäure zu betrachten (v. Ber. 17, 1478).

Am leichtesten gewinnt man das Tannin aus den Galläpfeln. Fein zertheilte Galläpfel werden mit einem Gemenge von Aether und Alkohol in einem Extractionsapparate ausgezogen. Die Lösung trennt sich in zwei Schichten, von denen die untere, wässerige, hauptsächlich Tannin enthält. Durch Verdunsten derselben erhält man das Tannin (s. Zeitschr. analyt. Chem. 11, 367).

Die reine Gallusgerbsäure ist eine farblose, glänzende, amorphe Masse, welche in Wasser leicht löslich ist, wenig in Alkohol, fast unlöslich in Aether. Aus der wässerigen Lösung wird sie durch viele Salze (wie Kochsalz) gefällt und kann derselben auch durch Schütteln mit Essigsäureester entzogen werden. Die Lösung reagirt sauer und wird durch Eisenchlorid dunkelblau gefärbt. Durch thierische Häute wird sie der Lösung vollständig entzogen; durch Leimlösung wird sie gefällt. Es beruhen hierauf Verfahren zur quantitativen Bestimmung des Tannins.

Die Gerbsäure bildet meist Salze mit 2 Aeq. der Metalle, welche indess nur schwer rein zu erhalten sind. Durch Kochen mit Essigsäure-anhydrid entsteht aus ihr eine Pentaacetylverbindung $C_{14}H_5(C_2H_3O)_5O_9$. Beim Erhitzen auf 210° zersetzt sie sich unter Bildung von Pyrogallol $C_6H_3(OH)_3$.

Andere in den Pflanzen vorkommende Gerbsäuren sind nur wenig untersucht; es seien erwähnt:

Kinogerbsäure bildet den Hauptbestandtheil des Kino, des ausgetrockneten Saftes von *Pterocarpus erinaceus* und *Coccoloba uvifera*. Ihre Lösung wird durch Eisenoxydsalze grün gefärbt. Beim Schmelzen mit Kali bildet sie Phloroglucin.

Catechugerbsäure findet sich im Catechu, dem Extracte von *Mimosa Catechu*. Wird durch Eisenoxydsalze schmutzig grün gefärbt (v. S. 770). Zugleich mit ihr ist im Catechu auch Catechin oder Catechinsäure $C_{21}H_{20}O_9$ enthalten, welches mit $5H_2O$ in glänzenden Nadeln krystallisirt (Ber. 13, 695).

Moringagerbsäure $C_{13}H_{10}O_6 + H_2O$, Maclurin, findet sich im Gelbholz (*morus tinctoria*), aus welchem sie (zugleich mit Morin) durch heisses Wasser extrahirt wird. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich das Morin aus; aus der concentrirten Lösung wird durch Salzsäure das Maclurin als gelbes krystallinisches Pulver gefällt, das sich in heissem Wasser und Alkohol löst. Eisenoxydsalze färben die Lösung schwarzgrün. Mit Kalihydrat geschmolzen zerfällt es in Protocatechusäure und Phloroglucin.

Das Morin $C_{13}H_8O_6 + 2H_2O$ zerfällt in Phloroglucin und Resorcin; mit Salpetersäure oxydirt bildet es β-Resorcylsäure.

Kaffeegerbsäure $C_{30}H_{18}O_{16}$ findet sich in den Kaffeebohnen und im Paraguaythee. Ihre Lösung wird durch Leim nicht gefällt; durch Eisenchlorid wird sie grün gefärbt. Beim Kochen mit Kalilauge

zerfällt sie in Kaffeesäure (siehe diese) und Zucker. Beim Schmelzen mit Kalihydrat entsteht Protocatechusäure.

Eichengerbsäure findet sich in der Eichenrinde (neben Gallussäure, Ellagsäure, Quercit, Synantrose) und bildet ein in kaltem Wasser schwer, in Essigester leichter lösliches röthliches Pulver von der Formel $C_{19}H_{16}O_{10}$. Durch Eisenchlorid wird die Lösung dunkelblau gefärbt. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird sie in sog. Eisenroth $C_{38}H_{26}O_{17}$ verwandelt (vgl. Ber. **16**, 2710, **17**, 1820).

Chinagerbsäure findet sich, mit den Chinaalkaloïden verbunden, in der Chinarinde. Sie gleicht sehr der gew. Gallusgerbsäure, wird aber durch Eisenoxydsalze grün gefärbt. Beim Kochen mit verdünnten Säuren zerfällt sie in Zucker und Chinaroth, eine amorphe braune Substanz, die mit Kalihydrat geschmolzen in Protocatechusäure und Essigsäure zerfällt.

Eine mehrwerthige Phenolcarbonsäure ist auch die wahrscheinlich vom Hexahydrobenzol oder Hexamethylen $C_6H_6(H_6)$ (s. S. 551) derivirende und als Tetraoxy-hexahydrobenzolcarbonsäure $C_6H(H_6)\begin{cases}(OH)_4\\CO_2H\end{cases}$ aufzufassende Chinasäure. Bei verschiedenen Reactionen wird sie in normale Benzolderivate übergeführt (s. u.). In naher Beziehung zu ihr steht auch der S. 685 u. 472 erwähnte Quercit, der wahrscheinlich ein Pentaoxy-hexahydrobenzol darstellt:

$$\underset{\text{Chinasäure}}{C_6H(H_6)\begin{cases}(OH)_4\\CO_2H\end{cases}} \quad \text{und} \quad \underset{\text{Quercit.}}{C_6H(H_6)(OH)_5}$$

Die **Chinasäure** $C_7H_{12}O_6 = C_6H_7(OH)_4.CO_2H$ findet sich in den Chinarinden, in Kaffeebohnen, im Heidelbeerkraut und in geringer Menge in vielen andern Pflanzen. Man gewinnt sie als Nebenproduct bei der Bereitung des Chinins, indem man Chinarinde mit verdünnter Schwefelsäure extrahirt und die Alkaloide mit Kalkmilch fällt; aus der filtrirten Lösung scheidet sich beim Eindampfen das Kalksalz der Chinasäure aus.

Die Chinasäure krystallisirt in rhombischen Prismen und löst sich leicht in Wasser, schwer in starkem Alkohol; die wässerige Lösung ist linksdrehend. Sie schmilzt bei 162° und zersetzt sich beim weitern Erhitzen in Hydrochinon, Pyrocatechin, Benzoësäure, Phenol und andere Producte. Durch Oxydationsmittel (MnO_2 und Schwefelsäure) wird sie in Ameisensäure, CO_2 und Chinon gespalten. Bei der Gährung durch Spaltpilze zerfällt sie in Propionsäure, Essigsäure und Ameisensäure. Sie ist eine einbasische Säure und bildet leicht lösliche Salze. Das Calciumsalz $(C_7H_{11}O_6)_2Ca + 10H_2O$ krystallisirt in rhombischen Blättern, die an der Luft verwittern.

Beim Erhitzen mit conc. HJ-Säure wird die Chinasäure zu Benzoësäure reducirt:

$C_6H_7(OH)_4.CO_2H + 2HJ = C_6H_5.CO_2H + 4H_2O + J_2$.

Durch Einwirkung von Phosphorchlorid entsteht aus ihr Chlorbenzoësäurechlorid:

$C_6H_7(OH)_4.CO_2H + PCl_5 = C_6H_4Cl.COCl + PO_4H_3 + 3HCl + H_2O$.

Durch Erhitzen ihres Aethylesters mit Essigsäureanhydrid entsteht der Tetraacetyl-aethylester $C_6H_7(O.C_2H_3O)_4.CO_2.C_2H_5$, welcher grosse bei 135° schmelzende Krystalle bildet.

Zweibasische Säuren.

Säuren $C_8H_6O_4 = C_6H_4{<}^{CO_2H}_{CO_2H}$. 3 Isomere.

1) **Phtalsäure** $C_8H_6O_4$, die Orthodicarbonsäure des Benzols, ist zuerst durch Oxydation von Naphtalin und gechlorten Naphtalinen mittelst Salpetersäure erhalten worden. Sie entsteht ferner durch Oxydation von Orthoxylol und Orthotoluylsäure mit Chamäleonlösung, von Alizarin und Purpurin mit Salpetersäure oder mit MnO_2 und Schwefelsäure; ferner in geringer Menge auch durch Oxydation von Benzol und Benzoësäure. Da sie durch verdünnte Chromsäuremischung leicht zu CO_2 verbrannt wird, kann sie nicht mittelst dieses Oxydationsmittels erhalten werden (v. S. 726). Synthetisch entsteht sie aus o-Nitrobenzoësäure durch Ueberführung in o-Cyanbenzoësäure (S. 740) und Kochen mit Alkalien.

Man gewinnt sie aus Naphtalintetrachlorid $C_{10}H_8Cl_4$ durch Kochen mit 10 Th. Salpetersäure (sp. Gew. 1,45) bis zur völligen Lösung. Das Naphtalintetrachlorid wird durch Eintragen eines Gemenges von Naphtalin (2 Th.) mit $KClO_3$ (1 Th.) in rohe Salzsäure (11 Th.) erhalten (Ber. 11, 735).

Sie krystallisirt in kurzen Prismen oder in Blättchen, die in heissem Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich sind. Schmilzt über 200°, zersetzt sich aber, schon von 140° an, in Phtalsäureanhydrid (bei 128° schmelzend) und Wasser. Beim Erhitzen mit viel Kalkhydrat zerfällt sie in Benzol und $2CO_2$. Erhitzt man das Kalksalz mit 1 Mol. Kalkhydrat auf 330—350°, so wird nur $1CO_2$ abgespalten und entsteht benzoësaures Calcium (v. S. 729). Aus der wässerigen Lösung des Ammoniumsalzes wird durch Baryumchlorid phtalsaures Baryum $C_8H_4O_4Ba$ gefällt, das in Wasser sehr schwer löslich ist.

Das durch Einwirkung von PCl_5 auf Phtalsäure oder Phtalanhydrid bei 170° entstehende sog. **Phtalylchlorid** $C_6H_4(COCl)_2$ besitzt fast allen seinen Umwandlungen nach die Constitution $C_6H_4{<}^{CCl_2}_{CO}{>}O$. Mit Zink und Salzsäure entsteht aus ihm Phtalid (S. 762), mit Benzol und $AlCl_3$ oder mit Diphenylquecksilber entsteht Phtalophenon $C_6H_4{<}^{C(C_6H_5)_2}_{CO}{>}O$,

mit Zinkaethyl entsteht Phtalylaethyl $C_6H_4\langle^{C(C_2H_5)_2}_{CO}\rangle O$, das sich nicht mit Hydroxylamin verbindet (Ber. 17, 817). Durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf Phtalylchlorid (oder Phtalanhydrid) entsteht Phtalylphenylhydrazin $C_6H_4\langle^{C(N_2H.C_6H_5)}_{CO}\rangle O$, das bei 178° schmilzt (Ber. 19, Ref. 303; 20, Ref. 255). Mit Hydroxylamin entsteht aus Phtalylchlorid dieselbe Phtalylhydroxamsäure $C_6H_4\langle^{C(N.OH)}_{CO}\rangle O$, bei 230° schmelzend, wie aus Phtalsäureanhydrid (Ber. 16, 1781). Das Phtalylchlorid bildet eine bei 268° siedende Flüssigkeit und giebt beim Kochen mit Wasser Phtalsäure. Die aus Phtalylchlorid dargestellten Ester sind verschieden von den Estern der Phtalsäure (s. Ber. 16, 860). Durch Natriumamalgam entsteht aus Phtalylchlorid (abweichend von den anderen Umwandlungen) Phtalylalkohol (S. 699).

Phtalsäureanhydrid $C_6H_4\langle^{CO}_{CO}\rangle O$ (v. S. 394) entsteht aus Phtalsäure beim Destilliren, oder beim Erwärmen mit Acetylchlorid. Es krystallisirt in langen prismatischen Nadeln, schmilzt bei 128° und siedet bei 284°. Mit Hydroxylamin bildet es Phtalylhydroxamsäure, mit Phenylhydrazin Phtalylphenylhydrazid (s. o.). Durch Reduction mit Zinkstaub und Eisessig entsteht Phtalid (S. 762).

Ferner bildet das Phtalsäureanhydrid, indem eine CO-Gruppe in Reaction tritt, leicht verschiedenartige Condensationsproducte mit ungesättigten Seitenketten (ähnlich den Aldehyden, v. S. 703). So entsteht beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat Phtalylessigsäure (Ber. 17, 2521):

$$C_6H_4\langle^{CO}_{CO}\rangle O + CH_3.CO_2H = C_6H_4\langle^{CH:CH.CO_2H}_{CO_2H};$$

mit Bernsteinsäureanhydrid und Natriumacetat entsteht Aethindiphtalyl $C_6H_4\langle^{C=CH-CH=C}_{CO}\rangle O \quad O\langle^{C}_{CO}\rangle C_6H_4$ (Ber. 18, 3115); ähnlich reagirt es mit Malonsäureester (Ber. 17, Ref. 529) und Acetessigester (Ber. 19, Ref. 832). Mit Phtalid condensirt es sich zu Diphtalyl (s. d.). Ferner condensirt sich Phtalsäureanhydrid mit Benzolkohlenwasserstoffen zu Benzoylbenzoësäure und Phenylphtaliden, mit den Phenolen zu den wichtigen Phtaleïnfarbstoffen (s. d.).

Phtalimid $C_6H_4\langle^{CO}_{CO}\rangle NH$ oder $C_6H_4\langle^{C(NH)}_{CO}\rangle O$ entsteht: durch Erhitzen von Phtalsäure-anhydrid oder -chlorid in NH_3-Gas, oder von phtalsaurem Ammoniak; durch Erhitzen von Phtalsäure mit Rhodanammonium oder Rhodankalium (v. S. 721) (Ber. 19, 1398); durch moleculare Umlagerung der isomeren o-Cyanbenzoësäure (S. 740 und Ber. 19, 2283). Krystallisirt in sechsseitigen Prismen, schmilzt bei 238° und sublimirt.

Hydrophtalsäuren.

Durch Einwirkung von Natriumamalgam beim Kochen auf Phtal-

säure nimmt letztere nur 2 H-Atome auf, unter Bildung von **Dihydrophtalsäure** $C_6H_4(H_2)(CO_2H)_2$, welche aus heissem Wasser und Alkohol in Tafeln krystallisirt und gegen 200° schmilzt, unter Zersetzung in H_2, H_2O und Phtalsäureanhydrid. Durch Lösen in conc. Schwefelsäure und durch Oxydation wird sie in Benzoësäure verwandelt. Die freie Säure und ihre Ester addiren leicht 2 Atome Brom (Ber. **19**, 1810).

Tetrahydrophtalsäure $C_8H_{10}O_4$ ist aus ihrem Anhydride durch Erhitzen mit Wasser erhalten worden. Letzteres entsteht bei der Destillation von Isohydropyromellithsäure (S. 789), krystallisirt in Blättchen und schmilzt bei 68°. Die Säure ist in Wasser leicht löslich, krystallisirt in Blättern und schmilzt bei 96° unter Zersetzung in Wasser und ihr Anhydrid.

Hexahydrophtalsäure $C_8H_{12}O_4$ ist aus den beiden ersteren Säuren durch Erhitzen mit HJ-Säure auf 230° und aus der Tetrahydrosäure durch Einwirkung von Natriumamalgam erhalten worden. Sie ist in Wasser schwer löslich, krystallisirt in Prismen oder Blättchen und schmilzt bei 207°.

2) **Isophtalsäure** $C_6H_4{<}^{CO_2H}_{CO_2H}$ (1, 3) entsteht: durch Oxydation von Isoxylol und Isotoluylsäure mit Chromsäuremischung; durch Schmelzen von metasulfobenzoësaurem, metabrombenzoësaurem und benzoësaurem Kalium mit ameisensaurem Natrium (in letzteren beiden Fällen entsteht zugleich Terephtalsäure); durch Einwirkung von Chlorkohlensäureester und HgNa auf Metadibrombenzol; aus Metadicyanbenzol (S. 723) und m-Cyanbenzoësäure (S. 740); ferner beim Erhitzen von Hydropyromellithsäure und Hydroprehnitsäure (S. 789) und durch Oxydation von Colophonium mit Salpetersäure. Die Isophtalsäure krystallisirt aus heissem Wasser meist in feinen langen Nadeln. Löst sich in 460 Th. siedenden und in 7800 kalten Wassers. Schmilzt über 300° und sublimirt in Nadeln.

Das Baryumsalz $C_8H_4O_4Ba + 3H_2O$ krystallirt in feinen Nadeln und ist in Wasser leicht löslich; es wird daher nicht durch Chlorbaryum aus dem Ammoniumsalz der Isophtalsäure gefällt (Unterscheidung von der Phtalsäure und Terephtalsäure).

Der Dimethylester der Isophtalsäure $C_6H_4(CO_2.CH_3)_2$ krystallisirt aus Alkohol in Nadeln und schmilzt bei 65°. Der Diaethylester ist flüssig, erstarrt erst unter 0° und siedet bei 285°.

Durch Erhitzen von Isophtalsäure mit PCl_5 auf 200° entsteht **Isophthalylchlorid** $C_8H_4O_2Cl_2$, welchem (ungleich dem Phtalylchlorid) die Formel $C_6H_4(COCl)_2$ zukommt. Es schmilzt bei 41° und siedet bei 276°.

Tetrahydroisophtalsäure $C_8H_{10}O_4 = C_6H_4(H_4)(CO_2H)_2$ entsteht durch längeres Kochen von Isophtalsäure mit Natriumamalgam, ist im Wasser ziemlich leicht löslich, krystallisirt in Nadeln und schmilzt bei 199°.

3) **Terephtalsäure** $C_6H_4(CO_2H)_2$ (1, 4) ist zuerst durch Oxydation von Terpentinöl erhalten worden. Sie entsteht ferner

aus Paraxylol, Paratoluylsäure und aus allen Biderivaten des Benzols mit zwei Kohlenstoffketten, welche zur Parareihe gehören (wie Cymol und Cumol) — durch Oxydation mit Chromsäuremischung. Bei der Oxydation von rohem Xylol entstehen Terephtalsäure (15%) und Isophtalsäure (85%), welche man mittelst der Baryumsalze trennt. Synthetisch entsteht die Terephtalsäure aus Dicyanbenzol $C_6H_4(CN)_2$ (S. 740) und aus p-Cyanbenzoësäure beim Kochen mit Alkalien; ferner aus p-Dibrombenzol mittelst Chlorkohlensäureester und Natrium. Zur Darstellung der Terephtalsäure oxydirt man am besten Kümmelöl (ein Gemenge von Cymol und Cuminol, S. 710) mit Chromsäuremischung.

Die Terephtalsäure bildet ein in Wasser, Alkohol und Aether fast unlösliches Pulver und wird daher aus ihren Salzen durch Säuren gefällt. Beim Erhitzen sublimirt sie ohne zu schmelzen. Zuweilen wird die Terephtalsäure mit etwas abweichenden Eigenschaften erhalten (Insolinsäure), welche durch eine Beimengung von Acetophenoncarbonsäure bedingt zu sein scheinen (Ber. 12, 1074).

Das Calciumsalz $C_8H_4O_4Ca + 3H_2O$ und Baryumsalz $C_8H_4O_4Ba + 4H_2O$ sind in Waser sehr schwer löslich. Der Methylester $C_8H_4(CH_3)_2O_4$ schmilzt bei 140°, der Aethylester bei 44°; beide krystallisiren in Prismen.

Durch Erhitzen von Terephtalsäure mit PCl_5 entsteht **Terephtalylchlorid** $C_6H_4(COCl)_2$, das bei 78° schmilzt und bei 259° siedet; mit Benzol und $AlCl_3$ bildet es Terephtalophenon.

Die durch Kochen von Terephtalsäure mit conc. Salpetersäure entstehende **Nitroterephtalsäure**, bei 259° schmelzend, giebt durch Reduction **Amidoterephtalsäure** $C_6H_3(NH_2)(CO_2H)_2$, welche weiter in **Cyanterephtalsäure** $C_6H_3(CN)(CO_2H)_2$ übergeführt werden kann (Ber. 19, 1634).

Hydroterephtalsäuren:

Durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Terephtalsäure (beim Kochen) entsteht.

Tetrahydroterephtalsäure $C_8H_{10}O_4 = C_6H_4(H_4)(CO_2H)_2$, welche aus heissem Wasser krystallisirt, über 300° schmilzt und sublimirt. Mit Brom verbindet sie sich in ätherischer Lösung zu dem Dibromide $C_6H_{10}Br_2O_4 + H_2O$, welches mit Silberoxyd die Dioxysäure $C_8H_8(OH)_2(CO_2H)_2$ bildet, welche durch Einwirkung von Brom Tetrabrombrenzcatechin $C_2Br_4(OH)_2$ (1, 2) giebt. Es wird hierdurch erwiesen, dass in dem Dibromide die beiden Bromatome sich in benachbarter Stellung befinden, dass mithin im Benzol eine zweiwerthige Bindung stattfindet (s. S. 540) (Ber. 19, 1809).

Hexahydroterephtalsäure $C_8H_{12}O_4 = C_6H_{10}(CO_2H)_2$ entsteht aus der Tetrahydrosäure durch Erhitzen mit HJ-Säure auf 240°, krystallisirt aus heissem Wasser in kleinen Prismen, schmilzt bei 295° und sublimirt.

Säuren $C_9H_8O_3$.

1) Methylphtalsäuren $C_6H_3(CH_3)(CO_2H)_2$:

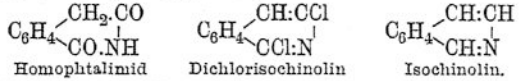
Uvitinsäure, Mesidinsäure (1, 3, 5) entsteht durch Oxydation von Mesitylen $C_6H_3(CH_3)_3$ mit verdünnter Salpetersäure (neben Mesitylensäure S. 745). Synthetisch ist sie durch Kochen von Brenztraubensäure mit Barytwasser erhalten worden (vgl. S. 550). Krystallisirt aus heissem Wasser in feinen Nadeln, die bei 287° schmelzen. Durch Chromsäuremischung wird sie zu Trimesinsäure (S. 787) oxydirt; beim Erhitzen mit Kalk entsteht zuerst Metatoluylsäure, dann Toluol (vgl. S. 729).

Xylidinsäure $C_6H_3(CH_3)(CO_2H)_2$ entsteht durch Oxydation von Pseudocumol $C_6H_3(CH_3)_3$ (1, 3, 4), von Xylylsäure und sog. Paraxylylsäure mit verdünnter Salpetersäure; ihre Structur ist daher (1, 3, 4—CH_3 in 3) (vgl. S. 745). Mit Kaliumpermanganat oxydirt bildet sie Trimellithsäure. Aus kochendem Wasser scheidet sie sich in Flocken aus, schmilzt bei 282° und sublimirt.

2) Homophtalsäuren $C_6H_4\begin{cases}CH_2.CO_2H\\CO_2H\end{cases}$.

Die **Ortho**-verbindung, **Phenylessigcarbonsäure** oder Isuvitinsäure genannt, entsteht beim Schmelzen von Gummigut mit Kalihydrat (Ber. **19**, 1654) und durch Verseifen von Cyan-o-toluylsäure (aus Phtalid und Cyankalium, S. 762). Sie krystallisirt aus heissem Wasser in dicken Prismen und schmilzt unter Wasserabspaltung bei 175°. Ihr Anhydrid $C_9H_6O_3$, durch Erwärmen der Säure mit Acetylchlorid erhalten, schmilzt bei 141°.

Durch Erhitzen des Ammoniumsalzes entsteht **Homophtalimid** $C_9H_7NO_2$, das in feinen Nadeln krystallisirt, bei 233° schmilzt und unzersetzt destillirt. Letzteres giebt mit Phosphoroxychlorid erhitzt Dichlorisochinolin $C_9H_5NCl_2$, das weiter beim Erhitzen mit HJ-Säure Isochinolin bildet (Ber. **19**, 2354):



Homophtalimid Dichlorisochinolin Isochinolin.

Beim Erhitzen von Homophtalimid mit Kalilauge und Alkyljodiden lassen sich die Wasserstoffatome der CH_2-Gruppe durch 2 Alkyle ersetzen. Monoalkylderivate des Homophtalimids werden durch Alkylirung von o-Cyanbenzylcyanid $C_6H_4\begin{cases}CH_2.CN\\CN\end{cases}$ (Homophtalonitril) und weitere Umwandlung gebildet (Ber. **20**, 2499).

Säuren $C_{10}H_{10}O_4$.

Dimethylphtalsäuren $C_6H_2(CH_3)_2(CO_2H)_2$. Zwei isomere Säuren, **Cumidinsäuren** genannt, sind durch Oxydation von Durol und von Durylsäuren (S. 748) erhalten worden (Ber. **19**, 2508).

Phenylendiessigsäuren $C_6H_4\begin{cases}CH_2.CO_2H\\CH_2.CO_2H\end{cases}$. Die **Para**- und Orthosäure sind aus den Xylylencyaniden (S. 557) erhalten worden; erstere schmilzt bei 244°, letztere bei 150°.

Phenylbernsteinsäure $\begin{matrix} C_6H_5.CH.CO_2H \\ | \\ CH_2.CO_2H \end{matrix}$ entsteht: aus α-Chlorstyrol $C_6H_5.C_2H_3Cl$ mittelst Cyankalium; aus Phenylacetbernsteinsäureester (aus Natriumacetessigester mit Phenylbromessigsäureester $C_6H_5.CHBr.CO_2R$ durch Spaltung mit Alkalien; aus Phenylcarboxylbernsteinsäure (S. 788) und aus der sog. Hydrocornicularsäure $C_{17}H_{16}O_8$. Sie krystallisirt aus heissem Wasser in Warzen, schmilzt bei 167° (162°) und bildet (gleich der Bernsteinsäure) ein Anhydrid $C_{10}H_8O_3$, das bei 45—50° schmilzt.

β-Phenylisobernsteinsäure $C_6H_5.CH_2.CH(CO_2H)_2$ **Benzylmalonsäure**, entsteht aus Natriummalonsäureester $CH(Na)(CO_2R)_2$ mit Benzylchlorid und Verseifen des Esters. Sie ist in Wasser leicht löslich, schmilzt bei 117° und zerfällt gegen 180° in CO_2 und Hydrozimmtsäure $C_6H_5.CH_2.CH_2.CO_2H$. Zugleich mit Benzylmalonsäureester entsteht durch Eintritt einer zweiten Benzylgruppe auch der Ester der **Dibenzylmalonsäure** $(C_6H_5.CH_2)_2CH.CO_2H$ (Ber. **20**, Ref. 380).

Durch Einwirkung von o- und p-Nitrobenzylchlorid auf Malonsäureester sind die entsprechenden Nitrobenzyl- und Bi-nitrobenzylmalonsäureester erhalten worden (Ber. **20**, 434).

Oxydicarbonsäuren und Oxyaldehydsäuren.

Die **Oxyphtalsäuren** $C_6H_3(OH)(CO_2H)_2 = C_8H_6O_5$ können aus den drei Phtalsäuren durch Einführung der OH-Gruppe, mittelst der Amido- oder Sulfoderivate, gewonnen werden. Ferner entstehen sie aus den Oxybenzoësäuren $C_6H_4(OH).CO_2H$ durch Erhitzen der Alkalisalze im CO_2-Strom oder mittelst der CCl_4-Reaction (vgl. S. 756). Ihre Aethersäuren, wie $C_6H_3(O.CH_3)(CO_2H)_2$, entstehen durch Oxydation der Aethersäuren der Oxytoluylsäuren $C_6H_3(O.CH_3)\begin{matrix}CH_3\\CO_2H\end{matrix}$ (S. 761) und der **Oxyaldehydsäuren** $C_6H_3(O.CH_3)\begin{matrix}CHO\\CO_2H\end{matrix}$ (letztere werden aus den Oxybenzoësäuren $C_6H_4(OH).CO_2H$ mittelst der CCl_3H-Reaction und durch weitere Methylirung erhalten); durch Erhitzen der Phenolaether mit Salzsäure gewinnt man dann die freien Oxydicarbonsäuren. Es sind so nach diesen Reactionen alle 6 möglichen **Oxyphtalsäuren** $C_6H_3(OH)(CO_2H)_2$ erhalten worden (Ber. **16**, 1966).

Unter den homologen Oxydicarbonsäuren ist die sog.

Oxyuvitinsäure $C_9H_8O_5 = C_6H_2(CH_3)\begin{matrix}OH\\(CO_2H)_2\end{matrix}$ zu bemerken, welche durch Einwirkung von Chloroform, Chloral oder Trichloressigsäureester auf Natriumacetessigester gebildet wird (v. S. 550). Sie krystallisirt aus heissem Wasser in feinen Nadeln und schmilzt unter Zersetzung gegen 290°.

Die **γ-Oxydicarbonsäuren** gehen durch Abspaltung von Wasser sogleich in **Lactonsäuren** über (vgl. S. 452). Es gehören hierher

Phtalidcarbonsäure $C_9H_6O_4 = C_6H_4\begin{matrix}CH.CO_2H\\CO\end{matrix}>O$ entsteht aus der Phenylglyoxyl-o-carbonsäure (S. 755) durch Reduction mit Natriumamalgam (Ber. **18**, 381). Sie ist in Wasser ziemlich leicht löslich,

krystallisirt in Blättchen, schmilzt bei 149° und zerfällt über 180° in CO_2 und Phtalid.

Phtalid-essigsäure $C_{10}H_8O_4 = C_6H_4 \begin{cases} CH\text{–}CH_2.CO_2H \\ CO \diagdown CO \end{cases}$ entsteht aus Benzoylessigcarbonsäure (S. 755) durch Natriumamalgam. Sie ist in heissem Wasser und Alkohol leicht löslich, krystallisirt mit 1 Mol. H_2O in feinen Nadeln und schmilzt bei 151°.

Phenylparaconsäure $C_{11}H_{10}O_4$, die Lactonsäure der **Phenylitamalsäure** $C_{11}H_{12}O_5$ (vgl. S. 458).

$$C_6H_5.CH(OH).CH \begin{cases} CO_2H \\ CH_2CO_2H \end{cases}$$

Phenylitamalsäure

$$C_6H_5.CH.CH \begin{cases} CO_2H \\ CH_2 \end{cases}$$
$$\quad\;\; | \qquad\quad |$$
$$\quad\;\; O\text{———}CO$$

Phenylparaconsäure

entsteht analog der Aethylparaconsäure (s. S. 453) durch Erhitzen von Benzaldehyd mit bernsteinsaurem Natrium und Essigsäureanhydrid (vgl. S. 797). Sie krystallisirt aus heissem Wasser in glänzenden Nadeln und schmilzt bei 99° (völlig wasserfrei bei 109°). Beim Kochen mit Alkalien entstehen aus ihr Salze der Phenylitamalsäure, welche im freien Zustande sogleich in Phenylparaconsäure übergeht. Letztere zerfällt beim Destilliren in CO_2, Phenylbutyrolacton (S. 768) und Phenylisocrotonsäure.

Dioxydicarbonsäuren.

Dioxyphtalsäuren $C_6H_2(OH)_2(CO_2H)_2$. 11 Isomere.

1) Von den 4 möglichen Dioxysäuren der Orthophtalsäure ist die **Dioxyphtalsäure** (1, 2, 4, 5 — die Hydroxyle in 4 und 5) bemerkenswerth. Dieselbe ist in freiem Zustande noch nicht dargestellt worden, da sie durch Verlust von CO_2 leicht in Protocatechusäure (2, 4, 5— CO_2H in 2) übergeht. Derivate derselben sind die aus dem Opianalkaloide Narcotin gewonnenen Verbindungen: Hemipinsäure $C_{10}H_{10}O_6$, Opiansäure $C_{10}H_{10}O_6$, (Noropiansäure $C_8H_6O_5$), Mekoninsäure $C_{10}H_{12}O_5$ und Meconin $C_{10}H_{10}O_4$:

$$C_6H_2 \begin{cases} CO_2H & (1) \\ CO_2H & (2) \\ (O.CH_3)_2 & (4, 5) \end{cases} \qquad C_6H_2 \begin{cases} CHO \\ CO_2H \\ (OH)_2 \end{cases} \qquad C_6H_2 \begin{cases} CHO \\ CO_2H \\ (O.CH_3)_2 \end{cases} \qquad C_6H_2 \begin{cases} CH \diagdown O \\ CO \diagup \\ (O.CH_3)_2 \end{cases}$$

Hemipinsäure — Noropiansäure — Opiansäure — Meconin.

Die **Hemipinsäure** $C_{10}H_{10}O_6$, die Dimethylverbindung der Dioxyphtalsäure, kann anderseits als Carboxylsäure der Dimethylprotocatechusäure (S. 770) aufgefasst werden, da sie beim Erhitzen mit Salzsäure in Protocatechusäure, CO_2 und Methylchlorid zerfällt:

$$C_{10}H_{10}O_6 + 2HCl = C_7H_6O_4 + CO_2 + 2CH_3Cl.$$

Sie entsteht neben Opiansäure und Meconin bei der Oxydation von Narcotin mit verdünnter Salpetersäure, und von Papaverin mit Chamäleonlösung. Sie ist in kaltem Wasser schwer löslich, krystallisirt in vierseitigen Prismen mit Krystallwasser. Wasserfrei schmilzt sie bei 182° und bildet ein Anhydrid, das bei 167° schmilzt; sie enthält daher die CO_2H-Gruppen in der Orthostellung. Beim Erhitzen mit

Kalk zerfällt sie in $2CO_2$ und Dimethylpyrocatechin, enthält daher auch die Hydroxyle in der Orthostellung (vgl. Ber. **19**, 362).

Noropiansäure $C_8H_6O_5$, Dioxyaldehydcarbonsäure, Aldehydo-protocatechusäure (s. o.) entsteht aus der Opiansäure durch Abspaltung der 2 Methyle beim Erhitzen mit HJ-Säure (zugleich wird durch Abspaltung von 1 Methyl und CO_2 Isovanillin gebildet). Sie ist in Wasser ziemlich leicht löslich, schmilzt wasserfrei bei 171° und wird durch Eisenchlorid blaugrün gefärbt. Ihr Dimethylaether, die **Opiansäure** $C_{10}H_{10}O_5$ stellt eine Aldehydo-dimethylprotocatechusäure dar. Beim Erhitzen mit Salzsäure zerfällt sie in Protocatechualdehyd (S. 713), CO_2 und $2CH_3Cl$; beim Erhitzen mit Natronkalk bildet sie Dimethylprotocatechualdehyd. Sie ist in kaltem Wasser schwer löslich, krystallisirt in feinen Prismen und schmilzt bei 150°. Durch Oxydation bildet sie Hemipinsäure. Mit Phenylhydrazin verbindet sich Opiansäure unter Austritt von 2 Mol. Wasser (Ber. **19**, 763). Mit Hydroxylamin verbindet sich Opiansäure unter Austritt von 2 Mol. H_2O zu Hemipinimid (Ber. **19**, 2278), 2923). Ueber die sog. Azoopiansäure aus Nitropiansäure s. Ber. **19**, 2299; **20**, 875).

Durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Opiansäure und Fällen mit Säuren entsteht das **Meconin** $C_{10}H_{10}O_4$ (s. o.) das Lacton der nur in ihren Salzen beständigen **Meconinsäure** $C_{10}H_{12}O_5 = C_6H_2(O.CH_3)_2{<}^{CO_2H}_{CH_2.OH}$ (v. Phtalid S. 762). Das Meconin findet sich fertig gebildet im Opium und entsteht auch aus Narcotin durch Kochen mit Wasser. Es ist in kaltem Wasser schwer löslich, bildet glänzende Krystalle und schmilzt bei 102°. In Alkalien löst es sich zu Salzen der Meconinsäure. In analoger Weise wie aus Phtalimid Phtalid entsteht (s. S. 762), wird aus Hemipinimid nicht Meconin, sondern eigenthümlicher Weise **ψ-Meconin** gebildet (Ber. **20**, 883).

2) Von den 4 möglichen Dioxysäuren der Terephtalsäure ist die **p-Dioxy-terephtalsäure** $C_6H_4(OH)_2(CO_2H)_2$ (1, 4—2, 5), welche die Hydroxyle in gegenseitiger Parastellung enthält, besonders bemerkenswerth. Dieselbe ist identisch oder tautomer mit der aus Succinylbernsteinsäureester entstehenden sog. Chinonhydrodicarbonsäure (s. u.).

Chinoncarbonsäuren.

Die Chinoncarbonsäuren stehen in nahen Beziehungen zu den Paradioxysäuren (OH:OH = 1:4), aus welchen sie (ähnlich wie die Chinone aus den Hydrochinonen) leicht gebildet werden können.

Zu den Chinon-monocarbonsäuren gehören die durch Oxydation von Hydrochinoncarbonsäure (S. 769) entstehende **Chinoncarbonsäure** $C_6H_3(O)_2.CO_2H$ und die **Chinondurylsäure** $C_6(CH_3)_3(O_2).CO_2H$ (S. 748). Bemerkenswerther und näher erforscht sind die von dem sog. Succinylbernsteinsäureester derivirenden *Chinondicarbonsäuren* und die mit ihnen in eigenthümlicher Beziehung stehenden isomeren (oder tautomeren) Dioxysäuren.

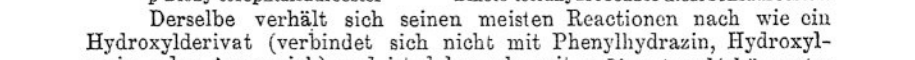
Der sog. **Succinylbernsteinsäureester** $C_{12}H_{16}O_6 = \begin{matrix} CH_2.CO.CH.CO_2.C_2H_5 \\ | \\ C_2H_5.O_2C.CH.CO.CH_2 \end{matrix}$ Chinon-tetrahydro-p-dicarbonsäureester, p-Diketohexamethylen-p-dicarbonsäureester, vom Hexahydrobenzol oder Hexamethylen derivirend

(S. 551), entsteht durch Condensation von 2 Mol. Bernsteinsäureester bei der Einwirkung von Natrium oder Natriumaethylat auf Bernsteinsäureester oder Bromacetessigester (v. S. 265 u. 550) (Anm. **211**, 306; **229**, 50).

Der Succinylbernsteinsäureester krystallisirt in fast farblosen Nadeln oder hellgrünen triklinen Prismen und schmilzt bei 126—127°. Er ist in Wasser unlöslich, schwer löslich in Aether, leicht in Alkohol zu hellblau fluorescirenden Lösungen, die durch Eisenchlorid kirschroth gefärbt werden. In Alkalien (nicht Ammoniak) löst er sich mit gelber Farbe, und bildet durch Ersetzung der 2 CH-Gruppen Metallverbindungen (Ber. **19**, 428). Als Diketoderivat verbindet er sich mit 2 Mol. Phenylhydrazin (Ber. **17**, 2053), mit Hydroxylamin zu einem Dioxim mit 2 NH_3 zu dem Diimid (s. Ber. **19**, 429). Andererseits verhält er sich bei einigen Reactionen wie ein Dioxyderivat (s. u.). Durch Verseifen mit verdünnten Alkalien bei Abschluss von Luft entsteht die primäre Estersäure und die freie **Succinylbernsteinsäure** $C_6H_6O_2(CO_2H)_2$, welche weisse Krystalle bildet und beim Erhitzen in CO_2 und **Chinontetrahydrür** $C_6H_8O_2$ zerfällt, das bei 75° schmilzt (Ann. **211**, 321).

Durch Einwirkung von Brom auf Succinylbernsteinsäure in CS_2-Lösung (durch Entziehung von 2 H-Atomen) oder von Natriumaethylat auf Dibromacetessigester (Ann. **219**, 78) entsteht der sog.

Chinonhydro-dicarbonsäureester $C_{12}H_{14}O_6 = C_6H_4O_2(CO_2.C_2H_5)_2$, welchem wahrscheinlich die beiden (tautomeren) Formeln zukommen:



Hydrochinon-p-dicarbonsäureester p-Dioxy-terephtalsäureester — Chinondihydro-p-dicarbonsäureester Diketo-tetrahydrobenzol-dicarbonsäureester.

Derselbe verhält sich seinen meisten Reactionen nach wie ein Hydroxylderivat (verbindet sich nicht mit Phenylhydrazin, Hydroxylamin oder Ammoniak) und ist daher als mit **p-Dioxy-terephtalsäureester** identisch zu betrachten (Baeyer, Ber. **19**, 428). Andererseits aber zeigt er viele Analogien mit dem Succinylbernsteinsäureester und kann daher auch als Chinon- oder Diketoverbindung aufgefasst werden. Solche Körper von zweifacher Natur (nach zwei verschiedenen Structurformeln reagirend) bezeichnet man auch als tautomere Körper (v. S. 30 und 683) und die beiden Formeln als desmetrope Zustände (Ber. **20**, 2803). Dem entsprechend ist es sehr bemerkenswerth, dass der Chinonhydrocarbonsäureester auch in zwei verschiedenen krystallographischen Formen bestehen kann. Bei gew. Temperatur krystallisirt er in stabilen gelbgrünen rhombischen Prismen oder Tafeln, bei höherer Temperatur in farblosen asymm. Blättchen. Die erstere Form entspricht wahrscheinlich der Chinonformel, die letztere der Hydrochinonformel (s. Ber. **19**, 2232; **20**, 1306 u. 2801).

Der Chinonhydrodicarbonsäureester schmilzt bei 133° und sublimirt in farblosen Blättern, die beim Berühren grün und undurchsichtig werden. Durch Kochen mit Zink und Salzsäure in alkoh. Lösung wird er wieder zu Succinylbernsteinsäureester reducirt (Ber. **19**, 432).

Durch Verseifen des Esters mit Natronlauge entsteht die freie **Chinonhydrodicarbonsäure** $C_6H_4O_2(CO_2H)_2 + 2H_2O$, welche aus Alkohol in

glänzenden gelben Blättchen krystallisirt. Durch Eisenchlorid wird sie tiefblau gefärbt. Bei rascher Destillation zerfällt sie in $2CO_2$ und Hydrochinon: durch Brom entsteht Bromanil, durch Salpetersäure Nitranilsäure (S. 689).

Durch Einwirkung von Chlor auf Chinonhydrodicarbonsäureester (wie auch auf Succinylbernsteinsäureester) entsteht **p-Dichlorchinon-dicarbonsäureester** $C_6Cl_2O_2(CO_2.C_2H_5)_2$, der in grüngelben Nadeln krystallisirt und bei 195° schmilzt. Die Chloratome sind in ihm leicht reactionsfähig; durch Schütteln mit Natronlauge entsteht Dioxychinondicarbonsäureester (s. u.), durch alkoh. Ammoniak Diamidochinondicarbonsäureester. Durch Einwirkung von Zinkstaub auf die Eisessiglösung entsteht aus ihm

Dichlorhydrochinon-dicarbonsäureester $C_6Cl_2(OH)_2(CO_2.C_2H_5)_2$, welcher in zwei verschiedenen Formen, in farblosen Nadeln und in gelbgrünen Tafeln krystallisirt, von denen die letztere wahrscheinlich der Chinonformel entspricht (s. Ber. **20**, 1314 u. 2796).

Dioxychinon-dicarbonsäureester $C_6(OH)_2O_2(CO_2.C_2H_5)_2 = C_{12}H_{12}O_8$ entsteht aus Dichlorchinon-dicarbonsäureester (s. o.) durch Schütteln mit Natronlauge; ferner durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Chinonhydrodicarbonsäureester in alkoh. Lösung (Ber. **19**, 27 u. 2385). Er schmilzt bei 151° und krystallisirt aus heissem Xylol in blassgelben Blättchen, aus Alkohol in intensiv grüngelben Prismen, und stellt in letzterer Form vielleicht die Tetraketoverbindung $C_6H_2(O_2.O_2)(CO_2.C_2H_5)_2$ dar (s. Ber. **20**, 1307). Mit Hydroxylamin bildet er das Dioxim $C_6(OH)_2(N.OH)_2(CO_2.C_2H_5)_2$. In wässeriger Lösung reagirt er sauer und bildet mit 2 Aeq. der Metalle Salze. Beim Kochen des Natriumsalzes mit Salzsäure zerfällt es in $2CO_2$ und Dioxychinon (S. 689). Durch Reduction des Esters mit schwefliger Säure entsteht der sog.

Tetraoxyterephtalsäureester $C_6(OH)_4(CO_2.C_2H_5)_2$ (Ber. **19**, 2388), der bei 178° schmilzt, in goldgelben Blättchen krystallisirt und daher vielleicht den **Dioxychinondihydro-dicarbonsäureester** $C_6H_2(O_2)(OH)_2(CO_2.C_2H_5)_2$ darstellt (s. Ber. **20**, 1307 u. 2798). Dementsprechend verbindet er sich mit 2 Mol. Hydroxylamin zu einem Dioxim. Durch Lösen des Esters in Natronlauge und Versetzen mit Schwefelsäure entsteht das sog. Tetraoxybenzol $C_6H_2(OH)_4$ (s. S. 684), das gelbe Krystalle bildet, und daher vielleicht das Dioxychinondihydrür $C_6H_4(OH)_2O_2$ darstellt (Ber. **20**, 1307 u. 1315).

Eine Trioxy-dicarbonsäure ist die

Gallocarbonsäure $C_6H(OH)_3(CO_2H)_2 = C_8H_6O_7$, welche aus Pyrogallol beim Erhitzen mit Ammoniumcarbonat auf 130° (neben Pyrogallolcarbonsäure, S. 774) gebildet wird. Sie ist in kaltem Wasser schwer löslich, krystallisirt in Nadeln und schmilzt über 270°, sich schon früher zersetzend.

Dreibasische Säuren.

Benzoltricarbonsäuren $C_6H_3(CO_2H)_3$, 3 Isomere.

1) **Trimesinsäure** $C_9H_6O_6$ (1, 3, 5) entsteht durch Oxydation von Mesitylensäure und Uvitinsäure mit Chromsäuremischung (das

Mesitylen wird direct verbrannt); ferner durch Erhitzen von Mellithsäure mit Glycerin (neben Tetracarbonsäuren) oder von Hydro- und Isohydromellithsäure (S. 791) mit Schwefelsäure. Synthetisch entsteht sie: aus Benzoltrisulfosäure durch Erhitzen mit Cyankalium und Verseifen des Cyanides (s. S. 649); durch Polymerisation von Propiolsäure (s. S. 549); durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemenge von Essigsäureester mit Ameisensäureester (s. S. 550). Sie krystallisirt in kurzen Prismen, die in heissem Wasser und Alkohol leicht löslich sind. Schmilzt gegen 300° und sublimirt schon gegen 240°. Mit Kalk erhitzt zerfällt sie in $3CO_2$ und Benzol.

Das Natriumsalz $C_9H_5NaO_6$ ist in Wasser schwer löslich. Das neutrale Baryumsalz $(C_9H_3O_6)_2Ba_3 + H_2O$ ist in Wasser unlöslich, Chlorbaryum fällt aus der Lösung des Ammoniaksalzes das primäre Salz $(C_9H_5O_6)_2Ba + 4H_2O$. Der Triaethylester $C_6H_3(CO_2.C_2H_5)_3$ krystallisirt in seideglänzenden Prismen und schmilzt bei 132°.

2) **Trimellithsäure** $C_6H_3(CO_2H)_3$ (1, 2, 4) entsteht beim Erhitzen von Hydropyromellithsäure mit Schwefelsäure (neben Isophtalsäure) und durch Oxydation von Xylidinsäure mit Kaliumpermanganat. Am leichtesten gewinnt man sie (neben Isophtalsäure) durch Oxydation von Colophonium mit Salpetersäure (Ann. 172, 97). Sie ist in Wasser leicht löslich und scheidet sich in Warzen aus. Schmilzt bei 216°, indem sie in Wasser und das Anhydrid $C_6H_2(CO_2H)(CO)_2O$ zerfällt; letzteres schmilzt bei 158°.

3) **Hemimellithsäure** $C_6H_3(CO_2H)_3$ (1, 2, 3) entsteht beim Erhitzen von Hydromellophansäure (S. 790) mit Schwefelsäure. Sie bildet in Wasser schwer lösliche Nadeln, schmilzt gegen 185° und zersetzt sich weiter in Phtalsäure-anhydrid und Benzoësäure.

Phenylaethenyltricarbonsäure $C_6H_5.CH(CO_2H).CH(CO_2H)_2$ (v. S. 460) oder **Phenylcarboxylbernsteinsäure**, entsteht aus Phenylchloressigsäureester $C_6H_5.CHCl.CO_2R$ mit Natriummalonsäureester $CHNa(CO_2R)_2$, bildet eine in Wasser leicht lösliche Krystallmasse, die bei 191° in CO_2 und Phenylbernsteinsäure (S. 783) zerfällt.

Eine Trioxytricarbonsäure ist die

Phloroglucintricarbonsäure $C_9H_6O_9 = C_6(OH)_3(CO_2H)_3$ oder $C_6H_3O_3(CO_2H)_3$ (vgl. S. 683), deren Triaethylester durch Condensation von Malonsäureester beim Erhitzen der Natriumverbindung auf 120—145° (s. S. 550) oder bei der Einwirkung von Zinkalkyl gebildet wird. Der Ester $C_9H_3(C_2H_5)_3O_9$ krystallisirt aus Alkohol in glänzenden gelblichen Nadeln, löst sich leicht in Aether mit grünlicher Fluorescenz und schmilzt bei 104°. Er verhält sich dem Succinylbernsteinsäureester sehr ähnlich; löst sich unverändert in Alkalien und wird durch Eisenchlorid kirschroth gefärbt. Beim Schmelzen mit Kali entsteht aus ihm Phloroglucin (Ber. 18, 3457).

Vierbasische Säuren.

Benzoltetracarbonsäuren $C_6H_2(CO_2H)_4$. 3 Isomere.

1) **Pyromellithsäure** $C_{10}H_6O_8$ (1, 2, 4, 5). Ihr Anhydrid entsteht beim Destilliren von Mellithsäure, oder besser des Natriumsalzes mit Schwefelsäure ($1^1/_2$ Th.):

$$C_6(CO_2H)_6 = C_6H_2(CO_2H)_4 + 2CO_2 \quad \text{und}$$
$$C_6H_2(CO_2H)_4 = C_6H_2(CO)_4O_2 + 2H_2O.$$

Durch Kochen des Anhydrides mit Wasser entsteht die Säure. Sie entsteht ferner aus Durol und Durylsäure durch Oxydation mit Chamäleonlösung.

Die Pyromellithsäure ist der Phtalsäure sehr ähnlich. Sie krystallisirt mit $2H_2O$ in Prismen, die in heissem Wasser und Alkohol leicht löslich sind. Bei 100° verliert sie das Krystallwasser, schmilzt bei 264° und zersetzt sich weiter in Wasser und das Dianhydrid $C_{10}H_2O_6 = C_6H_2\begin{pmatrix}CO\\CO\end{pmatrix}O\Big)_2$, das in langen Nadeln sublimirt und bei 286° schmilzt. Ihr Aethylester $C_6H_2(CO_2.C_2H_5)_4$ schmilzt bei 53°.

Durch Einwirkung von Natriumamalgam auf die wässerige Lösung des Ammoniumsalzes entstehen Hydro- und Isohydro-pyromellithsäure $C_{10}H_{10}O_8 = C_6H_2(H_4)(CO_2H)_4$. Erstere wird beim Verdunsten der aetherischen Lösung als eine gummiartige, in Wasser sehr leicht lösliche Masse erhalten. Letztere krystallisirt mit $2H_2O$, verliert das Krystallwasser gegen 120°, schmilzt gegen 200° und zerfällt in Wasser, CO_2 und Tetrahydrophtalsäureanhydrid (S. 780). Beide bilden beim Erhitzen mit Schwefelsäure unter Entwickelung von CO_2 und SO_2 Trimellithsäure und Isophtalsäure.

Durch Ersetzung der zwei p-H-Atome im Pyromellithsäureester durch O_2 (bei der Oxydation der Azoverbindung mit Salpetersäure) (Ber. 19, 516) entsteht der

Chinontetracarbonsäureester $C_6(O_2)(CO_2.C_2H_5)_4$, der in chinongelben Nadeln krystallisirt und bei 148—150° schmilzt. Er ist geruchlos aber leicht sublimirbar. Durch Reduction mit Zinkstaub in Eisessiglösung entsteht aus ihm der sog.

Hydrochinondicarbonsäureester $C_6(OH)_2(CO_2.C_2H_5)_4$ oder $C_6H_2(O_2)(CO_2.C_2H_5)_4$, der in hellgelben Nadeln krystallisirt und bei 126—128° krystallisirt. Seine Lösungen zeigen schön blaue Fluorescenz. Er löst sich in Natronlauge mit gelbrother Farbe und wird beim Erwärmen verseift. Durch Salpetersäure wird er glatt wieder zu der Chinonsäure oxydirt. In seinem ganzen Verhalten zeigt er eine grosse Analogie mit Chinonhydrodicarbonsäureester (S. 786) und wird durch Reduction mit Zinkstaub und Salzsäure in alkoh. Lösung (analog der Bildung des Succinylbernsteinsäureesters, S. 786) verwandelt in

Chinontetrahydro-tetracarbonsäureester $C_6H_4(O_2)(CO_2.C_2H_5)_4$ oder **p-Diketohexamethylen-tetracarbonsäureester**

$$CO\begin{matrix}\diagup CHR\_CHR \diagdown\\ \diagdown CHR\_CHR \diagup\end{matrix}CO \quad [R = CO_2.C_2H_5]$$

Er krystallisirt aus Alkohol in farblosen Nadeln oder Prismen, enthält Krystallwasser, das bei 110° entweicht, und schmilzt dann bei 142—144°.

Er zeigt ein dem Succinylbernsteinsäureester ganz analoges Verhalten, wird durch Eisenchlorid in alkoh. Lösung kirschroth gefärbt und geht durch Einwirkung von Brom wieder in Hydrochinondicarbonsäureester über.

2) **Prehnitsäure** $C_{10}H_6O_8$ (1, 2, 3, 4) entsteht beim Erhitzen von Hydro- und Isohydro-mellithsäure (S. 791) mit Schwefelsäure (neben Mellophansäure und Trimesinsäure). Sie ist in Wasser sehr leicht löslich, krystallisirt mit $2H_2O$ in Warzen und schmilzt gegen 238° unter Anhydridbildung. Ihre Salze krystallisiren nur schwierig.

Durch Einwirkung von Natriumamalgam auf die ammoniakalische Lösung entsteht die Hydroprehnitsäure $C_{10}H_{10}O_8$, eine amorphe, in Wasser sehr leicht lösliche Masse, welche beim Erhitzen mit Schwefelsäure Prehnitsäure und Isophtalsäure bildet.

3) **Mellophansäure** $C_6H_2(CO_2H)_4$ (1, 2, 3, 5) entsteht neben Prehnitsäure aus Hydro- und Isohydromellithsäure, ferner durch Oxydation von Isodurol (Ber. 17, 2517). Sie ist auch in kaltem Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt in kleinen Prismen. Sie schmilzt gegen 238—240° unter Zersetzung in Wasser und das Anhydrid, das bei 237—238° schmilzt.

Eine fünfbasische Säure die

Benzolpentacarbonsäure $CH(CO_2H)_5$, entsteht durch Oxydation von Pentamethylbenzol (S. 563) mit Chamäleon und bildet mit 6 Mol. H_2O ein amorphes Pulver.

Sechsbasische Säuren.

Mellithsäure $C_{12}H_6O_{12} = C_6(CO_2H)_6$, Honigsteinsäure. Dieselbe findet sich im Honigstein, welcher in einigen Braunkohlenlagern vorkommt. Der Honigstein ist das Aluminiumsalz der Mellithsäure $C_{12}Al_2O_{12} + 18H_2O$, und bildet grosse quadratische Octaëder von hellgelber Farbe.

Zur Darstellung der Säure kocht man Honigstein mit Ammoniumcarbonat, fügt Ammoniak hinzu und filtrirt das ausgeschiedene Aluminiumhydrat ab. Aus dem Filtrat krystallisirt das Ammoniumsalz $C_{12}(NH_4)_6O_{12} + 9H_2O$ in grossen rhombischen Säulen, die an der Luft verwittern. Aus dem Ammoniumsalz kann man durch Einleiten von Chlor in die wässerige Lösung die freie Säure gewinnen (vgl. Ber. 10, 560).

Interessant ist die Bildung der Mellithsäure durch Oxydation von reiner Kohle (Holzkohle, Graphit) mit alkal. Chamäleonlösung; ferner wenn Kohle bei der Electrolyse als positive Elektrode angewandt wird (Ber. 16, 1209, 17, Ref. 701).

Die Mellithsäure krystallisirt in seideglänzenden feinen Nadeln und ist in Wasser und Alkohol leicht löslich. Sie ist sehr beständig und wird durch Säuren oder durch Chlor und Brom selbst beim Kochen nicht zersetzt. Beim Erhitzen schmilzt

sie und zersetzt sich in Wasser, CO_2 und Pyromellithsäure-anhydrid (S. 789). Mit Kalk destillirt bildet sie Benzol.

Die Mellithsäure bildet Salze mit 6 Aeq. der Metalle. Das Calcium- und das Baryumsalz $C_{12}Ba_3O_{12} + 3H_2O$ sind in Wasser unlöslich. Der Methylester $C_6(CO_2.CH_3)_6$ krystallisirt in Blättchen, die bei 187° schmelzen; der Aethylester schmilzt bei 73°. Durch Einwirkung von PCl_5 entstehen Chloranhydride.

Von den Amiden der Mellithsäure sind Paramid und Euchronsäure bekannt; sie entstehen durch trockene Destillation des Ammoniumsalzes.

Paramid oder Mellimid $C_{12}H_3N_3O_6 = C_6\left(\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\!\!>\!NH\right)_3$ ist ein in Wasser und Alkohol unlösliches, weisses, amorphes Pulver. Mit Wasser auf 200° erhitzt, verwandelt es sich in das tertiäre Ammoniumsalz der Mellithsäure. Durch Alkalien geht das Paramid in Euchronsäure über.

Die Euchronsäure $C_{12}H_4N_2O_8 = C_6\left(\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\!\!>\!NH\right)_2\left\{\begin{matrix}CO_2H\\CO_2H\end{matrix}\right.$ krystallisirt in grossen Prismen und ist in Wasser schwer löslich. Mit Wasser auf 200° erhitzt, bildet sie wieder Mellithsäure. Durch nascirenden Wasserstoff wird die Euchronsäure in einen dunkelblauen Körper, das Euchron, umgewandelt, welcher beim Stehen an der Luft wieder in farblose Euchronsäure übergeht. In Alkalien löst sich Euchron mit dunkelrother Farbe.

Durch Einwirkung von Natriumamalgam auf mellithsaures Ammonium entsteht die Hydromellithsäure $C_{12}H_6(H_6)O_{12}$. Sie ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich, schwer in Aether und krystallisirt nur schwierig. Beim Erhitzen schmilzt sie unter Zersetzung. Sie ist sechsbasisch; ihr Calciumsalz ist in kaltem Wasser leichter löslich als in heissem. Beim Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 180°, wie auch beim Aufbewahren, geht sie in die isomere Isohydromellithsäure $C_{12}H_{12}O_{12}$ über, welche in grossen sechsseitigen Prismen krystallisirt. Aus der wässerigen Lösung wird sie durch Salzsäure gefällt.

Beide Säuren bilden bei stärkerem Erhitzen mit Schwefelsäure Prehnitsäure, Mellophansäure und Trimesinsäure:

$$C_6H_6(CO_2H)_6 = C_6H_2(CO_2H)_4 + 3H_2 + 2CO_2 \text{ und}$$
$$C_6H_6(CO_2H)_6 = C_6H_3(CO_2H)_3 + 3H_2 + 3CO_2.$$

Ungesättigte Verbindungen.

Die im Vorhergehenden abgehandelten Benzolverbindungen enthielten gesättigte kohlenstoffhaltige Seitenketten. Ganz analoge Verbindungen existiren auch mit ungesättigten Seitenketten:

$C_6H_5.CH{:}CH_2$	$C_6H_5.CH{:}CH.CO_2H$
Phenylaethylen	Phenylacrylsäure
Styrol	Zimmtsäure
$C_6H_5.CH_2.CH{:}CH_2$	$C_6H_5.CH_2.CH{:}CH.CO_2H$
Phenylallyl	Phenylcrotonsäure
$C_6H_5.C{\equiv}CH$	$C_6H_5.C{\equiv}C.CO_2H$ etc.
Phenylacetylen	Phenylpropiolsäure.

Durch Addition von Wasserstoff gehen sie in die entsprechenden Grenzverbindungen über.

Kohlenwasserstoffe.

Phenylaethylen $C_8H_8 = C_6H_5.CH:CH_2$, **Styrol**, Vinylbenzol, findet sich im Storax (S. 797) (1—5%), aus dem es durch Destillation mit Wasser gewonnen wird. Es entsteht durch Erhitzen von Zimmtsäure mit Kalk oder mit Wasser auf 200° (Cinnamol), durch Einwirkung von alkoh. Kali auf Bromaethylbenzol (S. 571), durch Condensation von Acetylen C_2H_2 beim Erhitzen. Am besten gewinnt man es aus β-Bromhydrozimmtsäure (S. 746), welche durch Sodalösung sogleich in Styrol, CO_2 und HBr zerfällt (Ber. 15, 1983). Es bildet eine bewegliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit, von angenehmem Geruch. Das aus Storax gewonnene Styrol zeigt optische Activität, welche indessen von einer Beimengung herzurühren scheint. Das künstliche, reine Styrol ist optisch inactiv und siedet bei 144—145° (i. D.); sp. Gew. 0,925 bei 0°.

Mit HJ-Säure erhitzt bildet das Styrol Aethylbenzol $C_6H_5.C_2H_5$; mit Chromsäure oder Salpetersäure oxydirt giebt es Benzoësäure. Als ungesättigte Verbindung addirt das Styrol direct 2 Atome der Halogene. Das Chlorid $C_6H_5.CHCl.CH_2Cl$ (s. S. 571) ist flüssig; das Bromid $C_8H_8Br_2$, auch durch Bromiren von heissem Aethylbenzol entstehend, krystallisirt in Blättern oder Nadeln, die bei 74° schmelzen; das Jodid ist sehr unbeständig.

Durch Ersetzung des Wasserstoffs der Seitenkette des Styrols entstehen zwei Reihen von Monosubstitutionsproducten;

$C_6H_5.CH:CHBr$ (α-Bromstyrol) und $C_6H_5.CBr:CH_2$ (β-Bromstyrol.)

Die α-Producte entstehen aus Phenyl-α-chlor(brom)milchsäure (S. 767) beim Erhitzen mit Wasser (neben Phenylaethylaldehyd). Sie bilden hyacinthähnlich riechende Oele, die unzersetzt destilliren, und sind weit weniger reactionsfähig als die β-Producte (ähnlich wie bei den Halogenpropylenen, S. 77). **α-Chlorstyrol** $C_6H_5.CH:CHCl$ entsteht auch aus α-Dichloraethylbenzol (S. 571) und siedet bei 199°. **α-Bromstyrol** wird aus Dibromhydrozimmtsäure (S. 746) durch Kochen mit Wasser oder Erwärmen mit Sodalösung gewonnen, schmilzt bei 7° und siedet bei 220°. Mit Wasser erhitzt bildet es Phenylaethylaldehyd $C_6H_5.CH_2.CHO$ (vgl. S. 114).

Die β-Producte entstehen aus Styrolchlorid(-bromid) $C_6H_5.C_2H_3Cl_2$ beim Erhitzen für sich, mit Kalk oder alkoh. Kali. Sie sind nicht unzersetzt destillirbar und besitzen einen stechenden, zu Thränen reizenden Geruch. Beim Erhitzen mit Wasser (auf 180°) oder mit Schwefelsäure bilden sie Acetophenon $C_6H_5.CO.CH_3$ (Ber. 14, 323). **β-Chlorstyrol** $C_6H_5.CCl:CH_2$ entsteht auch aus β-Dichloraethylbenzol (S. 571) beim Erwärmen mit alkoh. Kali. **β-Bromstyrol** giebt mit alkoh. Kali bei 120° Phenyl-

acetylen; durch Einwirkung von CO_2 und Natrium entsteht Phenylpropiolsäure.

Nitrostyrole.

α-Nitrostyrol $C_6H_5.CH:CH(NO_2)$, Phenylnitroaethylen, entsteht durch Kochen von Styrol mit rauchender Salpetersäure, durch Erhitzen von Benzaldehyd mit Nitromethan $CH_3(NO_2)$ und $ZnCl_2$ auf 190° (Ber. **17**, Ref. 527), durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Phenylisocrotonsäure (Ber. **17**, 413), durch Einwirkung von NO_2 auf Zimmtsäure, indem das zunächst gebildete Dinitrür $C_6H_5.C_2H_2(NO_2)_2.CO_2H$ zersetzt wird (Ber. **18**, 2438). Es besitzt einen eigenthümlichen, stark zu Thränen reizenden Geruch, ist mit Wasserdampf leicht flüchtig, bildet gelbe Nadeln und schmilzt bei 58°. Durch etwas verdünnte Schwefelsäure wird es in Benzaldehyd, CO und Hydroxylamin gespalten.

Die im Benzolkern substituirten Nitrostyrole $C_6H_4(NO_2).CH:CH_2$ (o-, m- und p-) entstehen aus den Nitrophenyl-β-brommilchsäuren (aus den 3 Nitrozimmtsäuren, s. S. 767) durch Einwirkung von Sodalösung in der Kälte, oder durch Kochen der aus den Phenylbrommilchsäuren entstehenden β-Lactone mit Wasser (Ber. **16**, 2213, **17**, 595). **Orthonitrostyrol** schmilzt bei 13°, besitzt einen eigenthümlichen Geruch, und wird durch Schwefelsäure blau gefärbt. **Metanitrostyrol** schmilzt bei —5°, **Paranitrostyrol** bei 29°; beide riechen ähnlich wie Zimmtaldehyd.

o-Nitrochlorstyrol $C_6H_4(NO_2).CH:CHCl$ entsteht bei der Darstellung der o-Nitrophenylchlormilchsäure (S. 767) und schmilzt bei 59° (Ber. **17**, 1070).

Dinitrostyrol $C_6H_4(NO_2).CH:CH(NO_2)$ entsteht aus der p-α-Dinitrozimmtsäure (S. 800) durch Abspaltung von CO_2, bildet gelbe Blättchen und schmilzt bei 199°. Beim Erwärmen mit Schwefelsäure auf 100° wird es in p-Nitrobenzaldehyd, CO und Hydroxylamin gespalten (Ber. **17**, Ref. 528).

Amidostyrole.

o-Amidochlorstyrol $C_6H_4(NH_2).CH:CHCl$ entsteht durch Reduction von o-Nitrochlorstyrol (s. oben) mit Zinn und Salzsäure und bildet weisse Prismen. Mit Natriumalkoholat auf 170° erhitzt, bildet es Indol C_8H_7N.

p-Amidostyrol $C_6H_4(NH_2).CH:CH_2$ entsteht (neben p-Amidozimmtsäure) bei der Reduction von p-Nitrozimmtsäureester und schmilzt gegen 81°.

Phenylacetylen $C_6H_5.C:CH$, Acetenylbenzol, entsteht aus β-Bromstyrol und Acetophenonchlorid $C_6H_5.CCl_2.CH_3$ beim Erhitzen mit alkoh. Kali auf 130°; ferner aus Phenylpropiolsäure (S. 804) beim Erhitzen mit Wasser auf 120° oder beim Destilliren des Baryumsalzes:

$$C_6H_5.C:C.CO_2H = C_6H_5.C:CH + CO_2.$$

Eine angenehm riechende Flüssigkeit, die bei 139—140° siedet. Bildet mit ammoniak. Silber- und Kupferchlorürlösungen, ähn-

lich dem Acetylen, Metallverbindungen: $(C_8H_5)_2Cu_2$ ist hellgelb, $(C_8H_5)_2Ag_2 + Ag_2O$ ist weiss. Die Natrium-verbindung $(C_8H_5Na$ entflammt an der Luft; mit CO_2 bildet sie Phenylpropiolsäure. Beim Lösen in Schwefelsäure und Verdünnen mit Wasser bildet Phenylacetylen Acetophenon (v. S. 715).

o-Nitrophenylacetylen $C_6H_4\langle^{C:CH}_{NO_2}$ entsteht aus-Nitrophenylpropiolsäure beim Kochen mit Wasser, bildet bei 81—82° schmelzende Nadeln und giebt mit Cu und Ag Metallverbindungen.

p-Nitrophenylacetylen $C_6H_4(NO_2).C:CH$, aus p-Nitrophenylpropiolsäure, schmilzt bei 152°.

o-Amidophenylacetylen $C_6H_4(NH_2).C:CH$ entsteht durch Reduction von o-Nitrophenylacetylen mit Zinkstaub und Ammoniak oder mit Eisenvitriol und Kalilauge; ferner durch Zersetzung von o-Amidophenylpropiolsäure. Es bildet ein nach Indigoküpe riechendes Oel; durch Schwefelsäure und Wasser entsteht aus ihm o-Amidoacetophenon (S. 617).

Diphenyldiacetylen $C_6H_5.C:C.C:C.C_6H_5$ entsteht aus der Kupferverbindung des Phenylacetylens beim Schütteln an der Luft (mit etwas Ammoniak) oder leichter durch Einwirkung von alkal. Ferricyankalium (Ber. 15, 57). Es krystallisirt aus Alkohol in langen Nadeln, die bei 97° schmelzen, verbindet sich mit 8 Atomen Brom und giebt keine Metallverbindungen. *Es ist der Stammkohlenwasserstoff des Indigoblau.* Seine Orthodinitroverbindung $C_6H_4\langle^{C:C.C:C}_{NO_2O_2N}\rangle C_6H_4$, welche aus Orthonitro-phenylacetylenkupfer mit alkal. Ferricyankalium erhalten wird und bei 212° schmilzt, bildet mit Schwefelsäure das isomere Diisatogen $C_{16}H_8N_2O_4$, welches mit Schwefelammonium sogleich in Indigoblau $C_{16}H_{10}N_2O_2$ übergeht (Ber, 15, 53).

Alkohole und Aldehyde.

Zimmtalkohol $C_9H_{10}O = C_6H_5.CH:CH.CH_2.OH$ (Styron, Styrylalkohol, Cinnamylalkohol), wird aus seinem Zimmtsäureester, dem Styracin (S. 797), durch Verseifen mit Kalilauge gewonnen. Er krystallisirt in glänzenden Nadeln, ist in Wasser schwer löslich, riecht hyacinthähnlich, schmilzt bei 33° und destillirt bei 250°. Bei gemässigter Oxydation bildet er Zimmtsäure, bei energischer aber Benzoësäure. Bei Gegenwart von Platinschwarz oxydirt er sich an der Luft zu Zimmtaldehyd. Mit Borsäure-anhydrid erwärmt bildet er Zimmtaether $(C_9H_9)_2O$, ein bewegliches Oel.

Zimmtaldehyd C_9H_8O bildet den Hauptbestandtheil des Zimmtöls und Cassiaöls (von *Persea Cinnamonum* und *Persea Cassia*). Er entsteht durch Oxydation von Zimmtalkohol, durch trockene Destillation eines Gemenges der Kalksalze von Zimmtsäure und Ameisensäure, durch Sättigen eines Gemenges von Benzaldehyd und Acetaldehyd mit Salzsäure oder durch Einwirkung von Natronlauge (v. S. 703 u. 796):

$$C_6H_5.COH + CH_3.COH = C_6H_5.CH{:}CH.CHO + H_2O.$$

Besser als wässerige oder alkoh. Natronlauge eignet sich zur Condensation Natriumaethylat (s. Ber. 20, 657).

Zur Gewinnung von Zimmtaldehyd aus dem Zimmtöl schüttelt man dasselbe mit der Lösung von primärem Natriumsulfit, wäscht die ausgeschiedenen Krystalle mit Alkohol und zersetzt sie mittelst verdünnter Schwefelsäure (Ber. 17, 2109). Synthetisch gewinnt man Zimmtaldehyd durch Stehenlassen von Benzaldehyd (10 Th.) mit Aethylaldehyd (15 Th.), Wasser (900 Th.) und 10% gew. Natronlauge, und Ausschütteln mit Aether (Ber. 17, 2117).

Der Zimmtaldehyd ist ein farbloses aromatisch riechendes Oel, das in Wasser untersinkt und bei 247° siedet; mit Wasserdampf destillirt er leicht über. An der Luft oxydirt er sich zu Zimmtsäure und zeigt auch sonst alle Eigenschaften der Aldehyde.

Mit trockenem Ammoniak bildet er die krystallinische Base Hydrocinnamid ($C_9H_8)_3N_2$ (vgl. S. 605) (Ber. 17, 2110). Seine Phenylhydrazinverbindung $C_6H_5.CH{:}CH.CH(N_2H.C_6H_5)$ schmilzt bei 168°.

Nitrozimmtaldehyde $C_6H_4(NO_2).CH{:}CH.CHO$.

Beim Nitriren von Zimmtaldehyd durch Eintragen in ein kaltes Gemenge von Schwefelsäure (500 gr.) mit Salpeter (20 gr.) entsteht die Ortho- und Paraverbindung, die mittelst Natriumbisulfit getrennt werden können (Ber. 18, 2335). Alle drei Isomere können synthetisch durch Condensation der Nitrobenzaldehyde mit Acetaldehyd mittelst Natronlauge erhalten werden. Bei Anwendung von verdünnter wässeriger Natronlauge entstehen zunächst die Nitrophenyl-milchsäurealdehyde (s. S. 703 u. 711), die mit Essiganhydrid erhitzt die Nitrozimmtaldehyde geben.

Die Ortho-säure krystallisirt aus heissem Wasser in langen Nadeln und schmilzt bei 127°. (Darstellung s. Ber. 18, 2335). Die Metasäure schmilzt bei 116°, die Parasäure bei 142°.

Ueber **Cumaraldehyde** $C_6H_4(OH).CH{:}CH.CHO$ siehe Ber. 18, 1962; 20, 1931.

Ketone.

Benzylidenaceton $C_6H_5.CH{:}CH.CO.CH_3$, Benzalaceton, Cinnamyl-methylketon, entsteht durch Destillation von zimmtsaurem mit essigsaurem Kalk. Sehr leicht gewinnt man es durch Condensation von Benzaldehyd mit Aceton (vgl. S. 703) beim Schütteln mit verdünnter Natronlauge (Ann. 223, 139):

$$C_6H_5.CHO + CH_3.CO.CH_3 = C_6H_5.CH{:}CH.CO.CH_3 + H_2O.$$

Es scheidet sich als dickes Oel aus, das nach dem Destilliren leicht erstarrt. Es besitzt einen eigenthümlichen Geruch, krystallisirt in glänzenden quadratischen Tafeln, schmilzt bei 41—42° und siedet gegen 262°. In Schwefelsäure löst es sich mit orangerother Farbe; verbindet sich mit Natriumbisulfit. Beim

Kochen mit unterchlorigsaurem Natron wird es unter Abspaltung von Chloroform zu Zimmtsäure oxydirt.

Durch Nitriren von Benzalaceton mit Schwefelsäure und Salpetersäure in der Kälte entsteht die o- und p-Nitroverbindung, die mittelst Alkohol getrennt werden können (Ber. **16**, 1954).

o-Nitrobenzalaceton $C_6H_4(NO_2).CH{:}CH.CO.CH_3$ bildet aus Aether warzenförmige Krystalle und schmilzt bei 59°. Durch Einwirkung von alkoh. Kali, Salzsäure und dann Natronlauge bildet es Indigo (v. S. 719). Durch Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure entsteht aus ihm a-Methylchinolin (v. S. 743 u. 708):

$$C_6H_4\begin{cases}CH{:}CH.CO.CH_3\\NH_2\end{cases} = C_6H_4\begin{cases}CH{:}CH\\N : C.CH_3\end{cases} + H_2O$$

α-Methylchinolin.

p-Nitrobenzalaceton schmilzt bei 254° (Ber. **16**, 1970).

Dibenzylidenaceton $\begin{matrix}C_6H_5.CH{:}CH\\C_6H_5.CH{:}CH\end{matrix}\!\!>\!CO$ **(Cinnamon)** entsteht durch Condensation von Benzylidenaceton (s. o.) mit Benzaldehyd bei der Einwirkung von Natronlauge in alkohol. Lösung. Es krystallisirt in hellgelben Nadeln und schmilzt bei 112°.

Benzyliden-acetophenon $C_6H_5.CH{:}CH.CO.C_6H_5$ entsteht aus Benzaldehyd und Acetophenon beim Stehenlassen mit Natriumaethylatlösung (Ber. **20**, 657). Es krystallisirt in Prismen oder Tafeln, schmilzt bei 58° und destillirt gegen 346°.

Säuren.

Ausser nach den gewöhnlichen Methoden zur Darstellung der aromatischen Säuren (S. 727) und zur Umwandlung gesättigter Säuren in ungesättigte (v. S. 221), können die ungesättigten aromatischen Säuren auch nach einem synthetischen Verfahren gewonnen werden, das von sehr allgemeiner Anwendbarkeit ist. Dasselbe beruht auf einer Condensation der arom. Aldehyde mit den Fettsäuren (v. S. 703) beim Erhitzen mit den Chloriden der Säuren, wie $CH_3.COCl$ (Bertagnini), oder mit den freien Säuren bei Gegenwart von Zinkchlorid oder Salzsäure (Schiff):

$$\underset{\text{Benzaldehyd}}{C_6H_5.CHO} + \underset{\text{Essigsäure}}{CH_3.CO_2H} = \underset{\substack{\text{Zimmtsäure}\\\text{Phenylacrylsäure}}}{C_6H_5.CH{:}CH.CO_2H} + H_2O,$$

oder am besten mit einem Gemenge der Natriumsalze und der Anhydride der Fettsäuren (Perkin).

Bei dem letzteren Verfahren findet die Reaction zwischen dem Aldehyde und dem Natriumsalz statt (Ber. **14**, 2110, Ann. 227, 48. Vgl. Ber. **19**, Ref. 346), indem zunächst durch Aldolcondensation eine β-Oxysäure entsteht:

$$C_6H_5.CHO + CH_3.CO_2Na = \underset{\substack{\beta\text{-Phenylhydracrylsäure,}}}{C_6H_5.CH(OH).CH_2.CO_2Na}$$

welcher dann durch das Säureanhydrid Wasser entzogen wird:

$$C_6H_5.CH(OH).CH_2.CO_2H = C_6H_5.CH{:}CH.CO_2H + H_2O.$$

In gleicher Weise reagiren alle arom. Aldehyde (Aldehydphenole, Aldehydsäuren) mit den homologen Fettsäuren und mit vielen andern Verbindungen (vgl. S. 703). So entstehen aus Benzaldehyd mit dem Natriumsalz und dem Anhydride der Propionsäure Phenylcrotonsäure $C_6H_5.C_3H_4.CO_2H$, aus den Oxybenzaldehyden $C_6H_4(OH).CHO$ mit Essigsäure die Cumarsäuren $C_6H_4(OH).C_2H_2.CO_2H$ etc. Mit den höheren Fettsäuren findet die Condensation in der Weise statt, dass die 2 H-Atome der mit Carboxyl verbundenen CH_2-Gruppe entzogen werden (Ann. 204, 187 u. 208, 121:

$$C_6H_5.CHO + CH_3.CH_2.CO_2H = C_6H_5.CH{:}C\begin{matrix}CH_3\\CO_2H\end{matrix} + H_2O$$

Propionsäure Phenylcrotonsäure.

In analoger Weise entsteht aus Benzaldehyd mit bernsteinsaurem Natron und Essigsäureanhydrid Phenylparaconsäure (s. S. 784 u. 453) und (durch Abspaltung von CO_2) Isophenylcrotonsäure (S. 784). Aus Benzaldehyd und Malonsäure entsteht Benzalmalonsäure $C_6H_5.CH{:}C(CO_2H)_2$ und Zimmtsäure. Anstatt Essigsäureanhydrid kann auch Eisessig angewandt werden (Ber. 16, 1436, 2516).

Phenylacrylsäuren $C_6H_5.C_2H_2.CO_2H$.

1) **Zimmtsäure** $C_9H_8O_2 = C_6H_5.CH{:}CH.CO_2H$, **β-Phenylacrylsäure** (*Acidum cinnamylicum*), findet sich im Peru- und Tolubalsam (S. 730), im Storax und in einigen Benzoëharzen. Sie entsteht: durch Oxydation ihres Aldehydes oder des Alkohols durch Condensation von Benzaldehyd mit essigsaurem Natron, durch Zersetzung von Benzalmalonsäure etc.

Man gewinnt die Zimmtsäure entweder synthetisch aus Benzaldehyd oder aus dem Storax (Styrax officinalis) — dem ausgepressten dicken Safte der Rinde von Liquidambar orientale. Derselbe enthält neben einem Harz, etwas freier Zimmtsäure und Styrol C_8H_8, hauptsächlich Styracin (Zimmtsäure-zimmtester und Zimmtsäure-phenylpropylester, S. 699). Durch Kochen mit Wasser destillirt man das Styrol ab. Der Rückstand wird mit Sodalösung ausgekocht, um die Zimmtsäure zu entziehen; aus der restirenden Masse entzieht kalter Alkohol das Harz und es hinterbleibt das Styracin. Zur Gewinnung der Zimmtsäure kocht man Storax längere Zeit mit Natronlauge, wobei der gebildete Zimmtalkohol überdestillirt. Aus der gebildeten Lösung fällt man mittelst Salzsäure die Zimmtsäure und reinigt sie durch Destillation, oder Krystallisation aus Petroleumbenzin (vgl. Ann. 188, 194).

Zur Darstellung aus Benzaldehyd erhitzt man ein Gemenge desselben (3 Th.) mit Natriumacetat (3 Th.) und Essigsäureanhydrid (10 Th.) mehrere Stunden lang zum Sieden, versetzt mit Wasser und löst die Säure in Soda (Ber. 10, 68). Vortheilhafter erhitzt man Benzalchlorid $C_6H_5.CHCl_2$ (1 Th.) mit Natrium- oder Kaliumacetat (2 Th.) auf 180—200°.

Die Zimmtsäure krystallisirt aus heissem Wasser in feinen Nadeln, aus Alkohol in dicken Prismen, ist geruchlos, schmilzt

bei 133° und destillirt bei raschem Erhitzen fast unzersetz gegen 300°. Sie löst sich in 3500 Th. Wasser von 17°, leicht in heissem Wasser.

Die Salze der Zimmtsäure sind denen der Benzoësäure ähnlich; Eisenchlorid erzeugt in ihrer Lösung einen gelben Niederschlag. Ihrem chemischen Charakter nach verhält sich die Zimmtsäure ganz ähnlich den Säuren der Acrylsäurereihe. Beim Schmelzen mit Kalihydrat zerfällt sie in Benzoësäure und Essigsäure (v. S. 223):

$C_6H_5.CH:CH.CO_2H + 2KOH = C_6H_5.CO_2K + CH_3.CO_2K + H_2$.

Durch Salpetersäure und Chromsäure wird sie zu Benzaldehyd und Benzoësäure oxydirt. Mit Wasser auf 180—200°, oder mit Kalk erhitzt, zerfällt sie in CO_2 und Styrol. Beim Erhitzen mit Schwefelsäure entsteht Distyrensäure $C_{17}H_{16}O_2$ und Distyrol.

Der Aethylester der Zimmtsäure $C_9H_7O_2(C_2H_5)$ ist eine bei 271° siedende Flüssigkeit. Mit Brom verbindet er sich leicht (in CS_2 gelöst) zu dem Dibromid $C_9H_7Br_2O_2.C_2H_5$, das bei 69° schmilzt. Aehnlich den Estern anderer ungesättigter Säuren verbindet er sich mit Natriummalonsäureester und -acetessigsäureester (Ber. **20**, Ref. 258, 504). Der Methylester schmilzt bei 33,5° und siedet bei 263°. Das Cinnameïn, welches sich im Tolu- und Perubalsam findet, besteht aus Benzoësäure- und Zimmtsäure-Benzylester. Künstlich erhält man letzteren durch Erhitzen von zimmtsaurem Natrium mit Benzylchlorid. Er riecht aromatisch, krystallisirt aus Alkohol in kleinen glänzenden Prismen, schmilzt bei 39° und siedet gegen 320°.

Das Styracin, welches sich in Storax findet, ist der Zimmtsäureester des Zimmtalkohols $C_8H_7.CO.O.C_9.H_9$ (S. 794). Man gewinnt es aus dem Storax am besten, indem man denselben mit verdünnter Natronlauge bei 30° erwärmt, bis der Rückstand (Styracin) farblos geworden. Es krystallisirt aus heissem Alkohol in feinen Nadeln, schmilzt bei 44° und zersetzt sich beim Destilliren.

Als ungesättigte Säure vermag die Zimmtsäure noch zwei Affinitäten zu addiren. Mit Wasserstoff bildet sie Hydrozimmtsäure; mit Chlor entsteht $\alpha\beta$-Dichlor-, mit Brom Dibrom-hydrozimmtsäure (Zimmtsäuredichlorid und -dibromid), mit HBr- und JH-Säure β-Brom- und Jodhydrozimmtsäure (S. 746); mit ClOH entsteht Phenyl-α-chlormilchsäure (S. 796).

Im Benzolkern substituirte **Halogenzimmtsäuren** $C_6H_4X.CH:CH.CO_2H$(o-, m- und p-) entstehen aus den 3 Diazozimmtsäuren $C_6H_4(N_2X).C_2H_2.CO_2H$ durch Erwärmen mit den Halogenwasserstoffsäuren und sind so alle 9 **Chlor- Brom-** und **Jodzimmtsäuren** erhalten worden (Ber. **15**, 2301; **16**, 2040).

In der Seitenkette substituirte Monohalogenzimmtsäuren oder Phenylhalogenacrylsäuren sind den jetzigen Structurformeln gemäss in zwei isomeren Formen möglich, entsprechend den Formeln

1) $C_6H_5.CH:CCl.CO_2H$ und 2) $C_6H_5.CCl:CH.CO_2H$

α-Chlorzimmtsäure β-Chlorzimmtsäure.

Es sind indessen 3 (oder 4) Isomere Bromzimmtsäuren bekannt, welchen daher die obigen Structurformeln nicht genügen können. Es liegen

hier ähnliche Verhältnisse vor, wie bei der Fumar- und Maleïnsäure (s. S. 415). Es scheint, dass die bisher als α- und β- bezeichneten Säuren dieselbe Structurformel 1) besitzen und die sog. β-Säure in ähnlicher Beziehung zur α-Säure steht, wie die Maleïnsäure zur Fumarsäure. Man kann daher bis zur Aufstellung einer plausiblen Hypothese diese beiden Säuren mit A. Michael, als alloisomer bezeichnen (s. S. 31). Der neu entdeckten dritten γ-Bromzimmtsäure kommt dann vielleicht die Formel 2) zu (s. Ber. **20**, 550).

Durch Einwirkung von alkoh. Kali auf $\alpha\beta$-Dichlorhydrozimmtsäure (Zimmtsäuredichlorid, s. o.) entstehen zwei Chlorzimmtsäuren, als α- und β-Säure bezeichnet (Ber **15**, 788).

α-Chlorzimmtsäure entsteht synthetisch durch Condensation von Benzaldehyd mit chloressigsaurem Natron beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 110° (Ber. **15**, 1945):

$$C_6H_5.CHO + CH_2Cl.CO_2Na = C_6H_5.CH:CCl.CO_2Na + H_2O;$$

ferner aus Phenyl-α-chlormilchsäure (S. 767) durch Entziehung von Wasser beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid (Ber. **16**, 854). Sie schmilzt bei 142° (139°); ihre Alkalisalze sind in Wasser leicht löslich. **β-Chlorzimmtsäure** schmilzt bei 114°; beim Destilliren erleidet sie nur eine geringe Umlagerung.

In gleicher Weise wie die zwei Chlorzimmtsäuren entstehen aus $\alpha\beta$-Dibromhydrozimmtsäure durch alkoh. Kali die entsprechenden Bromzimmtsäuren, welche mittelst der NH_4-Salze oder durch fractionirte Fällung des Salzgemenges getrennt werden (Ann. **154**, 146).

α-Bromzimmtsäure $C_6H_5.CH.CBr.CO_2H$, deren NH_4-Salz schwer löslich ist und die zuerst gefällt wird, krystallisirt aus heissem Wasser in feinen Nadeln, schmilzt bei 131° und sublimirt. Ihr Aethylester siedet bei 290°. Durch Einwirkung von conc. Schwefelsäure wird er in Benzoylessigester verwandelt (Ber. **19**, 1392).

β-Bromzimmtsäure, deren Alkalisalze zerfliesslich sind, krystallisirt aus heissem Wasser in glänzenden Blättchen und schmilzt bei 121°. Beim Erhitzen mit HJ-Säure, beim Destilliren oder längerem Erhitzen auf 150—180° geht sie in die α-Säure über. Die gleiche Umwandlung erleidet sie beim Esterificiren mit Alkohol und HCl, wobei der Ester der α-Säure gebildet wird. Ueber die Methyl- und Aethylester der α- und β-Bromzimmtsäure s. Ber. **20**, 551, 1386. Durch Kochen mit alkoh. Kali bilden beide Säuren Phenylpropiolsäure (S. 894).

γ-Bromzimmtsäure $C_6H_5.CBr:CH.CO_2H$(?) entsteht aus Phenylpropiolsäure $C_6H_5.C:C.CO_2H$ durch Addition von HBr-Säure (Ber. **19**, 1377, 1936) (zugleich entsteht vielleicht eine vierte Säure, die der α-Bromzimmtsäure sehr ähnlich ist, Ber. **20**, 553). Sie ist in kaltem Alkohol sehr schwer löslich, krystallisirt in flachen Nadeln und schmilzt bei 158,5° (153,5°).

Mit 2 Atomen Brom verbinden sich die 3 Bromzimmtsäuren zu 3 verschiedenen **Tribromhydrozimmtsäuren** $C_6H_5.C_2HBr_3.CO_2H$ (Ber. **19**, 1380). Durch Addition von 2 Brom zu Phenylpropiolsäure entstehen zwei **Dibromzimmtsäuren** $C_6H_5.C_2Br_2.CO_2H$ (Ber. **20**, 1576).

Nitrozimmtsäuren $C_6H_4(NO_2).CH:CH.CO_2H$.

Beim Eintragen von Zimmtsäure in Salpetersäure vom spec. Gew. 1,5 entstehen Ortho- (60%) und Para-nitrozimmtsäure, von denen erstere in heissem Alkohol leichter löslich ist. Zur Trennung übergiesst man das Säuregemenge mit 8—10 Th. absol. Alkohol und leitet rasch HCl-Gas ein, bis alles in Lösung gegangen. Beim Erhalten scheidet sich der Ester der Parasäure ab. Die Mutterlauge wird eingedampft und der Ester der Orthosäure aus Aether umkrystallisirt (Ann. 212, 122, 150). Die Verseifung der Ester erfolgt mittelst Natriumcarbonat, oder durch Erhitzen mit 10 Th. eines Gemenges von Schwefelsäure, Wasser und Eisessig (gleiche Theile) auf 100° oder durch Wasser und Schwefelsäure (Ann. 221, 265).

Ferner können die 3 isomeren Säuren aus den entsprechenden Nitrobenzaldehyden mittelst Natriumacetat etc. (s. S. 797) gewonnen werden (Ber. 14, 830).

o-**Nitrozimmtsäure** ist in Wasser unlöslich, krystallisirt aus heissem Alkohol in filzigen Nadeln, schmilzt bei 240° und sublimirt theilweise unzersetzt. Färbt conc. Schwefelsäure beim Erwärmen dunkelblau. Durch Chromsäuremischung wird sie zu o-Nitrobenzoësäure, durch Chamäleonlösung zu o-Nitrobenzaldehyd (S. 607) oxydirt. Mit Brom verbindet sie sich nur schwierig zu dem Dibromide $C_6H_4(NO_2).CHBr.CHBr.CO_2H$, das bei 180° schmilzt und beim Erwärmen mit Natronlauge o-Nitrophenylpropiolsäure (S. 804) und dann Isatin bildet. Beim Erhitzen mit Natronlauge und Zinkstaub entsteht Indol.

Der Aethylester der o-Nitrozimmtsäure ist in kaltem Alkohol leicht löslich, krystallisirt in Nadeln oder Prismen und schmilzt bei 44°. Beim Erwärmen mit wässerigem Schwefelammonium bildet er Carbostyril (S. 801), mit alkoh., entsteht zugleich Oxycarbostyril. Durch Reduction mit Zinn und Salzsäure bildet er o-Amidozimmtsäureester (S. 744), mit Zinkstaub und Salzsäure Hydrocarbostyril (S. 744). Mit Brom verbindet sich der Ester leicht zu dem Dibromide $C_6H_4(NO_2).CHBr.CHBr.CO_2.C_2H_5$, das bei (110°) 71° schmilzt (Ann. 212, 130) und zur Darstellung von o-Nitrophenylpropiolsäure (S. 804) dient.

m-**Nitrozimmtsäure** ist aus m-Nitrobenzaldehyd erhalten worden, bildet hellgelbe Nadeln, schmilzt bei 197° und giebt durch Oxydation m-Nitrobenzoësäure; ihr Aethylester schmilzt bei 79°. p-**Nitrozimmtsäure** (s. o.) krystallisirt aus Alkohol in glänzenden Prismen und schmilzt bei 286°. Mit Chromsäuremischung oxydirt bildet sie p-Nitrobenzoësäure, mit Schwefelsäure und Salpeter aber p-Nitrobenzaldehyd (s. S. 708). Ihr Aethylester ist in kaltem Alkohol und Aether fast unlöslich, bildet feine Nadeln und schmilzt bei 138°.

p-α-**Dinitrozimmtsäure** $C_6H_4(NO_2)CH:C(NO_2).CO_2H$ entsteht aus p-Nitrozimmtsäure durch Einwirkung von Salpeterschwefelsäure bei —10°. Sie ist sehr unbeständig und zerfällt bei 0° in CO_2 und Dinitrostyrol (S. 793). Ihr Aethylester, aus p-Nitrozimmtsäureester, schmilzt bei 110° und bildet durch Reduction p-Amidophenylalanin (S. 747) (Ann. 229,

210). Aehnlich der p-Säure verhält sich auch die m-Nitrozimmtsäure (s. Ber. 18, Ref. 554).

Amidozimmtsäuren.

α-Amidozimmtsäure $C_6H_5.CH:C(NH_2).CO_2H$, aus Benzoylamidozimmtsäure erhalten (Ber. 17, 1620), ist dem Phenylalanin (S. 746) sehr ähnlich, zersetzt sich bei 240° unter Bildung von Phenylvinylamin $C_6H_5.CH:CH(NH_2)$; durch Reduction giebt sie Phenylalanin.

Die im Benzolkern substituirten Amidozimmtsäuren $C_6H_4(NH_2).C_2H_2.CO_2.H$ können aus den 3 Nitrozimmtsäuren durch Reduction mit Zinn und Salzsäure erhalten werden. Vortheilhafter gewinnt man sie durch Reduction mit Eisensulfat in alkalischer Lösung (v. S. 579).

Zur Darstellung der o-Amidosäure fügt man zu der siedend heissen Lösung von Eisenvitriol (50 Gr.) überschüssiges Ammoniak und die ammoniak. Lösung von o-Nitrozimmtsäure (5 Gr.), kocht auf dem Sandbade auf und lässt den braunschwarzen Niederschlag von Eisenoxydoxydul sich absetzen. Die Lösung muss nach Ammoniak riechen und ganz klar und reingelb sein, widrigenfalls man noch Ammoniak zufügt und erhitzt. Zu der filtrirten kalten Lösung des NH_4-Salzes der Amidosäure fügt man allmählig conc. Salzsäure, so lange noch die gelbe Säure gefällt wird (v. Ber. 15, 2294). Ueber die Reduction mittelst Eisenvitriol und Barytwasser s. Ann. 221, 266.

o-Amidozimmtsäure scheidet sich beim Versetzen ihrer Salzlösungen mit Salzsäure in gelben feinen Nadeln ab; sie schmilzt bei 158—159° unter Gasentwickelung. Sie ist in heissem Wasser, in Alkohol und Aether leicht löslich; die Lösungen fluoresciren blaugrün. Durch Diazotirung und Kochen mit Wasser bildet sie Orthocumarsäure. Durch Abspaltung von Wasser geht sie in ihr Lactim, das sog. Carbostyril (α-Oxychinolin) über (s. S. 744):

$$C_6H_4\begin{cases}CH:CH.CO.OH\\NH_2\end{cases} = C_6H_4\begin{cases}CH:CH\\N:C(OH)\end{cases} + H_2O$$

α-Oxychinolin.

Diese Anhydridbildung erfolgt bei längerem Kochen mit Salzsäure, schneller beim Erhitzen mit Salzsäure auf 130°, oder beim Erhitzen der Acetylverbindung der o-Amidozimmtsäure. Beim Erhitzen der Säure für sich erfolgt (abweichend von der o-Amidohydrozimmtsäure, S. 747) keine Anhydridbildung (ähnlich wie bei der Orthocumarsäure).

Ihr Aethylester ist zuerst durch Reduction von o-Nitrozimmtsäureester mit Zinn und Salzsäure in alkoh. Lösung erhalten worden (Ber. 15, 1422); leichter erhält man ihn durch Einleiten von HCl in die alkoh. Lösung der freien Amidosäure, Eindampfen und Fällen der wässerigen Lösung mit Natriumacetat, wobei er sich in feinen gelblichen Nadeln abscheidet, die bei 77° schmelzen. Seine Lösungen fluoresciren intensiv gelbgrün. Beim Erwärmen mit alkoh. $ZnCl_2$ auf 90° bildet er

Aethyloxychinolin (s. oben); beim Eindampfen mit HCl-Säure entsteht Oxychinolin.

Aethylamidozimmtsäure $C_6H_4\begin{cases}CH{:}CH.CO_2H\\NH.C_2H_5\end{cases}$ entsteht durch Einwirkung von Aethyljodid und Kalilauge auf o-Amidozimmtsäure. Sie schmilzt bei 125° und bildet einen **Nitroso**körper, aus welchem durch Reduction und Abspaltung von Wasser eine Isindazolverbindung entsteht (s. S. 832).

Durch Diazotirung der Amidozimmtsäure entsteht die Diazoverbindung, welche mit Natriumsulfit o-**Hydrazinzimmtsäure** $C_6H_4\begin{cases}C_2H_2.CO_2H\\NH.NH_2\end{cases}$ bildet, aus der beim Erhitzen **Indazol** $C_7H_6N_2$ (S. 832) entsteht

m- und p-**Amidozimmtsäure** $C_6H_4(NH_2).C_2H_2.CO_2H$, werden in gleicher Weise wie die o-Verbindung aus m- und p-Nitrozimmtsäure durch Reduction mit Eisenvitriol und Ammoniak erhalten (s. Ber. **15**, 2299); erstere schmilzt bei 181°, letztere bei 176°. Durch Kochen ihrer Diazoverbindungen mit Halogenwasserstoffsäuren entstehen die Halogenzimmtsäuren (S. 798), durchKochen mit Wasser m- und p-Cumarsäure.

---

2) Isomer mit der Zimmtsäure ist die **Atropasäure** $C_9H_8O_2$, α-Phenylacrylsäure, welche aus Atropin, Tropasäure und Atrolactinsäure (S. 766) beim Erhitzen mit conc. Salzsäure oder mit Barythydrat entsteht (Ann. **195**, 147). Sie krystallisirt aus heissem Wasser in monoklinen Tafeln, ist in kaltem Wasser schwer löslich, leicht in Aether, CS_2 und Benzol, schmilzt bei 106° und destillirt mit Wasserdämpfen über. Mit Chromsäuremischung oxydirt bildet sie Benzoësäure; durch Einwirkung von Natriumamalgam entsteht Hydratropasäure; mit HCl und HBr verbindet sie sich zu α- und β-Halogenhydratropasäuren (S. 748).

Die Atropasäure verhält sich zur Zimmtsäure wie die Hydratropasäure zur Hydrozimmtsäure, oder die Methylacrylsäure zur gew. Crotonsäure (vgl. S. 225):

$C_6H_5.CH{:}CH.CO_2H$	$C_6H_5.CH_2.CH_2.CO_2H$
Zimmtsäure	Hydrozimmtsäure
$C_6H_5.C\begin{cases}CH_2\\CO_2H\end{cases}$	$C_6H_5.CH\begin{cases}CH_3\\CO_2H\end{cases}$
Atropasäure	Hydratropasäure.

Beim Schmelzen mit Aetzkali zerfällt sie, gleich allen ungesättigten Säuren an der Stelle der zweiwerthigen Bindung und bildet Ameisensäure und α-Toluylsäure $C_6H_5.CH_2.CO_2H$, während die Zimmtsäure in Benzoësäure und Essigsäure zerfällt.

Durch längeres Schmelzen oder Erhitzen mit Wasser oder Salzsäure (in kleiner Menge schon beim Umkrystallisiren) wird die Atropasäure in 2 polymere Isatropasäuren $(C_9H_8O_2)_2$ umgewandelt (bei 237° u. 206° schmelzend), die sehr schwer löslich und nicht mehr additionsfähig sind.

Säuren $C_{10}H_{10}O_2$.

Phenylisocrotonsäure $C_6H_5.CH{:}CH.CH_2.CO_2H$, Benzal-$\beta$-propionsäure, entsteht, durch Abspaltung von CO_2 und Umlagerung, beim Erhitzen

von Phenylparaconsäure (aus Benzaldehyd und bernsteinsaurem Natron, S. 784). Sie schmilzt bei 86° und siedet bei 302°, indem sie theilweise in H_2O und α-Naphtol zerfällt. Mit HBr-Säure verbindet sie sich zu Phenyl-γ-brombuttersäure, welche mit Sodalösung Phenylbutyrolacton (S. 768) bildet. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure (1 Th.: 2 Th. Wasser) entsteht direct Phenylbutyrolacton (v. S. 343).

Phenylmethacrylsäure $C_6H_5.CH:C\begin{matrix}CH_3\\CO_2H\end{matrix}$, Benzal-α-propionsäure, entsteht: aus Benzaldehyd mit propionsaurem Natron oder isobernsteinsaurem Natron (s. S. 797), ferner aus Propionsäurebenzylester durch Einwirkung von Natrium (s. S. 728). Darstellung s. Ber. **20**, 617. Krystallisirt aus heissem Wasser in langen Nadeln, schmilzt bei 78° und siedet bei 288°. Mit Natriumamalgam bildet sie Phenylisobuttersäure, deren Amid durch alkalisches Brom Phenylisopropylamin $C_6H_5.CH_2.CH(CH_3).NH_2$ giebt (v. S. 142, Ber. **20**, 618).

Methylatropasäure $C_6H_5.C\begin{matrix}CH.CH_3\\CO_2H\end{matrix}$ entsteht aus Phenylessigsäure $C_6H_5.CH_2.CO_2H$ mit Aethylaldehyd, und schmilzt bei 135°.

m-Methylzimmtsäure $C_6H_4(CH_3).CH:CH.CO_2H$, aus m-Toluylaldehyd mit Natriumacetat, schmilzt bei 107°; bildet Methylphenylpropiolsäure und Methylstyrol (Ber. **20**, 1215).

Propenylbenzoësäure $C_6H_4\begin{matrix}C(CH_3):CH_2\\CO_2H\end{matrix}$ entsteht aus Oxyisopropylbenzoësäure (s. S. 768). Wird beim Kochen mit Salzsäure (analog der Atropasäure) in eine polymere Säure verwandelt.

Phenylangelikasäure $C_{11}H_{12}O_2 = C_6H_5.CH:C\begin{matrix}C_2H_5\\CO_2H\end{matrix}$, aus Benzaldehyd mit normaler Buttersäure etc., schmilzt bei 104° und giebt mit Natriumamalgam die **Phenylvaleriansäure** $C_6H_5.CH_2.CH(C_2H_5).CO_2H$, deren Orthonitroproduct durch Reduction eine Orthoamidosäure und durch Abspaltung von Wasser deren Anhydrid — das **Aethylhydrocarbostyril** $C_{11}H_{13}NO = C_6H_4\begin{matrix}CH_2.CH.C_2H_5\\NH.CO\end{matrix}$ bildet, welches leicht in β-Aethylchinolin $C_9H_6(C_2H_5)N$ umgewandelt wird (analog der Bildung von Chinolin aus Orthoamidohydrozimmtsäure, S. 747).

p-Cumenylacrylsäure $C_{12}H_{14}O_2 = C_3H_7.C_6H_4.CH:CH.CO_2H$ (mit Isopropyl) entsteht aus Cuminaldehyd mit Natriumacetat und schmilzt bei 158°. Beim Nitriren entstehen p-Nitrozimmtsäure und o-Nitrocumenylacrylsäure (bei 156° schmelzend), aus welcher (analog der Umwandlung von o-Nitrozimmtsäure) Cuminindigo (Diisopropylindigo) gebildet wird. Die durch Reduction entstehende o-Amidocumenylacrylsäure giebt durch Condensation Cumostyril (Isopropylcarbostyril) (v. S. 801) und weiter Cumochinolin. Neben der o-Nitrocumenylacrylsäure entsteht durch Umlagerung auch o-Nitro-p-propylzimmtsäure $C_3H_7.C_6H_3(NO_2).CH:CH.CO_2H$ (mit normalem Propyl) deren Amidoproduct n-Propylcarbostyril bildet (Ber. **19**, 255; **20**, 2771).

Eine zweifach ungesättigte Säure ist die

Phenylpropiolsäure $C_9H_6O_2 = C_6H_5.C{:}C.CO_2H$ (v. S. 231). Sie entsteht aus α- und β-Bromzimmtsäure beim Kochen mit alkoh. Kali, aus Phenylacetylennatrium $C_6H_5.C{:}CNa$ bei der Einwirkung von CO_2, aus β-Bromstyrol mit CO_2 und Natrium. Man gewinnt sie aus dem Dibromid des Zimmtsäureaethylesters (S. 798) durch Kochen mit alkoh. Kali (3 Mol.). Sie krystallisirt aus heissem Wasser oder CS_2 in langen glänzenden Nadeln, schmilzt bei 136—137° und sublimirt; unter Wasser schmilzt sie schon bei 80°. Mit Wasser auf 120° erhitzt, zerfällt sie in CO_2 und Phenylacetylen. Sie verbindet sich mit 4Br und giebt mit HgNa Hydrozimmtsäure. Ihr Aethylester giebt durch Lösen in Schwefelsäure und Verdünnen mit Wasser Benzoylessigsäureester (S. 754).

Nitrophenylpropiolsäuren $C_6H_4(NO_2).C{:}C.CO_2H$.

Die o-**Nitrophenylpropiolsäure** entsteht aus dem Dibromid der o-Nitrozimmtsäure durch Stehen mit wässerigem Natron. Leichter erhält man sie aus dem leicht darstellbaren Dibromid des o-Nitrozimmtsäureesters (S. 800) durch Mengen mit alkoh. Kali (3 Mol.) (Ann. 212, 140). Im Handel kommt sie als 25procentige Pasta vor; zu ihrer Reinigung führt man sie zunächst in den Aethylester über. Sie krystallisirt aus heissem Wasser oder Alkohol in Nadeln oder glänzenden Blättchen und zersetzt sich bei 156°. Beim Kochen mit Wasser zerfällt sie in CO_2 und o-Nitrophenylacetylen, das überdestillirt (S. 794); durch Kochen mit Alkalien entsteht Isatin:

$$C_6H_4\begin{matrix}\diagup C{:}C.CO_2H\\ \diagdown NO_2\end{matrix} = C_6H_4\begin{matrix}\diagup CO\diagdown\\ \diagdown N\diagup\end{matrix}C.OH + CO_2.$$

In conc. Schwefelsäure löst sie sich unter Umwandlung in die isomere Isatogensäure, welche sogleich in CO_2 und Isatin zerfällt. Beim Erwärmen mit alkalischen Reductionsmitteln (Traubenzucker und Kalilauge, Eisenvitriol, H_2S, xanthogensaures Kali) geht sie glatt in Indigoblau über (Baeyer 1880):

$$2C_9H_5NO_4 + 2H_2 = C_{16}H_{10}N_2O_2 + 2CO_2 + 2H_2O.$$

Zufolge dieser Reaction diente die o-Nitrophenylpropiolsäure zeitweise als Ersatz des natürlichen Indigo beim Zeugdruck.

Der Aethylester der o-Nitrophenylpropiolsäure wird durch rasches Einleiten von HCl-Gas in das Gemenge der Säure mit 10 Th. absol. Alkohol bis zur Lösung erhalten. Er ist in Aether leicht löslich und scheidet sich in grossen Krystallen ab, die bei 60—61° schmelzen. Seine Verseifung geschieht durch Erhitzen mit einem Gemenge von Schwefelsäure, Wasser und Eisessig (nach gleichen Theilen) auf 100° (v. S. 800). Beim Lösen in Schwefelsäure verwandelt er sich in den

isomeren Isatogensäureester. Durch Schwefelammonium wird er zu Indoxylsäureester reducirt.

p-Nitrophenylpropiolsäure entsteht aus p-Nitrozimmtsäureester in gleicher Weise wie die Orthosäure (Ann. 212, 139, 150). Sie krystallisirt aus heissem Alkohol in Nadeln und schmilzt unter Zersetzung bei 198° (181°). Durch Kochen mit Wasser zerfällt sie in CO_2 und p-Nitrophenylacetylen. Beim Erwärmen mit Schwefelsäure auf 100° bildet sie p-Nitroacetophenon (s. S. 717).

Ihr Aethylester krystallisirt aus Alkohol in Nadeln und schmilzt bei 126°. Durch Erwärmen mit Schwefelsäure auf 35° entsteht aus ihm p-Nitrobenzoylessigsäure (S. 753).

o-Amidophenylpropiolsäure entsteht durch Reduction der Orthonitrophenylpropiolsäure mit Eisenvitriol und Ammoniak (Ber. 16, 679). Sie scheidet sich als gelbliches Krystallpulver ab und schmilzt bei 128—130° unter Zersetzung in CO_2 und o-Amidophenylacetylen (S. 794). Durch Kochen mit Wasser bildet sie o-Amidoacetophenon (S. 717).

Durch Kochen mit Salzsäure entsteht γ-Chlorcarbostyril, durch Erhitzen mit Schwefelsäure γ-Oxycarbostyril, wobei eine ringförmige Atomschliessung stattfindet (s. Ber. 15, 2147):

$$C_6H_4\begin{cases}C{:}C.CO_2H\\NH_2\end{cases} + HCl = C_6H_4\begin{cases}CCl{:}CH\\N=\end{cases}C.OH + H_2O$$

γ-Chlorcarbostyril.

Durch Einwirkung von Natriumnitrit auf ihr HCl-Salz entsteht ihr Diazochlorid, das bei 70° Cinnolinoxycarbonsäure (s. diese) bildet.

Homologe Säuren mit 2 *zweiwerthigen* Bindungen:

Cinnamenylacrylsäure $C_{11}H_{10}O_2 = C_6H_5.CH{:}CH.CH{:}CH.CO_2H$, **Cinnamenylmethacrylsäure** $C_{12}H_{12}O_2 = C_6H_5.CH{:}CH.CH{:}C\begin{cases}CH_2CH_3\\CO_2H\end{cases}$ etc. sind durch Condensation von Zimmtaldehyd mit Essigsäure, Propionsäure etc. (v. S. 797) dargestellt worden.

Ketonsäuren (vgl. S. 749).

Von den ungesättigten α-Ketonsäuren ist nur bekannt die

Cinnamylameisensäure $C_6H_5.CH{:}CH.CO.CO_2H$. Sie entsteht analog der Benzoylameisensäure, aus Zimmtsäurechlorid (Cinnamylchlorid) mittelst CNK etc.; leichter durch Condensation von Benzaldehyd und Brenztraubensäure $CH_3.CO.CO_2H$ mittelst HCl-Gas (v. S. 703). Sie bildet eine gummiartige Masse und wird durch Alkalien schon in der Kälte allmählig wieder in Benzaldehyd und Brenztraubensäure zerlegt.

Ihre Orthonitroverbindung entsteht in gleicher Weise aus o-Nitrobenzaldehyd, schmilzt bei 135° und wird durch Alkalien schon in der Kälte, unter Abspaltung von Oxalsäure (v. S. 707 u. 719) in Indigo verwandelt (Ber. 15, 2863),

$$2C_6H_4(NO_2).C_2H_2.CO.CO_2H + 2H_2O = (C_6H_4{:}C_2ONH)_2 + 2C_2O_4H_2 + 2H_2O$$

Indigo.

Ungesättigte β-Ketonsäuren entstehen durch Condensation von Benzolen mit Maleïnsäureanhydrid etc. mittelst $AlCl_3$ (v. Benzoylpropionsäure) (ähnlich wie sich auch Phtalsäureanhydrid mit Fettsäuren und Benzolen condensirt, s. S. 779):

$$C_6H_6 + C_2H_2(CO)_2O = C_6H_5.CO.C_2H_2.CO_2H.$$

Benzoylacrylsäure $C_6H_5.CO.CH{:}CH.CO_2H$, aus Benzol und Maleïnsäureanhydrid, krystallisirt mit Wasser in glänzenden Blättchen und schmilzt bei 64°, wasserfrei bei 97° (Ber. 15, 889). Durch Reduction bildet sie Benzoylpropionsäure (S. 753).

Benzoylcrotonsäure $C_6H_5.CO.C_3H_4.CO_2H$, aus Benzol und Citraconsäureanhydrid, schmilzt bei 113°.

Benzal-acetessigsäure $C_6H_5.CH{:}C\begin{matrix}CO.CH_3\\CO_2H\end{matrix}$. Ihr Aethylester entsteht durch Condensation von Benzaldehyd mit Acetessigsäureester mittelst HCl oder $ZnCl_2$. Er erstarrt zuweilen krystallinisch und schmilzt bei 60°; siedet gegen 296°. Mit Phenylhydrazin condensirt er sich zu Diphenylmethylpyrazol. Mit Aethyl- und Diaethylacetessigester condensirt sich Benzaldehyd unter Einwirkung auf die Methylgruppe (Ann. 218, 181).

Benzal-lävulinsäure $C_6H_5.CH{:}C\begin{matrix}CH_2.CO.CH_3\\CO_2H\end{matrix}$ (?) entsteht durch Condensation von Benzaldehyd mit Lävulinsäure, und schmilzt gegen 122° (Ber. 18, 3442).

Oxysäuren und Cumarine.

Die ungesättigten Oxysäuren oder Phenolsäuren, welche das Hydroxyl im Benzolkern enthalten, können aus den ungesättigten Amidosäuren (den Amidozimmtsäuren) durch Kochen der Diazoverbindungen mit Wasser erhalten werden:

$C_6H_4\begin{matrix}NH_2\\CH{:}CH.CO_2H\end{matrix}$ (Amidozimmtsäure) giebt $C_6H_4\begin{matrix}OH\\CH{:}CH.CO_2H\end{matrix}$ (Oxyzimmtsäure.)

Synthetisch entstehen sie aus den Oxybenzaldehyden $C_6H_4\begin{matrix}OH\\CHO\end{matrix}$ beim Erhitzen mit den Natriumsalzen und Anhydriden der Fettsäuren (s. S. 797). Es werden hierbei zunächst die Acetylverbindungen der Oxysäuren gebildet:

$$C_6H_4\begin{matrix}OH\\CHO\end{matrix} + CH_3.CO_2Na + (C_2H_3O)_2O = \underset{\text{Acetylcumarsäuren}}{C_6H_4\begin{matrix}O.C_2H_3O\\CH{:}CH.CO_2Na\end{matrix}} + C_2H_4O_2,$$

aus denen durch Verseifen mit Alkalien die Säuren gewonnen werden. Diejenigen Isomeren, welche zur Orthoreihe gehören (aus Ortho-oxybenzaldehyden), zerfallen bei höherer Temperatur in Fettsäuren und innere Anhydride (δ-Lactone), welche als Cumarine bezeichnet werden:

$$C_6H_4\begin{matrix}\diagup O.C_2H_3O\\ \diagdown CH{:}CH.CO.OH\end{matrix} = C_6H_4\begin{matrix}\diagup O\text{———}\\ \diagdown CH{:}CH\diagup\end{matrix}CO + C_2H_3O.OH$$

Acetyl-o-cumarsäure Cumarin.

Solche Cumarine entstehen ferner:

1) Durch Condensation von Phenolen mit Acetessigsäureester bei der Einwirkung von conc. Schwefelsäure (v. Pechmann, Ber. 16, 2126):

$$C_6H_5.OH + CO(CH_3).CH_2.CO_2.C_2H_5 = C_6H_4\begin{matrix}\diagup O\text{———}\\ \diagdown C(CH_3){:}CH\diagup\end{matrix}CO + C_2H_5.OH$$

β-Methylcumarin.

Mit Resorcin entsteht so β-Methylumbelliferon (S. 812), mit Orcin $C_6H_3(OH)_2.CH_3$ entsteht Dimethylumbelliferon, mit Pyrogallol entsteht Methyldaphnetin (S. 813) etc. (Ber. 17, 2129 u. 2187). Gleich dem Acetessigester wirkt auch Citronensäure (Ber. 17, 931). Mit Resorcin und Phloroglucin entstehen zugleich Di- und Tricumarine (Ber. 20, 1329):

2) Durch Condensation von Phenolen mit Aepfelsäure beim Erhitzen mit Schwefelsäure oder $ZnCl_2$ (wobei die Aepfelsäure wahrscheinlich zunächst Malonsäurealdehyd $CHO.CH_2.CO_2H$ bildet) (v. Pechmann, Ber. 17, 929, 1646):

$$C_6H_5.OH + CHO.CH_2.CO_2H = C_6H_4\begin{matrix}\diagup O\text{———}\\ \diagdown CH{:}CH\diagup\end{matrix}CO + 2H_2O$$

Cumarin.

Mit Resorcin entsteht so Umbelliferon (Oxycumarin, S. 811), mit Pyrogallol entsteht Daphnetin (Dioxycumarin S. 813). Ebenso reagiren Hydrochinon, Orcin, Phloroglucin, β-Naphtol.

Die Cumarine entsprechen den aus δ-Oxysäuren entstehenden δ-Lactonen der Fettklasse (s. S. 343). Sie unterscheiden sich aber von letzteren (wie auch vom δ-Lacton der o-Hydrocumarsäure, dem Hydrocumarin, S. 764) durch ihre weit grössere Beständigkeit. Sie werden durch Kochen mit Wasser nicht verändert, lösen sich in Alkalien unverändert auf (werden durch CO_2 wieder abgeschieden) und werden nur durch langes Erhitzen mit conc. Alkalien in Salze der o-Oxysäuren übergeführt. Ebenso geben auch die Oxysäuren weder beim Kochen mit Wasser noch beim Erhitzen die entsprechenden Cumarine; es geschieht das nur beim Destilliren der Acetylverbindungen (s. o.) oder durch Einwirkung von HBr-Säure (Ber. 18, Ref. 28).

Oxyzimmtsäuren, Oxyphenylacrylsäuren $C_6H_4\begin{matrix}\diagup OH\\ \diagdown CH{:}CH.CO_2H\end{matrix}$ oder Cumarsäuren.

Die **Metacumarsäure** (1, 3), aus m-Amidozimmtsäure und aus m-Oxybenzaldehyd (S. 806), krystallisirt aus heissem Wasser in weisse

Prismen und schmilzt bei 191°. Durch HgNa bildet sie Hydrometacumarsäure (S. 765).

Paracumarsäure (1, 4) entsteht aus p-Amidozimmtsäure und aus p-Oxybenzaldehyd, ferner durch Kochen von Aloëextract mit Schwefelsäure. Darstellung s. Ber. **20**, 2528. Sie krystallisirt aus heissem Wasser in Nadeln und schmilzt bei 206°. Durch Natriumamalgam bildet sie Hydroparacumarsäure; durch Schmelzen mit KOH zerfällt sie in p-Oxybenzoësäure und Essigsäure. Sie ist identisch mit der aus dem Glycoside Naringin entstehenden sog. Naringinsäure (Ber. **20**, 296).

Die **Orthocumarsäure** (1, 2) findet sich im Steinklee (Melilotus officinalis) neben o-Hydrocumarsäure, und in den Fahamblättern. Sie entsteht aus Orthoamidozimmtsäure mittelst salpetriger Säure; ihre Acetylverbindung wird aus Salicylaldehyd mit Natriumacetat etc. erhalten (S. 806). Man gewinnt sie am leichtesten aus Cumarin durch Kochen mit conc. Kalilauge oder leichter mit Natriumaethylat (Ber. **18**, Ref. 28). Sie ist in heissem Wasser und Alkohol leicht löslich, krystallisirt in langen Nadeln und schmilzt bei 208°. Mit Natriumamalgam bildet sie Melilotsäure; beim Schmelzen mit KOH zerfällt sie in Salicylsäure und Essigsäure. Die Lösungen ihrer Alkalisalze sind gelb gefärbt und fluoresciren maigrün. Die Acetylcumarsäure (s. oben) schmilzt bei 146° und wird durch Alkalien in Essigsäure und Cumarsäure gespalten. Beim Erhitzen zerfällt sie in Essigsäure und Cumarin. Die freie Cumarsäure bildet beim Erhitzen für sich kein Cumarin, sondern erst beim Erhitzen mit Essigsäurechlorid oder -anhydrid (s. o).

Verschieden von der Orthocumarsäure (β) ist die sog. α-Cumarsäure oder **Cumarinsäure** $C_6H_4\begin{cases}OH\\C_2H_2.CO_2H\end{cases}$, welche nur in ihren Salzen und Aethern besteht, und in freiem Zustande sogleich in Wasser und ihr Anhydrid, das Cumarin zerfällt. Ihre Beziehungen zu der gew. Cumarsäure sind ganz ähnlich denen der Maleïnsäure zur Fumarsäure und noch nicht näher aufgeklärt. Die basischen Salze der Cumarinsäure, wie $C_6H_4(ONa).C_2H_2.CO_2Na$, entstehen beim Kochen von Cumarin mit verdünnten Alkalien, und sind verschieden von den Salzen der gew. Cumarsäure, welche durch starkes Erhitzen von Cumarin mit Alkalien erhalten werden (s. o.); aus den ersteren wird durch Säuren Cumarin, aus den letzteren Cumarsäure gefällt. Kocht man Cumarin mit KOH (2 Mol.) und Methyljodid (2 Mol.) in alkoholischer Lösung, so entsteht ein Dimethylaether, aus welchem durch Verseifen **Methylcumarinsäure** $C_6H_4(O.CH_3).C_2H_2.CO_2H$ erhalten wird, die bei 90° schmilzt; durch stärkeres Erhitzen (auf 150°) entsteht dagegen ein isomerer Dimethylaether, der durch Verseifen **Methylcumarsäure**, bei 182° schmelzend, giebt. Letztere Säure erhält man leichter aus Cumarsäure durch Kochen mit KOH (1 Mol.), Methyljodid und Alkohol. Sie entsteht ferner

direct aus Methylsalicylaldehyd $C_6H_4(O.CH_3).CHO$ (S. 712) mit Natriumacetat etc. Durch stärkeres Erhitzen oder Kochen mit Salzsäure, wie auch durch Sonnenlicht geht die Methylcumarinsäure in die beständige Methylcumarsäure über. Durch Natriumamalgam werden beide Säuren in Methylmelilotsäure verwandelt; ebenso bilden sie mit Brom dasselbe Additionsproduct. Durch Oxydation mit Chamäleonlösung geben beide Methylsalicylsäure. Ein ganz gleiches Verhalten zeigen **Aethylcumarinsäure** und **Aethylcumarsäure** $C_6H_4(O.C_2H_5).C_2H_2.CO_2H$; erstere schmilzt bei 102°, letztere bei 132° (s. Ann. 216, 139).

Das **Cumarin** $C_9H_6O_2 = C_6H_4\begin{smallmatrix}O\\C_2H_2\end{smallmatrix}CO$, das δ-Lacton der Cumarinsäure, findet sich im Waldmeister (Asperula odorata), in den Tonkabohnen (von Dipterix odorata), im Steinklee (Melilotus officinalis). Künstlich gewinnt man es durch Erhitzen von Salicylaldehyd mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid; es entsteht zunächst Acetylcumarsäure, welche weiter in Essigsäure und Cumarin zerfällt (S. 807), Es löst sich in heissem Wasser, leicht in Alkohol und Aether, krystallisirt in glänzenden Prismen, besitzt den Geruch des Waldmeisters, schmilzt bei 67° und destillirt bei 290°. In Kalilauge löst es sich beim Erwärmen mit gelber Farbe; beim Kochen entsteht zunächst Cumarinsäure und dann Cumarsäure (s. oben.). Durch Chamäleonlösung wird es (ähnlich den homologen Phenolen) verbrannt. Durch Natriumamalgam wird es in Melilotsäure (S. 797) übergeführt. Mit Brom bildet es ein Dibromid $C_9H_6Br_2O_2$, das bei 105° schmilzt und mit alkoh. Kalilauge **α-Bromcumarin** $C_9H_4\begin{smallmatrix}O\\CH:CBr\end{smallmatrix}CO$ bildet.

Durch Kochen von Cumarindibromid oder von Bromcumarin mit alkoh. Kali entsteht Cumarilsäure (s. S. 816).

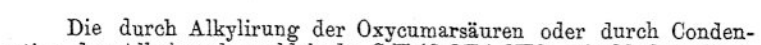
Durch Erhitzen von Cumarin mit P_2S_5 entsteht **Thiocumarin** $C_6H_4\begin{smallmatrix}O\\CH:CH\end{smallmatrix}CS$, das sich mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin verbindet, während Cumarin nicht reagirt (s. Ber. 19, 1664).

In analoger Weise wie Cumarin entstehen aus Salicylaldehyd mittelst der höheren Fettsäuren homologe Cumarine (Alkylcumarine) (v. S. 797).

Propiocumarin $C_{10}H_8O_2 = C_6H_4\begin{smallmatrix}O—CO\\CH:CH.CH_3\end{smallmatrix}$, **α-Methylcumarin**, mittelst Propionsäure erhalten, schmilzt bei 90° und siedet bei 292°. Das aus Phenol mit Acetessigester entstehende isomere **β-Methylcumarin** (S. 807) schmilzt bei 125°.

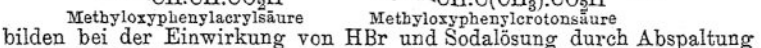
Butyrocumarin $C_{11}H_{10}O_2 = C_6H_4\begin{smallmatrix}O—CO\\CH:CH.C_2H_5\end{smallmatrix}$, **α-Aethylcumarin**, aus Salicylaldehyd und Buttersäure, schmilzt bei 71° und siedet bei 299°.

Die durch Alkylirung der Oxycumarsäuren oder durch Condensation der Alkyl-oxybenzaldehyde $C_6H_4(O.CH_3).CHO$, wie Methylsalicylaldehyd und Anisaldehyd, entstehenden Alkylaethersäuren, wie



Methyloxyphenylacrylsäure Methyloxyphenylcrotonsäure

bilden bei der Einwirkung von HBr und Sodalösung durch Abspaltung von CO_2 Aether ungesättigter Phenole (ähnlich wie Styrol aus Zimmtsäure entsteht), wie

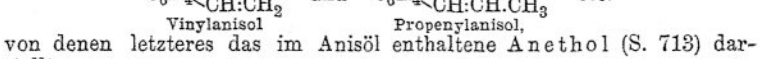


Vinylanisol Propenylanisol,

von denen letzteres das im Anisöl enthaltene Anethol (S. 713) darstellt.

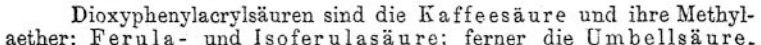
Dioxysäuren.

Dioxyphenylacrylsäuren sind die Kaffeesäure und ihre Methylaether: Ferula- und Isoferulasäure; ferner die Umbellsäure, deren Anhydrid das Umbelliferon darstellt. Die ersteren Säuren stehen in naher Beziehung zur Protocatechusäure und deren Aethern, der Vanillinsäure und Isovanillinsäure, indem sie dieselbe Stellung der Seitengruppen besitzen (vgl. S. 770):



Kaffeesäure Ferulasäure Isoferulasäure.

In der Umbellsäure haben die Seitengruppen dieselbe Stellung wie in der β-Resorcylsäure (S. 769); ein Hydroxyl befindet sich zur C-haltigen Seitenkette in der Orthostellung, und vermag daher die Umbellsäure ein inneres Anhydrid (das Umbelliferon) zu bilden, ähnlich wie die Orthocumarsäure Cumarin giebt:



Umbellsäure Umbelliferon.

Kaffeesäure $C_9H_8O_4$ entsteht beim Kochen von Kaffeegerbsäure (S. 776) mit Kalilauge; künstlich wird sie aus Protocatechualdehyd durch Erhitzen mit Essigsäure-anhydrid und Natriumacetat, und Verseifen der zunächst gebildeten Diacetylverbindung erhalten. Sie krystallisirt in gelblichen Prismen oder Blättchen, schmilzt bei 213° und ist in heissem Wasser und Alkohol leicht löslich. Die wässerige Lösung reducirt beim Erwärmen Silberlösung, nicht aber alkalische Kupferoxydlösung. Eisenchlorid bringt eine grüne Färbung hervor, welche nach Zusatz von Soda dunkelroth wird. Beim Schmelzen mit Kalihydrat zerfällt die Kaffeesäure in Protocatechusäure und Essigsäure. Bei der trockenen Destillation bildet sie Pyrocatechin. Durch Natriumamalgam wird sie in Hydrokaffeesäure (S. 773) verwandelt.

Ferulasäure $C_{10}H_{10}O_4$ stellt den dem Vanillin entsprechenden Methyl-phenolaether der Kaffeesäure dar. Sie findet sich in der Asa foe-

tida, aus welcher sie durch Fällen der alkoh. Lösung mit Bleiacetat und Zersetzen des Niederschlages mit Schwefelsäure gewonnen wird. Synthetisch ist sie aus Vanillin durch Erhitzen mit Natriumacetat etc. erhalten worden; ferner aus m-Methoxyzimmtsäureester (aus m-Nitrobenzaldehyd) (Ber. 18, Ref. 682). Sie ist in heissem Wasser leicht löslich, krystallisirt in glänzenden Nadeln oder Prismen und schmilzt bei 169°. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid gelbbraun gefärbt. Mit Kalihydrat geschmolzen zerfällt sie in Protocatechusäure und Essigsäure. Durch Oxydation ihrer Acetverbindung mit Kaliumpermanganat entsteht Acetvanillin.

Der Aldehyd der Ferulasäure Ferulaaldehyd ist aus Glycovanillin erhalten worden (Ber. 18, 3482).

Isoferulasäure, Hesperitinsäure $C_{10}H_{10}O_4$ (s. oben) ist zuerst aus dem Glycoside Hesperidin erhalten worden und entsteht durch partielle Methylirung von Kaffeesäure (neben wenig Ferulasäure). Sie schmilzt bei 228° und zerfällt beim Schmelzen mit KOH in Protocatechusäure und Essigsäure. Durch Oxydation ihrer Acetylverbindung entsteht Isovanillinsäure; mit Natriumamalgam bildet sie Isohydroferulasäure (S. 773).

Durch weitere Methylirung von Ferula- und Isoferulasäure, wie auch von Kaffeesäure, entsteht die Dimethylkaffeesäure $C_6H_3(O.CH_3)_2.C_2H_2.CO_2H$, welche bei 181° schmilzt und durch Chamäleonlösung zu Dimethylprotocatechusäure oxydirt wird. Die Methylenkaffeesäure $C_6H_3\left(\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\!\!>\!CH_2\right).C_2H_2.CO_2H$ wird auch synthetisch aus Piperonal (S. 715) mittelst Natriumacetat etc. gewonnen.

Umbellsäure $C_9H_8O_4 = C_6H_3(OH)_2.C_2H_2.CO_2H$ (s. o.) wird aus Umbelliferon durch Erwärmen mit Kalilauge und Fällen mit Säuren erhalten; ein gelbes Pulver, das sich gegen 240° zersetzt. Ihr dem Cumarin entsprechendes Anhydrid ist das

Umbelliferon $C_9H_6O_3$, **Oxycumarin.** Es findet sich in der Rinde von Daphne mezereum und entsteht bei der Destillation verschiedener Umbelliferaharze, wie Galbanum und Asa foetida. Synthetisch entsteht es aus β-Resorcylaldehyd $C_6H_3(OH)_2.CHO$ mittelst Natriumacetat etc.; ferner durch Condensation von Resorcin mit Aepfelsäure (s. S. 807). Es bildet feine Nadeln, die in heissem Wasser und Aether schwer löslich sind, schmilzt bei 224° und sublimirt unzersetzt; beim Erhitzen zeigt es einen cumarinähnlichen Geruch. In conc. Schwefelsäure löst es sich mit schön blauer Fluorescenz. In kalter Alkalilauge löst es sich unverändert auf; beim Erwärmen entsteht Umbellsäure. Durch Natriumamalgam wird es in Hydroumbellsäure (S. 772) übergeführt. Beim Schmelzen mit Aetzkali bildet es β-Resorcylsäure und Resorcin.

Beim Behandeln mit Methyljodid und Aetzkali in alkoh. Lösung zeigt das Umbelliferon ein ganz analoges Verhalten, wie das Cumarin (s. S. 808); es entsehen hierbei die **α-Dimethylumbellsäure** und die beständigere **β-Dimethylumbellsäure** $C_6H_3(O.CH_3)_2.C_2H_2.CO_2H$, welche der Methylcumarinsäure und Methylcumarsäure entsprechen (Ber. 16, 2115, 19, 1777). Ebenso entsteht aus dem Dibromide durch alkoh. Kali Oxycumarilsäure (S. 817).

Das sog. **β-Methylumbelliferon** $C_6H_2(OH)\begin{matrix}\diagup O \diagdown \\ \diagdown C(CH_3):CH \diagup\end{matrix}CO$ (Resocyanin) ist synthetisch durch Condensation von Resorcin mit Acetessigester erhalten worden (s. S. 807). Es schmilzt bei 185°; mit KOH geschmolzen bildet es Resacetophenon $C_6H_3(OH)_2.CO.CH_3$ (S. 718) und Resorcin (Ber. **16**, 2120). Durch Methylirung entsteht aus ihm Dimethyl-β-methylumbellsäure $C_6H_3(O.CH_3)_2.C(CH_3).CH.CO_2H$, welche durch Oxydation mit Chamäleon Dimethyl-β-resorcylsäure (S. 769) bildet (Ber. **17**, 2133).

Der der Ferulasäure entsprechende Alkohol ist der S. 714 erwähnte **Coniferylalkohol** $C_6H_3\left(\begin{matrix}O.CH_3\\OH\end{matrix}\right).CH:CH.CH_2.OH$.

In naher Beziehung zur Ferulasäure oder Kaffeesäure stehen ferner Eugenol und Safrol, welche dieselbe Stellung der Seitengruppen besitzen:

$$C_6H_3\left\{\begin{matrix}C_3H_5 & (1)\\ O.CH_3 & (3)\\ OH & (4)\end{matrix}\right. \qquad C_6H_3\left\{\begin{matrix}C_3H_5 & (1)\\ O\diagdown & (3)\\ O\diagup CH_2 & (4)\end{matrix}\right.$$

Eugenol Safrol.

Ersteres stellt den Monomethylaether, letzteres den Methylenaether des bisher nicht in freiem Zustande erhaltenen **Allyldioxybenzols** $C_6H_3(OH)_2.C_3H_5$ dar. Die Seitengruppe C_3H_5 scheint im Eugenol die Constitution des Allyls $-CH_2.CH:CH_2$ zu haben (s. Ber **15**, 2069).

Das **Eugenol** $C_{10}H_{12}O_2$ (Eugensäure, Nelkensäure), findet sich im Nelkenöl (aus den Blättern von Caryophyllus aromaticus), im Pimentöl (aus den Früchten von Myrtus Pimenta) und in einigen andern aetherischen Oelen. Das Nelkenöl ist ein Gemenge von Eugenol und Terpentinöl; beim Schütteln desselben mit alkoholischer Kalilösung erstarrt es zu einer krystallinischen Masse, dem Kaliumsalz des Eugenols, welche man abpresst, mit Alkohol wäscht und mit Säuren zerlegt. Das Eugenol bildet ein aromatisch riechendes Oel, das bei 247° siedet. Durch Eisenchlorid wird die alkoh. Lösung blau gefärbt. Es besitzt alle Eigenschaften eines Phenols; durch Säurechloride wird in ihm ein Wasserstoff ersetzt. Beim Erhitzen mit HJ-Säure entweicht Methyljodid. Beim Oxydiren mit Kaliumpermanganat entstehen Homovanillin, Vanillin und Vanillinsäure. Mit Kalihydrat geschmolzen zerfällt es in Protocatechusäure und Essigsäure. Durch Einwirkung von Methyljodid und Kalilauge entsteht Methyleugenol $C_6H_3(O.CH_3)_2.C_3H_5$, eine bei 237—239° siedende Flüssigkeit, die mit Chromsäuremischung oxydirt Dimethylprotocatechusäure bildet. Identisch mit Methyleugenol (Dimethoxy-allylbenzol) scheint die den Hauptbestandtheil des flüssigen *Asarumöles* (S. 814) bildende Verbindung $C_6H_3(O.CH_3)_2.C_3H_5$ zu sein, welche bei 250° siedet und mit Chamäleon oxydirt Dimethylprotocatechusäure giebt.

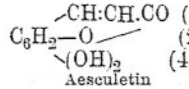
Safrol $C_{10}H_{10}O_2 = C_6H_3\left(\begin{matrix}O\diagdown\\O\diagup\end{matrix}CH_2\right).C_3H_5$ (s. o.) findet sich im Oel von Sassafras officinalis und von Illicium religiosum (daher auch **Shikimol**) und scheidet sich beim Abkühlen des Oeles als weisse Krystallmasse

aus. Es schmilzt bei $+8^0$ und giebt durch Oxydation mit Chamäleon Piperonylsäure (S. 771) (Ber. **19**, 1094).

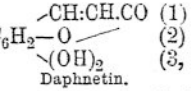
Eine zweifach ungesättigte Dioxysäure ist die

Piperinsäure $C_{12}H_{10}O_4 = C_6H_3\begin{pmatrix}O\\O\end{pmatrix}CH_2).CH{:}CH.CH{:}CH.CO_2H$ mit derselben Stellung der Seitengruppen wie die Protocatechusäure. Ihr Kaliumsalz scheidet sich beim Kochen des Alkaloïdes Piperin mit alkoh. Kalilösung in glänzenden Prismen aus. Die freie Säure ist in Wasser fast unlöslich, krystallisirt aus heissem Alkohol in langen Nadeln, die bei 217^0 schmelzen. Mit 1 Aeq. der Basen bildet sie schwer lösliche Salze. Sie verbindet sich mit 4 Atomen Brom. Mit Chamäleonlösung erwärmt wird sie zu Piperonal (S. 715) oxydirt; mit Kalihydrat geschmolzen zerfällt sie in Essigsäure, Oxalsäure und Protocatechusäure. Durch Chromsäurelösung wird sie vollständig verbrannt. Durch Natriumamalgam entstehen zwei isomere **Hydropiperinsäuren** $C_{12}H_{12}O_4$, α und β. Die α-Säure schmilzt bei 78^0 und geht beim Erwärmen mit Natronlauge in die β-Säure über, welche bei 131^0 schmilzt. Die α-Säure vereinigt sich mit Brom zu einem Dibromide; die β-Säure bildet mit NaHg die sog. **Piperhydronsäure** $C_{12}H_{14}O_4$, welche bei 96^0 schmilzt (Ann. **227**, 31).

Anhydride (δ-Lactone) von ungesättigten Trioxysäuren sind Aesculetin und Daphnetin, welche als **Dioxycumarine** bezeichnet werden können:

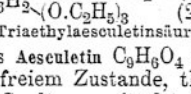


Aesculetin

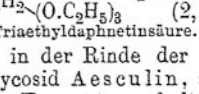


Daphnetin.

Im Aesculetin haben die 3 Hydroxyle dieselbe Stellung, wie im Oxyhydrochinon $C_6H_3(OH)_3$ (1, 3, 4), im Daphnetin sind sie wie im Pyrogallol benachbart. Die ihnen entsprechenden Säuren sind nur als Triaethyl-aethersäuren bekannt:



Triaethylaesculetinsäure



Triaethyldaphnetinsäure.

Das **Aesculetin** $C_9H_6O_4$ findet sich in der Rinde der Rosskastanie theils in freiem Zustande, theils als Glycosid Aesculin, aus welchem es durch Spaltung mittelst Säuren oder Fermenten erhalten wird. Es krystallisirt mit 1 Mol. H_2O in feinen Nadeln oder Blättchen und löst sich in Alkalien mit gelber Farbe. Es reducirt Silberlösung und alkalische Kupferlösung und wird durch Eisenchlorid grün gefärbt.

Durch Einwirkung von Aethyljodid und Aetzkali entstehen aus ihm (analog dem Verhalten von Umbelliferon und Cumarin) zwei isomere **Triaethyl-aesculetinsäuren** (s. o.), aus denen durch Oxydation mit MnO_4K eine Triaethoxybenzoësäure $C_6H_2(O.C_2H_5)_3.CO_2H$ gebildet wird: letztere giebt durch Abspaltung von CO_2 ein Triaethoxyhydrochinon $C_6H_3(O.C_2H_5)_3$ (S. 684) (Ber. **20**, 1119).

Daphnetin $C_9H_6O_4$ (s. o.) wird aus seinem Glycoside Daphnin durch Spaltung gewonnen; synthetisch entsteht es durch Condensation von Pyrogallol mit Aepfelsäure bei der Einwirkung von Schwefelsäure (s. S. 807). Krystallisirt in gelblichen Nadeln oder Prismen, die bei 255° schmelzen. Reducirt Silberlösung und alkoh. Kupferlösung schon in der Kälte und wird durch Eisenchlorid grün gefärbt. Durch Aethyljodid und Aetzkali entsteht aus ihm **Triaethyl-daphnetinsäure** $C_6H_2(O.C_2H_5)_3.C_2H_2.CO_2H$, aus welcher durch Oxydation mit MnO_4K Triaethyl-pyrogallocarbonsäure (S. 774) gebildet wird (Ber. 17, 1089).

Ein ungesättigtes Trioxyderivat ist ferner das

Asaron $C_{12}H_{16}O_3 = C_6H_2(O.CH_3)_3.C_3H_5$, der feste Bestandtheil des Oeles von Asarum europaeum, während der flüssige Theil hauptsächlich Dimethoxy-allylbenzol enthält (S. 812). Es krystallisirt in monoklinen Prismen, schmilzt bei 61° (43°) und siedet bei 295°. Durch Oxydation mit Chamäleon entsteht aus ihm eine Trimethoxybenzoësäure $C_6H_2O.CH_3)_3.CO_2H$ (s. Ber. 20, 222).

Zweibasische Säuren.

1) **Benzalmalonsäure** $C_6H_5.CH:C(CO_2H)_2$ entsteht durch Condensation von Benzaldehyd mit Malonsäure beim Erwärmen mit Eisessig (s. S. 704). Krystallisirt aus heissem Wasser in glänzenden Prismen, schmilzt bei 196° unter Zersetzung in CO_2 und Zimmtsäure. Beim Kochen mit Wasser zerfällt sie allmählig in Benzaldehyd und Malonsäure, während ihre Salze beständig sind. Durch NaHg entsteht Benzylmalonsäure (S. 783). Ihr Diaethylester $C_6H_5.CH:C(CO_2.C_2H_5)_2$ entsteht aus Benzaldehyd und Malonsäureester mittelst HCl oder $ZnCl_2$ und siedet unter geringer Zersetzung gegen 310° (Ann. 218, 121).

In gleicher Weise sind durch Condensation der Nitrobenzaldehyde mit Malonsäure die 3 **Nitrobenzalmalonsäuren** $C_6H_4(NO_2).CH:C(CO_2H)_2$ dargestellt worden (s. Ber. 19, Ref. 347).

2) **Zimmtcarbonsäuren** $C_6H_4{<}^{CO_2H}_{CH:CH.CO_2H}$.

Die Orthosäure (1, 2) entsteht aus Phtalidessigsäure (S. 784) beim Erwärmen mit Alkalien. Schmilzt bei 174°, indem sie wieder in Phtalidessigsäure übergeht.

Die Parasäure (1, 4) entsteht aus Terephtalaldehydsäure mit Natriumacetat und bildet ein unlösliches nicht schmelzbares Pulver. Durch Nitriren entsteht aus ihr eine Orthonitrosäure, die (nach Analogie mit der o-Nitrozimmtsäure) Indigodicarbonsäure bildet (Ber. 18, 948).

Anhydride (Lactone) von Oxydicarbonsäuren sind:

1) **Phtalylessigsäure** $C_{10}H_6O_4 = C_6H_4{<}^{C=CH.CO_2H}_{CO}{>}O$ entsteht durch Condensation von Phtalsäureanhydrid mit Natriumacetat (analog der Reaction v. Perkin) (s. S. 796) (Ber. 17, 2521):

$$C_6H_4{<}^{CO}_{CO}{>}O + CH_3.CO_2H = C_6H_4{<}^{C=CH.CO_2H}_{CO}{>}O + H_2O.$$

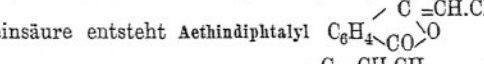
Sie ist in Wasser unlöslich, schwer löslich in Alkohol, und schmilzt unter Zersetzung gegen 243°. Beim Lösen in Alkalien entstehen aus ihr Salze der Benzoylessigcarbonsäure (S. 755); mit Wasser auf 200° erhitzt zerfällt sie in CO_2 und Acetophenoncarbonsäure (S. 754). Beim Erhitzen mit Ammoniak entsteht **Phtalimidessigsäure** $C_6H_4\begin{cases} C=CH.CO_2H \\ CO \end{cases}NH$ v. S. 719) (Ber. **18**, 2451). In analoger Weise reagiren auch Aethylamine (Ber. **19**, 2368).

Beim Destilliren zerfällt Phtalylessigsäure in CO_2 und **Methylenphtalid** $C_6H_4\begin{cases} C=CH_2 \\ CO \end{cases}O$, ein intensiv nach Phtalid riechender Körper, bildet glasglänzende kleine Rhomben und schmilzt bei 58—60° (Ber. **17**, 2522).

Aehnliche Verbindungen bildet Phtalsäureanhydrid auch mit Propionsäure, Bernsteinsäure etc. (Ber. **14**, 919). Durch Condensation mit Bernsteinsäure entsteht **Aethindiphtalyl** $C_6H_4\begin{cases} C=CH.CH=C \\ CO \end{cases}O \quad O\begin{cases} \\ CO \end{cases}C_6H_4$ (Ber. **17**, 2770) und **Aethylidenphtalid** $C_6H_4\begin{cases} C=CH.CH_3 \\ CO \end{cases}O$, das dem Methylenphtalid ganz ähnlich ist (Ber. **19**, 838).

Durch Condensation von Phtalsäureanhydrid mit Phenylessigsäure $C_6H_5.CH_2.CO_2H$ entsteht **Benzylidenphtalid** (Ber. **18**, 3470), das in das isomere **Isobenzalphtalid** umgewandelt werden kann (Ber. **20**, 2363):

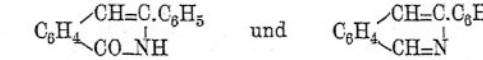
$$C_6H_4\begin{cases} C=CH.C_6H_5 \\ CO \end{cases}O \quad \text{und} \quad C_6H_4\begin{cases} CH=C.C_6H_5 \\ CO.O \end{cases}$$



Benzylidenphtalid — Isobenzalphtalid

Letzteres giebt mit Ammoniak **Isobenzal-phtalamidin**, das in **Phenyl-isochinolin** übergeführt werden kann (Ber. **18**, 3478) (**19**, 830):

$$C_6H_4\begin{cases} CH=C.C_6H_5 \\ CO\_NH \end{cases} \quad \text{und} \quad C_6H_4\begin{cases} CH=C.C_6H_5 \\ CH=N \end{cases}$$



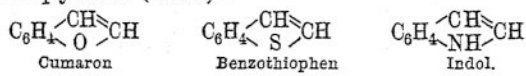
Isobenzal-phtalamidin — Phenyl-isochinolin.

2) **Cumarincarbonsäure** $C_6H_4\begin{cases} O\_CO \\ CH=C.CO_2H \end{cases}$ entsteht durch Condensation von Salicylaldehyd mit Malonsäure beim Erhitzen mit Eisessig, schmilzt bei 187° und zerfällt gegen 290° in CO_2 und Cumarin (Ber. **19**, Ref. 350).

Benzolderivate mit geschlossenen Seitenketten.

Die Stammsubstanzen der hierher gehörenden Verbindungen sind Benzofurfuran (Cumaron), Benzotiophen (Thionaphten) und Benzopyrrol (Indol):

$$C_6H_4\begin{cases} CH \\ O \end{cases}CH \qquad C_6H_4\begin{cases} CH \\ S \end{cases}CH \qquad C_6H_4\begin{cases} CH \\ NH \end{cases}CH$$



Cumaron — Benzothiophen — Indol.

Dieselben enthalten neben dem Benzolkern eine 5-gliederige geschlossene Kette (ähnlich wie im Furfuran, Thiophen und Pyrrol, s. S. 506), in welcher je 2 C-Atome zugleich dem Benzolkern angehören. Dem entsprechend zeigen sie auch ein analoges Verhalten.

---

1) Benzofurfuran- oder Cumarongruppe.

Die Cumaronverbindungen entstehen:

1) Aus den Cumarindibromiden oder α-Bromcumarinen (S. 809) durch Einwirkung von alkoh. Kali (Fittig, Ann. 126, 170).

$$C_6H_4\begin{cases}CH{:}CBr\\ O\,.\,CO\end{cases} + H_2O = C_6H_4\begin{cases}CH\\ O\end{cases}C.CO_2H + HBr$$

α-Bromcumarin — Cumarilsäure.

In gleicher Weise reagiren auch andere Cumarine. Umbelliferon giebt so Oxycumarilsäure (Ber. 19, 1783). Aesculetin und Daphnetin (S. 813) geben Dioxycumarilsäuren (Ber. 17, 1085). Durch Abspaltung der Carboxylgruppe entstehen aus den Cumarilsäuren die Cumarone.

2) Durch Einwirkung von Chloracetessigsäureester auf die Natriumsalze der Phenole, wobei β-Methylcumarilsäureester gebildet werden (Hantsch, Ber. 19, 1291, 1298):

$$C_6H_5.ONa + \begin{matrix}CO.CH_3\\ CHCl.CO_2R\end{matrix} = C_6H_4\begin{cases}C(CH_3)\\ O\end{cases}C.CO_2R + NaCl + H_2O$$

β-Methylcumarilsäureester.

Mit Parakresol entsteht so Dimethylcumarilsäure, mit den 2 Naphtolen entstehen 2 Naphtofurfurane (Ber. 19, 1301). Mit Resorcin und Hydrochinon werden Benzodifurfuran-, mit Pyrogallol $C_6H_3(OH)_3$ ein Benzotrifurfuran-derivat gebildet (Ber. 19, 2930; 20, 1332).

3) Aus o-Aldehydo-phenoxyessigsäure (aus Salicylaldehyd mit Chloressigsäure) beim Erhitzen mit Natriumacetat (Ber. 17, 3000):

$$C_6H_4\begin{cases}CHO\\ O.CH_2.CO_2H\end{cases} = C_6H_4\begin{cases}CH\\ O\end{cases}CH + CO_2 + H_2O$$

Cumaron.

Cumaron $C_8H_6O = C_6H_4\begin{cases}CH\\ O\end{cases}CH$ entsteht durch Destillation von Cumarilsäure (s. u.) mit Kalk und bildet ein bei 169° siedendes, in Wasser untersinkendes Oel, das mit conc. Säuren leicht verharzt. Mit Brom verbindet es sich zu einem Dibromide, das bei 86° schmilzt.

β-Methylcumaron $C_9H_8O = C_6H_4\begin{cases}C(CH_3)\\ O\end{cases}CH$, aus β-Methylcumarilsäure ist ein bei 189° siedendes Oel. **Dimethylcumaron** $C_6H_3(CH_3)\begin{cases}C(CH_3)\\ O\end{cases}CH$, aus Dimethylcumarilsäure siedet (S. 817) bei 210°

α-Cumarilsäure $C_9H_6O_3 = C_6H_4\begin{cases}CH\\ O\end{cases}C.CO_2H$, α-Cumaroncarbonsäure,

entsteht aus Cumarindibromid oder α-Bromcumarin (s. o.), krystallisirt aus heissem Wasser in feinen Nadeln, schmilzt bei 190° und destillirt gegen 310°. Mit Kali geschmolzen zerfällt sie in Salicylsäure und Essigsäure. Sie verbindet sich nicht mit Brom oder BrH, giebt aber mit NaHg **Hydrocumarilsäure** $C_9H_8O_3$, die bei 116° schmilzt und gegen 300° unter Zersetzung destillirt.

β-Methylcumarilsäure $C_9H_5(CH_3)O_3$. Ihr Aethylester entsteht beim Erhitzen von Phenolnatrium mit Acetessigester (s. o.), schmilzt bei 51° und siedet bei 290°. Die freie Säure krystallisirt aus heissem Wasser in Nadeln, schmilzt bei 189° und sublimirt. Rasch erhitzt zerfällt sie in CO_2 und β-Methylcumaron.

Dimethylcumarilsäure $C_6H_3(CH_3)\langle\begin{smallmatrix}C(CH_3)\\O\end{smallmatrix}\rangle C.CO_2H$ ist aus Parakresolnatrium mit Chloracetessigester und aus Dimethylcumarinbromid (aus Parakresol mit Acetessigsäureester, S. 815) erhalten worden, schmilzt bei 224° und zerfällt bei höherer Temperatur in CO_2 und Dimethylcumaron.

2) Benzothiophengruppe.

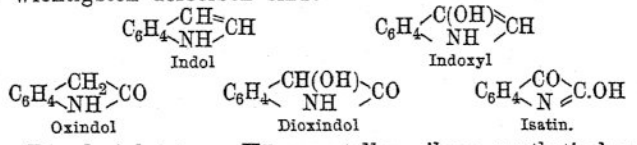
Das Benzothiophen $C_6H_4\langle\begin{smallmatrix}CH\\S\end{smallmatrix}\rangle CH$ verhält sich zum Thiophen wie das Benzofurfuran zum Furfuran (s. S. 815). Andererseits steht es in derselben Beziehung zum Naphtalin, wie Thiophen zum Benzol (die Gruppe CH=CH eines Benzolkerns ist in ihm durch ein Schwefelatom ersetzt) und trägt daher auch den Namen Thionaphten.

Die einzig bekannte Verbindung dieser Gruppe ist das **α-Oxybenzothiophen** oder **Oxythionaphten** $C_6H_3(OH)(C_2H_2S)$, das dem α-Naphtol entspricht. Es entsteht durch Condensation von Thiophenaldehyd mit Bernsteinsäure (s. Ber. 19, 1432, 1618), sublimirt in langen Nadeln und schmilzt bei 72°. Es gleicht in seinen Reactionen ganz dem α-Naphtol.

---

2) Benzopyrrol- oder Indolgruppe.

Dieselbe umfasst eine Reihe von Körpern, welche als Derivate des einfachsten derselben, des Indols C_8H_7N, aufgefasst werden können. Sie sind zuerst aus dem Indigoblau erhalten worden und stehen zu letzterem in naher genetischer Beziehung. Die wichtigsten derselben sind:



Die drei letzteren Körper stellen, ihren synthetischen Bildungsweisen entsprechend, Amidanhydride von Orthoamidosäuren des Benzols dar (s. S. 743). Das Oxindol ist das Lactam der

o-Amidophenylessigsäure (S. 743), das Dioxindol das Lactam der o-Amidomandelsäure (S. 764), während das Isatin das Lactim der o-Amidobenzoylameisensäure (S. 751) darstellt. Diese drei Körper sind zuerst aus dem Isatin erhalten worden; sie können in einander umgewandelt und anderseits durch völlige Reduction in Indol übergeführt werden. Alle Indolkörper enthalten eine aus 4 C-Atomen (von denen 2 dem Benzolkern angehören) und einem N-Atom bestehende geschlossene Kette, wie eine solche auch im Pyrrol enthalten ist, und kann daher das Indol als Benzolpyrrol (s. S. 815) bezeichnet werden. Dementsprechend zeigen Indol und namentlich die beständigeren Methylindole die meisten Reactionen des Pyrrols (Ber. 19, 2988, 3028). Durch Sprengung des Pyrrolringes werden die Indolkörper in Orthoamidosäuren des Benzols übergeführt.

Die Erkenntniss der Indolkörper und ihrer Beziehungen zum Indigo beruht wesentlich auf den Untersuchungen von A. v. Baeyer (s. Ber. 13, 2254; 16, 2188).

Das **Indol** C_8H_7N ist zuerst durch Destillation von Oxindol und eines Reductionsproductes von Indigoblau mit Zinkstaub erhalten worden; ferner durch Erhitzen von o-Nitrozimmtsäure mit Kali und Eisenfeile. Von besonderem theoretischem Interesse ist seine Bildung aus o-Nitrophenylacetaldehyd (S. 710) durch Reduction mit Zinkstaub und Ammoniak, ferner aus o-Amidochlorstyrol (S. 793) mit Natriumalkoholat:

$$C_6H_4\begin{cases}CH{:}CHCl\\NH_2\end{cases} = C_6H_4\begin{cases}CH\\NH\end{cases}\!\!>CH + HCl.$$

Nach dieser Bildungsweise kann das Indol als das Anhydrid des o-Amidophenyl-vinylalkohols $C_6H_4(NH_2).CH{:}CH.OH$ aufgefasst werden.

Ausserdem entsteht das Indol nach verschiedenen anderen Reactionen. So beim Leiten der Dämpfe von mono- und dialkylirten Anilinen und Orthotoluidinen durch ein glühendes Rohr (Ber. 10, 1262), durch Destillation von Nitropropenylbenzoësäure (S. 769) mit Kalk. Es entstehf ferner bei der Pankreasfäulniss von Albuminaten, oder (neben Skatol) beim Schmelzen derselben mit Kali und wird am leichtesten nach dem ersteren Verfahren gewonnen (Ber. 8, 336). Bemerkenswerth ist auch seine Bildung aus Chinolinderivaten; so beim Schmelzen von Carbostyril mit Kali, beim Leiten von Tetrahydrochinolin durch ein glühendes Rohr.

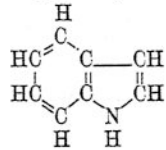
Das Indol krystallisirt aus Wasser in glänzenden Blättchen, schmilzt bei 52° und siedet gegen 245° unter theilweiser Zersetzung; mit Wasserdampf ist es leicht flüchtig. Die Dampfdichte (im luftverdünnten Raum) entspricht der Formel C_8H_7N. Es be-

sitzt einen eigenthümlichen, dem Naphtylamin ähnlichen Geruch. Die alkoh. Lösung färbt einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan kirschroth. Fügt man zu der wässerigen Lösung etwas rauchende Salpetersäure (oder Natriumnitrit und Schwefelsäure), so wird sie roth gefärbt und scheidet ein rothes Nitrat von sog. Nitrosoindol (von complicirterer Zusammensetzung) ab. Ueber weitere Reactionen des Indols und Skatols s. Ber. 18, Ref. 80. Das Indol besitzt nur schwach basische Eigenschaften und wird von verdünnter Salzsäure kaum gelöst; seine Salze werden durch Wasser zerlegt. Mit Pikrinsäure bildet es eine aus Benzol in rothen Nadeln krystallisirende Verbindung. Leitet man durch in Wasser suspendirtes Indol Ozon, so scheidet sich allmählich Indigoblau ab.

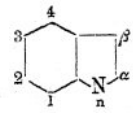
Beim Erhitzen von Indol mit Essigsäureanhydrid auf 180° entsteht **Acetylindol** $C_6H_4\langle^{CH:CH}_{N(C_2H_3O)}\rangle$, das bei 183° schmilzt. Durch Erwärmen von Oxindol mit PCl_5 und $POCl_3$ entsteht Dichlorindol $C_6H_4\langle^{CCl:CCl}_{HN}\rangle$ (bei 104° schmelzende, glänzende Blättchen) das mit Methyljodid und alkoh. Natron **Methyldichlorindol** $C_6H_4\langle^{CCl:CCl}_{N(CH_3)}\rangle$ bildet (Ber. 15, 786).

Alkylindole.

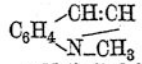
Durch Ersetzung der Wasserstoffatome des Indols durch Alkyle deriviren die Alkylindole, deren Isomerien leicht vom Schema



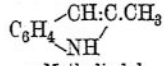
oder



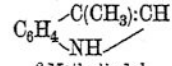
abgeleitet werden können, welches dem Pyrrolschema (S. 523) entspricht. Die H-Atome des Benzolkerns werden mit den Zahlen 1 bis 4 bezeichnet (B-Derivate); die durch Substitution im Pyrrolrest entstehenden Derivate (Py-Derivate) existiren in je 3 Isomeren und sollen hier, entsprechend den Pyrrolderivaten, als n-, α- und β-Derivate bezeichnet werden:



n-Methylindol



α-Methylindol Methylketol



β-Methylindol Skatol

Ueber die Bezeichnungsweise von E. Fischer s. Ann. 236, 121, Ber. 19, Ref. 829.

Die Alkylindole können synthetisch, gleich den anderen Indolderivaten (S. 818), durch Ringschliessung von o-Amidoverbindungen

gebildet werden. So entsteht aus o-Amidobenzyl-methylketon (S. 719) α-Methylindol, aus Methyl-o-amidochlorstyrol $C_6H_4\begin{smallmatrix}CH:CHCl\\NH(CH_3)\end{smallmatrix}$ entsteht n-Methylindol (Ber. 17, 2508), aus o-Nitrodesoxybenzoïn $C_6H_4\begin{smallmatrix}CH_2.CO.C_6H_5\\NO_2\end{smallmatrix}$ entsteht α-Phenylindol.

Besonders bemerkenswerth und ergiebig ist die Bildung der Alkylindole durch Condensation der Verbindungen des Phenylhydrazins mit Aldehyden, Ketonen und Ketonsäuren (S. 642) beim Erhitzen mit Salzsäure oder Zinkchlorid (E. Fischer, Ber. 19, 1563; Ref. 829. Ann. 236, 116). In gleicher Weise verhalten sich auch die Verbindungen des β-Methylphenylhydrazins (S. 643). So entsteht aus Propyliden-phenylhydrazin β-Methylindol:

$$\underset{\text{Propylidenphenylhydrazin}}{C_6H_5.NH.N{:}CH.CH_2.CH_3} = \underset{\beta\text{-Methylindol}}{C_6H_4\begin{smallmatrix}C(CH_3)\\NH\end{smallmatrix}CH} + NH_3$$

Aus Phenylaethylaldehyd $C_6H_5.CH_2.CHO$ entsteht in gleicher Weise β-Phenylindol.

Aus Acetonphenylhydrazin entsteht α-Methylindol:

$$\underset{\text{Aceton-phenylhydrazin}}{C_6H_5.NH.N{:}C(CH_3)_2} = \underset{\alpha\text{-Methylindol.}}{C_6H_4\begin{smallmatrix}CH\\NH\end{smallmatrix}C.CH_3} + NH_3$$

Aus Aceton-methylphenylhydrazin entsteht n-α-Dimethylindol:

$$C_6H_5.N(CH_3){:}N{:}C(CH_3)_2 = \underset{\text{n-}\alpha\text{-Dimethylindol.}}{C_6H_4\begin{smallmatrix}CH\\N(CH_3)\end{smallmatrix}C.CH_3} + NH_3$$

Aus den Verbindungen des Phenylhydrazins mit α- und γ-Ketonsäuren (besser deren Estern) entstehen zunächst Indolcarbonsäuren (resp. deren Ester), aus denen durch Abspaltung von CO_2 die Indole gebildet werden können:

$$\underset{\text{Phenylhydrazin-brenztraubensäure}}{C_6H_5.NH.N{:}C(CH_3)CO_2.C_2H_5} = \underset{\alpha\text{-Indolcarbonsäureester.}}{C_6H_4\begin{smallmatrix}CH\\NH\end{smallmatrix}C.CO_2.C_2H_5} + NH_3$$

Sehr leicht reagiren die Verbindungen der β-Alkylhydrazine (S. 643) mit Brenztraubensäure, schon beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure, Schwefelsäure oder Phosphorsäure, wobei n-Alkylindolcarbonsäuren gebildet werden.

Die Phenylhydrazinderivate der β-Ketonsäuren, wie Acetessigsäureester, geben mit $ZnCl_2$ erhitzt grösstentheils Pyrazolderivate (s. S. 641). Dagegen geben die Verbindungen des Acetessigesters mit β-Alkylhydrazinen (welche keine Pyrazolderivate bilden können) mit $ZnCl_2$ Indolverbindungen:

$$\underset{\text{Methylphenylhydrazin-acetessigester}}{C_6H_5.N(CH_3).N{:}C(CH_3)CH_2.CO_2.C_2H_5} = \underset{\alpha\text{-Dimethylindolcarbonsäure.}}{C_6H_4\begin{smallmatrix}C(CO_2.C_2H_5)\\N(CH_3)\end{smallmatrix}C.CH_3} + NH_3$$

Ueber die Indole aus Tolyl- und Naphtylhydrazinen s. Ann. 239, 223.

Die Alkylindole besitzen meist den fäcalartigen Geruch des Indols, die n-Methylindole gleichen im Geruch dem Methylanilin; die Phenylindole und Indolcarbonsäuren sind nicht flüchtig und geruchlos. Mit Pikrinsäure geben alle in rothen Nadeln krystallisirende Verbindungen. Die meisten Indolderivate geben die Fichtenspanreaction, mit Ausnahme der Indolcarbonsäuren und der $\alpha\beta$-Dialkylindole. Mit salpetriger Säure geben nur die β-Alkylindole einfache Nitrosoverbindungen (Ann. **236**, 123).

Aehnlich dem Pyrrol verbinden sich die Methylindole mit Aldehyden, Säureanhydriden und Diazokörpern (Ber. **19**, 2988; **20**, Ref 429). Beim Erhitzen von n-, α- und β-Methylindol mit Benzoylchlorid und $ZnCl_2$ entstehen Fuchsin-ähnliche rothe Farbstoffe, welche Rosindole genannt werden (Ber. **20**, 815).

Sehr bemerkenswerth ist die Umwandlung von Methylindolen in Derivate des Chinolin's (ähnlich wie aus Pyrrol Pyridinderivate entstehen, s. S. 524). Diese Umwandlung erfolgt beim Erhitzen mit Alkyljodiden (Ber. **20**, 818 u. 2199):

$$C_6H_4\begin{matrix}\diagup CH\diagdown\\ \diagdown NH\diagup\end{matrix}C.CH_3 + CH_3J = C_6H_4\begin{matrix}\diagup CH{=}C.CH_3\\ \quad\quad |\\ \diagdown NH{-}CH_2\end{matrix} + HJ$$

oder mit Chloroform und Natriumalkoholat (Ber. **20**, 2608). Im ersteren Falle scheint das C-Atom in die Orthostellung, im letzteren dagegen in die Metastellung zur NH-Gruppe zu treten.

---

n-Methylindol $C_8H_6N(CH_3)$ entsteht aus n-Methylindolcarbonsäure beim Erhitzen auf 200° und bildet ein bei 239° siedendes Oel. **n-Aethylindol** $C_8H_6N(C_2H_5)$, aus n-Aethylindolcarbonsäure, siedet bei 247°. Beide werden durch Oxydation mit unterbromigsaurem Natron in Methyl- und Aethyl-pseudoisatin verwandelt. **n-Phenylindol** $C_8H_6N(C_6H_5)$, aus n-Phenylindolcarbonsäure bildet ein schweres Oel und färbt einen Fichtenspan intensiv blauviolett (Ber. **17**, 568).

α-Methylindol $C_8H_5(CH_3)NH$, **Methylketol**, entsteht aus o-Amidobenzylmethylketon (S. 719) und wird leicht aus Acetonphenylhydrazin beim Erhitzen mit $ZnCl_2$ auf 180° gewonnen. Es krystallisirt aus Ligroïn in farblosen Nadeln oder Blättchen und schmilzt bei 59°. Es riecht fäcalartig und ist dem Indol sehr ähnlich (s. o.). Durch Oxydation mit Chamäleon entsteht aus ihm (durch Spaltung des Pyrrolringes an der Stelle der zweiwerthigen Bindung) Acetyl-o-amidobenzoësäure (S. 737).

α-Phenylindol $C_8H_5(C_6H_5)NH$, entsteht aus Acetophenon-phenylhydrazin $C_6H_5.NH\,N{:}C\begin{matrix}\diagup CH_3\\ \diagdown C_6H_5\end{matrix}$ (S. 716), und aus o-Nitrodesoxybenzoïn (S. 820) (Ber. **19**, 1063). Es krystallisirt aus verdünntem Alkohol in farblosen Blättchen und schmilzt bei 187°.

β-Methylindol $C_8H_5(CH_3)NH$, **Skatol**, findet sich in den menschlichen Faeces (neben wenig Indol). Es entsteht neben Indol aus reducirtem Indigo (S. 818), ferner bei der Fäulniss von Eiweissstoffen oder beim Schmelzen derselben mit Kali. Ueber seine Trennung vom Indol s. Ber. **18**, Ref. 80. Synthetisch ist es zuerst durch Destillation von Nitrocuminsäure mit Zinkstaub erhalten worden. Man gewinnt es leicht aus Pro-

pyliden-phenylhydrazin beim Erhitzen mit Zinkchlorid (S. 820). Es krystallisirt aus Ligroïn in weissen Blättchen, schmilzt bei 95° und siedet ebi 265°. Es besitzt einen intensiv fäcalartigen Geruch. Ueber die Reaction mit Fichtenholz siehe Ann. **236**, 140.

α-Indolcarbonsäure $C_9H_8N.CO_2H$, aus Phenylhydrazin-brenztraubensäure (s. o.), krystallisirt aus heissem Wasser in feinen Nadeln, schmilzt bei 200° und zerfällt in CO_2 und Indol. **n-Methyl-** und **Aethylindolcarbonsäure** $C_9H_8N(CH_3).CO_2H$ entstehen aus Brenztraubensäure mit Methyl- und Aethylhydrazin (S. 820) und zerfallen beim Schmelzen in CO_2 und Methyl- oder Aethylindol.

β-Methyl-α-indolcarbonsäure $C_9H_7(CH_3)N.CO_2H$, **Skatolcarbonsäure**, entsteht bei der Fäulniss von Eiweissstoffen, krystallisirt in Blättchen, schmilzt bei 164° und zerfällt in CO_2 und Skatol.

n-α-Dimethyl-β-indolcarbonsäure $C_9H_6(CH_3)N(CH_3).CO_2H$, aus Acetessigester-methylphenylhydrazin (S. 820), schmilzt bei 200° und zerfällt in CO_2 und n α-Dimethylindol.

Oxindol $C_8H_7NO = C_6H_4\begin{<}{CH_2}\\{NH}\end{>}CO$, das Lactam der o-Amidophenylessigsäure (S. 743), ist zuerst durch Reduction von Dioxindol mit Zinn und Salzsäure oder mit NaHg in saurer Lösung erhalten worden; ferner entsteht es aus Acetyl-o-amidomandelsäure (S. 764) durch Reduction mit HJ-Säure. Es krystallisirt aus heissem Wasser in farblosen Nadeln und schmilzt bei 120°. An der Luft oxydirt es sich in feuchtem Zustande zu Dioxindol; bei längerem Kochen reducirt es ammoniak. Silberlösung. Es besitzt basische und schwach saure Eigenschaften, bildet ein beständiges HCl-Salz und löst sich in Alkalien. Beim Erhitzen mit Barytwasser auf 150° wird es in o-Amidophenylessigsäure (S. 743) übergeführt.

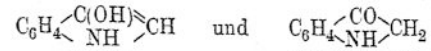
Durch Kochen von Oxindol mit Essigsäureanhydrid entsteht Acetyl-oxindol $C_6H_4\begin{<}{CH_2.CO}\\{N.CO.CH_3}\end{>}$, das in langen Nadeln krystallisirt und bei 126° schmilzt. In Natronlauge löst es sich zu Acetyl-o-amidophenylessigsäure (S. 744). Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die wässerige Lösung von Oxindol entsteht unter Umlagerung Isatoxim (S. 828) das früher für Nitrosooxindol gehalten wurde; letzteres giebt durch Reduction mit Zinn und Salzsäure das sog. **Amido-oxindol** $C_6H_4\begin{<}{CH(NH_2)}\\{NH}\end{>}CO$ (?), das durch Eisenchlorid zu Isatin oxydirt wird.

Isomer mit diesem Amidooxindol ist das **p-Amidooxindol** $H_2N.C_6H_3\begin{<}{CH_2}\\{NH}\end{>}CO$, das durch Reduction von Dinitrophenylessigsäure (S. 743) erhalten wird. Durch Einwirkung von salpetriger Säure und Kochen mit Alkohol bildet es ebenfalls Isatoxim (Ber. **16**, 518).

Aethyloxindol $C_6H_4\begin{<}{CH_2.CO}\\{N(C_2H_5)}\end{>}$ entsteht durch Kochen von Oxindol mit Natriumaethylat (1 Aeq.) und Aethyljodid, und bildet ein mit Wasserdampf flüchtiges Oel. Durch Erhitzen mit Barytwasser oder mit

conc. Salzsäure auf 150° wird in ihm die Aethylgruppe nicht abgespalten (vgl. S. 744) (Ber. **16**, 1705).

Isomer mit Oxindol sind Indoxyl und das hyp. Pseudoindoxyl, welches letztere nur in seinen Derivaten beständig ist; beide Formen sind daher vielleicht tautomer:



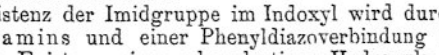
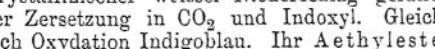
Indoxyl Pseudoindoxyl.

Das **Indoxyl** C_8H_7NO entsteht aus Indoxylsäure (s. u.) durch Abspaltung von CO_2, am besten beim Kochen mit Wasser. Es bildet ein mit Wasserdampf nicht flüchtiges Oel und ist in Wasser ziemlich leicht löslich, mit gelber Fluorescenz. Es ist sehr wenig beständig und verharzt leicht in wässeriger oder schwach saurer Lösung. In conc. Salzsäure löst es sich mit rother Farbe. In alkalischer (am besten ammoniak.) Lösung oxydirt es sich an der Luft zu Indigoblau; schneller durch Einwirkung von Eisenchlorid und Salzsäure:

$$2C_8H_7NO + 2O = C_{16}H_{10}N_2O_2 + 2H_2O.$$

Beim Erwärmen von Indoxyl mit Kaliumpyrosulfat $S_2O_7K_2$ (vgl. S. 658) entsteht das Kaliumsalz der **Indoxylschwefelsäure** $C_8H_6N.O.SO_3K$, das aus heissem Alkohol in glänzenden Blättchen krystallisirt. Dasselbe findet sich im Harn der Pflanzenfresser (Harnindican), namentlich nach Eingabe von Indol. Beim Erwärmen mit Säuren zerfällt das Salz in Schwefelsäure und Indoxyl, das in der Kälte mit wenig Eisenchlorid versetzt Indigoblau bildet (überschüssiges Eisenchlorid zerstört den Indigo wieder). In gleicher Weise verfährt man zum Nachweis von Indoxylschwefelsäure im Harn.

Die Existenz der Imidgruppe im Indoxyl wird durch die Bildung eines Nitrosamins und einer Phenyldiazoverbindung erwiesen (Ber. **16**, 2190); die Existenz eines phenolartigen Hydroxyls folgt aus der Bildung der Indoxylschwefelsäure und des Aethylindoxyls (s. u.).

Die dem Indoxyl entsprechende **Indoxylsäure** $C_9H_7NO_3$ =  entsteht aus ihrem Aethylester durch Schmelzen mit Aetznatron bei 180° (Ber. **17**, 976). Aus ihren Salzen wird sie durch Säuren als krystallinischer weisser Niederschlag gefällt. Sie schmilzt bei 123° unter Zersetzung in CO_2 und Indoxyl. Gleich dem Indoxyl bildet sie durch Oxydation Indigoblau. Ihr Aethylester entsteht aus o-Nitrophenylpropiolsäureester durch Reduction mit Schwefelammonium, von Isatogensäureester mit Zink und Salzsäure, und aus Indoxanthinsäureester (S. 824). Er krystallisirt in dicken Prismen und schmilzt bei 120°. Beim Erwärmen mit Schwefelsäure entsteht aus ihm quantitativ *Indigosulfosäure*. Er besitzt einen phenolartigen Charakter, löst sich in Alkalien und wird durch Kohlensäure wieder ausgeschieden. Durch Einwirkung von Aethyljodid auf die Phenolsalze entsteht **Aethylindoxylsäureaethylester**  , der durch Verseifen mit Barytwasser **Aethylindoxylsäure** giebt. Letztere bildet glänzende Blättchen und schmilzt bei 160°. Beim Erwärmen mit Salzsäure bildet

sie (ebenso wie Aethylindoxyl) Indoxyl, das mit Eisenchlorid Indigoblau giebt. Beim Schmelzen zerfällt sie in CO_2 und Aethylindoxyl $C_6H_4\langle{}^{C(O.C_2H_5)}_{NH}\rangle CH$, ein mit Wasserdampf flüchtiges Oel von indolartigem Geruch, das auch sonst dem Indol sehr ähnlich ist. Mit salpetriger Säure bildet es ein Nitrosamin (Ber **15**, 781).

Das hyp. **Pseudoindoxyl** (s. o.) ist nur in seinen Derivaten beständig. Seine Isonitrosoverbindung $C_6H_4\langle{}^{CO}_{NH}\rangle C(N.OH)$, früher für Nitrosoindoxyl gehalten, entsteht (durch Umlagerung) bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Aethylindoxylsäure. Sie ist identisch mit dem Pseudoisatoxim (S. 828).

In analoger Weise entstehen aus Indoxyl oder Indoxylsäure durch Condensation mit Benzaldehyd und Brenztraubensäure die Derivate des Pseudoindoxyls.

$$C_6H_4\langle{}^{CO}_{NH}\rangle C{:}CH.C_6H_5 \quad \text{und} \quad C_6H_4\langle{}^{CO}_{NH}\rangle C{:}C\langle{}^{CH_3}_{CO_2H},$$

welche als Indogenide des Benzaldehyds resp. der Brenztraubensäure bezeichnet werden, und die dem Pseudoisatin-aethyloxim (S. 828) ganz ähnlich sind. Die zweiwerthige Gruppe $C_6H_4\langle{}^{CO}_{NH}\rangle C$ wird Indogen genannt (Ber. **16**, 2197).

Ganz analoge Indogenide entstehen auch durch Condensation von Isatin mit Benzolen, wobei ersteres in Pseudoisatin $C_6H_4\langle{}^{CO}_{NH}\rangle CO$ übergeht. Ein solches Indogenid ist auch das

Indirubin $C_{16}H_{10}N_2O_2$ das mit Indigoblau isomer ist, bei den meisten Indigosynthesen als Nebenproduct auftritt und ihm in seinem ganzen Verhalten sehr ähnlich ist. Dasselbe entsteht durch Condensation von Indoxyl (Pseudoindoxyl) mit Isatin (Pseudoisatin) bei der Einwirkung von verdünnter Sodalösung (Ber. **17**, 976) und kann daher als Indogenid des Pseudoisatins bezeichnet werden:

$$\underset{\text{Pseudoindoxyl}}{C_6H_4\langle{}^{CO}_{NH}\rangle CH_2} + \underset{\text{Pseudoisatin}}{CO\langle{}^{CO}_{C_6H_4}\rangle NH} = \underset{\text{Indirubin.}}{C_6H_4\langle{}^{CO}_{NH}\rangle C{=}C\langle{}^{CO}_{C_6H_4}\rangle NH} + H_2O$$

In analoger Weise entsteht durch Oxydation von Indoxyl (durch Vereinigung von 2 Pseudoindoxylen unter Austritt von Wasser) das Indigoblau, das daher als ein Diindogen aufzufassen ist (Ber. **16**, 2204).

Durch Oxydation von Indoxylsäureester mit Eisenchlorid oder mit Chromsäuremischung entsteht **Indoxanthinsäureester** $C_{11}H_{11}NO_4 = C_6H_4\langle{}^{CO}_{NH}\rangle C(OH).CO_2R$, der mit salpetriger Säure ein Nitrosamin bildet (Ber. **15**, 774). Durch weitere Oxydation des Indoxanthinsäureesters entsteht Anthranil-oxalylsäureester $C_6H_4\langle{}^{CO_2H}_{NH.CO.CO_2R}$ (S. 737), analog wie Methylketol Acetylanthranilsäure bildet (S. 821). Durch

Reduction wird Indoxanthinsäureester wieder in Indoxylsäureester übergeführt.

Isatogensäureester $C_{11}H_9NO_4 = C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CO.C.CO_2.C_2H_5 \\ \diagdown N \!\!-\!\!\!-\!\!\!- O \end{matrix}$ (?) entsteht durch Umlagerung des isomeren o-Nitrophenylpropiolsäureesters beim Lösen desselben in conc. Schwefelsäure (S. 804). Er krystallisirt in gelben Nadeln, die bei 115° schmelzen. Durch verschiedene Reductionsmittel wird er in Indoxylsäureester übergeführt, durch Ferrosulfat aber entsteht Indoxanthinsäureester. Beim Lösen der freien o-Nitrophenylessigsäure in Schwefelsäure entsteht wahrscheinlich die freie **Isatogensäure** $C_8H_4NO_2.CO_2H$, welche jedoch nicht isolirt werden konnte; in der mit Wasser verdünnten Lösung findet sich Isatin $C_8H_5NO_2$.

In analoger Weise entsteht aus o-Dinitrodiphenyl-diacetylen (S. 794) beim Lösen in Schwefelsäure (durch Vereinigung von zwei Isatogengruppen $C_6H_4:(C_2NO_2)$ das mit ihm isomere **Diisatogen** $C_{16}H_8N_2O_4$, das in rothen Nadeln krystallisirt und durch Reductionsmittel sogleich Indigoblau bildet:

$$C_{16}H_8N_2O_4 + 3H_2 = C_{16}H_{10}N_2O_2 + 2H_2O.$$

Fügt man zu der Lösung von Isatogensäureester, von Diisatogen oder o-Nitrophenylpropiolsäure in Schwefelsäure Eisensulfat, so wird die Lösung blau gefärbt und scheidet sich **Indoïn** $C_{32}H_{20}N_4O_5$ (?) ab, das dem Indigoblau sehr ähnlich ist. Dasselbe entsteht auch beim Versetzen der Lösung von Indoxyl oder Indoxylsäure in Schwefelsäure mit o-Nitrophenylpropiolsäure.

Dioxindol $C_8H_7NO_2 = C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CH(OH) \diagdown \\ \diagdown NH \!\!-\!\!\!-\!\!\!- \diagup \end{matrix} CO$ ist das Lactam der o-Amidomandelsäure oder Hydrindinsäure (S. 764). Leichter erhält man es durch Kochen von Isatin (s. S. 827) mit Zinkstaub, Wasser und wenig Salzsäure. Es ist in Wasser und Alkohol ziemlich leicht löslich, krystallisirt in farblosen Prismen, schmilzt bei 180° und zersetzt sich gegen 195° unter Bildung von Anilin. In wässeriger Lösung oxydirt es sich leicht zu Isatyd und Isatin. Mit Basen und Säuren verbindet es sich zu Salzen; von ersteren vermag es zwei Aeq. zu binden. Durch salpetrige Säure entsteht aus ihm eine Nitrosoverbindung $C_8H_6(NO)NO_2$, die gegen 300° schmilzt und in weissen Nadeln sublimirt. Durch Erhitzen von Dioxindol mit Essigsäureanhydrid auf 140° ensteht Acetyldioxindol $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CO.CO \!\!-\!\!\!-\!\!\!- \\ \diagdown N(CO.CH_3) \end{matrix} >$, das bei 127° schmilzt und sich in Barytwasser zu Acetyl-o-amidomandelsäure (S. 764) löst.

Isatin $C_8H_5NO_2$ ist das Lactim der o-Amidobenzoylameisensäure oder Isatinsäure (S. 751), deren Lactam, das hyp. Pseudoisatin, nur in seinen Derivaten beständig ist:

$$C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CO \diagdown \\ \diagdown N \geqslant C.OH \end{matrix} \qquad C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CO.CO \\ \diagdown NH \diagup \end{matrix}$$

Isatin Pseudoisatin.

Das Isatin ist zuerst durch Oxydation von Indigo erhalten

worden. Es entsteht ferner aus Oxindol durch Umwandlung in das sog. Amidooxindol (S. 822) und Oxydation des letzteren mit Eisenchlorid; in gleicher Weise entsteht es auch aus Indoxyl. Bemerkenswerth ist seine leichte Bildung aus o-Nitrophenylpropiolsäure beim Kochen mit Alkalien (S. 804) und durch Zersetzung von Isatogensäure (S. 825). Ferner entsteht es aus α-Oxychinolin (Carbostyril) durch Oxydation mit Chamäleon.

Am leichtesten gewinnt man Isatin durch Oxydation von Indigo mit Salpetersäure (Ber. 17, 976). Zur Reinigung löst man es in Kalilauge, versetzt mit Salzsäure, so lange noch ein schwarzer Niederschlag entsteht, und fällt das Filtrat mit Salzsäure aus.

Das Isatin krystallisirt in gelbrothen monoklinen Prismen, schmilzt bei 201° und sublimirt theilweise unzersetzt; löst sich in heissem Wasser und Alkohol mit rothbrauner Farbe. In Aetzalkalien (aeq. Menge) löst es sich unter Bildung von Salzen wie $C_8H_4NKO_2$. Die anfangs violette Lösung wird bald gelb durch Bildung von isatinsauren Salzen; durch Erwärmen oder überschüssiges Alkali erfolgt die Umwandlung sofort. Aus letzteren wird durch Säuren zunächst die leicht lösliche Isatinsäure frei gemacht, welche beim Stehen, schneller beim Erwärmen unter gelbrother Färbung in Isatin übergeht. Ferner besitzt das Isatin zugleich einen ketonartigen Character; es verbindet sich mit Alkalibisulfiten zu krystallinischen Verbindungen, mit Hydroxylamin zu Isatoxim (S. 828), mit HCl-Phenylhydrazin zu einer gelben Verbindung, die bei 210° schmilzt und zum Nachweis von Isatin dienen kann (Ber. 17, 577).

In conc. Schwefelsäure gelöst, giebt Isatin mit Thiophen (oder thiophenhaltigem Benzol, v. S. 513) eine intensiv dunkelblaue Lösung, aus der durch Wasser ein blauer Farbstoff **Indophenin** $C_{12}H_7NOS$ ($= C_8H_5NO_2 + C_4H_4S + H_2O$) abgeschieden wird (Ber. 18, 2638).

Mit 2 Mol. Toluol, Phenol oder Dimethylanilin condensirt sich Isatin durch conc. Schwefelsäure zu farblosen Verbindungen, welche Derivate des Pseudoisatins $C_6H_4\langle^{C(R)_2.CO}_{NH}\rangle$ darstellen (Ber. 18, 2639).

Durch Oxydation von Isatin mit Chromsäure in Eisessiglösung entsteht die sog. Isatosäure (S. 737). Durch Oxydation mit Salpetersäure entsteht Nitrosalicylsäure, beim Schmelzen mit Alkalien Anilin. Durch Reduction von Isatin (Kochen mit Zinkstaub etc.) entsteht zunächst Dioxindol, ein Derivat des Pseudoisatins. Durch Schwefelammonium entsteht als Zwischenproduct **Isatid** $C_{16}H_{12}N_2O_4$, das sich als farbloses Pulver abscheidet und sich leicht wieder zu Isatin oxydirt.

Aus der Lösung von Isatinkalium oder von Isatin in Ammoniak wird durch Silbernitrat Isatinsilber $C_8H_4AgNO_2$ als rother Niederschlag gefällt. Durch Chlor und Brom (in Eisessig) entstehen aus Isatin Chlor- und Bromisatine, die sich ganz wie Isatin verhalten

und beim Lösen in Alkalien substituirte Isatinsäuren bilden. Beim Nitriren in der Kälte entsteht Nitroisatin $C_8H_4(NO_2)NO_2$, rothe Nadeln, die gegen 230° schmelzen.

Durch Einwirkung von NH_3 auf in Aether suspendirtes Isatin entsteht das **Imesatin** $C_8H_5NO(NH)$, das dunkelgelbe Krystalle bildet und beim Erwärmen mit Alkalien oder Säuren wieder in Isatin und NH_3 zerfällt.

Eine analoge Verbindung, welche an Stelle der NH-Gruppe den Rest des p-Toluidins $C_6H_4(CH_3).N=$ enthält, das **Toluyl-methylimesatin** $C_8H_4(CH_3)NO(N.C_7H_7) = C_{16}H_{14}N_2O$ ist durch Erhitzen von p-Toluidin mit Dichloressigsäure (unter Condensation) erhalten worden (Ber. 16, 2261); als Zwischenproduct entsteht zunächst $C_{16}H_{16}N_2O$ (Ber. 18, 190); durch conc. Salzsäure wird es (analog dem Imesatin) in Toluidin und p-**Methylisatin** $C_8H_4(CH_3)NO_2 = C_6H_3(CH_3):C_2NO_2H$ gespalten. Das p-Methylisatin ist dem Isatin ganz ähnlich und bildet mit PCl_5 p-**Methylisatinchlorid** $C_8H_4(CH_3)NOCl$, das (in gleicher Weise wie Isatinchlorid, s. u.) in *Dimethylindigoblau* $C_{16}H_8(CH_3)_2N_2O_2$ (im Benzolkern methylirt) übergeführt werden kann.

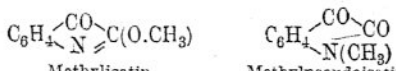
Beim Erwärmen von Isatin mit PCl_5 (in Benzollösung) entsteht **Isatinchlorid** $C_6H_4\begin{matrix}\diagup CO \diagdown \\ \diagdown N \diagup\!\!\!\!\diagup\end{matrix}CCl$, das in braunen Nadeln krystallisirt und sich in Aether, Alkohol, Eisessig mit blauer Farbe löst. Durch Einwirkung von HJ oder Zinkstaub auf die Eisessiglösung wird es in Indigoblau übergeführt:

$$2C_6H_4\begin{matrix}\diagup CO \diagdown \\ \diagdown N \diagup\!\!\!\!\diagup\end{matrix}CCl + 2H_2 = C_6H_4\begin{matrix}\diagup CO.C:C.CO \diagdown \\ \diagdown NH \quad HN \diagup\end{matrix}C_6H_4 + 2HCl.$$

In gleicher Weise entstehen aus den substituirten Isatinen (Brom-, Nitro-, Methyl-isatin) Substitutionsproducte des Indigoblau, Dibrom-, Dinitro-, Dimethyl-indigoblau (Ber. 12, 456).

Aetherderivate des Isatins und Pseudoisatins:

$$C_6H_4\begin{matrix}\diagup CO \diagdown \\ \diagdown N \diagup\!\!\!\!\diagup\end{matrix}C(O.CH_3) \qquad C_6H_4\begin{matrix}\diagup CO \diagdown CO \\ \diagdown N(CH_3) \diagup\end{matrix}$$



Methylisatin *Methylpseudoisatin.*

Die Alkylisatine entstehen durch Einwirkung der Alkyljodide auf Isatinsilber und bilden blutrothe, krystallinische Körper. **Methylisatin** $C_8H_4NO_2(CH_3)$ schmilzt bei 102°, **Aethyldibromisatin** $C_8H_2Br_2NO_2(C_2H_5)$ bei 88°. In Alkalien lösen sie sich unter Verseifung zu Salzen des Isatins und der Isatinsäure, aus welchen durch Säuren Isatin abgeschieden wird. Durch Schwefelammonium werden sie bei Luftzutritt, ähnlich wie Isatinchlorid, sogleich in Indigoblau übergeführt (Ber. 15, 2093).

Durch Kochen von Isatin mit Essigsäureanhydrid entsteht unter Umlagerung **Acetylpseudoisatin** $C_6H_4\begin{matrix}\diagup CO.CO \text{———} \diagdown \\ \diagdown N(CO.CH_3) \diagup\end{matrix}$, das in gelben Nadeln krystallisirt und bei 141° schmilzt. Beim Erwärmen mit Wasser oder Säuren wird es in Essigsäure und Isatin gespalten. In Alkalien löst

es sich zu Salzen der Acetylisatinsäure $C_6H_4\langle^{CO.CO_2H}_{NH(CO.CH_3)}$ (S. 751), welche beim Erwärmen in isatinsaure Salze und Essigsäure zerfallen.

Das **Aethylpseudoisatin** (s. o.) entsteht aus Aethylpseudoisatinaethyloxim (s. u.) durch Reduction und nachfolgende Oxydation und krystallisirt in blutrothen grossen Krystallen, die bei 95° schmelzen. In Alkalien löst es sich leicht mit gelber Farbe zu Salzen der Aethylisatinsäure $C_6H_4\langle^{CO.CO_2H}_{NH.C_2H_5}$, aus welchen durch Säuren sogleich wieder Aethylpseudoisatin abgeschieden wird (Ber. **16**, 2193). Das Aethylpseudoisatin entsteht auch aus n-Aethylindol (S. 821) durch Oxydation mit Hypobromit (Ber. **17**, 566). Das in gleicher Weise entstehende **Methylpseudoisatin** bildet rothe Nadeln und schmilzt bei 134°.

Isonitrosoderivate des Isatins und Pseudoisatins:

$C_6H_4\langle^{C(N.OH)}_{N}\rangle C.OH$ — Isatoxim

$C_6H_4\langle^{CO}_{NH}\rangle C(N.OH)$ — Pseudoisatoxim.

Das **Isatoxim** $C_8H_6N_2O_2$ (Isatinoxim) ist zuerst durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Oxindol erhalten worden (S. 822) und wurde daher für Nitrosooxindol gehalten. Es entsteht auch (analog der Bildung der Acetoxime, S. 186) aus Isatin und Hydroxylamin; ferner aus p-Amidooxindol (S. 822) durch Einwirkung von salpetriger Säure und Kochen mit Alkohol (Ber. **16**, 518). Es krystallisirt aus Alkohol in gelben Nadeln und schmilzt bei 202° unter Zersetzung. Löst sich in Alkalien mit gelber Farbe. Durch Reduction mit Zinn und Salzsäure bildet es sog. Amidooxindol (S. 822). Durch successive Einwirkung von Aethyljodid auf seine Silberverbindung entsteht eine Mono- und Diaethylverbindung, aus welchen durch Reduction und nachfolgende Oxydation (analog wie aus sog. Amidooxindol) Isatin gebildet wird (Ber. **16**, 1706).

Pseudoisatoxim (s. o.) entsteht (unter Umlagerung) aus Aethylindoxylsäure durch salpetrige Säure und wurde früher für Nitrosoindoxyl gehalten (S. 824). Es krystallisirt aus Alkohol in glänzenden gelben Nadeln und zersetzt sich gegen 200°; zeigt nicht die Nitrosoreaction. Es löst sich in Alkalien und wird durch Kohlensäure wieder abgeschieden (Ber. **15**, 782). Durch Einwirkung von Aethyljodid und Natriumaethylat entstehen aus ihm:

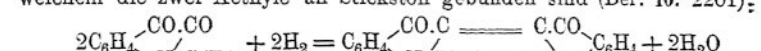
$C_6H_4\langle^{CO.C(N.O.C_2H_5)}_{NH}\rangle$ — Pseudoisatin-aethyloxim

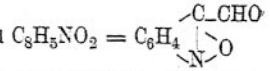
und

$C_6H_4\langle^{CO.C(N.O.C_2H_5)}_{N.C_2H_5}\rangle$ — Aethylpseudoisatin-aethyloxim.

Der erstere Körper bildet durch Reduction und nachfolgende Oxydation Isatin (ebenso wie Isatoxim und seine 2 Aether, s. o.). Dagegen entsteht aus Aethylpseudoisatin-aethyloxim in gleicher Weise Aethylpseudoisatin $C_6H_4\langle^{CO.CO}_{N(C_2H_5)}\rangle$ (s. o.). Durch Reduction von Aethylpseudoisatinaethyloxim mit Schwefelammonium entsteht Diaethylindigo, in

welchem die zwei Aethyle an Stickstoff gebunden sind (Ber. 16. 2201):



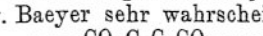
Isomer mit Isatin ist der **Anthroxanaldehyd** $C_8H_5NO_2$ = 

mit einer ähnlichen Atomgruppirung wie Isatogensäureester), der durch Kochen von o-Nitrophenylglycidsäure (S. 768) mit Wasser (neben Anthranil) gebildet wird (Ber. 16, 2226). Durch Silberoxyd wird er zu **Anthroxansäure** $C_7H_4NO.CO_2H$ oxydirt.

Indigoblau.

Der im gew. Indigo enthaltene technisch wichtige Farbstoff, das **Indigoblau** oder **Indigotin**, besitzt seiner Dampfdichte entsprechend die Molecularformel $C_{16}H_{10}N_2O_2$. Die zahlreichen, im Vorhergehenden angeführten synthetischen Bildungsweisen sind von A. v. Baeyer ermittelt worden. Die wichtigsten derselben sind: die Reduction von Isatinchlorid (S. 727), zuerst durch Phosphor (1870), dann leichter durch Zinkstaub oder HJ (1879) ausgeführt; die Umwandlung von o-Nitrophenylpropiolsäure (S. 804) beim Erwärmen mit Alkalien und Reductionsmitteln (1880); die Condensation von o-Nitrobenzaldehyd mit Aceton in alkalischer Lösung (S. 707, 719), mit Acetaldehyd (S. 707) und Brenztraubensäure (S. 806) (1882); die Umwandlung von α-Dibrom-o-nitroacetophenon (S. 718) durch Kochen mit Alkalien (1882) (s. Ber. 17, 963).

Die Constitution des Indigoblau entspricht nach den Untersuchungen von A. v. Baeyer sehr wahrscheinlich der Formel:



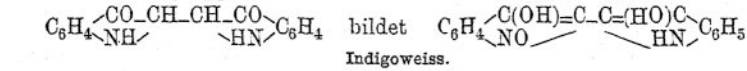
welche am besten seinem ganzen Verhalten und allen Umwandlungen Rechnung trägt.

Gemäss dieser Formel enthält das Indigoblau zwei Indolgruppen die mit einander verbunden sind. Dass diese Bindung durch die Kohlenstoffatome vermittelt ist, ergiebt sich aus der synth. Bildung von Indigoblau aus o-Dinitrodiphenyldiacetylen (S. 794), und kann daher das Diphenyldiacetylen $C_6H_5.C{:}C.C.C{:}C_6H_5$ als der Stammkohlenwasserstoff des Indigoblau aufgefasst werden. Ferner folgt das aus der Bildung von Indigoblau aus den Indoxyl- und Isatogenderivaten, welche derjenigen der Indogenide ganz analog ist (s. S. 824). Für die Existenz der Gruppe spricht die Bildung von Indigoblau aus Isatinchlorid und den Isatinaethern (S. 827), wie auch aus bromirten Acetophenonen

(S. 718); ferner aus den Indoxylverbindungen, aus Indoxanthinsäureester und Diisatogen (S. 825). Weiter spricht hierfür der Umstand, dass von den Derivaten der o-Nitrozimmtsäure $C_6H_4(NO_2).CH:CH.CO_2H$ nur solche direct Indigo zu bilden vermögen, in denen das an den Benzolkern gebundene C-Atom noch mit Hydroxyl oder Sauerstoff verbunden ist; so geben die o-Nitrophenyloxyacrylsäuren (S. 767) Indigo, nicht aber die o-Nitrozimmtsäure selbst. Ebenso verhalten sich die Condensationsproducte des o-Nitrobenzaldehydes; o-Nitrophenylmilchsäure-methylketon $C_6H_4(NO_2).CH(OH).CH_2.CO.CH_3$ bildet Indigo, nicht aber o-Nitrocinnamyl-methylketon (s. S. 795). Bei den letzteren Körpern findet (bei der Bildung von Indigoblau) eine Abspaltung der überschüssigen C-Atome der Seitenkette als Ameisensäure, Essigsäure etc. statt.

Schliesslich ergiebt sich die Existenz von 2NH-Gruppen im Indigoblau mit grosser Wahrscheinlichkeit aus der Bildung von Diaethylindigo aus Aethylpseudoisatoxim (S. 828).

Die Bildung von Indigoblau aus Indoxylderivaten, wobei wahrscheinlich eine Umlagerung des Indoxyls in Pseudoindoxyl und Pseudoisatin stattfindet, führt zu der Auffassung des Indigoblau als eines Diindogens, welches den Indogeniden des Benzaldehyds etc. entspricht (s. S. 824). Bei der Reduction von Indigoblau durch Aufnahme von 2 H-Atomen zu Indigoweiss $C_{16}H_{12}N_2O_2$, welches einen phenolartigen Charakter besitzt, findet zunächst Sättigung der zweiwerthig gebundenen C-Atome, und dann wahrscheinlich eine Umlagerung der Indogengruppe in die Indoxylgruppe statt:



Indigoweiss.

Das Indigoblau bildet den Hauptbestandtheil des käuflichen **Indigo**, welcher aus verschiedenen Indigoferaarten und aus Waid (Isatis tinctoria) gewonnen wird. Er findet sich in diesen Pflanzen in Form eines Glycosides, Indican genannt, welches beim Kochen mit verdünnten Säuren oder durch die Einwirkung eines Fermentes (wenn man die Pflanzentheile mit Wasser übergossen der Einwirkung der Luft aussetzt) unter Abspaltung einer Glycoseart in Indigoblau übergeht, das sich als Pulver absetzt.

Der käufliche Indigo ist ein Gemenge mehrerer Substanzen, von denen nur das Indigoblau technischen Werth besitzt. Durch Kochen mit verdünnter Essigsäure wird demselben *Indigoleim* entzogen; verdünnte Kalilauge extrahirt dann das *Indigobraun*, welches durch Schwefelsäure als braune Masse gefällt wird. Aus dem Rückstand wird durch kochenden Alkohol das *Indigoroth* entzogen, ein rothes Pulver, das sich in Alkohol und Aether mit rother Farbe löst. Es hinterbleibt fast reines Indigoblau.

Aus dem käuflichen Indigo kann das Indigoblau durch vorsichtige Sublimation erhalten werden, wobei indessen der grösste Theil Zersetzung erleidet. Vortheilhafter gewinnt man es, indem

man Indigo zunächst zu löslichem Indigoweiss reducirt, welches dann in der alkalischen Lösung an der Luft sich zu Indigoblau oxydirt.

Die Reduction des Indigo geschieht am besten mittelst Traubenzucker. Fein zerriebener Indigo wird mit dem gleichen Gewicht Traubenzucker gemengt, mit concentr. Natronlauge ($1^1/_2$ Th.) und heissem Alkohol oder Wasser (150 Th.) übergossen und in einer ganz damit gefüllten, geschlossenen Flasche einige Stunden stehen gelassen. Die klare gelbe Lösung wird dann in verdünnte Salzsäure gegossen und mit Luft geschüttelt (Ann. **195**, 305).

Das Indigoblau stellt ein dunkelblaues Pulver mit röthlichem Schimmer dar, das durch Druck kupferroth und metallglänzend wird; sublimirt bildet es kupferrothe, metallisch glänzende Prismen. Es ist in Wasser, Alkohol und Aether, in Alkalien und verdünnten Säuren unlöslich, geruchlos und geschmacklos. In heissem Anilin löst es sich mit blauer, in geschmolzenem Paraffin mit purpurrother Farbe und kann aus diesen Lösungsmitteln krystallisirt werden. Aus heissem Terpentinöl krystallisirt es in schönen blauen Tafeln. Bei 300° verwandelt es sich in einen dunkelrothen Dampf. Beim Kochen mit Kalilauge und Manganhyperoxyd bildet es Anthranilsäure (S. 736); beim Destilliren mit Kalihydrat entsteht Anilin. Ueber das Absorptionsspectrum des Indigo und seiner Derivate s. Ber. **18**, 1426.

Von den synthetisch erhaltenen substituirten Indigoblaus, welche dem Indigoblau ganz ähnlich sind, seien hier erwähnt.

Dichlor-, brom-, nitroindigo entstehen aus den substituirten Isatinen (s. S. 827) und aus bromirten o-Nitroacetophenonen (S. 829).

Ein **Dichlorindigo** ist aus o-Nitro-m-Chlorbenzaldehyd erhalten worden (Ber. **18**, Ref. 8). **Tetrachlorindigo** entsteht aus o-Nitrodichlorbenzaldehyd (aus Dichlorbenzylidenchlorid $C_6H_3Cl_2.CHCl_2$) (Ber. **18**, Ref. 470). **Dimethylindigos** entstehen aus Nitro-m-toluylaldehyd (S. 709) und aus p-Methylisatin (S. 827). **Diaethylindigo** (mit aethylirten Imidgruppen) entsteht aus Aethyl-pseudoisatin-aethyloxim (S. 828). **Diisopropylindigo, Cuminindigo** entsteht aus o-Nitrocumenylpropiolsäure (Ber. **19**, 261).

Indigodicarbonsäure $C_{16}H_8N_2O_2(CO_2H)_2$ entsteht aus Nitrophenylpropiolcarbonsäure und löst sich in Alkalien mit blaugrüner Farbe (Ber. **18**, 950).

Isomer mit Indigoblau sind **Indigoroth**, im käuflichen Indigo enthalten, **Indirubin** — das Indogenid des Pseudoisatins (S. 827), **Indigopurpurin**, neben Indigoblau aus Isatinchlorid (S. 827) entstehend, und **Indin**. Letzteres entsteht aus Isatid (S. 826) durch Einwirkung von alkoh. Kali und durch Kochen von Dioxindol mit Glycerin. In naher Beziehung zum Indigoblau stehen ferner **Diisatogen** $C_{16}H_8N_2O_4$ und **Indoïn** (s. S. 825).

Indigoweiss $C_{16}H_{12}N_2O_2$ entsteht durch Reduction von Indigoblau (siehe oben). Aus der alkalischen Lösung wird es durch

Salzsäure (bei Abschluss von Luft) als weisses krystallinisches Pulver gefällt, das sich in Alkohol, Aether und Alkalien mit gelblicher Farbe löst. An der Luft oxydirt es sich schnell wieder zu Indigoblau. Beim Erhitzen mit Barytwasser und Zinkstaub bildet es Diindol.

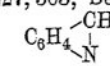
Durch Lösen von Indigoblau in conc. Schwefelsäure (8—15 Th.) und längeres Erwärmen entstehen Indigomonosulfosäure $C_{16}H_9N_2O_2SO_3H$ (Phönicinschwefelsäure) und Indigodisulfosäure $C_{16}H_8N_2O_2(SO_3H)_2$ (Coerulinschwefelsäure). Erstere wird aus der Lösung durch Wasser als blaues Pulver gefällt, das in reinem Wasser und Alkohol löslich ist, nicht aber in verdünnten Säuren. Mit Basen bildet sie purpurrothe Salze, die sich in Wasser mit blauer Farbe lösen.

Die Disulfosäure wird durch Erwärmen von Indigo mit stark rauchender Schwefelsäure gewonnen. Aus der wässerigen Lösung wird sie durch reine Wolle absorbirt und kann letzterer wieder durch Ammoniumcarbonat entzogen werden. Ihre Alkalisalze, wie $C_{16}H_8N_2O_2(SO_3K)_2$, sind in Salzlösungen schwer löslich und werden aus der Lösung durch kohlensaure und essigsaure Alkalien als dunkelblaue Niederschläge gefällt. Sie bilden das im Handel meist in Teigform vorkommende Indigocarmin. Durch Reduction bilden die Indigosulfosäuren, ganz ähnlich wie Indigoblau, Indigoweiss-sulfosäuren.

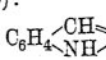
Das Färben der Zeuge (Wolle) mit Indigo geschieht nach zwei Verfahren: man taucht die Wolle in die wässerige Lösung der Indigodisulfosäure (Sächsischblau-Färberei), oder man verwandelt das Indigoblau durch Gährung in Indigoweiss (Indigoküpe), tränkt damit das Gewebe und setzt es der Luft aus, wobei das regenerirte Indigoblau sich in den Fasern absetzt. Beim Zeugdruck wurde an Stelle von Indigo zuweilen ein Gemenge von Orthonitrophenylpropiolsäure mit einem alkal. Reductionsmittel (xanthogensaures Kali etc.) angewandt, aus welchem beim Dämpfen Indigoblau gebildet wird (v. S. 864).

Indazol- und Isindazolgruppe.

In naher Beziehung zum Indolkern stehen die 2 N-Atome in der 5-gliedrigen Seitenkette enthaltenden Kerne des Indazols und Isindazols (Ann. 227, 303, Ber. 18, Ref. 223):



Indazol



Isindazol.

Das **Indazol** $C_7H_6N_2$ entsteht durch Erhitzen von o-Hydrazinzimmtsäure $C_6H_4{<}^{CH:CH.CO_2H}_{NH.NH_2}$, wobei Essigsäure abgespalten wird. Es krystallisirt aus heissem Wasser in farblosen weissen Nadeln, schmilzt bei 146° und siedet bei 270°. Es löst sich in verdünnten Säuren, bildet aber wenig beständige Salze. Mit Aethyljodid erhitzt bildet es n-**Aethylindazol** $C_7H_5N_2(C_2H_5)$.

α-Methylindazol $C_6H_4{<}^{C(CH_3)}_{N}{>}NH$ entsteht aus der Hydrazinverbindung

des o-Amidoacetophenon $C_6H_4\begin{matrix}CO.CH_3\\NH.NH_2\end{matrix}$. Es schmilzt bei 113° und siedet bei 280°.

α-Indazolessigsäure $C_6H_4\begin{matrix}C.CH_2.CO_2H\\N\\NH\end{matrix}$ entsteht durch Oxydation von o-Hydrazinzimmtsäure in alkalischer Lösung an der Luft. Sie krystallisirt aus heissem Wasser in feinen gelblichen Nadeln und schmilzt bei 168—170°, unter Zersetzung in CO_2 und α-Methylindazol.

Die Isindazolverbindungen (s. o.) wurden früher als Chinazolverbindungen (mit 6-gliedriger Seitenkette) betrachtet.

Die Stammsubstanz **Isindazol** $C_7H_6N_2$ ist nur in einigen Derivaten bekannt.

n-Aethyl-isindazolessigsäure $C_6H_4\begin{matrix}C.CH_2.CO_2H\\N(C_2H_5)\end{matrix}\!\!>\!N$ entsteht durch Oxydation von Aethylhydrazin-zimmtsäure $C_6H_4\begin{matrix}CH:CH:CO_2H\\N(C_2H_5).NH_2\end{matrix}$ (aus Nitrosoaethyl-o-amidozimmtsäure) beim Schütteln der wässerigen Lösung mit Luft. Sie schmilzt bei 131° und zerfällt gegen 162° in CO_2 und n-Aethylmethylisindazol.

n-Aethyl-methylisindazol $C_6H_4\begin{matrix}C.CH_3\\N(C_2H_5)\end{matrix}\!\!>\!N$, früher Aethylchinazol genannt, entsteht auch aus Nitrosoaethyl-o-amidoacetophenon $C_6H_4\begin{matrix}CO.CH_3\\N(C_2H_5).NO\end{matrix}$. Es bildet ein gelbliches Oel, das in der Kälte blättrig erstarrt und dann bei 30° schmilzt. Mit Säuren giebt es Salze die durch viel Wasser zerlegt werden (Ber. 18, Ref. 227).

Derivate mit zwei oder mehreren Benzolkernen.

Obgleich im Allgemeinen sehr beständig, besitzen die Benzole doch in hohem Grade die Fähigkeit unter Austritt von Wasserstoff sich theils direct, theils durch Vermittelung anderer Kohlenstoffatome zu vereinigen. Von den so entstehenden Kohlenwasserstoffen leiten sich weiter, ganz wie von Benzol, zahlreiche Derivate ab.

Wir unterscheiden unter ihnen folgende 4 Gruppen: 1) mit direct verbundenen Benzolkernen; 2) mit durch 1 C-Atom verbundenen Benzolkernen; 3) mit durch 2 und mehr C-Atomen verbundenen Benzolkernen; 4) mit condensirten Benzolkernen.

1) Derivate mit direct verbundenen Benzolkernen.

Diphenylgruppe.*)

Diphenyl $C_{12}H_{10} = C_6H_5.C_6H_5$ entsteht durch Einwirkung von Natrium auf die Lösung von Brombenzol in Aether oder Benzol: $2C_6H_5Br + Na_2 = C_{12}H_{10} + 2NaBr$. Am besten gewinnt man es beim Durchleiten von Benzoldämpfen durch eine rothglühende Eisenröhre, welche mit Bimsteinstücken gefüllt ist; man erhält gegen 50 % des angewandten Benzols an Diphenyl (v. Ber. 9, 547 und 10, 1602). In geringer Menge bildet sich das Diphenyl auch beim Destilliren von Benzoësäure mit Kalk, und beim Erhitzen von Phenolkalium mit benzoësaurem Kalium. Es findet sich im Steinkohlentheeröl in dem von 240—260° siedenden Antheil.

Das Diphenyl krystallisirt aus Alkohol und Aether in grossen farblosen Blättern, schmilzt bei 70,5° und siedet bei 254°. In Eisessig gelöst wird es durch Chromsäureanhydrid zu Benzoësäure oxydirt.

Bei der Einwirkung der Halogene, von Salpetersäure und Schwefelsäure, entstehen *Mono-* und *Di-substitutionsproducte*. In den ersteren, wie $C_{12}H_9Br$, $C_{12}H_9(NO_2)$, $C_{12}H_9SO_3H$, stehen die substituirenden Gruppen zu der Verbindungsstelle der beiden Benzolkerne in der Parastellung. Durch Oxydation mit Chromsäure entstehen aus ihnen Paraderivate der Benzoësäure, indem der andere Benzolkern zerstört wird. Die Biderivate, wie $C_{12}H_8Br_2$, entstehen in zwei isomeren Modificationen; vorherrschend werden Diparaderivate gebildet, in welchen beide Seitengruppen zu der Verbindungsstelle in der Parastellung stehen. Bei der Oxydation mit Chromsäure bilden sie zwei Paraderivate der Benzoësäure; so entsteht aus Bromnitrodiphenyl Parabrom- und Paranitrobenzoësäure.

Durch energische Chlorirung von Diphenyl und Diphenylderivaten (vgl. S. 565) entsteht **Perchlordiphenyl** $C_{12}Cl_{10}$; glänzende Tafeln oder Prismen, die über 280° schmelzen und über 440° sieden. Gleich dem Perchlorbenzol ist es sehr beständig und erleidet keine weitere Spaltung.

Durch Nitriren von Diphenyl in der Kälte oder in der Lösung von Eisessig entstehen 2 **Nitrodiphenyle** $C_{12}H_9(NO_2)$; die Paraverbindung ist in Alkohol schwer löslich, schmilzt bei 113°, siedet bei 340° und giebt mit Chromsäuremischung oxydirt Paranitrobenzoësäure. Das andere Nitrodiphenyl (wahrscheinlich Ortho) bildet bei 37° schmelzende Tafeln und siedet bei 320°.

Durch Lösen von Diphenyl in rauchender Salpetersäure entstehen zwei **Dinitrodiphenyle** $C_6H_4(NO_2).C_6H_4(NO_2)$; Dipara- und Orthoparadinitrodiphenyl. Ersteres ist in heissem Alkohol schwer löslich, schmilzt bei 233° und giebt durch Reduction Benzidin. Letzteres entsteht auch

*) Eine Zusammenstellung der Diphenylderivate s. Ann. 207, 363.

aus o-Nitrodiphenyl, schmilzt bei 93,5° und giebt durch Reduction Diphenylin (s. u.). Meta-dinitrodiphenyl entsteht aus Dinitrobenzidin und schmilzt bei 197°.

Durch Reduction der Nitrodiphenyle mit Zink und Salzsäure entstehen die Amidoverbindungen. p-**Amidodiphenyl** $C_{12}H_9.NH_2$, **Xenylamin** genannt, krystallisirt aus heissem Wasser in farblosen Blättchen, schmilzt bei 49° und siedet bei 322°. o-Amidodiphenyl schmilzt bei 45°.

Diamidodiphenyl $C_{12}H_8(NH_2)_2 = H_2N.C_6H_4.C_6H_4.NH_2$ (dipara), **Benzidin** genannt, entsteht durch Reduction von Diparadinitrodiphenyl und durch Einwirkung von Natrium auf p-Bromanilin. Man gewinnt es durch moleculare Umwandlung von Hydrazobenzol bei der Einwirkung von conc. Salzsäure (s. S. 636):

$$C_6H_5.NH\_NH.C_6H_5 = H_2N.C_6H_4\_C_6H_4.NH_2.$$

In der Kälte entsteht fast ausschliesslich Benzidin, beim Erwärmen zugleich auch Diphenylin (s. u.). Das Benzidin krystallisirt aus heissem Wasser in silberglänzenden Blättchen, schmilzt bei 122° und sublimirt unter theilweiser Zersetzung. Es ist eine zweisäurige Base. Das Sulfat $C_{12}H_8(NH_2)_2.SO_4H_2$ ist in Wasser fast unlöslich und dient zur Trennung vom Diphenylin. Beim Kochen mit MnO_2 und verdünnter Schwefelsäure wird es zu Chinon oxydirt.

Durch Nitriren von Diacetylbenzidin entsteht m-Dinitrobenzidin $C_{12}H_6(NO_2)_2(NH_2)_2$, das durch Reduction Tetraamidodiphenyl $C_{12}H_6(NH_2)_4$ bildet. Durch Eliminirung der zwei Amidgruppen in Dinitrobenzidin entsteht m-Dinitrodiphenyl (s. o.), das durch Reduction m-**Diamidodiphenyl** $C_6H_4(NH_2).C_6H_4(NH_2)$ bildet (Ber. **20**, 1029.

Ein drittes **Diamidodiphenyl** $C_6H_4(NH_2).C_6H_4(NH_2)$ (ortho-para), Diphenylin genannt, entsteht neben Benzidin durch Umlagerung von Hydrazobenzol (s. o.), oder durch Reduction von Azobenzol mit Zinnchlorür und Salzsäure in alkoh. Lösung. Es krystallisirt aus heissem Wasser in glänzenden Nadeln und Blättchen, schmilzt bei 45° und siedet bei 362°.

Benzidinazofarbstoffe.

Durch Einwirkung von Natriumnitrit (2 Mol.) auf HCl-Benzidin oder auf Benzidinsulfat (in Wasser suspendirt und mit Salzsäure versetzt) entsteht eine Lösung des Tetrazodiphenylchlorides $C_{12}H_8{<}^{N_2Cl}_{N_2Cl}$, das sich mit Aminen und Phenolen (Aminsulfosäuren, Phenolsulfosäuren, Oxycarbonsäuren) zu Tetrazoverbindungen vereinigt (s. S. 631 und 638), welche die bemerkenswerthe Eigenschaft besitzen, die Pflanzenfaser direct ohne Beizen seifenecht anzufärben (Ber. **17**, Ref. 453; **19**, Ref. 473). So entsteht aus Diphenyltetrazochlorid mit α-Naphtylaminsulfosäure (Naphtionsäure) (2 Mol.) ein rother Farbstoff, dessen Natriumsalz das sog. Congoroth darstellt.

$$C_{12}H_8\begin{matrix}N_2\text{–}C_{10}H_5(NH_2).SO_3Na\\ N_2\text{–}C_{10}H_5(NH_2).SO_3Na\end{matrix}$$ Congoroth.

Aehnlich wie Benzidin verhalten sich die isomeren Diamidodiphenyle (s. o.), o-Tolidin (S. 842), Diamidostilben (Ber. **19**, 3234) und Thiotoluidin (S. 670); ferner Thiobenzidin, Thiotolidin, Diamidodiphenolaether etc. (Ber. **20**, Ref. 272). Ueber das Färbevermögen dieser Verbindungen s. Ber. **19**, 1719 u. 2014.

Aus Diphenyltetrazochlorid und Salicylsäure entsteht ein gelber Farbstoff, Chrysamin oder Flavophenin genannt $C_{12}H_8(N_2.C_6H_3(OH).SO_3Na)_2$. Aus Ditolyltetrazochlorid (aus Tolidin, S. 842) entstehen mit α- und β-Naphtylaminsulfosäure zwei Benzopurpurine, mit α-Naphtolsulfosäure ein blauer Farbstoff Azoblau $C_{12}H_6(CH_3)_2.(N_2.C_{10}H_5(OH).SO_3Na)_2$ (Ber. **19**, Ref. 422). Aus Dimethoxydiphenyl-tetrazochlorid (aus Nitranisol, $C_6H_4(NO_2).O.CH_3$) entsteht mit α-Naphtolsulfosäure der blaue Farbstoff Benzoazurin.

Zur Darstellung dieser Farbstoffe fügt man die wässerige Lösung des Tetrazochlorides zu der wässerigen Lösung von 2 Mol. des Natronsalzes des anderen Paarlings:

$$C_{12}H_8(N_2Cl)_2 + 2C_{10}H_6(NH_2).SO_3Na = C_{12}H_8(N_2.C_{10}H_5(NH_2).SO_3Na)_2 + 2HCl.$$

Zur Bindung der frei werdenden Salzsäure versetzt man die Lösung des Natriumsalzes noch mit Natriumacetat, Natriumcarbonat oder Ammoniak. Bei allen diesen Reactionen wirkt das Tetrazochlorid zunächst nur auf 1 Mol. des Amins oder Phenols, unter Bildung eines schwer löslichen Zwischenproductes, wie

$$C_{12}H_8\begin{matrix}N_2Cl\\ N_2Cl\end{matrix} + C_{10}H_6(NH_2).SO_3Na = C_{12}H_8\begin{matrix}N_2\\ \overline{N_2.C_{10}H_5(NH_2).SO_3}\end{matrix} + NaCl + HCl,$$

welches weiter in alkalischer Lösung sogleich auf das zweite Molecül des Amins oder Phenols einwirkt. Lässt man das Zwischenproduct auf ein anderes Amin oder Phenol einwirken, so entstehen gemischte Tetrazofarbstoffe (s. Ber. **19**, 1697 u. 1755; **20**, Ref. 273). Ein solcher gemischter Farbstoff ist das aus Diphenyltetrazochlorid mit Sulfanilsäure (1 Mol.) und Phenol (1 Mol.) entstehende

$$\text{Congogelb} = C_{12}H_8\begin{matrix}N_2\text{–}C_6H_4.OH\\ N_2\text{–}C_6H_3(NH_2).SO_3Na\end{matrix}.$$

Diphenylimid, Carbazol $C_{12}H_9N$ entsteht beim Leiten der Dämpfe von Diphenylamin oder Anilin durch eine glühende Röhre:

$$\begin{matrix}C_6H_5\\ C_6H_5\end{matrix}\!\!>\!NH = \begin{matrix}C_6H_4\\ |\\ C_6H_4\end{matrix}\!\!>\!NH + H_2;$$

ferner beim Erhitzen von Thiodiphenylamin (S. 591) mit reducirtem Kupfer (Ber. **20**, 233). Es findet sich in der bei 320—360° siedenden Fraction des Rohanthracens und entsteht als Nebenproduct bei der Anilinfabrikation. Das Carbazol löst sich in heissem Alkohol, Aether und Benzol, krystallisirt in farblosen Blättchen, schmilzt bei 238° und destillirt bei 351°. Seine Lösung in conc. Schwefelsäure ist gelb und wird durch Oxydationsmittel dunkelgrün gefärbt. Mit Pikrinsäure bildet es eine Verbindung, die in rothen Nadeln krystallisirt und bei 186° schmilzt. Mit Essigsäureanhydrid bildet es die Acetylverbin-

dung $C_{12}H_8N.C_2H_3O$, die bei 69° schmilzt. Die Nitrosoverbindung $C_{12}H_8N.NO$, durch Einwirkung von KNO_2 auf die Lösung von Carbazol in Aether und Essigsäure entstehend, bildet lange goldgelbe Nadeln, die bei 82° schmelzen; mit Säuren oder Alkohol gekocht regenerirt sie Carbazol. Beim Schmelzen von Carbazol mit Kali entsteht Carbazolkalium $C_{12}H_8NK$, aus welchem mit Alkyljodiden Alkylcarbazole gebildet werden. Methyl-carbazol $C_{12}H_8N.CH_3$ bildet bei 87° schmelzende Blättchen.

Durch Erhitzen von Carbazol mit Oxalsäure entsteht ein dem Diphenylaminblau analoger Farbstoff (Ber. 20, 1904).

Das Stickstoffatom im Carbazol ist an zwei Orthostellungen der beiden Benzolkerne des Diphenyls gebunden und bildet mit je 2 C-Atomen derselben eine geschlossene 5-gliedrige Kette, wie sie im Pyrrol und Indol enthalten ist (Ber. 20, 234).

Analog dem Carbazol ist das **Phenylnaphtylcarbazol** $C_{16}H_{13}N = <\begin{matrix}C_6H_4\\C_{10}H_8\end{matrix}>NH$, welches in den Anthracenrückständen vorkommt und künstlich aus β-Phenylnaphtylamin $C_{10}H_9.NH.C_6H_5$ erhalten wird. Es ist grünlich gelb gefärbt und schmilzt bei 330°.

Durch Destillation der Calciumsalze der Azobenzoësäuren (ortho, meta und para) entsteht das **Azodiphenylen** $<\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}>N_2$, das in gelben Nadeln sublimirt und bei 170° schmilzt.

Durch Erwärmen von Diphenyl mit Schwefelsäure entsteht eine Mono- und eine Disulfosäure, $C_{12}H_9.SO_3H$ und $C_{12}H_8(SO_3H)_2$; erstere entsteht nur bei sehr wenig Schwefelsäure. Die Disulfosäure (dipara) krystallisirt in zerfliesslichen Prismen und schmilzt bei 72,5°. Beim Schmelzen mit Alkalien bilden sie Oxydiphenyle.

Oxydiphenyl $C_{12}H_9.OH$, Diphenylol, entsteht auch aus schwefelsaurem Amidodiphenyl durch Diazotirung. Es sublimirt in glänzenden Blättchen, schmilzt bei 165° und siedet bei 305—308°. In conc. Schwefelsäure löst es sich mit schön grüner Farbe.

Dioxydiphenyle $C_{12}H_8(OH)_2$, Diphenole. Die Dipara-verbindung $C_6H_4(OH).C_6H_4.OH$ (γ) entsteht aus Benzidin mittelst der Diazoverbindung und aus Diphenyldisulfosäure durch Schmelzen mit Aetzkali; krystallisirt in glänzenden Blättchen oder Nadeln, die bei 272° schmelzen und über 360° sieden. Paraortho-Diphenol (δ) entsteht aus Phenolortho- und parasulfosäure durch Schmelzen mit Kali und aus Diphenylin (S. 837) mittelst der Diazoverbindung und schmilzt bei 161°. Zwei weitere Diphenole (α und β) sind durch Schmelzen von Phenol mit Kali erhalten worden; α- schmilzt bei 123°, β- bei 190°.

Diphenylenoxyd $C_{12}H_8O = \begin{matrix}C_6H_4\\|\\C_6H_4\end{matrix}>O$ entsteht durch Destillation von Phenylphosphat mit Kalk, von Phenolcalcium oder von Phenol mit Bleioxyd. Es krystallisirt in Blättchen, schmilzt bei 81° und destillirt bei 287°.

Diphenylensulfid $C_{12}H_8S = \begin{matrix}C_6H_4\\|\\C_6H_4\end{matrix}>S$ entsteht aus Phenylsulfid und

Phenyldisulfid (S. 659) beim Destilliren durch eine glühende Röhre. Glänzende Nadeln oder Blättchen, die bei 97° schmelzen und bei 332° destilliren. Durch Chromsäuremischung wird es zu Diphenylensulfon $C_{12}H_8{:}SO_2$ oxydirt.

Ein Derivat des Hexaoxydiphenyls ist das **Coerulignon** oder **Cedriret** $C_{16}H_{16}O_6$:

$C_{12}H_4\begin{cases}(O.CH_3)_4\\O_2\end{cases}$ Coerulignon — $C_{12}H_4\begin{cases}(O.CH_3)_4\\(OH)_2\end{cases}$ Hydrocoerulignon — $C_{12}H_4(OH)_6$ Hexaoxydiphenyl.

Das Coerulignon scheidet sich bei der fabrikmässigen Reinigung von rohem Holzessig mittelst chromsaurem Kali als violettes Pulver aus. Es entsteht ferner aus dem im Buchholztheer enthaltenen Dimethylpyrogallol (S. 683) durch Oxydation mit Kaliumchromat oder Eisenchlorid:

$$2\ C_6H_3\begin{cases}(O.CH_3)_2\\OH\end{cases} \text{ geben } \begin{matrix}C_6H_2\begin{cases}(O.CH_3)_2\\O_2\end{cases}\\ |\\C_6H_2\begin{cases}(O.CH_3)_2.\end{cases}\end{matrix}$$

Das Coerulignon ist in den gew. Lösungsmitteln unlöslich; aus der Lösung in Phenol wird es durch Alkohol oder Aether in stahlblauen feinen Nadeln gefällt. In conc. Schwefelsäure löst es sich mit schön kornblauer Farbe; durch viel Wasser wird die Lösung anfangs roth gefärbt. Durch Reductionsmittel (Zinn und Salzsäure) geht das Coerulignon in farbloses Hydrocoerulignon über, welches durch Oxydation wieder Coerulignon bildet. Es ist daher das Coerulignon ein Chinonkörper, verhält sich zum Hydrocoerulignon ähnlich wie Chinon zum Hydrochinon und kann als Zweikernchinon bezeichnet werden (s. S. 686).

Das **Hydrocoerulignon** $C_{16}H_{18}O_6$ krystallisirt aus Alkohol und Eisessig in farblosen Blättchen, schmilzt bei 190° und destillirt fast unzersetzt. Es ist ein zweiwerthiges Phenol. Beim Erhitzen mit conc. Salzsäure oder HJ-Säure zerfällt es in Methylchlorid und **Hexaoxydiphenyl** $C_{12}H_{10}O_6$:

$$C_{12}H_4\begin{cases}(O.CH_3)_4\\(OH)_2\end{cases} + 4HCl = C_{12}H_4(OH)_6 + 4CH_3Cl.$$

Letzteres krystallisirt aus Wasser in silberglänzenden Blättern. In Kalilauge löst es sich mit schön blauvioletter Farbe. Durch Einwirkung von Acetylchlorid entsteht aus ihm eine Hexaacetylverbindung. Mit Zinkstaub erhitzt bildet es Diphenyl.

Destillirt man Diphenyl-monosulfo- und -disulfosaures Kalium mit Cyankalium, so entstehen die Nitrile Diphenylcyanid $C_{12}H_9.CN$ und Diphenyldicyanid $C_{12}H_8(CN)_2$; ersteres schmilzt bei 85°, letzteres bei 234°. Durch Verseifen mit alkoholischem Kali oder mit Salzsäure bilden sie die entsprechenden Diphenylcarbonsäuren.

Diphenylcarbonsäuren $C_{13}H_{10}O_2 = C_6H_5.C_6H_4.CO_2H$. Alle drei Isomere sind bekannt.

Die Orthosäure, **o-Phenylbenzoësäure** genannt, entsteht durch Schmelzen von Diphenylenketon (S. 840) mit Kalihydrat, ist in heissem Wasser schwer löslich und schmilzt bei 111°. Beim Erhitzen mit Kalk entsteht aus ihr wieder Diphenylenketon; die gleiche Umwandlung erleidet sie beim Erhitzen mit Schwefelsäure auf 100° (Ber. **20**, 847):

$$\begin{matrix} C_6H_4.CO_2H \\ | \\ C_6H_5 \end{matrix} = \begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix}\!\!>\!CO + H_2O.$$

Beim Erhitzen des Natriumsalzes der o-Phenylbenzoësäure mit $POCl_2$ entsteht Diphenylenketonoxyd (S. 850).

Die Metasäure $C_6H_5.C_6H_4.CO_2H$ entsteht durch Oxydation von Isodiphenylbenzol (S. 843) und schmilzt bei 161°.

Die Para-diphenylcarbonsäure entsteht aus Diphenylcyanid (s. o.) und durch Oxydation von p-Diphenylbenzol (S. 842) mit Chromsäure und Eisessig, und von Phenyltolyl $C_6H_5.C_6H_4.CH_3$ mit Salpetersäure. Sie krystallisirt aus Alkohol in büschelförmig gruppirten Nadeln, schmilzt bei 218° und sublimirt. Mit Kalk erhitzt bildet sie Diphenyl; durch Oxydation mit Chromsäuremischung entsteht Terephtalsäure.

Diphenyldicarbonsäuren $C_{14}H_{10}O_4 = \begin{matrix} C_6H_4.CO_2H \\ | \\ C_6H_4.CO_2H \end{matrix}$.

1) Die Diorthosäure (s. Ber. **20**, 847), **Diphensäure** genannt, entsteht durch Oxydation von Phenanthren und Phenanthrenchinon mit Chromsäuremischung, und durch Kochen des letzteren mit alkoh. Kali. Sie ist in heissem Wasser leicht löslich, krystallisirt in glänzenden Nadeln oder Blättchen, schmilzt bei 229° und sublimirt. Ihr Ba- und Ca-Salz ist in Wasser leicht löslich. Der Dimethylester schmilzt bei 73°, der Diaethylester bei 42°. Durch Chromsäuremischung wird die Diphensäure zu CO_2 verbrannt. Beim Erhitzen mit Kalk bildet sie Diphenylenketon. Mit Natronkalk erhitzt giebt sie Diphenyl. Beim Erwärmen mit Essigsäure-chlorid oder -anhydrid entsteht Diphensäureanhydrid $C_{12}H_8(CO)_2O$, das aus Eisessig in langen Nadeln krystallisirt und bei 213–217° schmilzt. Beim Erhitzen der Diphensäure oder ihres Anhydrides mit conc. Schwefelsäure auf 120° entsteht Diphenylenketoncarbonsäure (S. 842).

Beim Nitriren von Diphensäure mit Salpetersäure entstehen zwei Dinitrodiphensäuren $C_{12}H_6(NO_2)_2(CO_2H)_2$, α- und β, welche auch durch Oxydation von Dinitrophenanthrenchinon gebildet werden. Durch Reduction der α-Säure (bei 253° schmelzend) mit Zinn und Salzsäure entsteht die Diamidodiphensäure $C_{12}H_6(NH_2)_2(CO_2H)_2$, welche auch durch Umlagerung von m-Hydrazobenzoësäure gebildet wird (s. S. 739). Beim Destilliren mit Kalk oder Baryt bildet sie Benzidin (neben Diamidofluoren S. 841); durch Eliminirung der Amidgruppen entsteht Diphensäure. Es folgt hieraus, dass letztere (wie auch das Phenanthren, s. dieses) ein Diorthoderivat des Diphenyls darstellt.

2) **Isodiphenyldicarbonsäure** $C_6H_4(CO_2H).C_6H_4(CO_2H)$ **Isodiphensäure** (Ortho-meta) entsteht aus α-Diphenylenketoncarbonsäure (S. 842) durch Schmelzen

mit Kali. Sie ist in heissem Wasser sehr schwer löslich und schmilzt bei 216°. Mit Chromsäuremischung oxydirt bildet sie Isophtalsäure; beim Erhitzen mit Kalk entsteht Diphenylenketon.

3) **Paradiphenyldicarbonsäure** $C_6H_4(CO_2H).C_6H_4(CO_2H)$ (para-para) entsteht aus Diphenyldicyanid und durch Oxydation von Ditolyl (S. 842) mit Chromsäure und Eisessig. Ein in Wasser und Alkohol unlösliches weisses Pulver, das sich bei höherer Temperatur ohne zu schmelzen zersetzt. Mit Kalk erhitzt bildet sie Diphenyl.

Beim Erhitzen von Diphensäure (wie auch Isodiphensäure) oder von o-Phenylbenzoësäure mit Kalk entsteht das **Diphenylenketon** $C_{13}H_8O = \begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix}\!\!>CO$, welches auch durch Oxydation von Diphenylenmethan (S. 841) mit Chromsäuremischung und durch Erhitzen von Anthrachinon und Phenanthrenchinon mit Aetzkalk erhalten wird (Ann. **196**, 45). Es ist in Alkohol und Aether leicht löslich, krystallisirt in grossen gelben Prismen, schmilzt bei 84° und siedet bei 337°. Als Keton bildet es mit Hydroxylamin ein Acetoxim, das bei 192° schmilzt. Durch Chromsäuremischung wird es völlig verbrannt, mit Kaliumpermanganat oxydirt bildet es Phtalsäure. Beim Schmelzen mit Kalihydrat wird es in o-Phenylbenzoësäure $C_6H_5.C_6H_4.CO_2H$ (S. 839) übergeführt.

Analog dem Diphenylenketon existirt eine Reihe von Verbindungen, Diphenylenderivate, in welchen 2 H-Atome der Diphenylgruppe (und zwar beide in der Orthostellung zur Bindungsstelle der Diphenylgruppe befindlich, vgl. Ber. **11**, 1214) durch 1 C-Atom ersetzt sind. Es gehören hierher, ausser dem Diphenylenketon, die Körper:

$$\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix}\!\!>CH_2 \qquad \begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix}\!\!>CH.OH \qquad \begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix}\!\!>CH.CO_2H \qquad \begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix}\!\!>C(OH).CO_2H$$

Diphenylenmethan — Fluorenalkohol — Diphenylen-essigsäure — Diphenylenglycolsäure.

Solche Diphenylen-diorthoderivate sind auch das Carbazol und das Diphenylenoxyd (S. 837). In naher Beziehung zu den Diphenylderivaten, wie

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>NH \quad \text{oder} \quad \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>CH_2$$

stehend, entstehen sie aus letzteren häufig beim Erhitzen durch eine Orthocondensation der zwei Phenylgruppen unter Austritt von 2 H-Atomen. In der Diphensäure (S. 839) befinden sich ebenfalls die zwei CO_2H-Gruppen in der Orthostellung; sie steht in naher Beziehung zum Phenanthrenchinon und Anthrachinon (siehe diese):

$$\begin{matrix} C_6H_4.CO_2H \\ | \\ C_6H_4.CO_2H \end{matrix} \qquad \begin{matrix} C_6H_4.CO \\ | \quad\quad | \\ C_6H_4.CO \end{matrix} \qquad C_6H_4\!\!<\!\!\begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix}\!\!>C_6H_4$$

Diphensäure — Phenanthrenchinon — Anthrachinon.

Diphenylenmethan $C_{13}H_{10} = \begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix}\!\!>CH_2$, **Fluoren**, findet sich im Steinkohlentheer (bei 300—305° siedend) und entsteht beim Durchleiten von Diphenylmethan $(C_6H_5)_2CH_2$ durch eine glühende Röhre, ferner beim Erhitzen von Diphenylenketon mit Zinkstaub oder mit HJ-Säure und Phosphor auf 160°. (Ueber den Nachweis von Fluoren neben Phenanthren und Anthracen s. Ber. 11, 203).

Es krystallisirt aus heissem Alkohol in farblosen Blättern, die violett fluoresciren, schmilzt bei 113° und siedet bei 295°. Mit Pikrinsäure giebt es eine in rothen Nadeln krystallisirende Verbindung, die bei 80—82° schmilzt. Mit Chromsäuremischung oxydirt bildet es Diphenylenketon. Beim Schmelzen mit KOH entsteht ein Dioxydiphenyl.

Fluorenalkohol $\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix}\!\!>CH.OH$ entsteht aus Diphenylenketon durch Einwirkung von Natriumamalgam auf die alkoh. Lösung und durch Erhitzen von Diphenylenglycolsäure-natrium auf 120°. Krystallisirt aus heissem Wasser in feinen Nadeln, aus Alkohol in sechsseitigen Tafeln, schmilzt bei 153°. Mit Chromsäuremischung oxydirt bildet er wieder Diphenylenketon. Durch conc. Schwefelsäure oder P_2O_5 wird er intensiv blau gefärbt und bildet den Fluorenaether $(C_{13}H_9)_2O$, der bei 290° schmilzt.

Diphenylenglycolsäure $\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix}\!\!>C(OH).CO_2H$ entsteht beim Kochen von Phenanthrenchinon mit Natronlauge:

$$\begin{matrix} C_6H_4\text{–}CO \\ | \quad | \\ C_6H_4\text{–}CO \end{matrix} + H_2O = \begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix}\!\!>C(OH).CO_2H;$$

wobei eine ähnliche Atomumlagerung stattfindet wie beim Uebergange von Benzil in Benzilsäure. Sie krystallisirt aus heissem Wasser in glänzenden Blättchen, die bei 162° schmelzen. Löst sich in conc. Schwefelsäure mit indigoblauer Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser wieder verschwindet; es entsteht hierbei durch Abspaltung von CO_2 und H_2O Fluorenaether, der auch beim Erhitzen der freien Säure über ihren Schmelzpunkt gebildet wird. Durch Chromsäuremischung wird sie zu Diphenylenketon oxydirt. Beim Erhitzen mit HJ-Säure und Phosphor auf 120° wird die Diphenylenglycolsäure zu

Diphenylenessigsäure $\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix}\!\!>CH.CO_2H$, **Fluorencarbonsäure**, reducirt. Sie ist in Wasser unlöslich, bildet undeutliche Krystalle und schmilzt gegen 221°. Ihr Aethylester schmilzt bei 165°. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt, leichter mit Natronkalk, zerfällt sie in CO_2 und Diphenylenmethan.

Fluorensäure $\begin{matrix} C_6H_4\text{–}CH_2 \\ | \quad / \\ C_6H_3\text{–}CO_2H \end{matrix}$ entsteht aus α-Diphenylenketoncarbonsäure durch Natriumamalgam, ist in Wasser fast unlöslich und schmilzt

bei 245°. Mit Kalk destillirt bildet sie Fluoren; mit Chamäleon entsteht wieder Diphenylenketoncarbonsäure.

Diphenylenketoncarbonsäuren $C_{14}H_8O_3 = \begin{matrix} C_6H_4 \diagdown CO \\ | \qquad\quad \diagup \\ C_6H_3 \diagdown CO_2H. \end{matrix}$

Die α-Säure entsteht aus Fluoranthen durch Oxydation mit Chromsäuremischung. Sie krystallisirt in rothen Nadeln und schmilzt bei 191°. Mit NaHg bildet sie Fluorensäure, beim Schmelzen mit Kali entsteht Isodiphensäure (S. 839), beim Erhitzen mit Kalk zerfällt sie in CO_2 und Diphenylenketon, mit Zinkstaub destillirt bildet sie Fluoren.

Die β-Säure entsteht durch Erhitzen des Silbersalzes der Diphenylenketondicarbonsäure, bildet gelbe Nadeln und sublimirt ohne zu schmelzen.

Die γ-Säure entsteht durch Erhitzen von Diphensäure mit conc. Schwefelsäure auf 110°, krystallisirt aus Alkohol in gelben Nadeln und schmilzt bei 223° (Ber. **20**, 846). Beim Schmelzen mit Kali wird sie wieder in Diphensäure verwandelt.

Diphenylenketondicarbonsäure $\begin{matrix} C_6H_4 \diagdown CO \\ | \qquad\quad \diagup \\ C_6H_2 \diagdown (CO_2H)_2 \end{matrix}$ entsteht durch Oxydation von Retenchinon mit Chamäleon und bildet ein schwefelgelbes, krystallinisches Pulver, das über 270° ohne zu schmelzen in CO_2 und β-Diphenylenketoncarbonsäure zerfällt. Mit Kalk destillirt bildet sie Diphenyl; aus dem Silbersalz entsteht Diphenylenketon (Ber. **18**, 1751).

Phenyltolyl $C_6H_5.C_6H_4.CH_3$ (para) entsteht ähnlich dem Diphenyl durch Einwirkung von Na auf ein Gemenge von Brombenzol und Parabromtoluol in Aether gelöst. Ein gegen 265° siedende Flüssigkeit, vom sp. Gew. 1,015, die unter 0° erstarrt. Durch Oxydation bildet es p-Diphenylcarbonsäure und Terephtalsäure.

Ditolyl $C_{14}H_{14} = CH_3.C_6H_4.C_6H_4.CH_3$ (dipara) entsteht durch Einwirkung von Natrium auf Parabromtoluol. Löst sich leicht in heissem Alkohol, schmilzt bei 121° und destillirt unzersetzt. Durch Oxydation bildet es p-Diphenyldicarbonsäure (S. 840).

Diamidoditolyle $\begin{pmatrix} CH_3 \\ H_2N \end{pmatrix} C_6H_3.C_6H_3 \begin{pmatrix} CH_3 \\ NH_2 \end{pmatrix}$, Tolidine genannt, entstehen analog dem Benzidin durch moleculare Umlagerung der Hydrazotoluole bei der Einwirkung von Säuren (s. S. 636) oder direct aus den Azotoluolen (S. 635) durch Zinnchlorür und Schwefelsäure. o-Tolidin aus o-Azotoluol und aus o-Hydrazotoluol bildet perlmutterglänzende Blättchen und schmilzt bei 112°. p-Tolidin aus p-Azotoluol giebt durch Eliminirung der Amidgruppen ein Ditolyl, das bei 91° schmilzt (Ber. **17**, 472).

Diphenylbenzol $C_{18}H_{14} = C_6H_4 \begin{matrix} \diagup C_6H_5 \\ \diagdown C_6H_5 \end{matrix}$, Diphenylphenylen, bildet sich durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemenge von p-Dibrombenzol $C_6H_4Br_2$ (1, 4) und C_6H_5Br, und beim Durchleiten eines Gemenges von Diphenyl und Benzol durch glühende Röhren, — in letzterem Falle

neben dem isomeren **Isodiphenylbenzol**; beide entstehen daher auch bei der Darstellung von Diphenyl (Ber. 11, 1755).

p-Diphenylbenzol ist in heissem Alkohol und Aether schwer löslich, leicht in Benzol, krystallisirt in flachen Nadeln, schmilzt bei 205°, sublimirt leicht und siedet bei 400°. Durch CrO_3 in Eisessiglösung wird es zu p-Diphenylcarbonsäure (S. 839), sodann zu Terephtalsäure oxydirt. Das isomere Isodiphenylbenzol schmilzt bei 85° und siedet gegen 360°. Durch CrO_3 in Eisessig wird es zu Benzoësäure und m-Diphenylcarbonsäure oxydirt.

Triphenylbenzol $C_6H_3(C_6H_5)_3$ (1, 3, 5) entsteht aus Acetophenon $C_6H_5.CO.CH_3$ beim Erhitzen mit P_2O_5 oder beim Einleiten von HCl, durch eine gleiche Condensation wie Mesitylen aus Aceton $CH_3.CO.CH_3$ (vgl. S. 549). Krystallisirt aus Aether in rhombischen Tafeln, schmilzt bei 169° und destillirt über 360°.

---

2) Derivate mit durch 1 C-Atom gebundenen Benzolkernen.

Diphenylmethanderivate.

Verbindungen, in denen zwei Benzolreste durch 1 Kohlenstoffatom verkettet sind, entstehen nach folgenden Methoden:

1) Zu einem Gemenge von Benzylchlorid und Benzol fügt man Zinkstaub und erwärmt; es beginnt dann eine lebhafte Reaction, indem Chlorwasserstoff entweicht und Diphenylmethan entsteht (Zincke, Ann. 159, 367):

$$C_6H_5.CH_2Cl + C_6H_6 = \underset{\text{Diphenylmethan.}}{C_6H_5.CH_2.C_6H_5} + HCl$$

Aehnlich wirkt Benzylchlorid auf Toluol, Xylol und andere Kohlenwasserstoffe:

$$C_6H_5.CH_2Cl + C_6H_5.CH_3 = \underset{\text{Benzyltoluol.}}{C_6H_5.CH_2.C_6H_4.CH_3} + HCl;$$

ferner auch auf Phenole oder deren Säureester (Ber. 14, 261):

$$C_6H_5.CH_2Cl + C_6H_5.OH = C_6H_5.CH_2.C_6H_4.OH + HCl.$$

An Stelle von Zinkstaub kann bei diesen Reactionen auch Aluminiumchlorid angewandt werden (v. S. 553).

Aehnlich den Phenolen reagiren beim Erhitzen (auch ohne Zink) die tertiären Aniline (vgl. S. 588); so entsteht aus Benzylchlorid und Dimethylanilin die Base $C_6H_5.CH_2.C_6H_4.N(CH_3)_2$ — Dimethylamidodiphenylmethan.

2) Man mengt Aldehyde der Fettreihe mit Benzol (Toluol, Naphtalin, Diphenyl etc.) und fügt concentrirte Schwefelsäure hinzu; es wird dann unter Austritt von Wasser der Aldehydsauerstoff durch zwei Phenyle ersetzt (Baeyer, Ber. 6, 221):

$$\underset{\text{Aldehyd}}{2C_6H_6 + COH.CH_3} = \underset{\text{Diphenylaethan.}}{\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\!\!>\!CH.CH_3} + H_2O$$

Man wendet den Aethylaldehyd als Paraldehyd an, wobei zugleich stark gekühlte Schwefelsäure genommen werden muss. Der Methylenaldehyd wird in Form von Methylal $CH_2(O.CH_3)_2$ (S. 310) oder von Methyldiacetat angewandt:

$$2C_6H_6 + \underset{\text{Methylal}}{CH_2(O.CH_3)_2} = \underset{\text{Diphenylmethan.}}{(C_6H_5)_2CH_2} + 2CH_3.OH$$

Sehr leicht geht die Reaction mit wasserfreiem Chloral (oder mit Mono- und Bichloraldehyd) vor sich, wobei Chlorsubstitutionsproducte entstehen:

$$2C_6H_6 + COH.CCl_3 = (C_6H_5)_2CH.CCl_3 + H_2O.$$

Durch Natriumamalgam werden in diesen Derivaten die Halogene ersetzt und die entsprechenden Kohlenwasserstoffe gebildet.

Aehnlich wie mit Aldehyden reagiren die Benzolkohlenwasserstoffe auch mit aromatischen Alkoholen:

$$C_6H_5.CH_2.OH + C_6H_6 = C_6H_5.CH_2.C_6H_5 + H_2O.$$

Mit Benzhydrol $(C_6H_5)_2CH.OH$ entsteht in gleicher Weise Triphenylmethan $(C_6H_5)_2CH.C_6H_5$. Ebenso condensiren sich die Benzaldehyde zu Triphenylmethanderivaten (s. S. 854).

Wie mit Fettaldehyden condensiren sich die Benzole auch mit Ketonen, mit Aldehydsäuren und Ketonsäuren. So entsteht aus Benzol mit Glyoxylsäure Diphenylessigsäure, mit Brenztraubensäure α-Diphenylpropionsäure (s. S. 851). Zuweilen findet hierbei zunächst Aldolcondensation unter Bildung von Oxykörpern statt (s. S. 703; aus Benzol und Dibrombrenztraubensäure entsteht Dibrom-atrolactinsäure $C_6H_5.CH(OH)\begin{smallmatrix}\diagup CHBr_2\\ \diagdown CO_2H\end{smallmatrix}$.

Wie mit Benzolkohlenwasserstoffen reagiren die Aldehyde der Fettklasse auch mit Phenolen, unter Bildung von Phenolderivaten der Diphenylmethane; an Stelle von Schwefelsäure wendet man hierbei besser Zinnchlorid $SnCl_4$ (Ber. **11**, 283) oder Salzsäure (Ber. **19**, 1389, 3004) an. So entsteht aus Paraldehyd und Phenol Diphenolaethan (Dioxydiphenylaethan):

$$CH_3.CHO + 2C_6H_5.OH = CH_3.CH(C_6H_4.OH)_2 + H_2O.$$

Bei der Einwirkung von Aethylaldehyd auf β-Naphtol bei Gegenwart von Eisessig und wenig Salzsäure entsteht eine acetalartige Verbindung (s. S. 314), $CH_3.CH(O.C_{10}H_7)_2$ Aethylidendinaphtylaether, neben dem Condensationsproduct $CH_3.CH\begin{smallmatrix}\diagup C_{10}H_6\\ \diagdown C_{10}H_6\end{smallmatrix}\!\!>O$ (s. Ber. **19**, 3004, 3318).

In analoger Weise wie die Fettaldehyde reagirt mit Phenolen (Naphtolen) auch Benzaldehyd (Ann. **237**, 261; Ber. **20**, Ref. 141).

Aehnlich den Phenolen reagiren die tertiären Aniline (S. 588), wobei Amidoderivate gebildet werden. An Stelle der Aldehyde (oder ihrer Aetherderivate) kann man hierbei auch ihre Halogenderivate anwenden, wobei die Reaction schon beim Erhitzen stattfindet. So entsteht aus Methylenjodid CH_2J_2 und Dimethylanilin die Base $CH_2\begin{smallmatrix}\diagup C_6H_4.N(CH_3)_2\\ \diagdown C_6H_4.N(CH_3)_2\end{smallmatrix}$; dasselbe Product wird auch mit CCl_3H und CCl_4 er-

halten. Mit Aceton und $ZnCl_2$ entsteht die Base $(CH_3)_2C<^{C_6H_4.N(CH_3)_2}_{C_6H_4.N(CH_3)_2}$. Solche Basen werden auch als Nebenproducte bei der Methylanilin- und Malachitgrünfabrikation gebildet. Ueber die Condensation mit Chloral s. Ber. 18, 1516.

Durch Oxydation mit Chromsäuremischung gehen die Kohlenwasserstoffe in Ketone über, indem die Gruppe CH_2 oder CH in CO verwandelt wird. So entsteht aus Diphenylmethan und Diphenylaethan Diphenylketon:

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right\}CH_2 \text{ und } \left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right\}CH.CH_3 \text{ bilden } \left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right\}CO.$$

Enthält der Benzolkern noch Alkyle, so werden diese zugleich zu Carboxylen oxydirt:

$$\underset{\text{Benzyltoluol}}{C_6H_5.CH_2.C_6H_4.CH_3} \text{ bildet } \underset{\text{Benzoylbenzoësäure.}}{C_6H_5.CO.C_6H_4.CO_2H}$$

Solche Ketone entstehen ferner:

1) Durch eine ähnliche Condensation wie die Kohlenwasserstoffe, wenn man Benzoësäure oder deren Anhydrid mit Benzolen und P_2O_5 erhitzt (Merz):

$$\underset{\text{Benzoësäure}}{C_6H_5.CO.OH} + C_6H_6 = \underset{\text{Diphenylketon.}}{C_6H_5.CO.C_6H_5} + H_2O;$$

2) Durch Zusammenwirken von Benzoylchlorid mit Benzolen bei Gegenwart von Aluminiumchlorid (vgl. S. 843):

$$\underset{\text{Benzoylchlorid}}{C_6H_5.COCl} + \underset{\text{Toluol}}{C_6H_5.CH_3} = \underset{\text{Phenyltolylketon.}}{C_6H_5.CO.C_6H_4.CH_3} + HCl$$

Aehnlich reagirt auch $COCl_2$, wobei zunächst Säurechloride gebildet werden (vgl. S. 727):

$$COCl_2 + 2C_6H_6 = C_6H_5.CO.C_6H_5 + 2HCl.$$

3) Nach der allgemeinen Bildungsweise der Ketone, durch Erhitzen der Kalksalze aromatischer Säuren:

$$\underset{\text{Benzoësäure}}{C_6H_5.CO_2H} + \underset{\text{Benzoësäure}}{C_6H_5.CO_2H} = \underset{\text{Diphenylketon}}{(C_6H_5)_2CO} + CO_2 + H_2O$$

$$\underset{\text{Benzoësäre}}{C_6H_5.CO_2H} + \underset{\text{Toluylsäure}}{C_6H_4\left\{\begin{matrix}CH_3\\CO_2H\end{matrix}\right.} = \underset{\text{Phenyltolylketon.}}{C_6H_4(CH_3)>^{C_6H_5}CO} + CO_2 + H_2O$$

Beim Erhitzen mit Zinkstaub oder mit HJ-Säure und amorphem Phosphor werden die Ketone, durch Reduction der Gruppe CO, wieder in die Kohlenwasserstoffe übergeführt; so bildet Diphenylketon Diphenylmethan. Durch Natriumamalgam werden die Ketone in secundäre Alkohole verwandelt:

$$(C_6H_5)_2CO + H_2 = (C_6H_5)_2CH.OH.$$

Zugleich entstehen hierbei durch Vereinigung zweier Molecüle Pinakone (s. Benzpinakon).

In ähnlicher Weise wie die Ketone entstehen Oxyketone oder Ketonphenole bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Phenole beim Erhitzen mit Zinkchlorid oder leichter mit Aluminiumchlorid; ferner beim Erhitzen von Benzotrichlorid $C_6H_5.CCl_3$ mit Phenolen und Zinkoxyd:

$$C_6H_5.COCl + C_6H_5.OH = C_6H_5.CO.C_6H_4.OH + HCl$$
Benzoylphenol.

$$C_6H_5.CCl_3 + C_6H_5.OH + ZnO = C_6H_5.CO.C_6H_4.OH + ZnCl_2 + HCl.$$

Die Reaction ist der Einwirkung von Chloroform auf Phenole in alkalischer Lösung, wobei Aldehydphenole (Oxyaldehyde) gebildet werden (S. 711), ganz analog.

Anstatt der freien Phenole wendet man besser die Benzoylester der Phenole (wie $C_6H_5.O.C_7H_5O$) an; es entstehen dann zunächst die Benzoylester der Phenolketone, wie $C_6H_5.CO.C_6H_4.O.C_7H_5O$, welche beim Verseifen mit alkoh. Kalilösung die freien Phenolketone geben (Ber. **10**, 1969). Bei Anwendung der freien Phenole entstehen dagegen vorherrschend (namentlich mit $C_6H_5.CCl_3$ schon bei gelindem Erwärmen) Farbstoffe, die zur Reihe der Aurine gehören und vom Triphenylmethan deriviren.

Durch Einwirkung von Benzoylchlorid mit $ZnCl_2$ auf zweiwerthige Phenole (ihre Benzoylester), wie Resorcin, entstehen Mono- und Diketone derselben (Ber. **12**, 661), wie

$$C_6H_5.CO.C_6H_3(OH)_2 \quad \text{und} \quad \begin{matrix} C_6H_5.CO \\ C_6H_5.CO \end{matrix}\!\!>\!C_6H_2(OH)_2.$$

Ferner entsteht aus Salicylsäure $C_6H_4(OH).CO_2H$ und Phenol mit Zinnchlorid Salicylphenol $C_6H_4(OH).CO.C_6H_4.OH$ (Ber. **14**, 656).

Nach ähnlichen Methoden wie die Ketone und Oxyketone, entstehen auch Amidoketone, wie $C_6H_5.CO.C_6H_4.NH_2$ (Amidobenzophenon, Benzoylanilin) — und zwar: 1) beim Erhitzen von Benzoësäure mit tertiären Anilinen und P_2O_5:

$$C_6H_5.CO.OH + C_6H_5.N(CH_3)_2 = C_6H_5.CO.C_6H_4.N(CH_3)_2 + H_2O,$$

während bei Einwirkung von Benzoylchlorid zwei Benzoylgruppen in den Benzolrest eintreten (Ann. **206**, 88); 2) durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf primäre Aniline, in denen beide Amidwasserstoffe durch Säureradicale ersetzt sind (wie im Phtalanil $C_6H_5.N(CO)_2C_6H_4$, S. 597) beim Erhitzen für sich oder mit $ZnCl_2$ oder $AlCl_3$:

$$C_6H_5.COCl + C_6H_5.N(CO.R)_2 = C_6H_5.CO.C_6H_4.N(CO.R)_2 + HCl;$$

durch Verseifen dieser Anilide gewinnt man dann die freien Amidoketone (Ber. **14**, 1836).

Ferner werden nach analogen Methoden auch Carboxylsäuren der Diphenylketone (Ketonsäuren) und Diketone (Phtalophenone) gebildet. So entsteht aus Benzoylchlorid mit Benzoësäureanhydrid beim Erhitzen mit Zinkchlorid auf 200° Metabenzoyl-benzoësäure (ihr Chlorid) (Ber. **14**, 647):

$$2C_6H_5.COCl + (C_6H_5.CO)_2O = 2C_6H_5.CO.C_6H_4.COCl + H_2O$$
Benzoylbenzoësäure.

Aus Meta(iso)- und Para-phtalsäurechlorid entstehen mit Benzol und $AlCl_3$ zunächst Meta- und Para-benzoylbenzoësäure (ihre Chloride) und dann die Phtalophenone (Ber. 13, 321; 19, 146):

$C_6H_4{<}^{COCl}_{COCl}$ giebt $C_6H_4{<}^{CO.C_6H_5}_{COCl}$ und $C_6H_4{<}^{CO.C_6H_5}_{CO.C_6H_5}$

m- u. p-Phtalylchlorid Benzoylbenzoylchlorid Phtalophenon.

Ebenso entsteht aus o-Phtalsäureanhydrid mit Benzol und $AlCl_3$ o-Benzoylbenzoësäure, welche jedoch weiter in o-Diphenylphtalid (S. 870) übergeführt wird. Letzteres entsteht direct aus o-Phtalylchlorid mit Benzol und $AlCl_3$.

Diphenylmethan $C_{13}H_{12} = C_6H_5.CH_2.C_6H_5$, Benzylbenzol, entsteht nach den erwähnten synthetischen Methoden: aus Benzylchlorid und Benzol mit Zinkstaub oder $AlCl_3$; aus Methylaldehyd oder Benzylalkohol und Benzol mit Schwefelsäure; ferner aus CH_2Cl_2 (oder $CHCl_3$) mit Benzol und $AlCl_3$ (neben Anthracen).

Zur Darstellung erwärmt man Benzylchlorid (10 Th.) mit Benzol (6 Th.) und Zinkstaub etc.; der Zinkstaub wirkt nur die Reaction einleitend und kann, nachdem dieselbe eingetreten, abfiltrirt werden (Ann. 159, 374). Leichter gewinnt man das Diphenylmethan nach Friedel durch Erwärmen von Benzylchlorid (10 Th.) mit Benzol (50 Th.) und $AlCl_3$ (3—4 Th.).

Das Diphenylmethan ist in Alkohol und Aether leicht löslich, riecht nach Orangen, krystallisirt in Nadeln, schmilzt bei 26,5° und siedet bei 262°. Durch eine rothglühende Röhre geleitet bildet es Diphenylenmethan (S. 841); durch Chromsäuremischung wird es zu Diphenylketon oxydirt.

Durch Bromiren bei 150° entstehen **Diphenylbrommethan** $(C_6H_5)_2CHBr$ und **Diphenyl-dibrommethan** $(C_6H_5)_2CBr_2$; ersteres schmilzt bei 45°, letzteres bildet eine braune krystallinische Masse.

Nitrodiphenylmethane $C_6H_5.CH_2.C_6H_4.NO_2$. Der Orthokörper entsteht aus o-Nitrobenzylchlorid mit Benzol und $AlCl_3$. Er ist flüssig und bildet mit Chromsäure und Eisessig oxydirt o-Nitrobenzophenon. Der Meta- und Para-körper entstehen aus Meta- und Para-nitrobenzylalkohol (S. 697) mit Benzol und Schwefelsäure; ersterer stellt ein Öel dar, letzterer schmilzt bei 31° (Ber. 18, 2402).

Durch Nitriren von Diphenylmethan mit conc. Salpetersäure entstehen zwei **Dinitro-diphenylmethane**, α- bei 183° und β- bei 118° schmelzend.

Durch Reduction des α-Dinitroproductes entsteht **α-Diamido-diphenylmethan** $(C_6H_4.NH_2)_2CH_2$ (dipara); glänzende Blättchen, die bei 85° schmelzen. Sein Tetramethylderivat $[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2CH_2$ entsteht aus Dimethylanilin mit CH_2J_2 (CCl_3H u. CCl_4) oder mit Methylal (S. 844), ferner als Nebenproduct bei der Fabrikation von Malachitgrün. Es krystallisirt in glänzenden Blättern, schmilzt bei 90° und destillirt unzersetzt. Giebt durch Oxydation einen blauen Farbstoff.

Oxydiphenylmethan $C_6H_5.CH_2.C_6H_4.OH$ (para-), **Benzylphenol**, aus Benzylchlorid und Phenol entstehend, schmilzt bei 84° und siedet bei 320°.

Dioxydiphenylmethan $CH_2(C_6H_4.OH)_2$ (dipara) entsteht aus Diphenylmethandisulfosäure beim Schmelzen mit KOH, krystallisirt in glänzenden Blättchen oder Nadeln, schmilzt bei 158° und sublimirt. Bei stärkerem Erhitzen mit KOH (300°) zerfällt es in Paraoxybenzoësäure und Phenol. Sein Dimethylaether $CH_2(C_6H_4.O.CH_3)_2$ entsteht auch aus Anisol und Methylal und schmilzt bei 52°.

Diphenylcarbinol $(C_6H_5)_2CH.OH$, **Benzhydrol**, entsteht aus Diphenylbrommethan $(C_6H_5)_2CHBr$ beim Erhitzen mit Wasser auf 150°, leichter aus Diphenylketon $(C_6H_5)_2CO$ mit Natriumamalgam oder durch Erhitzen mit alkoh. Kali und Zinkstaub (neben Benzpinakon). Es ist in Wasser schwer löslich, leicht in Alkohol und Aether, krystallisirt in seideglänzenden Nadeln, schmilzt bei 68° und siedet bei 298°, unter theilweiser Zersetzung in Wasser und Benzhydrolaether $[(C_6H_5)_2.CH]_2O$, der bei 109° schmilzt.

Diphenylketon, Benzophenon $(C_6H_5)_2CO$ entsteht nach den allgemeinen Methoden und durch Erhitzen von Quecksilberphenyl $(C_6H_5)_2Hg$ mit Benzoylchlorid. Man gewinnt es (neben Benzol) durch Destillation von benzoësaurem Kalk, oder aus Benzoylchlorid und Benzol mittelst $AlCl_3$, am leichtesten durch Zusatz von $AlCl_3$ zu der Lösung von $COCl_2$ in Benzol. Es ist dimorph; krystallisirt gewöhnlich in grossen rhombischen Prismen, bei 48—49° schmelzend, zuweilen in Rhomboëdern, die bei 27° schmelzen und allmählich in die erstere Modification übergehen. Es riecht aromatisch und siedet bei 295°. Beim Schmelzen mit Kalihydrat zerfällt es in Benzoësäure und Benzol; beim Erhitzen mit Zinkstaub bildet es Diphenylmethan. Mit PCl_5 entsteht das Chlorid $(C_6H_5)_2CCl_2$.

Mit Hydroxylamin verbindet sich Benzophenon zu **Diphenylacetoxim** $(C_6H_5)_2C:N.OH$, farblose Nadeln, die bei 140° schmelzen (Ber. 19, 989). Beim Erwärmen mit conc. Schwefelsäure auf 100° wird es in das isomere Benzanilid umgewandelt (v. S. 716 u. 732) (Ber. 20, 1508):

$C_6H_5.C(N.OH).C_6H_5$ bildet $C_6H_5.CO.NH_2.C_6H_5$.

Bei der Einwirkung von PCl_5 auf Diphenylketoxim entsteht in analoger Weise durch moleculare Umlagerung des Chlorides Benzanilid-imidchlorid $C_6H_5.CCl:N.C_6H_5$ (s. S. 732).

Mit Phenylhydrazin verbindet sich Benzophenon in alkoh. Lösung beim Erwärmen zu dem **Phenylhydrazid** $(C_6H_5)_2C:N_2H.C_6H_5$ das in feinen Nadeln krystallisirt und bei 137° schmilzt (Ber. 19, Ref. 302).

Nitrobenzophenone $C_6H_5.CO.C_6H_4(NO_2)$. Alle 3 Isomere entstehen durch Oxydation der drei Nitrodiphenylmethane (S. 847). Die *Meta*-verbindung ist auch aus m-Nitrobenzoylchlorid mit Benzol und $AlCl_3$ erhalten worden und schmilzt bei 94° (Ber. 18, 2401).

Dinitrobenzophenone $C_6H_4(NO_2).CO.C_6H_4(NO_2)$. Der α-Körper entsteht durch Oxydation von α-Dinitro-diphenylmethan und schmilzt bei 190°. β- und γ- entstehen durch Nitriren von Benzophenon mit rauchender Salpetersäure; ersteres schmilzt bei 190°, letzteres bei 149°.

Amidobenzophenone $C_6H_5.CO.C_6H_4(NH_2)$, **Benzoaniline.** Die 3 Isomeren entstehen durch Reduction der 3 Nitrobenzophenone mit Zinn und Salzsäure. *Ortho-* schmilzt bei 106° und condensirt sich mit Aceton durch Einwirkung von Natronlauge (analog wie o-Amidobenzaldehyd, S. 709) zu γ-Phenyl-α-methylchinolin (Ber. 18, 2405):

$$C_6H_4\begin{cases}C(C_6H_5):CH.CO.CH_3\\NH_2\end{cases} = C_6H_4\begin{cases}C(C_6H_5):C\\N=\!=\!=C.CH_3\end{cases} + H_2O$$

Methylphenylchinolin.

Meta-amidobenzophenon schmilzt bei 87°. Der *Para*körper entsteht auch aus Benzanilid oder Phtalanil durch Erhitzen mit Benzoylchlorid und $ZnCl_2$ und Verseifen der zunächst gebildeten Anilide (s. S. 846). Farblose Nadeln oder Blättchen, die bei 124° schmelzen (Ber. 18, 2404).

Durch Methylirung von p-Amidobenzophenon entsteht Dimethyl-p-amidobenzophenon $C_6H_5.CO.C_6H_4.N(CH_3)_2$, das auch durch Spaltung von Malachitgrün beim Erhitzen mit Salzsäure gebildet wird (Ber. 18, 685).

Diamido-benzophenone $C_6H_4(NH_2).CO.C_6H_4(NH_2)$ entstehen durch Reduction der Dinitrobenzophenone und durch Spaltung der Rosaniline.

Tetramethyl-diamidobenzophenon $CO\begin{cases}C_6H_4.N(CH_3)_2\\C_6H_4.N(CH_3)_2\end{cases}$ entsteht durch Spaltung von Hexamethylviolett beim Erhitzen mit Salzsäure (Ber. 19, 109); es wird fabrikmässig durch Einwirkung von $COCl_2$ auf Dimethylanilin bei Gegenwart von $AlCl_3$ gewonnen, und dient zur Darstellung von reinem Hexamethylviolett. Es krystallisirt aus Alkohol in silberglänzenden Blättchen und schmilzt bei 179°. Als Keton verbindet es sich mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin (Ber. 20, 1111). Mit Dimethylanilin (und PCl_3) bildet es Methylviolett, mit Phenylnaphtylamin $C_{10}H_7.NH.C_6H_5$ sog. Victoriablau (s. S. 867).

Beim Erhitzen mit Chlorammonium und $ZnCl_2$ entsteht eine Base, welche schön gelb gefärbte Salze bildet. Ihr HCl-Salz $\begin{matrix}(CH_3)_2N.C_6H_4\\(CH_3)_2N.C_6H_4\end{matrix}\!\!>\!C\!:\!NH,HCl$, welches in goldgelben Blättchen krystallisirt, stellt das sog. **Auramin** dar, ein für die Baumwollenfärberei wichtiger Farbstoff, der mit Tannin gebeizte Baumwolle schön gelb färbt. Ganz analoge Farbstoffe entstehen auch mit primären Anilinen und mit Diaminen (s. Ber. 20, 2844).

Thiobenzophenon $CS(C_6H_5)_2$ entsteht aus Benzophenonchlorid $(C_6H_5)_2CCl_2$ mit Schwefelkalium, bildet feine Nadeln und schmilzt bei 146,5°.

Tetramethyldiamido-thiobenzophenon $CS[C_6H_5.N(CH_3)_2]_2$ (?) entsteht durch Einwirkung von H_2S oder CS_2 auf die Auramine, indem die Imidgruppe verdrängt wird; technisch wird es aus Dimethylanilin mit $CSCl_2$ gewonnen (Ber. 20, 1731 u. 2857). Es bildet rubinrothe Krystallblätter oder ein cantharidengrünes Krystallpulver und schmilzt bei 162° (202°). Seine Lösung in Benzol und CS_2 ist im durchfallenden Licht roth, im reflectirten grün. Beim Kochen mit Salzsäure geht es unter Abspaltung von H_2S in Tetramethyldiamido-benzophenon über.

Oxybenzophenone $C_6H_5.CO.C_6H_4.OH$, **Benzoylphenole.** Die Paraverbindung entsteht aus p-Amidobenzophenon mittelst der Diazoverbindung

(s. Ber. 18, 2404); ferner durch Einwirkung von Benzoylchlorid oder Benzotrichlorid auf Phenol (s. S. 846). Löst sich leicht in heissem Wasser und schmilzt bei 134°. Mit KOH geschmolzen zerfällt es in Benzol und Paraoxybenzoësäure.

Dioxybenzophenone $CO(C_6H_4.OH)_2$. Dipara- entsteht aus p-Dioxydiphenylmethan durch Oxydation des Dibenzoylesters mit Chromsäure und Eisessig; ferner durch Spaltung von Aurin, Benzaurin, Phenolphtaleïn, Rosanilin beim Erhitzen mit Wasser oder Aetzkali (Ber. 16, 1931). Es krystallisirt aus heissem Wasser in Nadeln oder Blättchen und schmilzt bei 210°. Beim Schmelzen mit Kali zerfällt es in Phenol und Paraoxybenzoësäure. Mit Hydroxylamin verbindet es sich zu einem Ketoxim.

Die Diortho-verbindung entsteht aus Diphenylenketonoxyd durch mässiges Schmelzen mit Kali (Ber. 19, 2609), und wird als Oel abgeschieden, das nur schwierig erstarrt; siedet gegen 330—340°. Verbindet sich mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin und zerfällt beim stärkeren Schmelzen mit Kali in Phenol und Salicylsäure.

Das Anhydrid des Diortho-dioxybenzophenons ist wahrscheinlich das sog.

Diphenylenketonoxyd $CO\begin{smallmatrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{smallmatrix}O$(?), das durch Destillation von Salicylsäure mit Essigsäureanhydrid, oder leichter von Salicylsäure-phenolaether gebildet wird (Ber. 19, 2607). Es ist mit Wasserdampf flüchtig, krystallisirt in langen Nadeln und schmilzt bei 174°. Eigenthümlicher Weise verbindet es sich nicht mit Hydroxylamin oder Phenylhydrazin. Beim Erhitzen mit HJ-Säure wird es zu **Methylendiphenylenoxyd** $CH_2(C_6H_4)_2O$ reducirt, das in weissen Blättchen krystallisirt, bei 99° schmilzt und gegen 312° siedet.

Ein **Dioxydiphenylenketonoxyd** $CO\begin{smallmatrix}C_6H_3(OH)\\C_6H_3(OH)\end{smallmatrix}O$ ist das **Euxanthon**, das durch Spaltung von Euxanthinsäure beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure neben Glycuronsäure (S. 478) gebildet wird (Ber. 19, 2918). Es krystallisirt in gelben Nadeln oder Blättern, schmilzt bei 237° und sublimirt. Mit Zinkstaub destillirt bildet es Methylendiphenylenoxyd (s. o.) (Ber. 19, 2613).

Diphenylaethan $C_{14}H_{14} = (C_6H_5)_2CH.CH_3$ (isomer mit Dibenzyl) entsteht aus Benzol und Paraldehyd mit Schwefelsäure, aus β-Bromaethylbenzol $C_6H_5.CHBr.CH_3$ und Benzol mit Zinkstaub, aus Benzol und $CH_3.CHCl_2$ mit $AlCl_3$ (s. S. 844). Eine bei 268—271° siedende Flüssigkeit, die in der Kälte krystallinisch erstarrt. Durch Chromsäuremischung wird es zu Benzophenon oxydirt. Durch Einwirkung von Salpetersäure wird in ihm die Seitenkette nitrirt (Ber. 19, Ref. 674).

Diphenyltrichloraethan $(C_6H_5)_2CH.CCl_3$, aus Benzol und Chloral entstehend (Ber. 5, 1098), bildet bei 64° schmelzende Blättchen. Das **Diphenyltribromaethan** schmilzt bei 89°. Beide geben durch Reduction mit Natriumamalgam Diphenylaethan.

Aus Monochloraldehyd (Monochloracetal oder Dichloraether — S. 179) entsteht mit Benzol **Diphenylmonochloraethan** $(C_6H_5)_2CH.CH_2Cl$, ein dickes Oel, das mit alkoh. Kalilauge gekocht

Diphenylaethylen $C_{14}H_{12} = (C_6H_5)_2C{:}CH_2$ bildet. Letzteres, isomer mit Stilben, entsteht auch aus α-Dibromaethylen $CH_2{:}CBr_2$ mit Benzol und $AlCl_3$ und bildet ein bei 277° siedendes Oel. Mit Chromsäuremischung oxydirt giebt es Diphenylketon.

Ganz analoge ungesättigte Kohlenwasserstoffe werden auch mit Toluol, Xylol, Naphtalin etc. erhalten. Erhitzt man Diphenylmonochloraethan (oder seine Analoga) für sich, so entsteht unter Abspaltung von HCl nicht Diphenylaethylen, sondern durch moleculare Umlagerung das isomere Stilben (resp. dessen Analoga):

$$(C_6H_5)_2CH.CH_2Cl = \underset{\text{Stilben.}}{C_6H_5.CH{:}CH.C_6H_5} + HCl$$

Diphenylessigsäure $C_{14}H_{12}O_2 = (C_6H_5)_2CH.CO_2H$ entsteht: durch Einwirkung von Zinkstaub auf ein Gemenge von Phenylbromessigsäure (S. 742) mit Benzol:

$$C_6H_5.CHBr.CO_2H + C_6H_6 = \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!CH.CO_2H + HBr;$$

aus Diphenylbrommethan $(C_6H_5)_2CHBr$ mittelst des Cyanides; durch Erhitzen von Benzilsäure mit HJ-Säure auf 150°. Sie krystallisirt aus Wasser in Nadeln, aus Alkohol in Blättchen und schmilzt bei 146°. Mit Chromsäuremischung oxydirt bildet sie Benzophenon; beim Erhitzen mit Natronkalk entsteht Diphenylmethan. Ihr Aethylester schmilzt bei 58°.

Ferner kann die Diphenylessigsäure auch durch Condensation von 2 C_6H_6 mit Glyoxylsäure $CHO.CO_2H$ mittelst Schwefelsäure erhalten werden (s. S. 844). Aehnlich entsteht mit Benzol und Brenztraubensäure

α-Diphenylpropionsäure $(C_6H_5)_2C\!\!<\!\!\begin{matrix} CH_3 \\ CO_2H \end{matrix}$, Diphenylmethylessigsäure, welche bei 171° schmilzt und bei 300° destillirt.

Diphenylglycolsäure, Benzilsäure $(C_6H_5)_2C(OH).CO_2H$ entsteht durch eine moleculare Umlagerung von Benzil (s. dieses) beim Erwärmen mit alkol. Kali, ferner aus Diphenylessigsäure durch Einwirkung von Bromdampf und Kochen mit Wasser. Man gewinnt sie durch Schmelzen von Benzil mit Kali (Ber. 14, 326) oder besser durch Einwirkung von wässerigem Kali und Luft auf Benzoïn (Ber. 19, 1868). Ganz analog der Benzilsäure sind **Anisilsäure, Cuminilsäure** und **Dibenzylglycolsäure** (s. Benzoïngruppe).

Die Benzilsäure ist in heissem Wasser und Alkohol leicht löslich, krystallisirt in Nadeln oder Prismen, schmilzt bei 150° und färbt sich weiter tief roth. Löst sich in Schwefelsäure mit dunkelrother Farbe. Mit HJ erhitzt bildet sie Diphenylessigsäure; beim Destilliren des Baryumsalzes zerfällt sie in CO_2 und Benzhydrol (S. 848); durch Oxydation entsteht Benzophenon.

Phenyltolylmethane $C_{14}H_{14} = C_6H_5.CH_2.C_6H_4.CH_3$. **Benzyltoluole.** Bei der Einwirkung von Zinkstaub auf ein Gemenge von Benzylchlorid und Toluol, beim Erhitzen von Benzylchlorid mit Wasser auf 190°, oder von Toluol mit Jod auf 250° entsteht ein flüssiges Gemenge von Para- und Orthobenzyltoluol, das nicht getrennt werden konnte. Die reine *Paraverbindung* ist durch Erhitzen von Para-phenyltolylketon mit Zinkstaub erhalten worden und bildet eine bei 285° siedende Flüssigkeit. Durch Oxydation derselben mit Chromsäuremischung entstehen die entsprechenden Phenyltolylketone und Benzoylbenzoësäuren.

Phenyltolylketone $C_{14}H_{12}O = C_6H_5.CO.C_6H_4.CH_3$. Ein Gemenge der Para- und Orthoverbindung entsteht auch durch Erhitzen von Benzoylchlorid und Toluol mit Zinkstaub (in kleiner Menge); ferner durch Destillation des Gemenges von benzoësaurem und paratoluylsaurem Kalk, oder durch Erhitzen von Benzoësäure und Toluol mit P_2O_5. Es resultirt ein Oel, aus welchem die Paraverbindung beim Abkühlen auskrystallisirt, während die Orthoverbindung flüssig bleibt.

Phenyl-paratolylketon ist dimorph, krystallisirt in hexagonalen bei 55°, und in monoklinen, bei 58—59° schmelzenden Prismen; letztere Modification ist die stabile. Es siedet bei 310—312° und ist in Alkohol schwer löslich. Mit Natronkalk erhitzt zerfällt es in Benzol und Paratoluylsäure; durch Chromsäuremischung wird es zu Parabenzoylbenzoësäure oxydirt. Mit NaHg bildet das Paraketon **Phenylparatolylcarbinol** $\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_7H_7 \end{matrix}\!\!>\!CH.OH$, glänzende Nadeln, die bei 52° schmelzen.

Phenylorthotolylketon ist flüssig und siedet gegen 316°.

Sehr charakteristisch ist die Fähigkeit der Ortho-, nicht aber der Paraderivate, durch eine Orthocondensation der zwei Benzolkerne (v. S. 840) leicht in Anthracen resp. Anthracenderivate überzugehen. So entsteht beim Durchleiten von Phenyltolylmethan durch eine glühende Röhre, oder beim Erhitzen des Ketons mit Zinkstaub Anthracen; beim Erhitzen des Orthophenyltolylketons mit Bleioxyd entsteht Anthrachinon (s. Anthracen). In gleicher Weise verhalten sich auch andere Diphenylketone, welche eine Methylgruppe zur Ketongruppe in der Orthostellung enthalten (s. Ber. 18, 1797).

Benzoylbenzoësäuren $C_{14}H_{10}O_4 = C_6H_5.CO.C_6H_4.CO_2H$ entstehen durch Oxydation der Phenyltolylmethane oder Phenyltolylketone und können synthetisch nach den S. 846 angeführten Methoden gewonnen werden.

Die *Parasäure* krystallisirt und sublimirt in Blättchen und schmilzt bei 194°. Die *Metasäure*, aus Isophtalsäurechlorid und

Benzol, bildet bei 161° schmelzende Nadeln. Die *Orthosäure* (Phenyl-phtaloylsäure) wird am leichtesten aus Phtalsäureanhydrid und Benzol mittelst $AlCl_3$ gewonnen (v. S. 847):

$$C_6H_4\begin{matrix}\diagup CO\diagdown\\ \diagdown CO\diagup\end{matrix}O + C_6H_6 = C_6H_4\begin{matrix}\diagup CO.C_6H_5\\ \diagdown CO_2H.\end{matrix}$$

Sie krystallisirt aus Wasser mit 1 Mol. Wasser, das sie bei 110° verliert, und schmilzt dann bei 127°. Beim Erhitzen mit P_2O_5 auf 180° bildet sie durch Austritt von Wasser Anthrachinon; ebenso entsteht beim Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure Anthrachinonsulfosäure. Beim Erhitzen mit Zinkstaub entsteht Anthracen. Mit Benzol und $AlCl_3$ bildet die Orthobenzoylbenzoësäure Phtalophenon, mit Phenol und $SnCl_4$ Oxyphtalophenon (s. Phtaleïne).

Durch Einwirkung von Zinn und Salzsäure oder Natriumamalgam auf die alkoholische Lösung der Parasäure entsteht **Para-benzhydrylbenzoësäure** $C_6H_5.CH(OH).C_6H_4.CO_2H$, welche bei 165° schmilzt und durch Oxydation wieder Benzoylbenzoësäure bildet. Mit HJ-Säure auf 160° erhitzt giebt sie **Benzylbenzoësäure** $C_6H_5.CH_2.C_6H_4.CO_2H$, welche auch in kleiner Menge aus Benzyltoluol durch Oxydation mit Salpetersäure gebildet wird. Dieselbe schmilzt bei 157° und ist in heissem Wasser ziemlich leicht löslich. Durch Chromsäuremischung wird sie zu Benzoylbenzoësäure oxydirt; beim Erhitzen mit Natronkalk entsteht Diphenylmethan.

In gleicher Weise bildet die Ortho-benzoylbenzoësäure durch Reduction die **Ortho-benzhydrylbenzoësäure** $C_6H_5.CH(OH).C_6H_4.CO_2H$, welche jedoch in freiem Zustande nicht existirt, sondern wenn sie aus ihren Salzen abgeschieden wird, gleich allen γ-Oxysäuren, sogleich in Wasser und ihr Lacton, **Phenylphtalid**, zerfällt:

$$\begin{matrix}C_6H_5\diagdown CH.OH\\ C_6H_4\diagup CO.OH\end{matrix} = \begin{matrix}C_6H_5\diagdown CH\\ C_6H_4\diagup CO\diagdown O\end{matrix} + H_2O,$$

ähnlich wie aus o-Oxymethylbenzoësäure Phtalid (S. 762) entsteht. Das Phenylphtalid $C_{14}H_{10}O_2$ ist in Wasser unlöslich, krystallisirt aus heissem Alkohol und Aether in Nadeln und schmilzt bei 115°. Erst bei längerem Erwärmen mit Alkalien wird es in Salze der Orthobenzhydrylbenzoësäure übergeführt. Aehnlich dem Orthophenylketon und der Orthobenzoylbenzoësäure wird es leicht in Anthrachinon verwandelt.

Ditolylmethan $CH_2\begin{matrix}\diagup C_6H_4.CH_3\\ \diagdown C_6H_4.CH_3\end{matrix}$, **Ditolylketon** $CO\begin{matrix}\diagup C_6H_4.CH_3\\ \diagdown C_6H_4.CH_3\end{matrix}$, **Ditolylaethan** $CH_3.CH(C_6H_4.CH_3)_2$ (Ber. 18, 665) etc. entstehen ähnlich wie die Phenylverbindungen und geben ganz entsprechende Derivate. Das Ditolylchloraethan $CH_2Cl.CH(C_6H_4.CH_3)_2$ giebt einerseits (durch alkoh. Kalilösung) Ditolylaethylen $CH_2:C(C_6H_4.CH_3)_2$, andererseits beim Erhitzen (durch moleculare Umlagerung) Dimethylstilben $CH_3.C_6H_4.CH:CH.C_6H_4.CH_3$ (vgl. S. 851).

Toluylbenzoësäuren $CO\begin{smallmatrix}/C_6H_4.CH_3\\\backslash C_6H_4.CO_2H\end{smallmatrix}$. Die p-Toluylbenzoësäure entsteht durch Oxydation von Ditolylmethan und Ditolylaethan (neben Ditolylketon) und schmilzt bei 228°.

Toluyl-o-benzoësäure entsteht (analog der o-Benzoylbenzoësäure) aus Phtalsäureanhydrid mit Toluol und $AlCl_3$. Sie krystallisirt mit 1 Mol. Wasser und schmilzt wasserfrei bei 146°. Mit Zinkstaub erhitzt bildet sie β-Methylanthracen. Durch Reduction mit Zink und Salzsäure entsteht die Oxysäure, welche in freiem Zustande in ihr Lacton, das **Tolylphtalid** $C_6H_4\begin{smallmatrix}/CH.C_6H_4.CH_3\\\backslash CO\end{smallmatrix}\!\!>\!O$ (bei 129° schmelzend) übergeht.

Analoge Verbindungen sind aus Phtalsäureanhydrid mit Xylol und Mesitylen dargestellt worden (Ber. 19, Ref. 686).

Dibenzylbenzole $C_6H_4\begin{smallmatrix}/CH_2.C_6H_5\\\backslash CH_2.C_6H_5\end{smallmatrix}$. Die Ortho- und Paraverbindung entstehen als Nebenprodukte bei der Darstellung von Diphenylmethan aus Benzylchlorid und aus Methylal mit Benzol (S. 847); erstere schmilzt bei 78°, letztere bei 86°.

Dibenzoylbenzole $C_6H_4\begin{smallmatrix}/CO.C_6H_5\\\backslash CO.C_6H_5\end{smallmatrix}$, **Phtalophenone**, Phenylendiphenylketone. Die Ortho- und Paraverbindung entstehen durch Oxydation der entsprechenden Dibenzylbenzole (s. o.) Die Meta- und Paraverbindung entstehen aus Meta- und Paraphtalylchlorid mit Benzol und $AlCl_3$ (s. S. 847).

$$C_6H_4(COCl)_2 + 2C_6H_6 = C_6H_4(CO.C_6H_5)_2 + 2HCl,$$

während aus dem sog. Orthophtalylchlorid Diphenylphtalid gebildet wird.

Orthophtalophenon schmilzt bei 146°, *Meta-* oder *Isophtalophenon* bei 100°, Terephtalophenon bei 160°. Mit Hydroxylamin bilden sie Ketonoxime (Ber. 19, 146, 153).

Triphenylmethanderivate.

Dieselben enthalten 3 Benzolkerne an 1 C-Atom gebunden:

$(C_6H_5)_3CH$	$(C_6H_5)_2\!>\!CH$	$C_6H_5\!>\!CH$
	$CH_3.C_6H_4/$	$(CH_3.C_6H_4)_2/$
Triphenylmethan	Diphenyltolylmethane	Phenylditolylmethane.

Sie sind die Stammkohlenwasserstoffe der Rosanilinfarbstoffe und Malachitgrüne, der Aurine und Phtaleïne, und können aus ihnen durch Abbau erhalten werden. Synthetisch entstehen sie nach analogen Methoden wie die Diphenylmethanderivate (v. S. 843), und zwar:

aus Benzalchlorid $C_6H_5.CHCl_2$ (oder $C_6H_5.CCl_3$) und Benzolen mit Zinkstaub oder Aluminiumchlorid:

$$C_6H_5.CHCl_2 + 2C_6H_6 = C_6H_5.CH(C_6H_5)_2 + 2HCl;$$

aus Benzhydrol (S. 848) und Benzolen mit P_2O_5:

$$(C_6H_5)_2CH.OH + C_6H_6 = (C_6H_5)_2CH.C_6H_5 + H_2O;$$

aus Chloroform (oder CCl_4) und Benzol mit $AlCl_3$:

$$3C_6H_6 + CHCl_3 = (C_6H_5)_3CH + 3HCl.$$

Leichter erfolgt die Condensation von Benzaldehyd mit Anilinen (ihren Salzen) und Phenolen, unter Bildung von Amido- und Phenol-derivaten des Triphenylmethans (s. S. 857). Als Condensationsmittel dienen Schwefelsäure, Zinkchlorid, Kaliumbisulfat (Ber. 16, 2541) und wasserfreie Oxalsäure (Ber. 17, 1078).

Mit den Benzolen vermag Benzaldehyd (ungleich den Fettaldehyden) durch Einwirkung von Schwefelsäure sich nicht zu condensiren. Diese Condensation findet nur in geringer Menge bei starkem Erhitzen mit Zinkchlorid statt (Ber. 19, 1876). Dagegen können substituirte Benzaldehyde, wie m-Nitrobenzaldehyd und Terephtalaldehyd, durch Einwirkung von Schwefelsäure leicht mit Benzolen condensirt werden (Ber. 19, 2028, 2463).

Triphenylmethan $(C_6H_5)_3CH = C_{19}H_{16}$ ist zuerst durch Einwirkung von Benzalchlorid $C_6H_5.CHCl_2$ auf Quecksilberdiphenyl $Hg(C_6H_5)_2$ erhalten worden, und wird am leichtesten aus Chloroform und Benzol mittelst $AlCl_3$ gewonnen.

Zur Darstellung fügt man zu einem Gemenge von Chloroform (1 Th.) mit Benzol (5 Th.) allmählich Aluminiumchlorid (1 Th.) unter Erwärmen auf 60° bis die HCl-Entwickelung aufgehört (30 Stunden). Das Product wird in Wasser gegossen und das ausgeschiedene Oel fractionirt. Neben Triphenylmethan wird hierbei zugleich Diphenylmethan gewonnen (Ann. 194, 252 u. Ber. 15, 361). Man gewinnt es ferner aus Diamido- und Triamido-triphenylmethan, indem man letztere in Schwefelsäure löst, salpetrige Säure einleitet und mit Alkohol kocht (S. 620 u. Ann. 206, 152).

Das Triphenylmethan ist in kaltem Alkohol und Eisessig schwer löslich, leicht in Aether, Benzol und heissem Alkohol, krystallisirt aus letzterem in glänzenden dünnen Blättchen, schmilzt bei 93° und destillirt gegen 355°. Aus heissem Benzol krystallisirt es mit 2 Mol. Benzol in grossen Prismen, die bei 75° schmelzen und an der Luft durch Abgabe des Benzols zu einem weissen Pulver zerfallen.

Durch Einwirkung von Brom auf Triphenylmethan (in CS_2 gelöst) entsteht das Bromid $(C_6H_5)_3CBr$, das bei 152° schmilzt (Ber. 18, 327). Das Chlorid wird aus dem Carbinol mittelst PCl_5 erhalten und schmilzt gegen 105°. Beide zerfallen beim Erhitzen über 200° in Halogenwasserstoff und **Diphenylenphenylmethan** $<\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}>CH.C_6H_5$, das auch aus Fluorenalkohol (S. 841) und Benzol mittelst SO_4H_2 erhalten wird und bei 146° schmilzt. Mit Cyankalium bildet das Chlorid ein Cyanid, welches **Triphenylessigsäure** $(C_6H_5)_3C.CO_2H$ giebt. Dieselbe entsteht auch in geringer Menge aus Trichloressigsäure mit Benzol und $AlCl_3$, und schmilzt bei 264°.

Beim Kochen des Bromides oder Chlorides mit Wasser entsteht das **Triphenylcarbinol** $(C_6H_5)_3C.OH$, welches leichter durch directe Hydroxylirung von Triphenylmethan (v. S. 336) beim Erwärmen mit CrO_3 in Eisessiglösung erhalten wird (Ber. **14**, 1944). Es ist in Alkohol, Aether und Benzol leicht löslich, krystallisirt in glänzenden Prismen, schmilzt bei 159° und destillirt unzersetzt über 360°. Beim Nitriren erleidet es Zersetzung.

In rauchender Salpetersäure (sp. Gew. 1,5) löst sich Triphenylmethan zu der Trinitroverbindung $CH(C_6H_4.NO_2)_3$, welche aus Eisessig und heissem Benzol in gelben Schuppen krystallisirt und bei 206° schmilzt. Durch Reduction der Nitrogruppen zu Amido (mittelst Zinkstaub und Eisessig) entsteht aus ihr Paraleukanilin $CH(C_6H_4.NH_2)_3$ (S. 830). Durch Hydroxylirung des tertiären H-Atom im Trinitrotriphenylmethan (beim Erwärmen mit CrO_3 in Eisessiglösung) entsteht **Trinitrotriphenylcarbinol** $(C_6H_4.NO_2)_3C.OH$, das aus Benzol oder Eisessig in kleinen farblosen Krystallen sich abscheidet, bei 171—172° schmilzt und durch Reduction der Nitrogruppen zu Amido (mittelst wenig Zinkstaub und Eisessig) in Pararosanilin $(C_6H_4.NH_2)_3C.OH$ (S. 861) übergeführt wird.

Diphenyltolylmethane $(C_6H_5)_2CH(C_6H_4.CH_3)$.

Die Paraverbindung entsteht aus Phenylparatolylcarbinol (S. 852) und Benzol, ferner aus Benzhydrol $(C_6H_5)_2CH.OH$ und Toluol mit P_2O_5. Krystallisirt in dünnen Prismen, schmilzt bei 71° und destillirt über 360°. Durch Oxydation entsteht aus ihm ein Carbinol $C_{20}H_{18}O$ und eine Säure $C_{20}H_{16}O_3$. Die Trinitroverbindung des Diphenylparatolylmethans giebt durch Reduction der Nitrogruppen zu Amido und weitere Oxydation blauviolette Farbstoffe, die vom gew. Rosanilin verschieden sind (Ann. **194**, 264).

Das isomere **Diphenyl-metatolylmethan** $(C_6H_5)_2CH(C_6H_4.CH_3)$ ist der Stammkohlenwasserstoff des gew. Leukanilins (der Triamidoverbindung) und entsteht aus letzterem, wenn man die 3 NH_2-Gruppen mittelst der Diazoverbindung durch Wasserstoff ersetzt (Ann. **194**, 282). Es ist in Aether, Benzol und Ligroïn leicht löslich, schwer in kaltem Alkohol und Holzgeist, krystallisirt in zu kugeligen Aggregaten vereinigten Prismen, schmilzt bei 59,5° und destillirt unzersetzt über 360°. Durch Oxydation mit CrO_3 in Eisessiglösung entsteht aus ihm das **Diphenyl-metatolylcarbinol** $(C_6H_5)_2C(OH)(C_6H_4.CH_3)$, das bei 150° schmilzt.

In rauchender Salpetersäure löst sich Diphenylmetatolylmethan (ähnlich wie Triphenylmethan) zu einer Trinitroverbindung, aus welcher durch Reduction der NO_2-Gruppen zu Amido (mittelst Zinkstaub und Eisessig) gew. Leukanilin gebildet wird,

das durch Oxydation (beim Erhitzen mit einigen Tropfen Salzsäure) Rosanilin giebt (s. S. 861).

Amidoderivate der Triphenylmethane.

Amidotriphenylmethan $(C_6H_5)_2CH(C_6H_4.NH_2)$ entsteht aus Benzhydrol $(C_6H_5)_2CH.OH$ und HCl-Anilin beim Erhitzen mit $ZnCl_2$ auf 150°; krystallisirt in Blättchen oder Prismen, die bei 84° schmelzen. Seine Dimethylverbindung $(C_6H_5)_2CH.C_6H_4.N(CH_3)_2$ entsteht aus Benzhydrol und Dimethylanilin beim Erhitzen mit P_2O_5, ferner beim Erwärmen von Benzophenonchlorid $(C_6H_5)_2CCl_2$ mit Dimethylanilin. Sie krystallisirt aus Alkohol in farblosen Nadeln oder Prismen und schmilzt bei 132°. Durch Oxydation vermag sie keine Farbstoffe zu bilden (Ann. 206, 144 u. 155).

Diamido-triphenylmethan $C_6H_5.CH(C_6H_4.NH_2)_2$, die Stammsubstanz des Malachitgrüns, entsteht aus Benzalchlorid $C_6H_5.CHCl_2$ und Anilin mit Zinkstaub (v. S. 854), oder leichter, aus Benzaldehyd mit HCl-Anilin beim Erhitzen mit $ZnCl_2$ auf 120° und Kochen des zunächst gebildeten Productes mit verdünnter Schwefelsäure; bei Anwendung von schwefelsaurem Anilin entsteht direct die Diamidobase (Ber. 15, 676):

$$C_6H_5.CHO + 2C_6H_5.NH_2 = C_6H_5.CH(C_6H_4.NH_2)_2 + H_2O.$$

Leichter gewinnt man es durch Kochen von Benzaldehyd mit Anilin und Salzsäure (Ber. 18, Ref. 334). Es krystallisirt aus Benzol mit 1 Mol. C_6H_6 in glänzenden Prismen oder kugeligen Aggregaten, die bei 106° schmelzen und bei 110° das Benzol abgeben. Die aus Aether krystallisirte freie Base schmilzt bei 139°. Sie verbindet sich mit 2 Aeq. der Säuren zu farblosen Salzen, aus denen durch Oxydation (mit Chloranil) ein violetter Farbstoff gebildet wird, Benzalviolett, der den Rosanilinen analog constituirt ist (Ann. 206, 161). Durch Diazotirung der Base und Kochen mit Wasser wird sie in Dioxytriphenylmethan $C_6H_5.CH(C_6H_4.OH)_2$ übergeführt; beim Zersetzen der Diazoverbindung durch Alkohol entsteht Triphenylmethan (Ann. 206, 152).

Durch Methylirung von Diamidotriphenylmethan beim Erhitzen mit Methyljodid und Holzgeist auf 110° entsteht

Tetramethyldiamido-triphenylmethan $C_6H_5.CH[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$ Leukomalachitgrün, das auch direct aus Benzaldehyd (oder Benzalchlorid) und Dimethylanilin mit Zinkchlorid (oder Oxalsäure) erhalten wird:

$$C_6H_5.CHO + 2C_6H_5.N(CH_3)_2 = C_6H_5.CH\begin{matrix}C_6H_4.N(CH_3)_2\\C_6H_4.N(CH_3)_2\end{matrix} + H_2O.$$

Das Leukomalachitgrün ist dimorph und krystallisirt in Blättchen, die bei 93—94° schmelzen, oder in Nadeln, die bei 102° schmelzen;

die erstere Modification wird durch Krystallisiren aus Alkohol, die zweite aus Benzol rein erhalten. Es verbindet sich mit 2 Aeq. der Säuren zu farblosen Salzen und bildet mit $2CH_3J$ ein Ammoniumjodid. Die freie Basis oxydirt sich schon an der Luft, leichter durch Oxydationsmittel (MnO_2 und verdünnte Schwefelsäure in der Kälte, PbO_2 und Salzsäure, oder Chloranil) zu

Tetramethyldiamido-triphenylcarbinol $C_6H_5.C(OH)[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$, das die Basis des Malachitgrüns darstellt. Man erhält es aus seinen Salzen (Malachitgrün) durch Fällen mit Alkalien. Das freie Carbinol krystallisirt aus Ligroïn in farblosen Nadeln oder kugeligen Aggregaten, schmilzt gegen 130° und zersetzt sich beim stärkeren Erhitzen. Durch Reduction mit Zink und Salzsäure wird es wieder in Leukomalachitgrün zurückgewandelt.

Die freie Base löst sich in Säuren in der Kälte fast farblos auf; bei längerem Stehen, rascher beim Erwärmen färbt sich die Lösung grün und enthält dann die grünen Salze der Anhydrobase — die Malachitgrüne. Es entstehen hierbei wahrscheinlich zunächst Salze des Carbinols, welche dann (ähnlich wie beim Rosanilin, S. 800) durch innere Condensation Wasser abspalten und in die sauerstofffreien Farbsalze (Malachitgrüne) übergehen (s. Ber. 12, 2348).

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ (CH_3)_2N.C_6H_4 \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\!\begin{matrix} C_6H_4.N(CH_3)_2HCl \\ OH \end{matrix} =$$

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ (CH_3)_2N.C_6H_4 \end{matrix}\!\!>\!C\!=\!\!\begin{matrix} C_6H_4 \\ \overset{v}{N}(CH_3)_2Cl \end{matrix} + H_2O.$$

Von diesen Salzen bildet das Chlorzinkdoppelsalz $3(C_{23}H_{25}N_2.Cl)2ZnCl_2 + 2H_2O$ und das oxalsaure Salz $2C_{23}H_{24}N_2.3C_2H_2O_4$ das käufliche Malachitgrün oder Victoriagrün (Bittermandelölgrün) des Handels. Sie sind in Wasser meist leicht löslich, und krystallisiren in cantharidengrünen grossen Prismen oder Tafeln. Durch Alkalien wird aus den Salzen die farblose Carbinolbase gefällt. Das Malachitgrün und Brillantgrün (s. u.) färben Seide und Wolle aus schwach sauren Bädern intensiv grün; ebenso Baumwolle, die mit Tannin und Thonerde, oder Tannin und Brechweinstein gebeizt ist.

Man gewinnt das Malachitgrün durch Oxydation des Leukomalachitgrüns, welches aus Benzaldehyd dargestellt wird (S. 857) — daher *Benzaldehydgrün* genannt (O. Fischer), oder directer, wenn auch weniger vortheilhaft, durch Erhitzen von Benzotrichlorid mit Dimethylanilin und Zinkchlorid (Doebner):

$$C_6H_5.CCl_3 + 2C_6H_5.N(CH_3)_2 = C_{19}H_{13}(CH_3)_4N_2Cl + 2HCl.$$

Das erstere Verfahren wird gegenwärtig, seitdem es gelungen den Benzaldehyd leicht darzustellen, in der Technik ausschliesslich angewandt.

Aehnlich wie Benzotrichlorid condensiren sich mit Dimethylanilin

auch Benzoylchlorid C_6H_5COCl und Benzoësäureanhydrid (Ann. **206**, 137) zu Malachitgrün.

Mit Diaethylanilin und Methyldiphenylamin $(C_6H_5)_2N.CH_3$ bildet Benzaldehyd ganz analoge grüne Farbstoffe. Der aus Diaethylanilin entstehende Farbstoff zeigt ein gelbstichiges Grün; sein Sulfat oder Zinkchlorid-doppelsalz bildet das im Handel vorkommende *Brillantgrün* oder *Solidgrün* (Neu-Victoriagrün). Aus Dichlorbenzaldehyd $C_6H_3Cl_2.CHO$ entstehen mit Dimethyl- und Diaethylanilin Farbstoffe, die als *Indigoersatz* (an Stelle der mittelst Indigo entstehenden grünen Mischfarben) Anwendung finden. Durch Condensation von Benzaldehyd mit Benzylmethylanilin $C_6H_5.N(CH_3).CH_2.C_6H_5$ und Sulfurirung des Produktes werden die sog. *Lichtgrüne* gewonnen, welche auch in künstlichem Licht die gleiche Farbe zeigen.

Wie mit Dimethylanilin condensirt sich Benzaldehyd auch mit Ortho- und Meta-dimethyltoluidin, während mit Para-dimethyltoluidin kein Condensationsproduct entsteht; die Base aus Metatoluidin giebt durch Oxydation keinen Farbstoff (Ann. **206**, 140). In gleicher Weise wie mit Benzaldehyd entstehen auch mit Salicylaldehyd und Paraoxybenzaldehyd grüne Farbstoffe. Ferner sind aus Meta-, Para- und Orthonitrobenzaldehyd mit Dimethylanilin *Nitromalachitgrüne* erhalten worden, die dem gew. Malachitgrün ganz ähnlich sind (Ber. **15**, 682).

Das aus Diphenylamin mit Benzotrichlorid entstehende **Diphenyldiamido-triphenylcarbinol** $C_6H_5.C(OH)\begin{matrix}C_6H_4.NH.C_6H_5\\C_6H_4.NH.C_6H_5\end{matrix}$, *Viridin* genannt, bildet leicht eine Sulfosäure, deren Alkalisalze das sog. *Alkaligrün* darstellen (Ber. **15**, 1580).

Durch Erhitzen von Leukomalachitgrün mit Schwefelsäure und weitere Oxydation oder durch directe Sulfurirung von Malachitgrün entstehen Sulfosäuren, deren Natriumsalze als *Helvetiagrün* oder *Säuregrün* Anwendung finden.

Aehnlich wie Diamido-triphenylmethan (S. 857), entsteht aus Paranitrobenzaldehyd und SO_4H_2-Anilin beim Erhitzen mit Zinkchlorid **Paranitro-diamidotriphenylmethan**:

$$C_6H_4(NO_2).CHO + 2C_6H_5.NH_2 = \underset{\text{Paranitro-diamidotriphenylmethan}}{C_6H_4(NO_2).CH(C_6H_4.NH_2)_2} + H_2O,$$

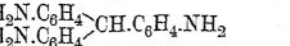
das durch Reduction mit Zink und Essigsäure Triamidotriphenylmethan $(C_6H_4.NH_2)_3CH$, Paraleukanilin, bildet.

Das in gleicher Weise aus m-Nitrobenzaldehyd entstehende m-Nitro-diamidotriphenylmethan schmilzt bei 136° und giebt durch Reduction das dem Paraleukanilin isomere Pseudoleukanilin $CH(C_6H_4.NH_2)_3$, in welchem die Amidgruppe in einem Benzolkern die Metastellung einnimmt, während sich sonst alle Amidgruppen in den Diamido- und Triamidotriphenylmethanen in der Parastellung befinden (s. S. 861). Durch Oxydation bildet es einen violetten Farbstoff. Das aus o-Nitrobenzaldehyd entstehende Ortholeukanilin giebt durch Oxydation einen braunen Farbstoff (Ber. **16**, 1305, **17**, 1889).

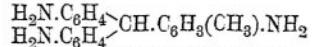
Wie mit Anilin und Dimethylanilin condensiren sich Benzaldehyd und Nitrobenzaldehyde auch mit o- und p-Toluidin (Ber. **18**, 2094),

während Metatoluidin und Metaderivate des Anilins nur dann leicht reagiren, wenn die Amidgruppe methylirt ist (Ber. **20**, 1563).

Triamido-triphenylmethane. Rosaniline.

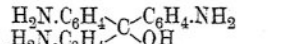


Triamido-triphenylmethan Paraleukanilin

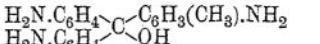


Triamido-diphenyltolylmethane Leukaniline.

Dieselben sind die Stammsubstanzen der Rosanilinfarbstoffe, welche sich von ihnen in ganz ähnlicher Weise ableiten, wie das Benzalviolett und Malachitgrün vom Diamidotriphenylmethan (S. 857). Durch Oxydation (Hydroxylirung der CH-Gruppe) entstehen aus ihnen die Carbinole oder freien Rosanilinbasen:

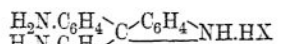


Pararosanilinbase

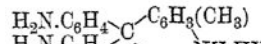


Rosanilinbase.

welche für sich farblos sind, aber mit Säuren (gleich der Malachitgrünbase) unter Austritt von Wasser Salze bilden, welche die Rosanilinfarbstoffe darstellen:



Pararosanilinsalz



Rosanilinsalz.

Indem Wasserstoff der Amidgruppen in den Salzen durch Alkyle oder Phenyle ersetzt wird, resultiren die verschieden gefärbten Rosanilinfarbstoffe. Die gewöhnlichen und zuerst bekannten Rosaniline deriviren vom Diphenylmetatolylmethan $C_{20}H_{18}$ (S. 856) resp. der Carbinolbase $C_{20}H_{20}(OH)N_3$, und können auch als Salze der Anhydridbase $C_{20}H_{19}N_3$ bezeichnet werden; letztere ist in freiem Zustande nicht beständig, sondern geht, wenn sie aus den Salzen durch Alkalien abgeschieden wird, durch Aufnahme von Wasser sogleich in die Carbinolbase über. Im Unterschiede zu diesen Rosanilinen bezeichnet man die vom Triphenylmethan $C_{19}H_{16}$, resp. der Base $C_{19}H_{15}(OH)N_3$ oder $C_{19}H_{17}N_3$ derivirenden Körper als Pararosaniline. Die aus den Rosanilinen durch Reduction entstehenden, farblose Salze bildenden Basen $C_{19}H_{19}N_3$ und $C_{20}H_{21}N_3$ werden Leukaniline genannt.

Triamidotriphenylmethan $C_{19}H_{19}N_3 = CH(C_6H_4.NH_2)_3$, **Paraleukanilin**, entsteht aus Trinitrotriphenylmethan (S. 856) und aus Paranitro-diamidotriphenylmethan (S. 859) durch Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure, aus Pararosanilin durch Zinkstaub und Salzsäure; ferner aus p-Amidobenzaldehyd und Dimethylanilin beim Erhitzen mit Zinkchlorid:

$$C_6H_4(NH_2).CHO + 2C_6H_5.NH_2 = CH(C_6H_4.NH_2)_3 + H_2O.$$

Es wird aus seinen Salzen als weisser flockiger Niederschlag gefällt. Seine Diazoverbindung $C_{19}H_{12}(N_2Cl)_3$ bildet beim Zerlegen mit Alkohol Triphenylmethan $C_{19}H_{16}$. Durch Oxydation des Paraleukanilins entsteht Pararosanilin. Pseudoleukanilin giebt durch Oxydation einen violetten, Ortholeukanilin einen braunen Farbstoff (s. S. 859).

Pararosanilin. Die freie Basis $C_{19}H_{19}N_3O = (NH_2.C_6H_4)_3C.OH$ oder ihre Salze $C_{19}H_{17}N_3.HX$ (s. oben) entstehen durch Oxydation von Paraleukanilin und durch Reduction von Trinitrotriphenylcarbinol (S. 856) mit wenig Zinkstaub und Eisessig. Man gewinnt es am leichtesten durch Oxydation eines Gemenges von Anilin mit Paratoluidin mittelst Arsensäure (S. 863). Es ist in seinen Eigenschaften und Derivaten dem gew. Rosanilin ganz ähnlich. Sein Diazochlorid $C_{19}H_{12}(OH)(N_2Cl_3)$ bildet beim Kochen mit Wasser Aurin $C_{19}H_{14}O_3$.

Im Pararosanilin und Paraleukanilin befinden sich die Amidgruppen in allen drei Benzolkernen (in Beziehung zu der Bindungsstelle des Methankohlenstoffs) in der Parastellung. Es folgt dies aus ihrer synthetischen Bildungsweise (aus Paranitro- und Paraamidobenzaldehyd) und aus ihren Beziehungen zu den Aurinen (S. 867) und zum Paradioxybenzophenon (S. 850) (s. Ber. 14, 330). Die gleiche Stellung der Amidgruppen enthält sehr wahrscheinlich auch das gew. Rosanilin; da es mittelst Orthotoluidin erhalten wird, so findet sich in ihm das Methyl zum Methankohlenstoff in der Metastellung. In den Salzen der Rosaniline ist, ähnlich wie im Malachitgrün, die Bindung eines Amidstickstoffs mit dem Methankohlenstoff zu einer chromogenen Atomgruppe anzunehmen (S. 860) (Ber. 12, 2350).

Triamido-diphenyltolylmethan, Leukanilin $C_{20}H_{21}N_3 = (NH_2.C_6H_4)_2CH.C_6H_3(CH_3).NH_2$ entsteht durch Reduction von Trinitrodiphenyl-metatolylmethan (S. 856), und wird aus den Fuchsinsalzen durch Erhitzen mit Schwefelammonium auf 120° oder mit Zinkstaub und Salzsäure gewonnen. Es wird aus seinen Salzen durch Alkalien als weisser flockiger Niederschlag gefällt, der aus heissem Wasser sich in kleinen Krystallen abscheidet. Mit 3 Aeq. der Säuren bildet es farblose krystallinische Salze. Durch Diazotiren und Ersetzen der Diazogruppen durch Wasserstoff (am besten durch Lösen in conc. Schwefelsäure, Einleiten von salpetriger Säure und Kochen mit Alkohol, s. S. 620) wird das Leukanilin in Diphenylmetatolylmethan verwandelt. Durch Oxydationsmittel wird es in Rosanilin (dessen Salze) übergeführt.

Die Oxydation der Leukaniline zu Rosanilinen erfolgt am leichtesten durch Erhitzen derselben mit conc. Arsensäurelösung oder mit Metalloxyden auf 130—140°, oder durch Kochen der alkoh. Lösung mit Chloranil. Paraleukanilin und gew. Leukanilin werden auch durch Er-

hitzen mit einigen Tropfen Salzsäure auf dem Platinblech in die Farbstoffe übergeführt, wodurch letzteres leicht von einigen Isomeren unterschieden werden kann (s. Ann. **194**, 284).

Rosanilin $C_{20}H_{21}N_3O$. Die Salze des Rosanilins $C_{20}H_{19}N_2.HX$ (v. S. 860) entstehen durch Oxydation von Leukanilin, und werden in der Technik durch Oxydation eines Gemenges von Anilin mit Ortho- und Paratoluidin gewonnen (s. unten). Aus den Lösungen der Salze wird durch Alkalien die freie Basis (das Carbinol) $C_{20}H_{21}N_3O$ gefällt, die aus Alkohol und heissem Wasser in farblosen Nadeln oder Blättern krystallisirt. Sie röthet sich an der Luft und erleidet beim Erhitzen Zersetzung. Ihre Diazoverbindungen, wie $C_{20}H_{14}(OH)(N_2Cl_3)$, entstehen durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die Rosanilinsalze und geben beim Kochen mit Wasser Rosolsäure $C_{20}H_{16}O_3$. Das freie Rosanilin $C_{20}H_{21}N_3O$ ist eine Base, die aus Ammoniaksalzen Ammoniak ausscheidet. Mit 1 und 3 Aeq. der Säuren verbindet sie sich sogleich unter Anhydridbildung (v. S. 860) zu Salzen, wie $C_{20}H_{19}N_3.HCl$ und $C_{20}H_{19}N_3.3HCl$, von denen die letzteren gelbbraun gefärbt und wenig beständig sind, und schon durch Wasser in die beständigen, intensiv gefärbten *einsäurigen* Salze zerlegt werden, welche als Farbstoffe Anwendung finden. Sie sind in Wasser und Alkohol meist leicht löslich, krystallisiren leicht in metallglänzenden, kantharidenartigen Krystallen. Ihre Lösungen sind carmoisinroth gefärbt und färben thierische Faser (Wolle und Seide) direct violettroth, pflanzliche Faser (Baumwolle) erst mittelst Beizen (Tannin). Das käufliche sog. **Fuchsin** (Magenta) besteht wesentlich aus dem salzsauren oder essigsauren Salz $C_{20}H_{19}N_3.C_2H_4O_2$. Die in Wasser unlöslichen fettsauren Salze, welche durch Lösen der freien Rosanilinbase in Fettsäuren gewonnen werden, finden zum Buntdruck Anwendung.

Durch Reductionsmittel (Erhitzen mit Schwefelammonium auf 120°) werden alle Rosaniline in die farblosen Leukaniline verwandelt. Durch Erhitzen mit Salzsäure oder HJ-Säure auf 200° werden die Rosaniline in die sie componirenden Aniline gespalten. Beim Kochen mit Salzsäure zerfällt Parasosanilin in Anilin und Diamidobenzophenon (S. 849), das Rosanilin in Toluidin und Diamidobenzophenon.

Darstellung. Man gewinnt die Rosanilinsalze in der Technik aus dem Anilinöl (einem Gemenge von Anilin mit Para- und Orthotoluidin-Rothöl, s. S. 610) durch Oxydation mit Metallsalzen (wie Zinnchlorid, Quecksilbernitrat) oder vortheilhafter mit Arsensäure. Wendet man hierbei reines Anilin an, so wird kein Farb-

stoff gebildet. Bei Anwendung von reinem Anilin und Paratoluidin entsteht Pararosanilin:

$$2C_6H_5.NH_2 + \underset{\text{Paratoluidin}}{C_7H_7.NH_2} + 3O = \underset{\text{Pararosanilin,}}{C_{19}H_{19}N_3O} + 2H_2O$$

während aus Anilin, Paratoluidin und Orthotoluidin das gew. Rosanilin gebildet wird (Ber. 13, 2204, 15, 2367):

$$C_6H_5.NH_2 + 2C_7H_7.NH_2 + 3O = \underset{\text{Rosanilin.}}{C_{20}H_{21}N_3O} + 2H_2O$$

Die Reaction findet wahrscheinlich in der Weise statt, dass aus dem Paratoluidin zunächst Paraamidobenzaldehyd gebildet wird, welcher sich (ähnlich dem Paranitrobenzaldehyd, S. 859) mit zwei Anilinmolecülen zu den Leukobasen condensirt:

$$NH_2.C_6H_4.CHO + 2C_6H_5.NH_2 = NH_2.C_6H_4.CH(C_6H_4.NH_2)_2 + H_2O,$$

die weiter zu Rosanilin oxydirt werden.

Bemerkenswerth ist ferner die Bildung von Pararosanilin beim Erhitzen von Anilin mit CCl_4 auf 230°, wobei letzteres das bindende Kohlenstoffatom liefert und die Reaction analog der Bildung von Triphenylmethan aus Benzol und CCl_3H oder CCl_4 (S. 855) erfolgt. Ebenso entsteht mit Jodoform CHJ_3 das Jodhydrat des Pararosanilins (Caro).

Zur Darstellung von Rosanilin nach dem *Arsensäureverfahren* (Girard u. Medloc) wird Anilinöl, oder besser das richtige Gemenge von Anilin mit o- und p-Toluidin, mit Arsensäure ($^3/_4$ Th.) in conc. Lösung in eisernen Retorten mit Rührwerk auf 180—200° während 7—10 Stunden erhitzt, bis die Masse metallglänzend geworden. Das Produkt, wesentlich aus arsenigsaurem Rosanilin bestehend, wird mit Wasser ausgelaugt und filtrirt. Die Lösung scheidet beim Erkalten einen violetten Farbstoff ab; nach Zusatz von Kochsalz krystallisirt dann HCl-Rosanilin aus. Die so zunächst erhaltenen Krystalle sind arsenhaltig, können aber durch wiederholtes Umkrystallisiren arsenfrei gewonnen werden.

Nach einem anderen in der Technik angewandten Verfahren (von Coupier) dient als Oxydationsmittel Nitrobenzol oder Nitrotoluol. Man erhitzt Anilinöl für Roth (ein Gemenge von Anilin, p- und o-Toluidin), wovon die Hälfte in das HCl-Salz verwandelt ist, mit etwa 50% Nitrobenzol und wenig Eisenchlorür oder vanadinsaurem Ammoniak im Oelbade auf 180—190° und extrahirt das gebildete HCl-Rosanilin mit Wasser. Das Nitrobenzol wirkt hierbei nach neueren Untersuchungen nur oxydirend, ohne an der Rosanilinbildung Theil zu nehmen (Lange, Ber. 18, 1918).

Die so gewonnenen technischen Farbstoffe sind wesentlich Salze des Rosanilins $C_{20}H_{19}N_3$ (s. S. 860) und scheinen in geringer Menge auch Salze des Pararosanilins $C_{19}H_{17}N_3$ und der homologen Base $C_{21}H_{21}N_3$ zu enthalten. Ausser den Rosanilinen finden sich in der Schmelze noch andere violette und braune Farbstoffe, namentlich Mauveïn (Violanilin), ein Azinfarbstoff, und Chrysanilin

ein Acridinderivat. Das zunächst aus der wässerigen Lösung auskrystallisirende Fuchsin wird Rubin oder Brillantfuchsin genannt. Aus den Mutterlaugen werden durch Kochsalz rothbraune Farbstoffe (Grenat, Marron) gefällt,

Das Rosanilin wurde zuerst 1859 von Verguin im Grossen dargestellt und in die Technik als Fuchsin eingeführt. Seine wissenschaftliche Untersuchung erfolgte (seit 1861) durch A. W. Hofmann, welcher die Fuchsinfarbstoffe als Salze einer Base $C_{20}H_{19}N_3.H_2O$ erkannte. Die wahre Constitution der Rosaniline als Derivate des Triphenylmethans wurde dann analytisch und synthetisch durch die Untersuchungen von E. und O. Fischer erschlossen (1876, Ann. 194, 172).

Alkylirte Rosaniline.

In den Rosanilinen kann durch Erhitzen ihrer Salze mit Alkyljodiden oder -chloriden (und den Alkoholen) der Wasserstoff der Amidgruppen durch Alkyle ersetzt werden. Von den zunächst so entstehenden Trialkylverbindungen:

$C_{20}H_{17}(OH)N_3(CH_3)_3$ und $C_{20}H_{17}(OH)N_3(C_2H_5)_3$

bildet die Methylbase violettrothe, die Aethylbase rein violette Salze (*Hofmann's Violett, Dahlia*), die in Wasser schwer, in Alkohol aber leicht löslich sind.

Durch weitere Methylirung werden höher methylirte Farbstoffe gebildet, bis zum Hexamethylrosanilin, deren Färbung mit der Anzahl der Methyle immer mehr von roth in blau übergeht.

Das Hexamethylrosanilin $C_{20}H_{14}(OH)N_3(CH_3)_6$, in welchem aller Amidwasserstoff durch Alkyle ersetzt ist, hat die Fähigkeit sich mit noch einem Molecül Methyljodid (oder Methylchlorid) zu einem grüngefärbten Ammoniumjodide $C_{20}H_{14}N_3(CH_3)_6J.CH_3J$ zu vereinigen, das bei 120° wieder Methyljodid abspaltet und blauviolettes Jodid $C_{20}H_{14}N_3(CH_3)_6J$ bildet. Das pikrinsaure Salz, ein dunkelgrünes Pulver, und das leicht lösliche, in metallglänzenden Nadeln krystallisirende $ZnCl_2$-Doppelsalz $C_{20}H_{14}N_3(CH_3)_6Cl(CH_3Cl).ZnCl_2$ (?) bildeten das sog. *Jodgrün* der Farbentechnik, das später durch das Methylgrün und Malachitgrün verdrängt wurde.

In gleicher Weise entsteht aus dem Hexamethylpararosanilin $C_{19}H_{12}(OH)N_3(CH_3)_6$ (Methylviolett s. u.) durch Erhitzen mit Methylchlorid (Methyljodid oder Methylnitrat) das sog. *Methylgrün* oder *Lichtgrün*, dessen HCl-Salz $C_{19}H_{12}N_3Cl(CH_3)_6(CH_3Cl)$ als $ZnCl_2$-Doppelsalz, in Form einer goldglänzenden grünen Masse, den käuflichen Farbstoff bildete. Auf 100—120° erhitzt spaltet das Methylgrün wie das Jodgrün Methylchlorid ab und wird violett. Gegenwärtig sind beide fast völlig durch das Malachitgrün verdrängt.

Ein anderer grüner Rosanilin-Farbstoff, das sog. *Aldehydgrün*, wurde durch Erhitzen von Rosanilin mit Aldehyd und Schwefelsäure

und weitere Einwirkung von unterschwefligsaurem Natron gewonnen. Dasselbe stellt wahrscheinlich ein Chinaldin-derivat dar (Ber. 19, 749).

Phenylirte Rosaniline werden durch Erhitzen von HCl-Rosanilin mit Anilin oder Toluidinen (v. S. 589), oder der freien Base mit Anilin und etwas Benzoësäure gewonnen. Das HCl-Salz des Triphenylrosanilins $C_{20}H_{16}(C_6H_5)_3N_3.HCl$ kam im Handel als *Anilinblau* (Spiritusblau) vor, als ein bläulichbraunes, kupferglänzendes Krystallpulver, das in Alkohol, nicht aber in Wasser löslich ist. Um es wasserlöslich zu machen, stellt man Sulfosalze dar, die nach dem Grade der Sulfurirung verschiedene blaue Farbentöne zeigen (*lösliches Blau*). Gegenwärtig ist es durch Diphenylaminblau (S. 867) und andere Farbstoffe verdrängt. Durch trockene Destillation von Triphenylrosanilin entsteht Diphenylamin.

Pararosanilinderivate. Anstatt zunächst Rosanilin darzustellen und dann zu alkyliren, glaubte man dieselben Verbindungen durch directe Oxydation von alkylirten Anilinen (Dimethylanilin, Diphenylmethylamin) zu gewinnen. Die so entstehenden Farbstoffe sind jedoch, ihrer Bildungsweise entsprechend, Derivate des Pararosanilins $C_{19}H_{17}N_3$. Man gewinnt dieselben (Methylviolett) durch Oxydation von Dimethylanilin beim Erwärmen mit Kupferchlorid (oder Kupfersulfat) und Kaliumchlorat auf 50—60°. In kleinem Massstabe bewirkt man die Oxydation am besten mit Chloranil $C_6Cl_4O_2$ (S. 688). Die Reaction erfolgt hierbei wahrscheinlich in der Weise, dass aus einem Theile des Dimethylanilin eine Methylgruppe abgespalten und vielleicht zu Formaldehyd CH_2O oxydirt wird, das sich mit 3 Mol. Methyl- und Dimethylanilin condensirt:

$$CH_2O + 3C_6H_5.N(CH_3)_2 + O_2 = C(OH)[C_6H_4.N(CH_3)_2]_3 + 2H_2O.$$

Das so gewonnene Methylviolett findet sich im Handel als HCl-Salz in amorphen glänzendgrünen Stücken, die sich leicht in Wasser und Alkohol lösen. Dasselbe besteht wesentlich aus Penta- und Hexamethyl-pararosanilin und enthält auch die Tri- und Tetramethylverbindungen, welche nur schwierig durch fractionirte Krystallisation getrennt werden können (Ber. 19, 107). Mit der Zahl der Methyle nimmt das Violett einen tiefern blauen Ton an.

In reinem Zustande sind folgende Methylderivate bekannt:

Tetramethyl-paraleukanilin $H_2N.C_6H_4.CH<\begin{matrix}C_6H_4.N(CH_3)_2\\C_6H_4.N(CH_3)_2\end{matrix}$ entsteht durch Reduction des aus p-Nitrobenzaldehyd mit Dimethylanilin gebildeten p-Nitro-malachitgrüns (s. S. 859) und schmilzt bei 152°. Durch Oxydation bildet es das Tetramethylviolett $C_{19}H_{13}(CH_3)_4N_3.HCl$. Die Acetylverbindung des Paraleukanilins giebt durch Oxydation einen grünen

Farbstoff (ein Malachitgrün), da eine NH_2-Gruppe durch Acetyl gebunden ist (Ber. **16**, 708).

Pentamethyl-paraleukanilin $C_{19}H_{14}(CH_3)_5N_3$ ist aus dem Reductionsproduct des käuflichen Methylvioletts (einem Gemenge von Penta- und Hexamethylviolett) mittelst der Acetylverbindung erhalten worden. Es schmilzt bei 116° und giebt durch Oxydation **Pentamethylviolett** $C_{19}H_{12}(CH_3)_5N_3.HCl$. Seine Acetylverbindung giebt durch Oxydation einen grünen Farbstoff (Ber. **16**, 2906).

Hexamethylparaleukanilin $C_{19}H_{13}(CH_3)_6N_3$, Leukoviolett, entsteht in reinem Zustande beim Erhitzen von Orthoameisensäureester $CH(O.C_2H_5)_3$ mit Dimethylanilin (3 Mol.) und $ZnCl_2$, ferner von Tetramethyldiamidobenzophenon (S. 849) mit Dimethylanilin und PCl_3. Aus seinem HCl-Salz abgeschieden, krystallisirt es in silberglänzenden Blättchen und schmilzt bei 173°. Durch Oxydation bildet es **Hexamethylviolett:**

$$C_{19}H_{11}(CH_3)_6N_3.HCl = (CH_3)_2N.C_6H_4.C\begin{cases}C_6H_4.N(CH_3)_2\\C_6H_4.N(CH_3)_2Cl,\end{cases}$$

das eine blaue Nuance besitzt. Seine Carbinolbase $C_{19}H_{12}(OH)N_3(CH_3)_6$ schmilzt, aus Aether krystallisirt, bei 195°.

Alle drei Leukaniline geben mit viel CH_3J und Methylalkohol erhitzt das Jodmethylat $C_{19}H_{13}(CH_3)_6N_3.3CH_3J$, das bei 185° schmilzt und auf 130° erhitzt wieder Hexamethyl-paraleukanilin regenerirt.

Durch Erhitzen mit Schwefelammonium auf 120° werden die Methylvioletts zu den Leukoverbindungen reducirt. Durch längeres Kochen mit Salzsäure werden die Methylvioletts unter Abspaltung von 1 Mol. Dimethylanilin zersetzt; aus dem Pentamethylviolett entsteht daneben Trimethyldiamido-benzophenon $CO\begin{cases}C_6H_4.NH.CH_3\\C_6H_4.N(CH_3)_2\end{cases}$, aus dem Hexamethylviolett die Tetramethylverbindung des Diamidobenzophenons (s. S. 849) (Ber. **19**, 108).

Reines Hexamethyl-pararosanilin (s. o.), das sich vor den niedern Methylderivaten durch die grosse Krystallisationsfähigkeit und die blaue Färbung seiner Salze auszeichnet, daher **Krystallviolett** genannt, wird im Grossen nach dem Verfahren von Michler durch Condensation von Tetramethyldiamidobenzophenon (aus Dimethylanilin mit $COCl_2$, S. 849) mit Dimethylanilin gewonnen:

$$CO\begin{cases}C_6H_4.N(CH_3)_2\\C_6H_4.N(CH_3)_2\end{cases} + C_6H_5.N(CH_3)_2 = C(OH)\begin{cases}C_6H_4.N(CH_3)_2\\C_6H_4.N(CH_3)_2\\C_6H_4.N(CH_3)_2.\end{cases}$$

Man erhält es daher auch direct aus Dimethylanilin beim Erhitzen mit Phosgen $COCl_2$ und $AlCl_3$ oder $ZnCl_2$ (Ber. **18**, 767; Ref. 7). Aehnlich wie Phosgen wirkten auch Ameisensäure und Ameisensäureester, Chlorkohlensäureester, Perchlormethylmercaptan $CSCl_4$, etc.

In gleicher Weise condensirt sich Tetramethyl-diamidobenzo-

phenon auch mit anderen Basen. Mit Phenyl-α-naphtylamin $C_6H_5.NH.C_{10}H_7$ entsteht das Tetramethylnaphtyl-pararosanilin $C(OH)\langle{}^{[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2}_{C_6H_4.NH.C_{10}H_7}$ dessen $ZnCl_2$-Doppelsalz das zum Färben von Baumwolle dienende **Victoriablau** bildet.

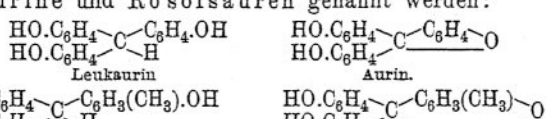
In ähnlicher Weise wie aus Dimethylanilin mittelst $COCl_2$ etc. Methylviolett, wird aus Diphenylamin $(C_6H_5)_2HN$ durch Erhitzen mit Chlorkohlenstoff C_2Cl_6 oder Oxalsäure auf 120° das sog. *Diphenylaminblau* gewonnen, welches wahrscheinlich das **Triphenyl-pararosanilin** $C(OH)(C_6H_4.NH.C_6H_5)$ darstellt. Gegenwärtig finden nur noch die Natriumsalze seiner Mono- und Disulfosäure als *Alkaliblau* und *Wasserblau* (Baumwollenblau) in der Färberei Anwendung.

Aus Diphenylmethylamin $(C_6H_5)_2N.CH_3$ entsteht in analoger Weise mittelst Perchlorameisensäureester $CCl_3O.CCl_3$ **Trimethyl-triphenyl-pararosanilin** $C(OH)(C_6H_4.N\langle{}^{CH_3}_{C_6H_5}\rangle)_3$ (Ber. 19, 278). Ebenso entsteht aus Triphenylamin mit $COCl_2$ das HCl-Salz des **Hexaphenyl-pararosanilin** $C(OH)[C_6H_4.N(C_6H_5)_2]_3$ (Ber. 19, 758). Durch Erhitzen von Carbazol (S. 831) mit Oxalsäure entsteht das dem Triphenylaminderivate analoge **Tricarbazolcarbinol** $C(OH)(C_{12}H_7NH)_3$ (Ber. 20, 1904).

Durch Ueberführung des Rosanilins mittelst der Tridiazoverbindung in das **Trihydrazin**-derivat entsteht das sog. *Roshydrazin* $C(OH)(C_6H_5.NH.NH_2)_3$, aus welchem durch Condensation mit Aldehyden und Ketonen rothe und blaue Farbstoffe entstehen (Ber. 20, 1557).

Phenolderivate der Triphenylmethane. Aurine.

Dieselben sind den Amidoderivaten ganz analog constituirt, indem sie an Stelle der Amidogruppen Hydroxyle enthalten. Sie entstehen in ganz ähnlicher Weise synthetisch durch Condensation von Phenolen (v. S. 855) und können andererseits aus den Amidoverbindungen mittelst der Diazoverbindungen gewonnen werden. Ihre Leukoverbindungen (s. S. 860) werden durch Oxydation in die Carbinole übergeführt, die jedoch nicht beständig sind, sondern sogleich durch Wasseraustritt die gefärbten Anhydride bilden, welche Aurine und Rosolsäuren genannt werden:



Dioxy-triphenylmethan $C_{19}H_{16}O_2 = C_6H_5.CH(C_6H_4.OH)_2$, Leukobenzaurin, entsteht aus Diamidotriphenylmethan (S. 857) mittelst salpetriger Säure und aus Benzaurin durch Reduction mit Zink und Salzsäure. Es krystallisirt aus verdünntem Alkohol in gelblichen Nadeln oder Prismen und schmilzt bei 161°. Durch Oxydation bildet es Benzaurin.

Dioxy-triphenylcarbinol $C_{19}H_{16}N_3 = C_6H_5.C(OH)(C_6H_4.OH)_2$ ist nur als Anhydrid $C_{19}H_{14}O_2$, Benzaurin genannt, beständig. Letzteres entsteht auch durch Condensation von Benzotrichlorid mit Phenol (ähnlich der Bildung des Malachitgrüns):

$$C_6H_5.CCl_3 + 2C_6H_5.OH = C_{19}H_{14}O_2 + 3HCl;$$

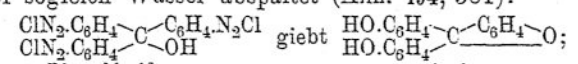
ferner aus Oxybenzophenonchlorid (aus Oxybenzophenon, S. 849, mit PCl_3) und Phenol:

$$C_6H_5.CCl_2.C_6H_4.OH + C_6H_5.OH = C_{19}H_{14}O_2 + 2HCl.$$

Es bildet eine metallglänzende rothe Masse und löst sich in Alkohol und Aether mit gelber, in Alkalien mit rother Farbe. Beim Schmelzen mit Alkalien zerfällt es in Benzol und Dioxybenzophenon, welches weiter in Paraoxybenzoësäure und Phenol gespalten wird (s. S. 792).

Trioxy-triphenyl-methan $C_{19}H_{16}O_3 = CH(C_6H_4.OH)_3$, **Leukaurin**, entsteht aus seinem Carbinolanhydride, dem Aurin, durch Reduction mit Zinkstaub. Es löst sich in Alkohol und Essigsäure und krystallisirt in farblosen Nadeln, die sich an der Luft färben. Die Lösung in Alkalien wird durch Oxydationsmittel tief roth gefärbt. Sein Carbinolanhydrid, das

Aurin $C_{19}H_{14}O_3$, entsteht aus Pararosanilin beim Kochen der HCl-Diazoverbindung mit Wasser, indem das zunächst entstehende Carbinol sogleich Wasser abspaltet (Ann. 194, 301):



Diazochlorid Aurin.

ferner, ähnlich der Bildung des Benzaurins, durch Condensation von Dioxybenzophenonchlorid (aus Dioxybenzophenon, S. 850) mit Phenol:

$$CCl_2(C_6H_4.OH)_2 + C_6H_5.OH = C_{19}H_{14}O_3 + 2HCl$$

und durch Condensation von Phenol mit Ameisensäure beim Erhitzen mit Zinkchlorid. Man gewinnt es durch Erhitzen von Phenol mit Oxalsäure und Schwefelsäure, wobei das bindende C-Atom der Oxalsäure entstammt.

Die Darstellung des Aurins oder gelben Corallins geschieht in der Technik nach dem Verfahren von Kolbe und Schmitt (1861) durch Erhitzen von Phenol (1 Th.) und wasserfreier Oxalsäure ($^2/_3$ Th.) mit Schwefelsäure ($^1/_2$ Th.) auf 130—150°, bis die Gasentwickelung nachgelassen (Ann. 202, 185). Beim Ausziehen mit Wasser hinterbleibt eine harzige, metallgrüne Masse, die ein gelbes Pulver giebt. Sie enthält ausser Aurin verschiedene andere sehr ähnliche Substanzen, von denen ersteres mittelst schwefliger Säure (Ann. 194, 123), oder durch Fällen als Aurinammoniak beim Einleiten von NH_3 in die alkoholische Lösung getrennt werden kann (Ann. 196, 177).

Das Aurin löst sich in Salzsäure, Essigsäure und Alkohol, krystallisirt in mattrothen Nadeln oder metallglänzenden Prismen, schmilzt über 220° und bildet Phenol. Aus der fuchsinrothen

Lösung in Alkalien wird es durch Säuren wieder gefällt. Beim Einleiten von Ammoniak in die alkoh. Lösung scheidet sich das Ammoniumsalz $C_{19}H_{11}(NH_4)O_3$ in dunkelrothen, stahlblauglänzenden Nadeln aus, die an der Luft das Ammoniak wieder abgeben. Ebenso sind die Alkalisalze wenig beständig; dagegen bildet das Aurin mit Säuren stabile, gut krystallisirende Verbindungen. Aehnlich giebt es mit den primären Alkalisulfiten krystallinische farblose Verbindungen, wie $C_{19}H_{14}O_3.KHSO_3$. Beim Erwärmen mit Zinkstaub und Salzsäure oder Essigsäure wird es zu Leukaurin $C_{19}H_{16}O_3$ reducirt. Beim Erhitzen mit Wasser auf 250° zerfällt es in Dioxybenzophenon und Phenol:

$$C_{19}H_{14}O_3 + H_2O = CO(C_6H_4.OH)_2 + C_6H_5.OH.$$

Beim Erhitzen mit wässerigem Ammoniak auf 150° wird das Aurin in Pararosanilin umgewandelt; als Zwischenprodukt (mit 1 oder 2 Amidgruppen) entsteht sog. *Päonin* (rothes Corallin). Ebenso entsteht mit Anilin Triphenylrosanilin und als Zwischenprodukt das *Azulin*.

Ganz analog constituirt wie Leukaurin und Aurin und in ihrem Verhalten ganz ähnlich sind **Leukorosolsäure** $C_{20}H_{18}O_3 = (HO.C_6H_4)_2CH.C_6H_3(CH_3).OH$, Trioxydiphenyltolylmethan, und **Rosolsäure** $C_{20}H_{28}O_2$, welche dem Leukanilin und Rosanilin entsprechen. Man gewinnt die Rosolsäure, ähnlich dem Aurin, aus Rosanilin durch Kochen des Diazochlorides mit Wasser, ferner durch Oxydation eines Gemenges von Phenol und Kresol $C_6H_4(CH_3).OH$ mit Arsensäure und Schwefelsäure, wobei der bindende Methankohlenstoff der Methylgruppe entstammt. Durch Erwärmen mit Alkohol und Zinkstaub wird die Rosolsäure zu Leukorosolsäure reducirt.

Eine zur Reihe der Aurine gehörende Substanz ist das zuerst durch Oxydation der hochsiedenden Fractionen des Buchholztheers erhaltene sog. Pittakal. Dasselbe stellt die dunkelblau gefärbten Salze der im freien Zustande orangegelben Eupittonsäure (Eupitton) dar. Man gewinnt dieselbe synthetisch, analog der Bildung der Rosolsäure, durch Oxydation eines Gemenges der Dimethylaether von Pyrogallussäure und Methylpyrogallussäure (S. 683):

$$2C_6H_3\begin{cases}(O.CH_3)_2\\OH\end{cases} + C_6H_2(CH_3)\begin{cases}(O.CH_3)_2\\OH\end{cases} = C_{25}H_{26}O_9 + 3H_2.$$

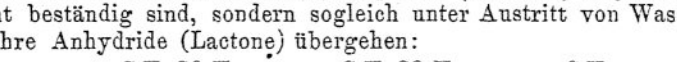
Das Eupitton ist daher ein Aurin, in welchem 6 Methoxylgruppen eingefügt sind (vgl. Ber. 12, 1371):

$$C_{25}H_{26}O_9 = C_{19}H_8(O.CH_3)_6O_3.$$

Das Eupitton bildet orangegelbe Krystalle, die gegen 200° unter Zersetzung schmelzen. In verdünnten Alkalien löst es sich mit tief blauer Farbe zu Salzen, die durch überschüssiges Alkali gefällt werden. Beim Erhitzen mit Ammoniak bildet es, ähnlich wie Aurin, indem die Hydroxyle durch Amidgruppen ersetzt werden, einen Rosanilin-ähnlichen Körper, der als hexamethoxylirtes Rosanilin zu betrachten ist.

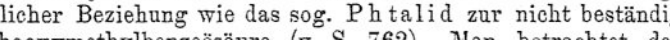
Carboxylderivate der Triphenylmethane. Phtalide.

Von den zahlreichen möglichen Carboxylverbindungen der Triphenylmethane (ihrer Amido- und Phenolderivate) ist eine Gruppe von Körpern von besonderem Interesse, welche in einem Benzolkern ein Carboxyl in der Orthostellung (in Beziehung zum bindenden Methankohlenstoff) enthalten*). Durch Oxydation entstehen aus ihnen Carbinolsäuren, die jedoch (wie alle γ-Oxysäuren) nicht beständig sind, sondern sogleich unter Austritt von Wasser in ihre Anhydride (Lactone) übergehen:



Orthocarbonsäure — Carbinolcarbonsäure — Anhydrid.

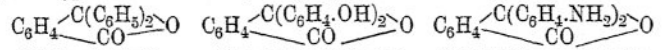
Diese Anhydride stehen zu den Carbinolcarbonsäuren in ganz ähnlicher Beziehung wie das sog. Phtalid zur nicht beständigen Orthooxymethylbenzoësäure (v. S. 762). Man betrachtet daher die hierher gehörenden Verbindungen zweckmässig als Derivate des Phtalids, entstanden durch Ersetzung des Wasserstoffs der CH_2-Gruppe durch Phenyle (Oxy- und Amidophenyle):



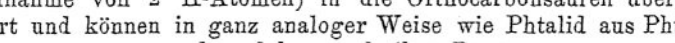
Diphenylphtalid o-Phtalophenon — Dioxydiphenylphtalid Dioxyphtalophenon — Diamidodiphenylphtalid Diamidophtalophenon.

Gleich dem Phtalid werden sie durch Reduction (unter Aufnahme von 2 H-Atomen) in die Orthocarbonsäuren übergeführt und können in ganz analoger Weise wie Phtalid aus Phtalsäure gewonnen werden, daher auch ihre Benennungen.

Die Diphenylphtalide entstehen durch Condensation von sog. o-Phtalylchlorid (oder o-Phtalsäureanhydrid) mit Benzolen bei Einwirkung von $AlCl_3$ (v. S. 798):



Bei Anwendung von Phtalsäureanhydrid entsteht zunächst o-Benzoylbenzoësäure (S. 847). Lässt man auf letztere (besser ihre Acetylverbindung) weiter Benzol und $AlCl_3$ einwirken, so entsteht Diphenylphtalid (Ber. 14, 1865):



In analoger Weise entstehen die Diphenolphtalide (Phtaleïne) durch Condensation von Phtalsäureanhydrid mit Phenolen (s. S. 872).

Wie mit Benzolen reagirt die o-Benzoylbenzoësäure auch mit

*) Eine ausführliche Zusammenfassung dieser Körpergruppe s. A. Baeyer, Ann. 202, 36, 212, 347.

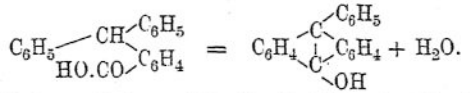
Phenolen (schon beim Erhitzen auf 200° und können so Phtalophenone mit einem Benzol- und einem Phenolrest (Benzolphenolphtalide) gewonnen werden (Ber. 14, 1859).

Diphenylphtalid $C_{20}H_{14}O_2$, auch **Phtalophenon** genannt, das Anhydrid der Triphenylcarbinol-orthocarbonsäure, entsteht in geringer Menge aus Phtalylchlorid mit Quecksilberchlorid und wird aus Phtalylchlorid mit Benzol und $AlCl_3$ gewonnen (Ann. 202, 50). Es krystallisirt aus Alkohol in perlmutterglänzenden Blättchen, die bei 115° schmelzen. Beim Kochen mit Alkalien löst es sich zu Salzen der Triphenylcarbinol-orthocarbonsäure, welche durch Säuren wieder als Anhydrid (Phtalophenon) ausgeschieden wird.

Kocht man die alkalische Lösung der Carbinolsäure mit Zinkstaub, so wird sie zu **Triphenylmethancarbonsäure** $(C_6H_5)_2CH.C_6H_4.CO_2H$ reducirt, welche bei 156° schmilzt und durch Abspaltung von CO_2 Triphenylmethan bildet. Dieselbe entsteht ferner aus Phenylphtalid (S. 853) und Benzol mit $AlCl_3$ (Ber. 19, Ref. 687).

In Salpetersäure löst sich Phtalophenon zu einem Dinitroproduct, dessen Diamidoderivat durch salpetrige Säure in Dioxyphtalophenon (Phenolphtaleïn) übergeführt wird (Ann. 202, 68).

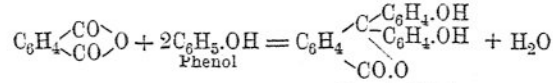
Sehr bemerkenswerth ist die Fähigkeit der Triphenylmethancarbonsäure durch Austritt von Wasser (beim Mengen mit Schwefelsäure) Phenylanthranol, ein Derivat des Anthracens, zu bilden:



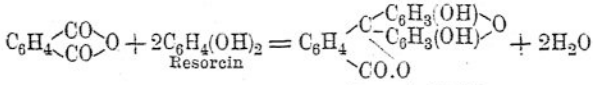
In gleicher Weise verhalten sich die Derivate der Triphenylmethancarbonsäure (die sog. Phtaline, S. 873); die so entstehenden Anthracenderivate werden Phtalidine genannt (S. 886).

In gleicher Weise wie Phtalophenon aus Orthobenzoylbenzoësäure mit Benzol gebildet wird, entsteht mit Phenol das **Oxyphtalophenon** $C_{20}H_{13}(OH)O_2$, **Benzolphenolphtalid**, das bei 155° schmilzt. Es bildet den Uebergang zu den zwei Phenolreste enthaltenden Phtaleïnen. Es löst sich in Alkalien mit violettrother Farbe, welche beim Erwärmen verschwindet, indem durch Sprengung der Anhydridgruppe das Salz der Carbinolsäure gebildet wird, welche durch Reduction mit Zinkstaub **Oxytriphenylmethancarbonsäure** $C_6H_5.CH{<}^{C_6H_4.OH}_{C_6H_4.CO_2H}$ giebt. Letztere, ein Phtalin (S. 873) wird durch conc. Schwefelsäure unter Abspaltung von Wasser in ihr Phtalidin (ein Anthracenderivat) übergeführt (s. o.). Durch Schwefelsäure wird Oxyphtalophenon bei 100° wieder in Phenol und Orthobenzoylbenzoësäure gespalten; beim Schmelzen mit Kalihydrat in Benzoësäure und Oxybenzophenon (S. 849).

Von besonderer Bedeutung sind die Derivate des Phtalids mit 2 Phenolresten, die Diphenolphtalide, welche **Phtaleïne** genannt werden und vielfach technisch werthvolle Farbstoffe darstellen. Dieselben wurden 1871 von A. Baeyer entdeckt und entstehen durch Condensation von Phtalsäureanhydrid (1 Mol.) mit Phenolen (2 Mol.) beim Erhitzen mit Schwefelsäure oder besser mit Zinnchlorid auf 120° (oder mit Oxalsäure, S. 855):



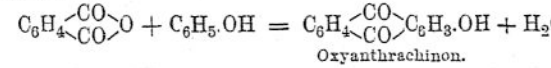
Phenol — Phenolphtaleïn.



Resorcin — Resorcinphtaleïn.

Die mit zwei- und mehrwerthigen Phenolen gebildeten Phtaleïne sind alle Anhydride, entstanden durch Austritt von Wasser aus zwei Phenol-hydroxylen (Ann. 212, 347).

Die Reaction verläuft in derselben Weise wie bei der Bildung des Diphenylphtalids (S. 870); man kann annehmen, dass zunächst eine Oxybenzoylbenzoësäure gebildet wird, welche dann mit einem zweiten Molecül des Phenols reagirt. Erhitzt man dagegen Phtalsäureanhydrid mit nur 1 Mol. des Phenols und Schwefelsäure auf 150°, so werden Anthrachinonderivate gebildet:



Oxyanthrachinon.

Die freien Phtaleïne sind meist farblose, krystallinische Körper. Sie lösen sich in Alkalien mit intensiven Färbungen und werden aus der Lösung durch Säuren (auch CO_2) wieder abgeschieden. Durch Zusatz von concentrirter Alkalilauge verschwinden die Färbungen, indem durch Sprengung der Anhydridgruppe Salze der farblosen Carbinolsäuren (S. 870) gebildet werden; beim Verdünnen mit Wasser erscheinen die Färbungen wieder. Die mit Resorcin und Phtalsäureanhydrid (oder Anhydriden mehrbasischer Fettsäuren, s. S. 874) gebildeten Phtaleïne zeigen in ihren Lösungen eine intensive Fluorescenz und werden daher Fluoresceïne genannt.

Es scheint, dass in ihnen das bindende C-Atom (der Phtalsäure) zu den beiden Hydroxylen des Resorcins sich in der Metastellung befindet, weshalb nur solche Metadioxybenzole Fluoresceïne bilden, in welchen die Metastelle frei ist (Ber. 15, 1375).

Durch Reduction der Phtaleïne in alkalischer Lösung mit Zinkstaub entstehen die nicht färbenden Carbonsäuren (S. 870) — die Phtaline:

$$C_6H_4\begin{cases}C(C_6H_4.OH)_2\\CO\end{cases}O + H_2 = C_6H_4\begin{cases}CH(C_6H_4.OH)_2\\CO.OH\end{cases}$$

Phtaleïn — Phtalin.

Man kann die Phtaleïne den Aurinen und die Phtaline den Leukaurinen (S. 867) vergleichen; an Stelle eines Hydroxyls der letzteren enthalten die Phtaline ein Carboxyl. Das Hydroxyl findet sich indessen in den Leukaurinen in der Parastellung, während die Phtaline und Phtaleïne die CO-Gruppe (ihrer Bildungsweise entsprechend) in der Orthostellung enthalten.

Die Phtaline lösen sich in Alkalien farblos auf, oxydiren sich aber leicht in alkalischer Lösung (schon an der Luft, rascher durch MnO_2 oder Chamäleon) wieder zu den Phtaleïnen. Sehr bemerkenswerth ist die Umwandlung der Phtaline beim Mengen mit Schwefelsäure in die sog. Phtalidine (S. 871), welche durch Oxydation in die Phtalideïne (Oxanthranolderivate) übergeführt werden (s. Anthranol, S. 886).

Phenolphtaleïn $C_{20}H_{14}O_4$, Dioxyphtalophenon, entsteht auch aus Phtalophenon durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die Diamidoverbindung (S. 871). Man gewinnt es durch Erhitzen von Phtalsäureanhydrid (3 Th.) mit Phenol (4 Th.) und Zinnchlorid (5 Th.) oder mit Schwefelsäure auf 115—120° während etwa 8 Stunden; das Product wird mit Wasser ausgekocht, in Natronlauge gelöst und durch Essigsäure gefällt (Ann. 202, 68). Es bildet ein gelbliches Pulver, das aus Alkohol in farblosen Krusten krystallisirt und gegen 250° schmilzt. In Alkalien löst es sich mit fuchsinrother Farbe (s. oben). Es dient als Indicator in der Alkalimetrie, namentlich zur Bestimmung von CO_2 mittelst Baryt (Ber. 17, 1077, 1097).

Mit Essigsäureanhydrid bildet es ein Diacetylderivat, das bei 143° schmilzt; mit Brom entsteht ein Tetrabromid $C_{20}H_{10}Br_4O_4$. Beim Schmelzen mit Alkalien zerfällt es in Benzoësäure und Dioxybenzophenon (S. 850). Beim Kochen mit Alkalilauge und Zinkstaub wird das Phtaleïn in **Phenolphtalin** $C_{20}H_{16}O_4$ übergeführt, das aus heissem Wasser in Nadeln krystallisirt, die bei 225° schmelzen. In Alkalien löst es sich ohne Färbung auf; die Lösung oxydirt sich schon an der Luft, schneller durch Ferridcyankalium oder Kaliumpermanganat wieder zu Phenolphtaleïn.

Resorcinphtaleïn $C_{20}H_{12}O_5 + H_2O$, **Fluoresceïn** (S. 872) wird durch Erhitzen von Phtalsäureanhydrid (5 Th.) mit Resorcin (7 Th.) auf 200° gewonnen. Aus seinen Salzen gefällt, bildet es ein gelbrothes, aus Alkohol krystallisirt ($C_{20}H_{12}O_5$) ein dunkelrothes Pulver, das sich gegen 290° zersetzt. In Alkohol löst es sich in gelbrother Farbe und grüner Fluorescenz. Die conc. Lösung in Alkalien ist dunkelroth, wird beim Verdünnen allmählich gelb und zeigt dann prachtvolle gelbgrüne Fluorescenz. Beim Schmelzen mit Aetznatron zerfällt es in Resorcin und

Monoresorcinphtaleïn, welches weiter in Phtalsäure (Benzoësäure) und Resorcin gespalten wird. Das durch Reduction mittelst Zinkstaub entstehende **Resorcinphtalin, Fluorescin**, $C_{20}H_{14}O_5$ bildet eine farblose, amorphe Substanz, die sich in alkalischer Lösung an der Luft wieder zu Fluoresceïn oxydirt.

Lässt man auf in Eisessig suspendirtes Fluoresceïn Brom einwirken, so entstehen Substitutionsproducte, von denen das **Tetrabromfluorescein** $C_{20}H_8Br_4O_5$ den technisch wichtigen Farbstoff **Eosin** von Caro darstellt. Gefällt bildet es einen gelbrothen Niederschlag, aus Alkohol krystallisirt, rothe Krystalle. Das Kaliumsalz $C_{20}H_6K_2Br_4O_5$, mit 6 und 5 Mol. Wasser, ein rothbraunes Pulver mit glänzenden Blättchen, bildet das wasserlösliche *Eosin* des Handels, das Wolle und Seide schön rosa färbt (ähnlich der Cochenille). Ein Benzylderivat des Fluoresceïns bildet als Natriumsalz das technische *Chrysolin*, welches Seide und Wolle direct Curcuma-ähnlich färbt.

Pyrocatechin bildet bei gelindem Erwärmen mit Phtalsäureanhydrid und Schwefelsäure **Pyrocatechinphtaleïn**, das sich in Kalilauge mit blauer Farbe löst und ähnlich dem Blauholz färbt. Das **Hydrochinonphtaleïn** löst sich in Alkalien mit violetter Farbe.

Pyrogallolphtaleïn, Galleïn $C_{20}H_{10}O_7$ (v. Ann. **209**, 249) entsteht durch Erhitzen von Pyrogallussäure mit Phtalsäureanhydrid auf 200°. Es löst sich in Alkohol mit dunkelrother, in Alkalien mit schön blauer Farbe. Durch Zinkstaub wird es zu Hydrogalleïn $C_{20}H_{12}O_7$ und dann zu Gallin $C_{20}H_{14}O_7$ reducirt, das dem Phenolphtalin entspricht. Durch Schwefelsäure wird es gleich allen Phtalinen (S. 873) in die Anthracenderivate Coerulin $C_{20}H_{12}O_6$ und Coeruleïn $C_{20}H_8O_6$ übergeführt. Letzteres löst sich in Alkalien mit grüner Farbe und findet als grüner Farbstoff Anwendung.

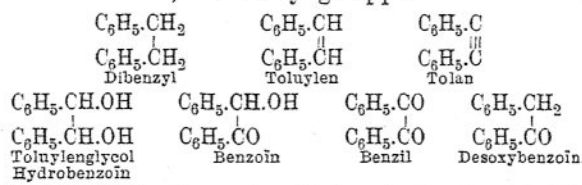
Wie mit Phenolen reagirt Phtalsäureanhydrid auch mit Dimethylanilin unter Bildung von **Dimethylanilinphtaleïn** $C_{24}H_{24}N_2O_2$. Mit Phtalylchlorid entsteht zugleich ein isomerer Körper, das sog. *Phtalgrün*, welches wahrscheinlich ein Phtalidin darstellt und vom Anthracen derivirt (Ann. **206**, 212).

Andererseits vermögen die Phenole, wie mit Phtalsäureanhydrid, so auch mit Anhydriden zweibasischer Fettsäuren (Oxalsäure, Bernsteinsäure, Maleïnsäure), ferner mit Weinsäure, Citronensäure etc. (Ber. **15**, 883; **18**, 2864) analoge Phtaleïne und Phtaline zu bilden. Das aus Bernsteinsäure und Resorcin entstehende **Succinylfluoresceïn** $C_{16}H_{12}O_5$ giebt mit Bromwasser ein Tetrabromderivat $C_{16}H_8Cr_4O_5$, das dem Eosin sehr ähnlich ist.

---

3) Derivate mit durch zwei oder mehr C-Atomen verbundenen Benzolkernen (vgl. S. 833).

1) Dibenzylgruppe.



Dibenzyl $C_{14}H_{14}$ (symmetr. Diphenylaethan) entsteht durch Einwirkung von Natrium oder (Kupfer) auf Benzylchlorid $C_6H_5.CH_2Cl$, oder von $AlCl_3$ auf Benzol und Aethylenchlorid; ferner durch Erhitzen von Stilben und Tolan, von Benzoïn und Desoxybenzoïn mit HJ-Säure. Krystallisirt in grossen Prismen, die bei 52° schmelzen; siedet bei 284°. Auf 500° erhitzt bildet es Stilben und Toluol. Durch Chromsäure und Kaliumpermanganat wird es direct zu Benzoësäure oxydirt.

Durch Nitriren von Dibenzyl entstehen zwei Dinitroproducte. Dipara-dinitrodibenzyl $NO_2.C_6H_4.CH_2.CH_2.C_6H_4.NO_3$ ist auch aus p-Nitrobenzylchlorid $NO_2.C_6H_4.CH_2Cl$ durch Einwirkung von Zinnchlorür erhalten worden. Es krystallisirt in gelben Nadeln und schmilzt bei 179° (Ann. 238, 272).

Diamido-dibenzyl $H_2N.C_6H_4.C_2H_4.C_6H_4.NH_2$ und sein Tetramethylderivat sind im Unterschiede zu den entsprechenden Derivaten des Diphenylmethans keine farbstoffbildenden Basen (Ber. 20, 914).

Stilben, Tolnylen $C_{14}H_{12} = C_6H_5.CH{:}CH.C_6H_5$, symmetr. Diphenylaethylen, entsteht auf sehr verschiedene Weise, so durch Destillation von Benzylsulfid und Benzyldisulfid, durch Einwirkung von Natrium auf Bittermandelöl oder Benzalchlorid $C_6H_5.CHCl_2$, beim Leiten von Dibenzyl- oder Toluoldampf über erhitztes Bleioxyd, beim Erhitzen von Diphenylmonochloraethan für sich (s. S. 851) oder von Diphenyltrichloraethan mit Zinkstaub. Bemerkenswerth ist ferner die Bildung von Stilben durch Destillation von Fumarsäure- und Zimmtsäure-phenylester (Ber. 18, 1945). Es krystallisirt in grossen monoklinen Blättern oder Prismen, löst sich leicht in heissem Alkohol, schmilzt bei 120° und destillirt bei 306°. Mit HJ-Säure erhitzt bildet es Dibenzyl $C_{14}H_{14}$. Durch Chromsäuremischung wird es zu Bittermandelöl und Benzoësäure oxydirt.

Mit Brom verbindet sich Stilben zu **Stilbendibromid** $C_6H_5.CHBr.CHBr.C_6H_5$, Dibromdibenzyl, das auch aus Dibenzyl durch Einwirkung von Brom, und aus den beiden Hydrobenzoïnen mittelst PBr_5 erhalten wird. Seideglänzende Nadeln, die bei 237° schmelzen. Wird durch alkoh. Kali in **Bromstilben** $(C_6H_5)_2C_2HBr$ (bei 25° schmelzend) und dann in Tolan übergeführt.

Mit Chlor verbindet sich Stilben (in Chloroformlösung) zu **α-Stilbenchlorid** $(C_6H_5)_2C_2H_2Cl_2$, das auch aus Hydro- und Isohydrobenzoïn mit PCl_5 erhalten wird und bei 192° schmilzt. Aus Hydrobenzoïn entsteht zugleich das **β-Stilbenchlorid**, das bei 93° schmilzt und nach dem Erhitzen auf 200° beim Krystallisiren die α-Verbindung giebt (v. Ann. 198, 131).

Durch Einwirkung von Kalilauge auf p-Nitrobenzylchlorid in alkoh. Lösung entsteht p-**Dinitrostilben** $(C_6H_4.NO_2)_2C_2H_4$, das in Alkohol sehr schwer löslich, in gelben Nadeln krystallisirt und bei 250° schmilzt. Durch Reduction des Dinitrostilbens entsteht p-**Diamidostilben** $H_2N.C_6H_4.C_2H_4.C_6H_4.NH_2$, das auch aus p-Nitrotoluol mit Alkohol und Natronlauge und weitere Reduction mit Zinnchlorür gebildet wird (Ber. 19, 3238). Es schmilzt bei 227° und giebt mit Aethylnitrit Stilben. Sein Tetrazochlorid $C_2H_4(C_6H_4.N_2Cl)_2$ bildet analog dem Benzidin mit Anilinen und Phenolen Tetrazofarbstoffe (s. S. 835).

In analoger Weise entsteht aus p-Nitrotoluol-o-sulfosäure durch alkoh. Natronlauge und weitere Reduction mit Zinnchlorür **Diamidostilbendisulfosäure**.

Tolan $C_{14}H_{10} = C_6H_5.C{\equiv}C.C_6H_5$, Diphenylacetylen, entsteht aus Stilbenbromid beim Kochen mit alkoh. Kali. Es ist in Alkohol und Aether leicht löslich und bildet grosse Krystalle, die bei 60° schmelzen. Durch Chromsäuremischung wird es zu Benzoësäure oxydirt.

Beim Einleiten von Chlor in Tolan (in Chloroform gelöst) entstehen 2 **Tolandichloride** $C_{14}H_{10}Cl_2$, die auch durch Reduction von Tolantetrachlorid mit Eisen und Essigsäure erhalten werden (Ber. 17, 1165); α- schmilzt bei 143°, β- bei 63°. Mit Brom bildet Tolan 2 **Tolandibromide** $C_{14}H_{10}Br_2$, α- bei 208°, β- bei 64° schmelzend. Beide regeneriren mit alkoh. Kali Tolan.

Tolantetrachlorid $C_{14}H_{10}Cl_4$ entsteht aus Chlorobenzil (S. 878) mit PCl_5, beim Chloriren von Toluol (neben $C_6H_5.CCl_3$) und durch Erhitzen von $C_6H_5.CCl_3$ mit Kupfer. Es bildet glänzende Krystalle, die bei 100° porcellanartig werden und bei 163° schmelzen. Mit Schwefelsäure auf 165° oder Eisessig auf 200° erhitzt, bildet es Benzil.

Hydrobenzoïne $C_{14}H_{10}O_2$, **Toluylenglycole**. Durch Einwirkung von Zink und alkoh. Salzsäure auf Bittermandelöl, oder von Natriumamalgam auf die alkoh. Lösung von Bittermandelöl entstehen zwei isomere Körper: Hydrobenzoïn oder Isohydrobenzoïn. Beide entstehen auch aus Stilbenbromid oder -chlorid, wenn man letztere mit essigsaurem oder benzoësaurem Silber in die Ester überführt und dann mit alkoholischem Ammoniak verseift. Mit essigsaurem Kali entsteht fast ausschliesslich Isohydrobenzoïn; dagegen wird mit oxalsaurem Silber ausschliesslich Hydrobenzoïn gebildet. Das Hydrobenzoïn entsteht vorherrschend

(neben wenig Isohydrobenzoïn) auch durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Benzyl.

Durch Eiwirkung von PBr_5 entsteht aus beiden ein und dasselbe Stilbenbromid (bei 237° schmelzend); mit PCl_5 geben beide *α*-Stilbenchlorid (aus Hydrobenzoïn entsteht zugleich auch das *β*-Chlorid). Durch Chromsäuremischung werden beide zu Bittermandelöl und Benzoësäure, durch Salpetersäure aber zu Benzoïn und Benzil oxydirt. Alle diese Reactionen sprechen dafür, dass die beiden Hydrobenzoïne die gleiche chemische Structurformel (S. 875) besitzen (v. Ann. 198, 191) und dass ihre Isomerie (ähnlich der der zwei Diphenylbernsteinsäuren, S. 880) nicht in den gegenwärtigen Formeln Ausdruck findet (s. S. 31 u. 415).

Das *Hydrobenzoïn* ist in Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich, krystallisirt in grossen glänzenden rhombischen Tafeln, schmilzt bei 134° und sublimirt unzersetzt. Sein Diacetylester $C_{14}H_{12}(O.C_2H_3O)_2$ entsteht auch aus Benzaldehyd und Acetylchlorid mit Zinkstaub, bildet grosse Prismen und schmilzt bei 134°.

Das *Isohydrobenzoïn* ist in Wasser leichter löslich als das Hydrobenzoïn. Es krystallisirt aus Wasser in glänzenden vierseitigen Prismen, die Krystallwasser enthalten und an der Luft rasch verwittern. Aus Alkohol krystallisirt es wasserfrei und schmilzt bei 119,5°. Sein Diacetylester ist dimorph und krystallisirt in glänzenden Blättchen, die bei 118°, oder in rhombischen Prismen, die bei 106° schmelzen.

Benzoïn $C_{14}H_{12}O_2 = C_6H_5.CH(OH).CO.C_6H_5$, ein Ketonalkohol, entsteht durch Oxydation von Hydro- und Isohydrobenzoïn mit conc. Salpetersäure und durch Einwirkung von Cyankalium auf Benzaldehyd in alkoh. Lösung:

$$2C_6H_5.CHO = \begin{matrix} C_6H_5.CH.OH \\ | \\ C_6H_5.CO \end{matrix}.$$

Letztere Reaction zeigen alle aromatischen Aldehyde, wie auch das Furfurol (S. 509). Sie ist analog der Condensation der Ketone zu den Pinakonen (S. 186) und der Umwandlung der Aldehyde in Alkohole und Säuren durch alkoh. Kali. Die so entstehenden Körper, welche als Benzoïne bezeichnet werden, haben die Fähigkeit, die Fehlingsche Kupferlösung schon bei gew. Temperatur zu reduciren, wobei sie zu Benzilen (Diketonen) oxydirt werden. Die gleiche Reductionsfähigkeit zeigen alle andern Ketonalkohole mit der Gruppe $CO.CH_2.OH$, welche indessen zu Oxysäuren oxydirt werden (v. S. 328 u. 700).

Das Benzoïn ist in Wasser, kaltem Alkohol und Aether schwer löslich, krystallisirt in glänzenden Prismen und schmilzt bei 134°. Mit nascirendem Wasserstoff bildet es Hydrobenzoïn. Mit Phenylhydrazin in alkoh. Lösung erwärmt bildet es das Hydrazid $C_{14}H_{12}O(N_2H.C_6H_5)$, das bei 155° schmilzt. Mit Chromsäuremischung oxydirt zerfällt es in Benzaldehyd und Benzoësäure. Beim Kochen mit alkoh. Kali entstehen Hydrobenzoïn und Benzil (neben Benzilsäure):

$$2\ \begin{matrix} C_6H_5.CH.OH \\ | \\ C_6H_5.CO \end{matrix} = \begin{matrix} C_6H_5.CH.OH \\ | \\ C_6H_5.CH.OH \end{matrix} + \begin{matrix} C_6H_5.CO \\ | \\ C_6H_5.CO \end{matrix}$$

Benzoïn — Hydrobenzoïn — Benzyl.

Dem Benzoïn sehr ähnlich sind **Anisoïn** aus Anisaldehyd und **Cuminoïn** aus Cuminaldehyd, welche ganz analoge Derivate (Desoxybenzoïne, Benzile und Benzilsäuren) bilden (Ber. 14, 323).

Desoxybenzoïn $C_{14}H_{12}O = C_6H_5.CO.CH_2.C_6H_5$, Phenylbenzylketon, entsteht: durch Reduction von Benzoïn oder Chlorobenzil $C_6H_5.CO.CCl_2.C_6H_5$ mit Zink und Salzsäure; durch Erhitzen von Monobromtoluylen mit Wasser auf 180—190°; durch Destillation eines Gemenges von benzoësaurem und phenylessigsaurem Kalk:

$$C_6H_5.CO.OH + C_6H_5.CH_2.CO.OH = \begin{matrix} C_6H_5.CO \\ C_6H_5.CH_2 \end{matrix} > + CO_2 + H_2O.$$

Man gewinnt es durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf ein Gemenge von Alphatoluylsäurechlorid $C_6H_5.CH_2.CO.Cl$ (S. 742) mit Benzol (Ber. 19, 1064). In gleicher Weise entsteht mit Toluol das homologe Tolylbenzylketon.

Das Phenylbenzylketon krystallisirt aus Alkohol in grossen Tafeln, schmilzt bei 55° und sublimirt unzersetzt. Mit HJ-Säure erhitzt bildet es Dibenzyl. Der Wasserstoff der CH_2-Gruppe kann in ihm eigenthümlicher Weise durch Natrium ersetzt werden (Ber. 20, 2945). Durch Reduction von o-Nitrodesoxybenzoïn entsteht α-Phenylindol (S. 821). Durch Natriumamalgam entsteht aus Desoxybenzoïn **Toluylenhydrat, Stilbenhydrat** $C_{14}H_{14}O = C_6H_5.CH(OH).CH_2.C_6H_5$, das bei 62° schmilzt und beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Toluylen und Wasser zerfällt; durch Salpetersäure wird es wieder zu Desoxybenzoïn oxydirt, durch HJ-Säure zu Dibenzyl reducirt.

Benzil $C_{14}H_{10}O_2 = C_6H_5.CO.CO.C_6H_5$, **Dibenzoyl**, ein α-Diketon, entsteht durch Oxydation von Benzoïn mit Salpetersäure oder Chlor, durch Erhitzen von Toluylenbromid mit Wasser und Silberoxyd (neben Toluylen). In Wasser ist es unlöslich, aus Alkohol und Aether krystallisirt es in grossen sechsseitigen Prismen, schmilzt bei 90° und siedet bei 347°. Durch Chromsäuremischung wird es zu Benzoësäure oxydirt, durch nascirenden Wasserstoff zu Benzoïn reducirt. Mit Hydroxylamin bildet das Acetoxim $C_6H_5.C(N.OH).CO.C_6H_5$, das bei 131° schmilzt. Mit HCl-Hydroxylamin entstehen zwei Diphenylglyoxime $C_6H_5.C(N.OH).C(N.OH).C_6H_5$ (v. S. 330), α- bei 237°, β- bei 206° schmelzend (Ber. 16, 2177). Der β-Körper giebt durch Oxydation in alkalischer Lösung das **Anhydrid** $(C_6H_5)_2C_2(NO)_2O$ (Ber. 20, 1609). Ebenso verbindet sich Benzil mit 2 Mol. Phenylhydrazin zu dem Dihydrazide $(C_6H_5)_2C_2(N_2H.C_6H_5)_2$, das bei 225° schmilzt. Mit Alkohol und Aceton bildet Benzil Condensationsproducte (Ber. 18, 179). Ueber Ammoniakderivate des Benzils s. Ber. 18, Ref. 442.

Beim Stehen mit Alkoholen und etwas CNK erleidet Benzil eine Spaltung in Benzoësäureester und Benzaldehyd, welcher weiter in Benzoësäure übergeht. In analoger Weise verhält sich auch Furil, nicht aber Isatin (Ber. 16, 658). Mit PCl_5 erwärmt bildet Benzil das sog. **Chlorobenzil** $C_6H_5.CO.CCl_2.C_6H_5$, das bei 61° schmilzt.

Ein isomeres Benzil, **Isobenzil** $C_{14}H_{10}O_2$, entsteht aus Benzoylchlorid $C_6H_5.COCl$ in alkoh. Lösung mit NaHg und schmilzt bei 156° (Ber. **16**, 996). Beim Stehen der aetherischen Lösung im Sonnenlicht wird es zu Benzilbenzoïn $C_{42}H_{32}O_6$ reducirt (Ber. **19**, 1865).

Erhitzt man Benzil mit alkoholischem oder wässerigem Kali, so geht es in Benzilsäure (S. 851) über (s. Ber. 19, 1868):

$$\begin{matrix} C_6H_5.CO \\ C_6H_5.CO \end{matrix} + H_2O \quad \text{giebt} \quad \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!C(OH).CO_2H.$$

Es findet hierbei eine ähnliche Umlagerung statt, wie bei der Bildung der Pinakoline aus den Pinakonen (s. unten).

Ganz analog dem Benzyl verhalten sich Anisil $(CH_3.O.C_6H_4)_2C_2O_2$ aus Anisoïn, und Cuminil $(C_3H_7.C_6H_4)_2C_2O_2$ aus Cuminoïn (s. S. 878); durch Kochen oder Schmelzen mit Aetzkali bilden sie Anisilsäure $(CH_3.O.C_6H_4)_2C(OH).CO_2H$ und Cuminilsäure $(C_3H_7.C_6H_4)_2C(OH).CO_2H$.

Pinakone und Pinakoline.

Aehnlich wie die Ketone der Fettreihe (v. S. 186) bilden auch die Benzoketone mit nascirendem Wasserstoff, neben secundären Alkoholen, durch Condensation zweier Molecüle auch zweiwerthige Alkohole (Glycole), welche Pinakone genannt werden. So entstehen aus Benzophenon: Benzhydrol (S. 848) und Benzpinakon:

$$\underset{\text{Benzophenon}}{(C_6H_5)_2CO} \text{ giebt } \underset{\text{Benzhydrol}}{(C_6H_5)_2CH.OH} \text{ und } \underset{\text{Benzpinakon.}}{\begin{matrix}(C_6H_5)_2C.OH \\ | \\ (C_6H_5)_2C.OH\end{matrix}}$$

Diese Pinakone vermögen, ganz wie die Pinakone der Fettreihe, leicht Wasser abzuspalten (beim Erhitzen mit Schwefelsäure oder Salzsäure, oder bei der Einwirkung aller Reagentien, die sonst auf das Hydroxyl einwirken — wie Acetylchlorid, HJ-Säure und PCl_5) und durch Atomumlagerung in Pinakolinketone überzugehen:

$$\begin{matrix}(C_6H_5)_2.C.OH \\ | \\ (C_6H_5)_2.C.OH\end{matrix} \text{ giebt } \underset{\text{Benzpinakolin.}}{(C_6H_5)_3C.CO.C_6H_5} + H_2O$$

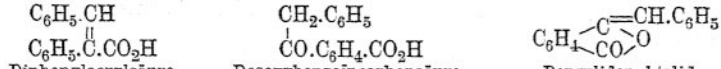
Eine ähnliche Atomumlagerung findet statt bei der Umwandlung von Benzil in Benzilsäure (s. oben), von Phenanthrenchinon in Diphenylenglycolsäure (S. 841). Man kann daher den Begriff der Pinakonkörper weiter auf alle, zwei benachbarte OH-Gruppen enthaltenden Alkohole ausdehnen (vgl. Ann. **198**, 144).

Benzpinakon $C_{26}H_{22}O_2$, aus Benzophenon durch Einwirkung von Zink und Schwefelsäure entstehend (Ber. **14**, 1402), krystallisirt aus Alkohol in glänzenden kleinen Prismen, die bei 185° schmelzen, unter Spaltung in Benzophenon und Benzhydrol. Die gleiche Spaltung erleidet es beim Kochen mit alkoh. Kali.

Beim Erhitzen von Benzpinakon mit Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure auf 200°, bei der Einwirkung von Methylchlorid auf Benzpinakon, oder von Zinkstaub und Acetylchlorid auf Benzophenon entstehen zwei **Benzpinacoline** $C_{26}H_{20}O$, α- bei 205° und β- bei 179°

schmelzend (Ber. 17, 912). Mit alkoh. Kali gekocht zerfallen sie in Triphenylmethan $(C_6H_5)_3CH$ und Benzoësäure.

Carboxylderivate:



$$\begin{array}{l} C_6H_5.CH \\ \quad\quad\;\; \| \\ C_6H_5.C.CO_2H \end{array} \qquad \begin{array}{l} CH_2.C_6H_5 \\ \quad\;\; | \\ CO.C_6H_4.CO_2H \end{array} \qquad C_6H_4\begin{array}{l} \diagup C{=}CH.C_6H_5 \\ \diagdown CO\diagup O \end{array}$$

Diphenylacrylsäure α-Phenylzimmtsäure — Desoxybenzoïncarbonsäure — Benzylidenphtalid

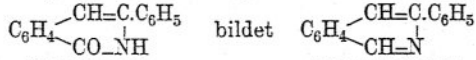
α-Phenylzimmtsäure $C_{15}H_{12}O_2$ entsteht durch Condensation von phenylessigsaurem Natron $C_6H_5.CH_2.CO_2Na$ mit Benzaldehyd (Ber. 14, 924). Krystallisirt aus heissem Wasser in langen Nadeln und schmilzt bei 170°. Bildet mit NaHg **Dibenzylcarbonsäure** $C_6H_5.CH_2.C(C_6H_5)H.CO_2H$, die bei 84° schmilzt.

Desoxybenzoïncarbonsäure $C_{15}H_{12}O_3$ (s. o.). Die *Ortho*verbindung entsteht aus Benzylidenphtalid beim Kochen mit Alkalien (s. u.). Krystallisirt mit 1 Mol. H_2O und schmilzt bei 75°. Durch NaHg entsteht aus ihr **Toluylenhydrat-carbonsäure** $C_6H_5.CH_2.CH(OH).C_6H_4.CO_2H$, welche beim Erhitzen in ihr Lacton übergeht (Ber. 18, 3480).

Ein Lactonkörper ist auch das

Benzylidenphtalid $C_{15}H_{10}O_2 = C_6H_4\begin{array}{l} \diagup C{=}CH.C_6H_5 \\ \diagdown CO\diagup O \end{array}$, das durch Condensation von Phtalsäureanhydrid mit Phenylessigsäure gebildet wird (Ber. 18, 3470). Es krystallisirt aus Alkohol in dicken Prismen, die bei 99° schmelzen. Beim Kochen mit Alkalien löst es sich zu Salzen der Desoxybenzoïncarbonsäure (s. o.), indem die zunächst gebildete ungesättigte Oxysäure in die Ketonform übergeht. Durch Reduction von Nitrobenzylidenphtalid entsteht das isomere **Isobenzalphtalid** $C_6H_4\begin{array}{l} \diagup CH{=}C.C_6H_5 \\ \diagdown CO\_O \end{array}$, das bei 162° schmilzt und beim Kochen mit Alkalien Salze der β-**Desoxybenzoïncarbonsäure** $C_6H_4\begin{array}{l} \diagup CH_2.CO.C_6H_5 \\ \diagdown CO_2H \end{array}$ bildet (Ber. 18, 2446). Beim Erhitzen von Isobenzalphtalid mit alkoh. Ammoniak entsteht **Isophtalamidin**, das leicht in Phenyl-isochinolin übergeführt werden kann (Ber. 18, 3413):

$$C_6H_4\begin{array}{l} \diagup CH{=}C.C_6H_5 \\ \diagdown CO\_NH \end{array} \quad \text{bildet} \quad C_6H_4\begin{array}{l} \diagup CH{=}C.C_6H_5 \\ \diagdown CH{=}N \end{array}$$



Isophtalamidin — Phenylisochinolin.

Dicarbonsäuren:

$$\begin{array}{l} C_6H_5.CH.CO_2H \\ \quad\quad\;\; | \\ C_6H_5.CH.CO_2H \end{array} \qquad \begin{array}{l} C_6H_5.C.CO_2H \\ \quad\quad\;\; \| \\ C_6H_5.C.CO_2H \end{array}$$

Diphenylbernsteinsäure Dibenzyldicarbonsäure — Diphenylmaleïnsäure Stilbendicarbonsäure

Diphenylbernsteinsäure $C_{16}H_{14}O_4$ existirt in zwei verschiedenen Modificationen, α- u. β-, welche wahrscheinlich nicht physikalisch isomer, sondern (gleich den 2 Hydrobenzoïnen, S. 877) alloisomer sind.

Die α-Säure entsteht aus Phenylbromessigsäureester $C_6H_5.CHBr.CO_2R$ beim Erhitzen mit Cyankalium, und (neben der β-Säure) aus Stilben-

dicarbonsäure mit HgNa. Ihr Dinitril $C_{12}H_{10}.C_2H_2(CN)_2$ entsteht aus Phenylbromessigsäurenitril $C_6H_5.CHBr.CN$ mit CNK. Die freie Säure krystallisirt mit 1 Mol. Wasser in Prismen, schmilzt bei 182°, wird dann fest und schmilzt wieder bei 222°, (unter Anhydridbildung). Mit Salzsäure auf 200° erhitzt geht sie in die β-Säure über.

Die β-Säure entsteht auch aus Dicyanstilben $(C_6H_5)_2C_2(CN)_2$ durch NaHg und Erhitzen mit Salzsäure. Sie ist in Wasser unlöslich, krystallisirt aus Alkohol in Nadeln und schmilzt bei 229°, indem sie in das Anhydrid der α-Säure übergeht; ebenso beim Erhitzen mit Baryt auf 200° (Ber. **14**, 1803).

Stilbendicarbonsäure $C_{16}H_{12}O_4$ (s. o.), **Diphenylmaleïnsäure**, zerfällt aus ihren Salzen abgeschieden (analog der Pyrocinchonsäure, S. 421) sogleich in Wasser und ihr Anhydrid $C_{16}H_{10}O_3$, das bei 155° schmilzt. Ihre Salze entstehen beim Kochen des Nitriles mit alkoh. Alkali. Ihr Nitril $(C_6H_5)_2C_2(CN)_2$, Dicyanstilben, entsteht aus Phenylbromessigsäurenitril beim Erhitzen für sich oder mit Cyankalium und schmilzt bei 158° (Ber. **14**, 1797).

Tetraphenylaethan $C_{26}H_{22} = (C_6H_5)_2CH.CH(C_6H_5)_2$ entsteht: aus Benzophenon durch Erhitzen mit Zinkstaub (neben Diphenylmethan und Tetraphenylaethylen), aus Benzpinakon und Benzpinacolin mittelst JH und Phosphor, aus Benzhydrolchlorid $(C_6H_5)_2CHCl$ durch Einwirkung von Zink, aus Tetraphenylaethylen durch Natrium und Alkohol aus Tetrabromaethan oder Stilbenbromid mittelst Benzol und $AlCl_3$ (Ber. **18**, 657). Es krystallisirt aus Essigsäure oder Benzol in grossen Säulen und schmilzt bei 209°.

Tetraphenylaethylen $C_{26}H_{20} = (C_6H_5)_2C{:}C(C_6H_5)_2$, aus Benzophenon neben Tetraphenylaethan entstehend, wird auch durch Erhitzen von Benzophenonchlorid $(C_6H_5)_2CCl_2$ mit Silber erhalten. Es krystallisirt aus Benzol in feinen Nadeln, die bei 221° schmelzen. Beide Kohlenwasserstoffe werden durch Oxydation in 2 Mol. Benzophenon gespalten.

Derivate, welche zwei Benzolreste durch eine Kette von 3 C-Atomen gebunden enthalten, sind:

Dibenzylketon $(C_6H_5.CH_2)_2CO$, durch Destillation von phenylessigsaurem Kalk entstehend, schmilzt bei 30° und siedet bei 320°. Durch Reduction mit HJ-Säure bildet es **Dibenzylmethan** $(C_6H_5.CH_2)_2CH_2$, das bei 290—300° siedet.

Dibenzylglycolsäure $C_{16}H_{16}O_3 = (C_6H_5.CH_2)_2C(OH).CO_2H$, **Oxatolylsäure**, entsteht aus Dibenzylketon $(C_6H_5.CH_2)_2CO$ mittelst CNK und Salzsäure, ferner aus Vulpinsäure und Pulvinsäure beim Kochen mit verdünnten Alkalien. In Wasser ist sie fast unlöslich, aus Alkohol krystallisirt sie in Prismen, die bei 156° schmelzen. Mit conc. Kalilauge gekocht zerfällt sie in Oxalsäure und 2 Mol. Toluol (Ann. **219**, 41).

Dibenzoylessigsäure $(C_6H_5.CO)_2CH.CO_2H$ ist Seite 754 erwähnt worden. Durch Kochen derselben mit Wasser entsteht neben Acetophenon **Dibenzoylmethan** $(C_6H_5.CO)_2CH_2$, ein β-Diketon, das in grossen Tafeln krystallisirt, bei 81° schmilzt und unzersetzt destillirt. Durch Einwirkung

von Natriumaethylat und Benzoylchlorid entsteht aus ihm **Tribenzoylmethan** $(C_6H_5.CO)_3CH$, das in Alkohol schwer löslich, in Nadeln krystallisirt und bei 225° schmilzt (Ber. **16**, 2135).

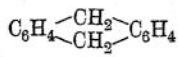
Dibenzoylbernsteinsäure $C_{18}H_{14}O_6 = \begin{matrix} C_6H_5.CO.CH.CO_2H \\ | \\ C_6H_5.CO.CH.CO_2H \end{matrix}$. Ihr Diaethylester entsteht aus Natrium-benzoylessigester (S. 752) durch Einwirkung von Jod, in analoger Weise wie Diacetbernsteinsäureester aus Acetessigester (S. 264). Durch Kochen des Esters entsteht ein Anhydrid $C_{18}H_{12}O_5$, das als Lacton aufgefasst wurde, aber (nach Analogie mit der aus Diacetbernsteinsäure entstehenden sog. Carbopyrotritarsäure, S. 512) wahrscheinlich den Diphenylfurfuran-dicarbonsäureester darstellt (Ber. **17**, 2869).

In naher Beziehung zur Dibenzylessigsäure steht die **Vulpinsäure** $C_{19}H_{14}O_5$, welche in der Flechte Cetraria vulpina und im Wolfsmoose (zu 12%) vorkommt und mittelst Chloroform oder Kalkwasser ausgezogen werden kann. Sie ist in Wasser und Aether schwer löslich, krystallisirt aus Alkohol in gelben Prismen, schmilzt bei 110° und sublimirt. Beim Kochen mit Kalkwasser wird sie in Methylalkohol und **Pulvinsäure** $C_{18}H_{12}O_5$ zerlegt. Letztere schmilzt bei 214° und zerfällt beim Kochen mit Alkalien in 2 CO_2 und Dibenzylglycolsäure (s. o.). Durch Kochen mit Ammoniak und Zinkstaub entsteht aus ihr die sog. **Hydrocornicularsäure** $C_{17}H_{18}O_3$, welche mit Kalilauge erhitzt in Toluol und Phenylbernsteinsäure zerfällt (Ber. **14**, 1686).

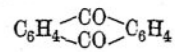
Durch Einwirkung von Acetophenonbromid auf Natrium- malonsäureester entsteht (neben Benzoylisobernsteinsäureester, S. 754) **Diphenacyl-malonsäureester** $(C_6H_5.CO.CH_2)_2C(CO_2R)_2$ (die Gruppe $C_6H_5.CO.CH_2$ wird Phenacyl genannt) (Ber. **19**, 3144). Die freie Säure giebt durch Abspaltung von CO_2 **Diphenacyl-essigsäure** $(C_6H_5.CO.CH_2)_2CH.CO_2H$, welche bei der Einwirkung von Ammoniak durch Ringschliessung der Gruppe $_CO.CH_2.CHR.CH_2.CO$ Diphenylpyridincarbonsäure bildet (Ber. **20**, 2757).

Anthracengruppe.

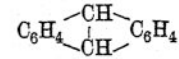
Die Körper dieser Gruppe enthalten zwei Benzolkerne, welche durch zwei einzelne Kohlenstoffatome zweimal miteinander verbunden sind, und zwar werden in jedem Benzolkern zwei Orthostellungen vertreten. Sie können daher als Diorthodiphenylenderivate (v. S. 840) bezeichnet werden; gewöhnlich werden aber ihre Benennungen von dem Anthracen abgeleitet, aus welchem sie zuerst erhalten worden sind:



Diphenylendimethylen Hydranthracen



Diphenylendiketon Anthrachinon



Anthracen.

Das Hydranthracen geht leicht durch Verlust von 2 H-Atomen in Anthracen über, wobei eine gegenseitige Bindung der zwei

Methankohlenstoffe anzunehmen ist. Bei seinen synthetischen Bildungsweisen entsteht daher meist Anthracen. Von den zahlreichen Synthesen der Anthracen- oder Diphenylenderivate, welche denen der Diphenylmethanderivate ganz analog sind (vgl. S. 843), seien hier diejenigen hervorgehoben, welche für die Feststellung ihrer Constitution von Belang sind.

Das Hydranthracen entsteht aus Orthobrombenzylbromid $C_6H_4Br.CH_2Br$ durch Einwirkung von Natrium auf die aetherische Lösung, indem zwei Molecülen die Bromatome entzogen werden und die Reste sich miteinander verbinden:

$$\underset{\text{2 Mol. o-Brombenzylbromid}}{C_6H_4\begin{cases}CH_2Br\\Br\end{cases} + \begin{matrix}Br\\BrCH_2\end{matrix}C_6H_4} + 4Na = \underset{\text{Hydranthracen}}{C_6H_4\begin{cases}CH_2\\CH_2\end{cases}C_6H_4} + 4NaBr;$$

zugleich wird durch Austritt von 2 H-Atomen aus dem Hydranthracen in grösserer Menge Anthracen gebildet.

In analoger Weise entsteht Anthracen (neben Toluol) aus Benzylchlorid beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid:

$$3C_6H_5.CH_2.Cl = C_6H_4\begin{cases}CH\\|\\CH\end{cases}C_6H_4 + C_6H_5.CH_3 + 3HCl,$$

oder mit Wasser auf 200°, wobei zugleich Dibenzyl gebildet wird: $4C_6H_5.CH_2Cl = C_{14}H_{10} + (C_6H_5.CH_2)_2 + 4HCl$.

Ferner entsteht Anthracen aus Benzol und CH_2Cl_2 (2 Mol.) mittelst $AlCl_3$ (neben Diphenylmethan). Sehr bemerkenswerth ist seine Bildung aus Benzol und symm. Tetrabromaethan mit $AlCl_3$:

$$C_6H_6 + \begin{matrix}BrCHBr\\|\\BrCHBr\end{matrix} + C_6H_6 = C_6H_4\begin{cases}CH\\|\\CH\end{cases}C_6H_4 + 4HBr.$$

Aehnlich entsteht aus Benzol mit Aethylidenchlorid oder -bromid $CH_3.CHBr_2$ (2 Mol.) Dimethylanthracenhydrür $C_6H_4\begin{cases}CH(CH_3)\\CH(CH_3)\end{cases}C_6H_4$.

Sehr anschaulich ist auch die Bildung des Anthrachinons oder Diphenylendiketons aus Phtalsäurechlorid und Benzol beim Erhitzen mit Zinkstaub auf 200°:

$$C_6H_4\begin{cases}COCl\\COCl\end{cases} + C_6H_6 = C_6H_4\begin{cases}CO\\CO\end{cases}C_6H_4 + 2HCl;$$

ferner aus Orthobenzoylbenzoësäure beim Erhitzen mit Phosphorsäureanhydrid:

$$C_6H_4\begin{cases}CO.C_6H_5\\CO.OH\end{cases} = C_6H_4\begin{cases}CO\\CO\end{cases}C_6H_4 + H_2O$$

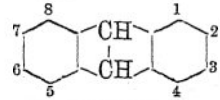
und durch Destillation von phtalsaurem Kalk. Aus den homologen o-Benzoylbenzoësäuren entstehen so die homologen Alkylanthrachinone.

Beim Erhitzen mit Zinkstaub entsteht aus der Orthobenzoylbenzoësäure direct Anthracen; aus der o-Toluylbenzoësäure (S. 851) entsteht β-Methylanthracen etc. (Ber. 19, Ref. 686).

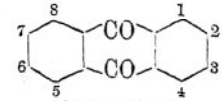
In analoger Weise entsteht aus Orthotolylphenylketon $C_6H_4\begin{smallmatrix}CO\\CH_3\end{smallmatrix}C_6H_5$ (S. 852) beim Erhitzen mit Bleioxyd Anthrachinon, beim Erhitzen mit Zinkstaub aber Anthracen; ebenso entsteht aus Orthotolylphenylmethan $C_6H_4(CH_3).CH_2.C_6H_5$ Anthracen, aus o-Ditolylmethan $C_6H_4(CH_3).CH_2.C_6H_4.CH_3$ Methylanthracen etc.

Aus allen diesen Synthesen (mittelst Orthoderivaten des Benzols) ergiebt sich, dass in einem Benzolkern des Anthracens und seiner Derivate die zwei C-Atome in die Orthostellung eingefügt sind; dass dasselbe auch beim zweiten Benzolkern der Fall ist, folgt aus der Bildung von Anthracen und Anthracenhydrür aus Orthobrombenzylbromid (S. 883), ferner aus dem Verhalten des Oxanthrachinons $C_6H_4(CO)_2C_6H_3.OH$, welches synthetisch aus der bromirten Orthobenzoylbenzoësäure $C_6H_5.CO.C_6H_3Br.CO_2H$ (aus Bromphtalsäure) gewonnen wird und durch Oxydation (indem der zweite Benzolkern zerstört wird) Phtalsäure $C_6H_4(CO_2H)_2$ bildet (v. Ber. 12, 2124).

Das Anthracen und seine Derivate haben daher eine symmetrische Constitution entsprechend den Symbolen:



Anthracen



Anthrachinon

u welchen die Zahlen die acht Affinitäten der zwei Benzolkerne bezeichnen. Die Stellungen 1, 4, 5 und 8 sind gleichwerthig, ebenso die tellungen 2, 3, 6 und 7; erstere werden (ähnlich wie beim Naphthalin, dieses) als α-, letztere als β-Stellungen bezeichnet. Es folgt hieraus, dass durch Ersetzung eines H-Atomes der Benzolringe je zwei isomere Monoderivate (α u. β) des Anthracens und Anthrachinons gebildet werden können; während durch Eintritt von zwei substituirenden gleichen Gruppen je 10 isomere Biderivate entstehen (v. S. 896). Durch Ersetzung der zwei mittleren H-Atome des Anthracens entstehen andere Isomere, welche man als γ-Derivate oder Mesoderivate (Ber. 18, 690) bezeichnet.

Die zwei mittleren C-Atome des Anthracens bilden mit je 2 C-Atomen der beiden Benzolkerne eine geschlossene, aus 6 C-Atomen bestehende Kette, welche dem Benzolring ähnlich ist. Man rechnet daher das Anthracen auch zu den condensirten Benzolen (s. Naphtalin). Bei den meisten Umwandlungen des Anthracens werden zunächst die mittleren Kohlenstoffatome angegriffen.

Anthracen $C_{14}H_{10}$ entsteht, ausser nach den erwähnten synthetischen Methoden, aus vielen Kohlenstoffverbindungen bei der Einwirkung von Glühhitze und findet sich in grösserer Menge im Steinkohlentheer.

Man gewinnt das reine Anthracen aus dem käuflichen Rohanthracen (bei 340° bis über 360° siedend) durch Krystallisation aus heissem Xylol und Alkohol, durch Ausziehen mit Essigester oder CS_2 (s. Ann. 191, 288), oder am besten durch Krystallisation aus Pyridin (s. Ber. 21 Ref. 75). Oder man stellt aus Anthrachinon zuerst Hydranthranol dar (S. 886) und kocht letzteres mit Wasser (Jour. pract. Chem. 23, 146, Ber. 18, 3034).

Das Anthracen krystallisirt in farblosen monoklinen Tafeln, welche schön blau fluoresciren. In Alkohol und Aether ist es schwer löslich, leicht in heissem Benzol. Schmilzt bei 213° und destillirt etwas über 360°. Mit Pikrinsäure bildet es in der Lösung von Benzol die Verbindung $C_{14}H_{10}.2C_6H_3(NO_2)_3O$, welche in rothen Nadeln krystallisirt und bei 170° schmilzt.

Beim Stehen der kalten gesättigten Lösung von Anthracen in Benzol im Sonnenlicht, scheidet sich eine Modification des Anthracens, **Paraanthracen** $C_{14}H_{10}$ genannt, in Tafeln aus. Es ist in Benzol nur schwer löslich, wird durch Salpetersäure oder Brom nicht angegriffen, schmilzt bei 244° und geht hierbei in gewöhnliches Anthracen über.

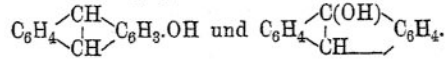
Durch Einwirkung von Natriumamalgam auf die alkoholische Lösung, oder durch Erhitzen von Anthracen oder Anthrachinon mit HJ-Säure und Phosphor entsteht **Anthracendihydrür** $C_{14}H_{12}$; monokline Tafeln, die in Alkohol leicht löslich sind, bei 107° schmelzen und bei 305° destilliren. Es sublimirt schon bei niederer Temperatur in glänzenden Nadeln, und zerfällt bei dunkler Rothgluth in Anthracen und Wasserstoff. Die gleiche Umwandlung erleidet es sehr leicht beim Erwärmen mit conc. Schwefelsäure, welche zu SO_2 reducirt wird. Beim Erhitzen von Anthracen, oder des Dihydrürs mit HJ-Säure und amorphem Phosphor auf 220° entsteht **Anthracenhexahydrür** $C_{14}H_{16}$. Es ist in Alkohol und Aether sehr leicht löslich, krystallisirt in Blättchen, schmilzt bei 63°, siedet bei 290° und zerfällt in der Rothgluth in Anthracen und Wasserstoff.

Durch Einwirkung von Chlor und Brom auf Anthracen (in CS_2-Lösung) entstehen **Mono-** und **Dihalogenanthracene**, indem die mittleren 2 C-Atome substituirt werden. **Nitroanthracen** konnte nicht erhalten werden. Durch Salpetersäure (concentrirte und verdünnte, wie auch in alkoholischer Lösung) wird das Anthracen zu Anthrachinon und Dinitroanthrachinon oxydirt.

β-Amidoanthracen $C_{14}H_9.NH_2$, Anthramin genannt, entsteht durch Erhitzen von β-Anthrol (s. u.) mit alkoh. NH_3 auf 170°, bildet gelbe Blättchen und schmilzt bei 237°.

Beim Lösen von Anthracen in Schwefelsäure entstehen zwei **Disulfosäuren** $C_{14}H_8(SO_3H)_2$ (α und β), welche beim Schmelzen mit Aetzkali zunächst zwei Dioxyanthracene und weiter die entsprechenden Dioxyanthrachinone bilden.

Oxyanthracene $C_{14}H_9.OH$:



Der ersteren Formel entsprechen zwei isomere Verbindungen (α u. β), welche Phenole darstellen und Anthrole genannt werden; **β-Anthrol** ist aus Anthracensulfosäure (aus β-Anthrachinonsulfosäure) und durch Reduction von Oxyanthrachinon erhalten worden; es krystallisirt in Blättchen und löst sich in Alkalien mit gelber, in Schwefelsäure beim Erwärmen mit blauer Farbe. Nach Acetylirung der OH-Gruppe, nicht aber direct (vgl. die Oxydirbarkeit der Phenole, S. 673), wird es durch CrO_3 und Essigsäure zu Oxyanthrachinon oxydirt.

Der Körper der zweiten Formel, **Anthranol** genannt, entsteht durch gemässigte Reduction von Anthrachinon mit Zinn und Essigsäure (Ber. 20, 1854). Es krystallisirt aus Alkohol in glänzenden Nadeln und schmilzt gegen 165° unter Zersetzung. Durch CrO_3 wird es direct zu Anthrachinon oxydirt. Mit Hydroxylamin bildet es Anthrachinonoxim (Ber. 20, 613).

Durch Reduction von Anthrachinon mit Zinkstaub entstehen **Hydranthranol** $C_6H_4\begin{<}\begin{matrix}CH(OH)\\CH_2\end{matrix}\end{>}C_6H_4$ und **Oxanthranol** $C_6H_4\begin{<}\begin{matrix}CH(OH)\\CO\end{matrix}\end{>}C_6H_4$, welche mit Kalilauge und Alkylhaloiden *Alkylverbindungen* bilden (vgl. Ber. 18, 2150):

$$C_6H_4\begin{<}\begin{matrix}CR(OH)\\CH_2\end{matrix}\end{>}C_6H_4 \quad \text{und} \quad C_6H_4\begin{<}\begin{matrix}CR(OH)\\CO\end{matrix}\end{>}C_6H_4$$

Alkylhydranthranole. Alkyloxanthranole.

Erstere geben beim Kochen mit Salzsäure durch Abspaltung von Wasser Alkylanthracene $C_6H_4\begin{<}\begin{matrix}CR\\|\\CH\end{matrix}\end{>}C_6H_4$; letztere werden durch Zinkstaub ebenfalls zu Alkylanthracenen reducirt, durch HJ-Säure aber zu *Alkylanthrahydrüren* $C_6H_4\begin{<}\begin{matrix}CRH\\CH_2\end{matrix}\end{>}C_6H_4$ etc. (s. Ann. 212, 65).

Derivate des Anthranols, in welchen der Wasserstoff der CH-Gruppe durch *Phenyle* ersetzt ist (die sog. Phtalidine) entstehen aus den Triphenylcarbonsäuren beim Mengen mit Schwefelsäure (v. S. 871). Durch Oxydation werden sie in Phenyloxanthranole $C_6H_4\begin{<}\begin{matrix}CX(OH)\\CO\end{matrix}\end{>}C_6H_4$ (die Phtalideïne) übergeführt und geben beim Glühen mit Zinkstaub Phenylanthracene (S. 892). Das **Phenylanthranol** ist dem Anthranol sehr ähnlich und schmilzt bei 141—144°.

Dioxyanthracene $C_{10}H_6(OH)_2$. Von den 10 möglichen isomeren Diphenolen (s. S. 884 u. 888) sind 2 von der Form $HO.C_6H_3.C_2H_2.C_6H_3.OH$ aus den zwei Anthracendisulfosäuren beim Schmelzen mit Aetzkali erhalten worden. Durch Oxydation ihrer Acetylverbindung mit CrO_3 (s. oben) und Verseifen geben sie die entsprechenden Dioxyanthrachinone; die β-Verbindung (Chrysazol genannt) giebt Chrysazin, die α-Verbindung (Rufol) giebt Anthrarufin (s. S. 891). Ein drittes (Flavol genannt) entsteht aus β-Anthrachinondisulfosäure.

Das sog. **Anthrachinon** $C_{14}H_8O_2 = C_6H_4.C_2O_2.C_6H_4$, Diphenylendiketon (v. S. 884) entsteht ausser nach den angeführten synthe-

tischen Methoden, sehr leicht durch Oxydation von Anthracen, Anthrahydrür, Dichlor- und Dibromanthracen mit Salpetersäure oder Chromsäure. Man gewinnt es indem man zu der heissen Lösung von Anthracen in Eisessig gepulvertes Kaliumdichromat hinzufügt (Ann. Sup. 7, 285) oder billiger durch Oxydation mit der theoretischen Menge Chromsäuremischung.

Das Anthrachinon sublimirt in glänzenden gelben Nadeln, die bei 277° schmelzen, und löst sich in heissem Benzol und Salpetersäure. Es ist sehr beständig und wird durch Oxydationsmittel nur schwer verändert. Durch schweflige Säure wird es (unähnlich den wahren Chinonen, v. S. 686) nicht reducirt. Mit HJ-Säure auf 150° oder mit Zinkstaub und Ammoniak erhitzt bildet es wieder Anthracen. Beim Schmelzen mit Kalihydrat (bei 250°) zerfällt es in zwei Molecüle Benzoësäure; mit Natronkalk erhitzt bildet es Benzol neben wenig Diphenyl. Mit 1 Mol. Hydroxylamin verbindet es sich zu Anthrachinonoxim $C_{14}H_8O(N.OH)$, das über 200° sublimirt.

Mit Brom auf 100° erwärmt bildet Anthrachinon **Dibromanthrachinon** $C_{14}H_6Br_2O_2$, das in gelben Nadeln sublimirt. Leichter gewinnt man es durch Oxydation von Tetrabromanthracen mit Salpetersäure; ähnlich entsteht Dichloranthrachinon. Mit Kalilauge auf 160° erhitzt bildet es Alizarin. Ein **Monobromanthrachinon** (β) ist aus Tribromanthracen durch Oxydation erhalten worden und schmilzt bei 187°.

Durch Erwärmen von Anthracen mit verdünnter Salpetersäure (1 Th. mit 3 Th. Wasser) entsteht (neben Anthrachinon) **Dinitroanthrachinon** $C_{14}H_6(NO_2)_2O_2$. Es bildet gelbe Nadeln oder Blättchen, die bei 280° schmelzen und zeigt ähnlich der Pikrinsäure die Eigenschaft mit vielen Kohlenwasserstoffen krystallinische Verbindungen zu bilden (Reagenz von Fritsche). Das **Mononitrochinon** entsteht durch Kochen von Anthrachinon mit conc. Salpetersäure; ein hellgelbes Pulver, das bei 230° schmilzt (v. Ber. 16, 363). Durch Einwirkung von SO_4H_2 entstehen aus ihm verschiedene Farbstoffe (Ber. 17, 891).

Beim Erhitzen von Anthrachinon mit conc. Schwefelsäure auf 250—260° entsteht **β-Anthrachinon-monosulfosäure** $C_{14}H_7O_2.SO_3H$, welche aus Wasser in gelben Blättchen krystallisirt; mit Kalihydrat geschmolzen bildet sie Oxanthrachinon. Bei längerem Erhitzen mit 4—5 Th. Schwefelsäure entstehen zwei **Disulfosäuren** $C_{14}H_6O_2(SO_3H)_2$ (α und β). Erstere wird auch synthetisch durch Erhitzen von Orthobenzoylbenzoësäure (S. 853) mit rauchender Schwefelsäure erhalten. Beim Schmelzen mit KOH bildet die erstere Anthraflavinsäure (2 OH) und Flavopurpurin (3 OH), letztere dagegen Isoanthraflavinsäure (2 OH) und Anthrapurpurin (3 OH). Zwei isomere **Anthrachinon-disulfosäuren** (γ und δ) entstehen aus den zwei Anthracen-disulfosäuren durch Oxydation mit Salpetersäure, und bilden mit KOH geschmolzen Chrysazin, resp. Anthrarufin; zugleich entsteht das Trioxychinon, Oxychrysazin oder Oxyanthrarufin (s. S. 891).

Beim Erwärmen von Anthrachinon mit Zinkstaub und Alkalilauge

wird es zu **Anthrahydrochinon** $C_6H_4\begin{<}{C(OH)}{C(OH)}C_6H_4$ reducirt, welches durch Salzsäure in gelben Flocken gefällt wird. An der Luft oxydirt es sich wieder zu Anthrachinon.

Durch Einführung von Hydroxylen in das Anthrachinon deriviren den Phenolen entsprechende **Oxyanthrachinone** und zwar zwei Monoxyanthrachinone $C_6H_4.C_2O_2.C_6H_3.OH$ (α u. β) und 10 Dioxyanthrachinone (v. S. 884). von denen namentlich die letzteren als Farbstoffe Bedeutung haben. Sie entstehen aus den Brom(chlor)anthrachinonen und aus den Sulfosäuren beim Schmelzen mit Alkalien, wobei die substituirenden Gruppen durch Hydroxyle ersetzt werden. Bei stärkerem Schmelzen findet meist ein weiterer Eintritt von Hydroxylen statt (aus der Monosulfosäure entstehen Oxy- und Dioxyanthrachinon); ebenso beim Schmelzen der Oxychinone, — aber wie es scheint nur derjenigen Derivate, welche in jedem Benzolkern nicht mehr als 1 Hydroxyl enthalten (Ber. 11, 1613.

Synthetisch entstehen die Oxyantrachinone (ähnlich dem Anthrachinon) beim Erhitzen von Phtalsäureanhydrid mit Phenolen (ein- und mehrwerthigen) und Schwefelsäure auf 150° (v. S. 872):

$$C_6H_4\begin{<}{CO}{CO}O + C_6H_4(OH)_2 = C_6H_4\begin{<}{CO}{CO}C_6H_2(OH)_2 + H_2O$$

Pyrocatechin (1, 2) — Alizarin (1, 2).

Die Di- und Tetra-oxychinone entstehen auch aus Oxy- und Dioxybenzoësäuren beim Erhitzen mit Schwefelsäure, wobei indessen nur die Metaderivate reagiren (Ber. 18, 2142). Aus m-Oxybenzoësäure entstehen so drei Dioxyanthrachinone:

$$2C_6H_4(OH).CO_2H = HO.C_6H_3\begin{<}{CO}{CO}C_6H_3.OH + 2H_2O$$

Metaoxybenzoësäure — Dioxyanthrachinon.

Durch längeres Schmelzen mit Alkalien werden die Oxyanthrachinone in die sie componirenden Oxybenzoësäuren gespalten (ähnlich wie Antrachinon in Benzoësäure zerfällt) und kann diese Reaction zur Bestimmung der Ortisomerien dienen (Ber. 12, 1293).

Durch Erhitzen der Oxyantrachinone mit Zinnchlorür und Natronlauge werden in ihnen einzelne Hydroxyle reducirt (Ann. 183, 216). Beim Erhitzen mit Ammoniakwasser auf 150—200° werden einzelne OH-Gruppen durch Amidgruppen ersetzt, welche weiter mittelst Diazotirung eliminirt werden können (Ann. 183, 202). Durch Erhitzen mit Zinkstaub werden alle Anthrachinone zu Anthracen reducirt.

Oxyanthrachinone $C_{14}H_8O_3 = C_{14}H_7(O_2).OH$.

Das gew. **Oxanthrachinon** (β) entsteht aus Bromanthrachinon und Anthrachinonsulfosäure, ferner aus Phtalsäureanhydrid mit Phenol

(neben Erythrooxyanthrachinon), krystallisirt in schwefelgelben Nadeln, schmilzt bei 302° und sublimirt in Blättchen. Das isomere **Erythrooxyanthrachinon** (α) bildet pomeranzengelbe Nadeln, schmilzt bei 173—180° und sublimirt schon bei 150°. Beide Oxyanthrachinone geben beim Schmelzen mit Kalihydrat Dioxyanthrachinon (Alizarin).

Dioxyanthrachinone $C_{14}H_8O_4 = C_{14}H_6(O_2)(OH)_2$.

Von den 10 möglichen Isomeren (S. 884) sind 9 bekannt. Vier derselben enthalten die 2 OH-Gruppen in ein und demselben Benzolkern: das Alizarin (aus Brenzcatechin) hat die Structur (1,2), das Purpuroxyanthin ist (1,3), das Chinizarin (aus Hydrochinon) ist (1,4); das vierte Isomere (2,3) ist noch nicht ermittelt worden. Von diesen Dioxy- und den Polyoxy-anthrachinonen besitzen nur diejenigen deutliches Färbevermögen, welche 2 Hydroxyle in der Alizarinstellung enthalten (1,2) (Ber. 20, 862).

Ueber die Spectra der Dioxyanthrachinone (s. Ber. 19, 2327).

1) Das **Alizarin**, Dioxyanthrachinon (1,2), ist der Farbstoff der Krappwurzel (von *Rubia tinctorum*), in welcher es als Ruberythrinsäure (identisch mit Morindin aus *Morinda citrifolia*) enthalten ist. Letztere zerfällt beim Kochen mit verdünnten Säuren oder Alkalien, ferner beim Stehen mit Wasser unter Einwirkung eines in der Krappwurzel enthaltenen Fermentes, in Alizarin und Glycose:

$$C_{26}H_{28}O_{14} + 2H_2O = C_{14}H_8O_4 + 2C_6H_{12}O_6.$$

Die Zersetzung der Ruberythrinsäure in Alizarin und Glycose findet schon in der Krappwurzel bei längerem Liegen an der Luft statt. Es beruhte hierauf die frühere Gewinnung des Alizarins und die Anwendung der Krappwurzel in der Färberei. Später benutzte man verschiedene Krapppräparate, in denen die Umwandlung in Alizarin eine vollständigere war. So wurde das Garancin durch Behandeln der Krappwurzel mit Schwefelsäure gewonnen, welche die Ruberythrinsäure zerlegt, das entstandene Alizarin aber nicht verändert. Gegenwärtig wendet man zum Färben fast ausschliesslich reines künstliches Alizarin an.

Künstlich ist Alizarin zuerst von Graebe und Liebermann 1868 durch Erhitzen von Dibromanthrachinon mit Kalilauge erhalten worden. Aehnlich entsteht es auch aus Dichl- und Monobromanthrachinon, aus den zwei Oxyanthrachinonen aus Anthrachinonsulfosäure durch Schmelzen mit Kalihydra 250—270°. Es wird nach diesen Methoden jetzt fabrikm im Grossen dargestellt. Man löst die Schmelze in Wasser, mit Salzsäure das Alizarin und reinigt es durch Krystalli oder Sublimation. Ferner entsteht das Alizarin durch Er

von Phtalsäureanhydrid mit Pyrocatechin und Schwefelsäure (S. 888).

Das Alizarin krystallisirt aus Alkohol in röthlich gelben Prismen oder Nadeln mit 3 Mol. H_2O, welche bei 100° entweichen. Es schmilzt bei 282° und sublimirt in orangerothen Nadeln. Löst sich leicht in Alkohol und Aether, wenig in heissem Wasser. In conc. Schwefelsäure löst es sich mit dunkelrother Farbe, und wird durch Wasser unverändert ausgefällt. Seine Diacetylverbindung schmilzt bei 160°.

Das Alizarin ist ein Diphenol und verhält sich ähnlich den substituirten Phenolen wie eine Säure. In Alkalien löst es sich mit purpurrother Farbe; Kalk- und Barytsalze fällen aus diesen Lösungen die entsprechenden Salze als blaue Niederschläge. Durch Alaun- und Zinnsalze werden die Lösungen roth gefällt (Krapplacke); durch Eisenoxydsalze schwarzviolett.

Auf der Eigenschaft des Alizarins mit Metalloxyden gefärbte Verbindungen zu geben, beruht seine Anwendung in der Färberei und Kattundruckerei. Die Zeuge werden mit Thonerde gebeizt (indem man sie mit essigsaurem Aluminium tränkt oder bedruckt und erwärmt, wodurch Aluminiumhydrat sich in den Fasern absetzt) und dann in die Alizarinlösung getaucht; das gebildete Alizarinaluminat wird durch die Fasern fixirt. Bei der Türkischrothfärberei werden die Gewebe mit Oel und Alaun gebeizt.

Alizarinamid $C_{14}H_6O_2\begin{matrix}NH_2\\OH\end{matrix}$, durch Erhitzen von Alizarin mit Ammoniakwasser auf 200° erhalten, krystallisirt in metallglänzenden Nadeln, schmilzt gegen 225° und sublimirt. Mit Salzsäure auf 250° erhitzt oder beim Schmelzen mit Kalihydrat, bildet es wieder Alizarin; durch Diazotirung etc. wird es in Oxyanthrachinon übergeführt (S. 888).

β-Nitroalizarin $C_6H_4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}C_6H(NO_2)(OH)_2$ (1, 2, 3 — NO_2 in 3) *Alizarinorange*, durch Einwirkung von Untersalpetersäure-Dämpfen auf Alizarin oder von Salpetersäure auf die Lösung in Eisessig entstehend (Ber. 12, 584), krystallisirt aus Chloroform in orangerothen Blättchen mit grünem Reflex und schmilzt gegen 244°. Löst sich in Alkalien mit violettrother Farbe und bildet Lacke. Mit Salpetersäure oxydirt giebt es Phtalsäure. Das isomere α-Nitroalizarin (1, 2, 4) wird durch Nitrirung von Diacetylalizarin erhalten, schmilzt bei 195° und geht leicht in Purpurin über.

Durch Reduction von β-Nitroalizarin entsteht **β-Amidoalizarin**, das mit Essigsäureanhydrid eine Aethenylverbindung bildet, wodurch die Orthostellung der Amidogruppe zu einem Hydroxyl erwiesen wird (Ber. 18, 1666).

Durch Erhitzen von β-Nitroalizarin mit Glycerin und Schwefelsäure entsteht (in analoger Weise wie aus Nitrobenzol Chinolin) das

sog. *Alizarinblau* $C_{17}H_9NO_4$ — ein Derivat des Anthrachinolins (s. dieses) (s. Ber. 18, 447).

Von den Isomeren des Alizarins (S. 889) enthalten **Chinizarin** (1, 4), **Purpuroxanthin** (1, 3) und **Frangulinsäure** (aus dem Glycoside Frangulin) die beiden Hydroxyle an einem Benzolkern, — während in der **Anthraflavinsäure**, der **Isoanthraflavinsäure**, dem **Metabenzdioxyanthrachinon** (aus m-Oxybenzoësäure, S. 888), dem **Anthrarufin** und **Chrysazin** die zwei Hydroxyle in beiden Benzolkernen enthalten sind. Das Purpuroxanthin oder Xanthopurpurin entsteht auch durch Condensation von symm. Dioxybenzoësäure mit Benzoësäure (Ber. 19, 332).

Das Chrysazin entsteht aus seiner Tetranitroverbindung $C_{14}H_2(NO_2)_4(O_2)(OH)_2$, der sog. **Chrysamminsäure**, durch Reduction und Ersetzung der Amidgruppe. Letztere wird durch Erwärmen von Aloë mit conc. Schwefelsäure erhalten.

Trioxyanthrachinone $C_{14}H_5O_2(OH)_3$.

Dieselben entstehen durch Oxydation der Dioxyanthrachinone oder durch Schmelzen derselben mit Alkalien (v. S. 888).

1) **Purpurin** $C_6H_4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}C_6H(OH)_3$ (1, 2, 4) findet sich neben Alizarin in der Krappwurzel; man trennt es von letzterem mittelst kochender Alaunlösung, welche das Alizarin ungelöst lässt. Künstlich entsteht es aus Alizarin und Chinizarin durch Erhitzen mit MnO_2 und Schwefelsäure auf 150°; Purpuroxanthin oxydirt sich in alkalischer Lösung schon an der Luft zu Purpurin. Ferner wird es aus Tribromanthrachinon erhalten. Das Purpurin krystallisirt mit 1 Mol. H_2O in rothgelben Nadeln oder Prismen, welche bei 100° Wasser verlieren und dann sublimiren. Es löst sich in heissem Wasser, Alkohol, Aether und in Alkalien mit rein rother Farbe. Kalk- und Barytwasser geben purpurrothe Niederschläge. Gebeizte Zeuge werden ähnlich wie durch Alizarin gefärbt. Beim Kochen mit Salpetersäure wird es zu Phtalsäure und Oxalsäure oxydirt; mit Zinkstaub destillirt bildet es Anthracen. Seine Triacetylverbindung schmilzt bei 190—193°.

Durch Erhitzen von Purpurin mit wässerigem Ammoniak auf 150° entsteht Purpurinamid $C_{14}H_5O_2(OH)_2NH_2$ (v. Alizarinamid, (S. 890): es krystallisirt in metallglänzenden, braungrünen Nadeln, und giebt durch Ersetzung der Amidgruppe durch Wasserstoff Purpuroxanthin.

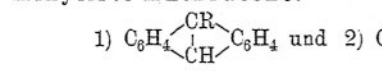
Isomer mit Purpurin sind **Anthragallol, Flavopurpurin, Anthrapurpurin** und **Oxychrysazin.**

Tetraoxyanthrachinone $C_{14}H_8O_6 = C_6H_2(OH)_2(C_2O_2)C_6H_2(OH)_2$ sind das sog. **Anthrachryson**, das aus symm. Dioxybenzoësäure durch Erhitzen mit Schwefelsäure gebildet wird (s. S. 888), und das **Ruflopin** $C_{14}H_8O_6$, aus Opiansäure (S. 785) und Protocatechusäure mit Schwefelsäure entstehend. Mit Zinkstaub erhitzt bilden beide Anthracen.

Ein **Pentooxyanthrachinon** $C_{14}H_8O_7 = C_6H_2(OH)_2(CO)_2C_6H(OH)_3$ entsteht (neben Anthrachryson und Rufigallussäure) durch Erhitzen von Gallussäure und symm. Dioxybenzoësäure mit Schwefelsäure (Ber. **19**, 751).

Die durch Erhitzen von Gallussäure und Digallussäure mit Schwefelsäure entstehende **Rufigallussäure** $C_{14}H_8O_8 + 2H_2O$ ist ein Hexaoxy-anthrachinon. Sie bildet rothbraune Krystalle, die bei 120° Wasser verlieren und in rothen Nadeln sublimiren. In conc. Kalilauge löst sie sich mit indigoblauer Farbe. Durch Natriumamalgam wird sie zu Alizarin reducirt.

Alkylirte Anthracene:



γ-Derivate α- u. β-Derivate.

Die Derivate der ersteren Form, welche als γ- oder Meso-Derivate bezeichnet werden (s. S. 884), entstehen aus den alkylirten Hydranthranolen (S. 886) beim Kochen mit Alkohol und etwas Salzsäure oder Pikrinsäure. Sie verbinden sich mit Pikrinsäure zu characteristischen Verbindungen (Ann. **212**, 100).

γ-**Aethylanthracen** $C_{14}H_9(C_2H_5)$ schmilzt bei 60°, **Isobutylanthracen** bei 57°, **Amylanthracen** bei 59°. Letzteres wird durch CrO_3 zu Amyloxanthranol oxydirt. Das diesen Alkylderivaten entsprechende **Phenylanthracen** $C_{14}H_9(C_6H_5)$ entsteht in analoger Weise aus Phenylanthranol (S. 886) beim Glühen mit Zinkstaub und schmilzt bei 152°.

Die Verbindungen der Formel 2 können in zwei Isomeren (α und β) existiren; bis jetzt ist indessen nur ein Methylanthracen bekannt.

Methylanthracen $C_{14}H_9.CH_3$ entsteht: aus Ditolylmethan und Ditolylaethan beim Leiten ihrer Dämpfe durch eine glühende Röhre (v. S. 883); beim Erhitzen von Emodin (s. u.) und von Chrysophansäure mit Zinkstaub; durch längeres Kochen von Benzoylxylol $C_6H_5.CO.C_6H_3(CH_3)_2$. Es findet sich im Rohanthracen und entsteht auch aus Terpentinöl in der Rothgluth. Es ist dem Anthracen sehr ähnlich, krystallisirt aus Alkohol in gelben Blättern, die bei 190° schmelzen. Mit Pikrinsäure bildet es eine in dunkelrothen Nadeln krystallisirende Verbindung. Mit Chromsäure in Eisessig oxydirt bildet es Anthrachinoncarbonsäure. Conc. Salpetersäure oxydirt es zu **Methylanthrachinon**, das auch im rohen Anthrachinon enthalten ist und bei 177° schmilzt (Ber. **16**, 695).

Ein Dioxychinon des Methylanthracens ist die **Chrysophansäure** $C_{14}H_5(CH_3)(O_2)(OH)_2 = C_{15}H_{10}O_4$, **Rheïnsäure**. Dieselbe findet sich in der Flechte *Parmelia parietina*, in den Sennesblättern (von Cassiaarten) und in der Rhabarberwurzel (von Rheumarten), und kann denselben durch Aether oder Alkalien entzogen werden. Sie krystallisirt in gold-

gelben Nadeln oder Prismen, die bei 162° schmelzen und theilweise unzersetzt sublimiren. Löst sich in Alkalien mit purpurrother Farbe. Durch Zinkstaub wird sie zu Methylanthracen reducirt.

Ein isomeres Dioxymethylanthrachinon ist das sog. **Methylalizarin** $C_{15}H_{10}O_4$, welches aus der Methylanthrachinonsulfosäure durch Schmelzen mit Alkalien erhalten wird. Es ist dem Alizarin sehr ähnlich, schmilzt bei 250—252° und sublimirt leicht in rothen Nadeln. Löst sich in Alkalien mit blauvioletter Farbe.

Ein Trioxychinon des Methylanthracens ist das **Emodin** $C_{15}H_{10}O_5 = C_{14}H_4(CH_3)O_2(OH)_3$, welches sich in der Faulbeerrinde und der Rhabarberwurzel neben Chrysophansäure findet. Mit Zinkstaub destillirt bildet es Methylanthracen. Orangerothe Krystalle, die bei 245—250° schmelzen.

Dimethylanthracen $C_{14}H_8(CH_3)_2$ ist aus hochsiedenden Anilinölen erhalten und bildet glänzende Blättchen, die bei 224—225° schmelzen. Durch Oxydation bildet es ein Chinon und eine Mono- und Dicarbonsäure. Isomere **Dimethylanthracene** sind erhalten worden aus Xylolchlorid $C_6H_4(CH_3).CH_2Cl$ beim Erhitzen mit Wasser (bei 200° schmelzend), aus Toluol und CH_2Cl_2 mit $AlCl_3$ (Smp. 225°), und aus Aethylidenchlorid $CH_3.CHCl_2$ und Benzol mit $AlCl_3$. Letzteres enthält die zwei Methyle an die mittleren 2C-Atome gebunden und schmilzt bei 179°.

Ueber **Dimethylanthrachinone** $C_{14}H_6O_2(CH_3)_2$, s. Ber. **20**, 1364.

Anthracencarbonsäuren:

γ-Säure

α- u. β-Säure

γ-Anthracencarbonsäure (ihr Chlorid) entsteht durch Erhitzen von Anthracen mit $COCl_2$ auf 200° (Ber. **18**, 3169, **20**, 701). Sie ist in heissem Wasser schwer löslich, leicht in Alkohol, krystallisirt in gelblichen Nadeln und schmilzt bei 206°, unter Zersetzung in CO_2 und Anthracen. Durch CrO_3 in Eisessiglösung wird sie zu Anthrachinon oxydirt.

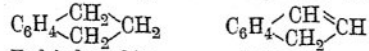
Die **α- und β-Säure** entstehen aus den Anthracenmonosulfosäuren mittelst der Cyanide und aus Anthrachinoncarbonsäure durch Reduction mit Ammoniak und Zinkstaub; die α-Säure schmilzt gegen 260°, die β-Säure bei 280°.

Die **Anthrachinoncarbonsäuren** $C_6H_4(C_2O_2)C_6H_3.CO_2H$ entstehen durch Oxydation der α- und β-Carbonsäure und von Methylanthrachinon mit CrO_3 in Eisessig. Beide schmelzen bei 285°.

Eine Trioxyanthrachinoncarbonsäure ist das sog. **Pseudopurpurin** $C_{15}H_8O_7 = C_{14}H_4O_2(OH)_3.CO_2H$, Purpurincarbonsäure. Es findet sich im Rohpurpurin (aus Krapp) und krystallisirt aus Chloroform in rothen Blättchen, die bei 218—220° schmelzen. Bei längerem Erhitzen auf 180° oder beim Kochen mit Kalilauge zerfällt es in CO_2 und Purpurin.

Indonaphten- und Hydrindonaphten-Gruppe.

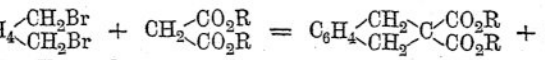
Als Uebergangsglieder vom Benzol zu dem zwei 6-gliedrige Kohlenstoffkerne enthaltenden Naphtalin (s. unten) können Indonaphten und Hydrindonaphten aufgefasst werden:

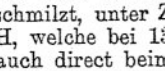


Hydrindonaphten — Indonaphten.

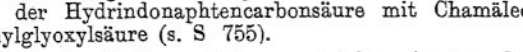
Dieselben enthalten ausser dem Benzolkern einen 5-gliedrigen Kohlenstoffring, von welchem 2 C-Atome zugleich dem Benzolring angehören. Bisher sind nur Derivate dieser Stammkerne erhalten worden.

Die Derivate des Hydrindonaphtens sind in analoger Weise wie die des Tetra- und Pentamethylens (S. 504) erhalten worden: durch Einwirkung von o-Xylylenbromid (S. 557) auf Malonsäureester mit Natriumalkoholat:



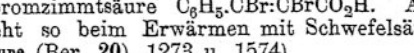
entsteht der Ester der **Hydrindonaphtendicarbonsäure** $C_9H_8(CO_2H)_2$, welche bei 199° schmilzt, unter Zersetzung in CO_2 und **Hydrindonaphtencarbonsäure** $C_9H_9.CO_2H$, welche bei 130° schmilzt und unzersetzt destillirt. Letztere entsteht auch direct beim Verseifen des **Acetylhydrindonaphtencarbonsäureesters**  , welcher durch Einwirkung von o-Xylylenbromid auf Acetessigester etc. gebildet wird (Ber. **18**, 378). Durch Oxydation der Hydrindonaphtencarbonsäure mit Chamäleon entsteht Carbophenylglyoxylsäure (s. S 755).

Derivate des Indonaphtens entstehen (analog der Bildungsweise der Cumaronderivate nach Hantsch, s. S. 816) durch Condensation von Benzolderivaten, welche eine Seitenkette von 3 C-Atomen enthalten, wie Dibromzimmtsäure $C_6H_5.CBr{:}CBrCO_2H$. Aus Benzylacetessigester entsteht so beim Erwärmen mit Schwefelsäure **α-Methylindonaphten-β-carbonsäure** (Ber. **20**), 1273 u. 1574).



Methylindonaphtencarbonsäure.

Eine andere Bildungsweise der Indonaphten- und Hydrindonaphten-derivate beruht auf der Umwandlung von Derivaten des β-Naphtochinons und α-Naphtochinonimid's (Ber. **20**, 1267, 1510, 2053):



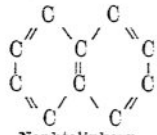
α-Naphtochinon — Keto-indonaphten.

---

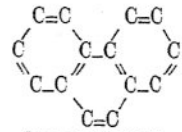
4) Derivate mit condensirten Benzolkernen.

Die hierher gehörenden Benzolkohlenwasserstoffe enthalten zwei oder mehrere Benzolkerne in der Weise mit einander verbunden, dass je zwei Kernen zwei benachbarte Kohlenstoffatome gemeinsam angehören — wie aus folgenden Structurformeln der

Kerne des Naphtalins $C_{10}H_8$ und Phenanthrens $C_{14}H_{10}$ ersichtlich ist:



Naphtalinkern



Phenanthrenkern.

Das Phenanthren, mit 3 Benzolringen, kann auch als ein Diphenyl C_6H_5–C_6H_5 aufgefasst werden, in welchem zwei mit einander verbundene Kohlenstoffatome C=C in zwei Orthostellungen der beiden Benzolkerne eingefügt sind, in der Weise, dass ein dritter Benzolring gebildet wird.

Eine ähnliche Structur besitzen Pyren $C_{16}H_{10}$, Chrysen $C_{18}H_{12}$, Picen $C_{22}H_{14}$, ferner Acenaphten $C_{14}H_{10}$, Fluoranthen $C_{15}H_{10}$ und andere Kohlenwasserstoffe, welche alle in den hochsiedenden Antheilen des Steinkohlentheers enthalten sind.

---

1) Naphtalingruppe.

Der dieser Gruppe zu Grunde liegende Stammkörper, das Naphtalin $C_{10}H_8$ zeigt in seinem Gesammtverhalten die grösste Aehnlichkeit mit dem Benzol; es entsteht gleich letzterem durch Einwirkung von Glühhitze auf verschiedene Kohlenstoffverbindungen und findet sich daher auch im Steinkohlentheer. Durch Ersetzung der Wasserstoffatome leiten sich von ihm, in ganz analoger Weise wie vom Benzol, zahlreiche Derivate ab, von denen im Folgenden nur die wichtigsten Stellung finden*).

Directe synthetische Bildungsweisen des Naphtalins oder seiner Derivate (v. S. 548) sind bisher nur wenige bekannt

Beim Leiten von Phenylbutylen $C_6H_5.CH_2.CH_2.CH{:}CH_2$ oder dessen Dibromides in Dampfform über glühenden Aetzkalk entsteht Naphtalin, indem eine Schliessung der Seitenkette von 4 C-Atomen zu einem Benzolringe stattfindet:

$$C_6H_5.CH_2.CH_2.CHBr.CH_2Br = C_6H_4\begin{matrix}\diagup CH{:}CH\\ \diagdown CH{:}CH\end{matrix} + 2HBr + H_2.$$

Eine directe Synthese des zweiten Benzolringes erfolgt in ähnlicher Weise wie diejenige des Tetramethylenringes (S. 504) oder des Hydrindonaphtens (S. 894), wenn man o-Xylylenbromid auf die Dinatriumverbindung des Acetylentetracarbonsäureesters (S. 470) einwirken lässt (v. Baeyer u. Perkin, Ber. 17, 448):

---

*) Eine ausführliche Monographie der Naphtalinderivate s. Reverdin und Nölting „Ueber die Constitution des Naphtalins". 2. Auflage 1887.

$$C_6H_4\begin{matrix}CH_2Br\\CH_2Br\end{matrix} + \begin{matrix}CNa(CO_2R)_2\\CNa(CO_2R)_2\end{matrix} = C_6H_4\begin{matrix}CH_2{-}C(CO_2R)_2\\CH_2{-}C(CO_2R)_2\end{matrix} + 2NaBr.$$

Es entsteht hierbei zunächst der Ester der Tetrahydro-naphtalintetracarbonsäure, welcher beim Verseifen Tetrahydronaphtalindicarbonsäure giebt; letztere bildet bei der Destillation ihres Silbersalzes Naphtalin.

Die vermeintliche Bildung von Naphtalinderivaten beim Erhitzen von Benzylacetessigester (S. 753) mit Schwefelsäure (Ber. **16**, 516) ist durch neuere Untersuchungen in Frage gestellt (Ber. **20**, 1575).

Sehr bemerkenswerth ist die Bildung von α-Naphtol aus Phenylisocrotonsäure (S. 893) durch einfache Abspaltung von Wasser bei längerem Kochen:

$$C_6H_5\begin{matrix}CH{:}CH\\OC(OH).CH_2\end{matrix} = C_6H_4\begin{matrix}CH{:}CH\\C(OH){:}CH\end{matrix} + H_2O$$

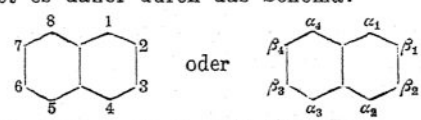
Phenylisocrotonsäure — α-Naphtol.

Interessant ist ferner die Bildung von α-Naphtylamin durch Condensation von Anilin mit Furfuran, beim Erhitzen von Anilin mit Brenzweinsäure und $ZnCl_2$ (Ber. **20**, Ref. 221):

$$C_6H_5(NH_2) + O\begin{matrix}CH{:}CH\\CH{:}CH\end{matrix} = C_6H_3(NH_2)\begin{matrix}CH{:}CH\\CH{:}CH\end{matrix}$$

Anilin — Furfuran — α-Naphtylamin.

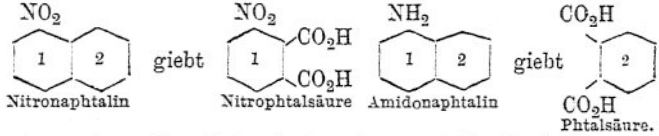
Constitution. Das Naphtalin besteht, wie auch durch die obigen Synthesen bestätigt wird, aus zwei symmetrisch condensirten Benzolkernen (s. S. 895) (Erlenmeyer und Graebe 1866). Man bezeichnet es daher durch das Schema:



in welchem die Zahlen die 8 Affinitäten der zwei Benzolkerne bezeichnen. Diesem Schema entsprechend sind die Stellen 1, 4, 5 und 8 gleichwerthig, ebenso die Stellen 2, 3, 6 und 7 (ähnlich wie im Anthracen und Anthrachinon, S. 884); die ersteren werden als α-Stellungen, die letzteren als β-Stellungen bezeichnet. Es folgt hieraus, dass durch Ersetzung von Wasserstoff im Naphtalin je 2 isomere Monoderivate $C_{10}H_7X$ (α und β) und je 10 isomere Biderivate $C_{10}H_6X_2$ deriviren können.

Diese Schlüsse über die Zahl der Isomeren und die angenommene Structur des Naphtalinkerns sind durch zahlreiche Reactionen völlig erwiesen. Das Vorhandensein eines Benzolringes im Naphtalin folgt aus seinen synthetischen Bildungsweisen (s. o.) und aus seiner Oxydation zu Phtalsäure $C_6H_4(CO_2H)_2$, in welcher die 2 C-Atome der Carboxylgruppen sich in der Orthostellung befinden. Die Existenz des zweiten

Benzolringes ergiebt sich daraus, dass bei Zerstörung auch des ersten Benzolringes (bei Oxydationen) Phtalsäure oder deren Derivate gebildet werden. So entsteht aus Nitronaphtalin $C_{10}H_7(NO_2)$ durch Zerstörung des einen Benzolringes Nitrophtalsäure $C_6H_3(NO_2)(CO_2H)_2$; reducirt man aber das Nitronaphtalin zu Amidonaphtalin und oxydirt letzteres, so wird der die Amidogruppe haltende Benzolring zerstört und wiederum ein Benzolderivat — die Phtalsäure $C_6H_4(CO_2H)_2$ gebildet:



Nitronaphtalin — Nitrophtalsäure — Amidonaphtalin — Phtalsäure.

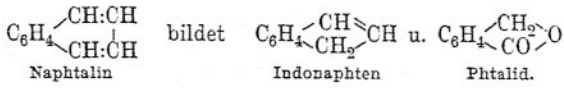
Zu ganz analogen Resultaten hat auch zuerst die Oxydation von gechlorten Naphtalinen geführt (Graebe, Ann. 149, 20).

Das Vorhandensein von zwei verschiedenen Stellungen (α und β) im Naphtalin ergiebt sich aus der Existenz zweier isomerer Reihen von Monoderivaten des Naphtalins $C_{10}H_7X$. Der directe Nachweis, dass im Naphtalin vier α-Stellungen (2 in jedem Benzolkern) vorhanden sind, ist von Atterberg geführt worden (Ber. 9, 1736 u. 10, 547).

Dass die α-Stellungen dem Orte 1 (= 4, 5, 8) entsprechen, ergiebt sich daraus, dass nur die α-Derivate befähigt sind ein wahres Chinon (α-Naphtochinon) zu bilden (Liebermann, Ann. 163, 225). Der Beweis, dass die α-Stellungen sich neben den den beiden Benzolkernen gemeinsamen 2 C-Atomen befinden, ist von Nölting und Reverdin erbracht worden (Ber. 13, 36). Ein evidenter Beweis dafür ist auch durch die Bildung von α-Naphtol aus Isophenylcrotonsäure (S. 896) gegeben.

Das **Naphtalin** $C_{10}H_8$ findet sich im Steinkohlentheer und wird aus dem von 180—200° destillirenden Theile desselben durch Auskrystallisiren gewonnen; man reinigt es durch Destillation mit Wasser und Sublimation. Es ist in kaltem Alkohol schwer, in Aether und heissem Alkohol leicht löslich, krystallisirt und sublimirt in glänzenden Blättern, schmilzt bei 79° und siedet bei 218°. Es zeichnet sich durch grosse Flüchtigkeit aus, destillirt leicht mit Wasserdampf über und besitzt einen charakteristischen Geruch. Mit Pikrinsäure bildet es eine krystallinische Verbindung $C_{10}H_8 . C_6H_2(NO_2)_3OH$, die aus Alkohol in gelben Nadeln krystallisirt und bei 149° schmilzt. Durch Chromsäuremischung wird das Naphtalin allmählig vollständig zu CO_2 verbrannt (v. S. 726); beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure wird es (durch Zerstörung eines Benzolringes) zu Phtalsäure oxydirt. In analoger Weise verhalten sich die meisten Naphtalinderivate.

Als Zwischenproducte der Oxydation entstehen aus verschiedenen Naphtalinverbindungen Derivate des Indonaphtens (s. S. 890), wie auch des Phtalid's (S. 762) (Ber. 19, 1156):



Naphtalin Indonaphten Phtalid.

Gleich dem Benzol bildet das Naphtalin mit Wasserstoff und Chlor *Additionsproducte*. Die Hydrüre (Di- bis Dekahydrür $C_{10}H_{18}$) entstehen durch Erhitzen von Naphtalin mit PH_4J oder mit HJ-Säure und Phosphor (v. S. 555).

Naphtalindihydrür $C_{10}H_{10}$ entsteht auch durch Einwirkung von Natrium auf die Lösung von α-Naphtonitril $C_{10}H_7.CN$ in absol. Alkohol (v. S. 722); ein bei 211° siedendes Oel, das in der Kälte erstarrt und dann bei +15° schmilzt. Das **Tetrahydrür** $C_{10}H_{12}$ ist eine stark riechende Flüssigkeit, die bei 205° siedet. Das **Hexahydrür** $C_{10}H_{14}$ siedet bei 200°. In der Glühhitze zerfallen die Hydrüre wieder in Wasserstoff und Naphtalin.

Leitet man Chlorgas über Naphtalin, so schmilzt es und bildet Chloradditionsproducte (v. S. 566). Das **Dichlorid** $C_{10}H_8Cl_2$ bildet ein gelbliches Oel und zerfällt leicht in HCl und Chlornaphtalin $C_{10}H_7Cl$. Das **Tetrachlorid** $C_{10}H_8Cl_4$ krystallisirt aus Chloroform in grossen Rhomboëdern und schmilzt bei 182°; zerfällt mit alkoh. Kali gekocht in 2HCl und Dichlornaphtalin $C_{10}H_6Cl_2$.

Durch Oxydation von Chlornaphtalinen mit Chamäleon entstehen Chlorphtalide wie $C_6H_2Cl_2{<}\begin{matrix}CH_2\\CO\end{matrix}{>}O$ (Ber. 19, 1155).

Halogenderivate.

α-Chlornaphtalin $C_{10}H_7Cl$ entsteht beim Chloriren von siedendem Naphtalin, ferner aus Naphtalindichlorid (s. o.) mit alkoh. Kali, aus α-Naphtalinsulfosäure mit PCl_5 und aus α-Amidonaphtalin mittelst salpetriger Säure. Es bildet eine gegen 263° siedende Flüssigkeit. **β-Chlornaphtalin**, aus β-Naphtol und β-Naphtylamin, bildet perlmutterglänzende Blätter, schmilzt bei 61° und siedet gegen 257°. **Perchlornaphtalin** $C_{10}Cl_8$, das Endproduct der Chlorirung, schmilzt gegen 203° und siedet gegen 400°.

α-Bromnaphtalin $C_{16}H_7Br$ entsteht durch Bromiren, ist flüssig und siedet bei 280°. **β-Bromnaphtalin**, aus β-Naphtylamin und β-Naphtol, bildet glänzende Blättchen und schmilzt bei 68°.

α-Jodnaphtalin $C_{10}H_7J$, aus Quecksilbernaphtyl mit Jod entstehend, erstarrt erst in der Kälte und siedet gegen 305°. **β-Jodnaphtalin**, aus β-Naphtylamin, schmilzt bei 54°.

Homologe Naphtaline entstehen aus den zwei Bromnaphtalinen durch Einwirkung von Alkylhaloiden und Natrium (s. S. 552), oder leichter aus Naphtalin und Alkylbromiden mittelst $AlCl_3$.

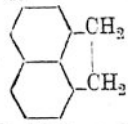
Die methylirten Naphtaline finden sich im Steinkohlentheer.

α-Methylnaphtalin $C_{10}H_7.CH_3$, aus α-Bromnaphtalin und α-Naphtylessigsäure (S. 911), ist flüssig und siedet bei 240—242°. **β-Methylnaphtalin**, aus Steinkohlentheer, schmilzt bei 32° und siedet bei 242° (Ber. 17, 842).

Dimethylnaphtalin $C_{10}H_6(CH_3)_2$, aus Dibromnaphtalin und aus Steinkohlentheer, siedet bei 251°.

α-Aethylnaphtalin $C_{10}H_7.C_2H_5$ aus α-Bromnaphtalin siedet gegen 259°. **β-Aethylnaphtalin**, aus β-Bromnaphtalin, siedet bei 250° (Ber. 17, 1179).

Beim Leiten von α-Aethylnaphtalin (oder von Benzol mit Aethylen) durch eine glühende Röhre, oder durch Einwirkung von alkoh. Kali auf α-Bromaethylnaphtalin $C_{10}H_7.C_2H_4Br$ (aus α-Aethylnaphtalin mit Brom bei 180°) entsteht **Acenaphten** $C_{12}H_{10}$

$$C_{10}H_7.CH_2.CH_3 = \text{  } + H_2,$$

ähnlich wie aus Phenylbutylen Naphtalin gebildet wird (v. S. 895). Da durch Oxydation des Acenaphtens mit Chromsäuremischung Naphtalsäure (S. 911) entsteht, so ist die Seitenkette C_2H_4 in zwei α-Stellungen (α_1 und α_8 — s. S. 896) des Naphtalins eingefügt (s. Ber. 20, 237 u. 657).

Das Acenaphten findet sich auch im Steinkohlentheer und scheidet sich aus dem bei 260—280° siedenden Theile beim Abkühlen aus. Es krystallisirt aus heissem Alkohol in langen Nadeln, schmilzt bei 95° und siedet bei 277°. Durch Chromsäuremischung wird es zu Naphtalsäure $C_{10}H_6(CO_2H)_2$ oxydirt. Mit Pikrinsäure verbindet es sich zu $C_{12}H_{10}.C_6H_2(NO_2)_3.OH$, das in langen Nadeln krystallisirt und bei 161° schmilzt.

Leitet man Acenaphtendampf über glühendes Bleioxyd, so entsteht durch Abspaltung von 2H **Acenaphtylen** $C_{10}H_6\begin{matrix}CH\\ \|\\ CH\end{matrix}$, das aus Alkohol in gelben Tafeln krystallisirt, schon bei gew. Temperatur sublimirt, bei 92° schmilzt und bei 270° unter theilweiser Zersetzung siedet. Seine Pikrinsäureverbindung schmilzt bei 202°. Durch Chromsäuremischung wird es gleich dem Acenaphten zu Naphtalsäure oxydirt.

Nitronaphtaline.

Nitrosonaphtalin $C_{10}H_7(NO)$ entsteht durch Einwirkung von Nitrosylbromid auf Quecksilberdinaphtyl in CS_2-Lösung. Aus der Lösung in Benzol wird es durch Ligroïn in gelben Warzen abgeschieden, die sich an der Luft röthen. Es schmilzt bei 89°, zersetzt sich bei 134°, besitzt einen scharfen Geruch und ist mit Wasserdampf leicht flüchtig. Löst sich in Schwefelsäure mit kirschrother Farbe. Die Lösung in Phenol wird durch Schwefelsäure tief blau gefärbt (vgl. S. 577).

α-Nitronaphtalin $C_{10}H_7(NO_2)$ entsteht durch Nitriren von Naphtalin, am besten indem man letzteres in Eisessig löst, gew. Salpetersäure hinzufügt und gegen $^1/_2$ Stunde erwärmt. Es krystallisirt aus Alkohol in gelben Prismen, schmilzt bei 61° und

siedet bei 304°. Mit Chromsäure oxydirt giebt es α-Nitrophtalsäure.

β-Nitronaphtalin $C_{10}H_7(NO_2)$ entsteht aus β-Nitronaphtylamin mittelst der Diazoverbindung, krystallisirt in gelben Nadeln und schmilzt bei 79°. Giebt durch Reduction β-Naphtylamin (Ber. **20**, 891).

Beim Kochen von Nitronaphtalin mit gew. Salpetersäure oder beim Erwärmen von Naphtalin mit Salpetersäure und Schwefelsäure entstehen zwei **Dinitronaphtaline** $C_{10}H_6(NO_2)_2$. Die sog. *α-Verbindung* (wahrscheinlich 1,5) krystallisirt in farblosen Prismen und schmilzt bei 214°. Die sog. *β-Verbindung* krystallisirt in rhombischen Tafeln, schmilzt bei 170°. Sie enthält die zwei NO_2-Gruppen in zwei α-Stellungen, wahrscheinlich in 1 und 8 (ähnlich wie im Acenaphten und in der Naphtalsäure, S. 711), welche Stellung als *Peri-stellung* bezeichnet wird und der Orthostellung (1,2) in ihrem Verhalten sehr ähnlich ist (Ber. **18**, 2883 u. **20**, 240).

Ein drittes sog. γ-Dinitronaphtalin (2,4) ist aus Dinitro-α-naphtylamin (1, 2, 4) erhalten worden und schmilzt bei 144° (Ber. **20**, 973).

Durch Kochen der Dinitronaphtaline mit rauchender Salpetersäure sind 3 **Trinitro-** und 2 **Tetranitro-**naphtaline erhalten worden.

Amidonaphtaline $C_{10}H_7.NH_2$, Naphtylamine.

α-Naphtylamin, wird durch Reduction von α-Nitronaphtalin gewonnen oder durch Erhitzen von α-Naphtol mit $CaCl_2$- oder $ZnCl_2$-Ammoniak auf 250° (s. S. 579). Es bildet in Alkohol leicht lösliche, farblose Nadeln oder Prismen, schmilzt bei 50° und siedet bei 300°. An der Luft färbt es sich roth, sublimirt leicht und besitzt einen stechenden Geruch. Mit Säuren bildet es krystallinische Salze. Durch Oxydationsmittel (wie Chromsäure, Eisenchlorid, Silbernitrat) wird in den Lösungen der Salze ein blauer Niederschlag erzeugt, der sich in kurzer Zeit in ein rothes Pulver von sog. Oxynaphtamin $C_{10}H_9NO$ verwandelt. Beim Kochen mit Chromsäuremischung bildet Naphtylamin α-Naphtochinon.

Durch Nitriren von Acetnaphtylamin (bei 159° schmelzend) entstehen zwei Nitroverbindungen, aus denen durch Verseifen mit Kalilauge zwei **Nitronaphtylamine** $C_{10}H_6(NO_2).NH_2$, α- und β- gebildet werden (Ber. **19**, 796).

Die α-Verbindung (α$_2$ oder 1, 4) ist in Alkohol schwer löslich, krystallisirt in orangegelben Nadeln und schmilzt bei 191°. Durch Oxydation bildet sie α-Naphtochinon, durch Ersetzung der Amidgruppe entsteht α-Nitronaphtalin, durch Kochen mit Kalilauge α-Nitronaphtol (v. S. 653).

Die β-Verbindung (αβ oder 1, 2) schmilzt bei 144° und bildet mit Kalilauge gekocht β-Nitronaphtol; durch salpetrige Säure und Alkohol entsteht β-Nitronaphtalin (Ber. **19**, 802).

β-Naphtylamin wird leicht durch Erhitzen von β-Naphtol mit $ZnCl_2$-Ammoniak auf 210° gewonnen (neben Dinaphtylamin $(C_{10}H_7)_2NH$). Es krystallisirt aus heissem Wasser in perlmutterglänzenden Blättchen und schmilzt bei 112°. Es ist geruchlos und wird durch Oxydationsmittel nicht gefärbt.

Durch Nitriren von Acet-β-naphtylamin und Verseifen entsteht **γ-Nitronaphtylamin** $C_{10}H_6(NO_2).NH_2$, das bei 127° schmilzt, und mit salpetriger Säure und Alkohol α-Nitronaphtalin giebt.

Beim Erhitzen der Naphtylamine mit $ZnCl_2$ oder mit HCl bei 179—190° oder mit α- und β-Naphtol (v. S. 579) entstehen verschiedene **Dinaphtylamine** $(C_{10}H_7)_2NH$. Das sog. β-Dinaphtylamin, das als Nebenprodukt bei der technischen Darstellung von β-Naphtylamin gewonnen wird, bildet perlmutterglänzende Blättchen und schmilzt bei 171°. Mit conc. Salzsäure auf 150° erhitzt, zerfällt es in β-Naphtylamin und β-Naphtol. Beim Erhitzen mit Schwefel bildet es das dem Thiodiphenylamin (S. 591) ganz analoge **Thio-β-dinaphtylamin** $C_{10}H_6\begin{smallmatrix}NH\\S\end{smallmatrix}C_{10}H_6$, aus welchem beim Erhitzen mit Kupfer **Dinaphtylcarbazol** $\begin{smallmatrix}C_{10}H_6\\C_{10}H_6\end{smallmatrix}NH$ (v. S. 836) und **Oxydinaphtylamin** $O\begin{smallmatrix}C_{10}H_6\\C_{10}H_6\end{smallmatrix}NH$ gebildet werden (Ber. **19**, 2241).

Beim Erhitzen von HCl- α u. β-Naphtylamin mit Anilin auf 240° oder leichter von α- und β-Naphtol mit Anilin und $ZnCl_2$ entstehen die **Phenylnaphtylamine** $C_{10}H_7.NH.C_6H_5$. Letztere geben durch Paarung mit Diazosalzen (wie Diazobenzolsulfosäure, S. 650) Azofarbstoffe, aus denen beim Kochen mit Säuren **Naphtophenazine** gebildet werden (Ber. **20**, 572).

Durch Paarung von Tolyl-β-naphtylamin mit Azobenzol-diazodisulfosäure $C_6H_4(SO_3H).N_2.C_6H_3\begin{smallmatrix}N_2\\SO_3\end{smallmatrix}$ entsteht das sog. *Wollschwarz*.

Diamidonaphtaline $C_{10}H_6(NH_2)_2$, **Naphtylendiamine** sind durch Reduction von Dinitro- und Nitroamido-naphtalinen, und durch Spaltung von Amidoazonaphtalinen erhalten worden.

(1, 2)-*Naphtylendiamin* ($\alpha\beta$), aus β-Nitro-α-naphtylamin und aus β-Naphtochinondioxim (S. 908) (Ber. **19**, 179, 803), krystallisirt aus heissem Wasser in silberglänzenden Blättchen und schmilzt bei 98°. Als ein Orthodiamin vermag es Phenazinverbindungen zu bilden (Ber. **19**, 180, 914).

(1, 3)-*Naphtylendiamin* entsteht aus γ-Dinitronaphtalin und giebt als ein Metadiamin (v. S. 613) mit Diazobenzolsulfosäure ein Chrysoidin.

(1, 4)-*Naphtylendiamin* entsteht durch Reduction von α-Nitronaphtylamin und durch Spaltung von α-Amidoazonaphtalin durch Zinn und Salzsäure. Krystallisirt in glänzenden Schuppen, schmilzt bei 120° und bildet mit Eisenchlorid leicht α-Naphtochinon.

(1, 8)-*Naphtylendiamin*, mit den Amidogruppen in der Peri-stellung (v. S. 900) entsteht aus sog. β-Dinitronaphtalin durch Reduction, bildet weisse Nadeln und schmilzt bei 66°. Mit Eisenchlorid giebt es einen braunen Niederschlag. Mit Benzaldehyd verbindet es sich, ähnlich den Orthodiaminen (S. 615), zu einem Aldehydin (Ber. **18**, 2883).

Durch Einwirkung von salpetriger Säure (oder Natriumnitrit) auf die Salze der Naphtylamine entstehen Diazoverbindungen des Naphtalins, welche den Diazobenzolverbindungen ganz analog sind (s. S. 616) und mit Anilinen und Phenolen Azofarbstoffe bilden (v. S. 637).

Die Azonaphtaline $C_{10}H_7.N_2.C_{10}H_7$ konnten nicht aus den Nitronaphtalinen durch Reduction mit alkoh. Kali erhalten werden (v. S. 627).

α-Azonaphtalin entsteht aus α-Amidoazonaphtalin (s. u.) durch Kochen seiner Diazoverbindung $C_{10}H_7.N_2.C_{10}H_7.N_2X$ mit Alkohol (v. S. 620) (Ber. 18, 298, 3252). Es krystallisirt in rothen Nadeln oder stahlblauen kleinen Prismen, schmilzt bei 190° und sublimirt leicht. Löst sich in conc. Schwefelsäure mit blauer Farbe, die bei 180° violett wird. Durch Kochen mit alkoh. Natronlauge und Zinkstaub entsteht **Hydrazonaphtalin** $C_{10}H_7.NH.NH.C_{10}H_7$, das farblose Blättchen bildet und bei 275° schmilzt. Letzteres geht beim Erwärmen mit Salzsäure in das isomere **Naphtidin** $H_2N.C_{10}H_6.C_{10}H_6.NH_2$, Diamidodinaphtyl über, (v. Benzidin, S. 835) (Ber. 18, 3255).

Aus β-Amidoazonaphtalin (s. u.) entsteht in analoger Weise (mittelst der Diazoverbindung) **β-Oxyazonaphtalin** $C_{10}H_7.N_2.C_{10}H_6.OH$ (Ber. 19, 1281). Ueber **αβ-Azonaphtalin** s. Ber. 20, 612.

Amidoazonaphtaline $C_{10}H_7.N_2.C_{10}H_6.NH_2$.

α-Amidoazonaphtalin entsteht durch Einwirkung von salpetriger Säure auf α-Naphtylamin in alkoh. Lösung, indem sich das zunächst entstehende Diazoamidonaphtalin $C_{10}H_7.N_2.NH.C_{10}H_7$ (v. S. 628) umlagert. Man gewinnt es durch Einwirkung von Natriumnitrit (1 Mol.) auf die wässerige Lösung von HCl-Naphtylamin (2 Mol.) und Neutralisiren mit Soda (Ber. 18, 298), wobei es sich als brauner Niederschlag abscheidet. Es krystallisirt aus Alkohol in braunrothen Nadeln oder Blättchen mit grünem Metallglanz, und schmilzt bei 180°. Mit 1 Aeq. der Säuren bildet es wenig beständige gelbe Salze, die durch conc. Säuren (bei Gegenwart von Alkohol) dunkelblau gefärbt werden. Durch Zinn und Salzsäure wird es in α-Naphtylamin und (1, 4)-Naphtylendiamin (S. 901) gespalten. Beim Erhitzen mit HCl-Naphtylamin entsteht *Naphtalinroth*, das zu den Safraninfarbstoffen gehört.

β-Amidoazonaphtalin, aus β-Naphtylamin, bildet rothe Nadeln, die bei 156° schmelzen und stellt nur eine sehr schwache Base dar (Ber. 19, 1282).

αβ-Amidoazonaphtalin, entsteht durch Einwirkung von α-Naphtylamin auf das Diazochlorid des β-Naphtylamins, krystallisirt in gelbbraunen Nadeln und schmilzt bei 152° (Ber. 20, 612).

Durch Einwirkung von Diazosalzen auf β-Naphtylamin entstehen Verbindungen, welche das Verhalten der Diazoamido-, wie auch der Amidoazo-verbindungen zeigen und vielleicht Hydrazimido-verbindungen darstellen (v. S. 635 u. 613) (Ber. 18, 3132; 20, 1167).

Naphtylhydrazine $C_{10}H_7.NH.NH_2$ entstehen aus den Diazochloriden der beiden Naphtylamine durch Einwirkung von Zinnchlorür und Salzsäure (v. S. 640) (Ber. 19, Ref. 303). Sie krystallisiren in farblosen Blättchen, die sich an der Luft leicht färben. Die α-Verbindung schmilzt bei 117°, die β-Verbindung bei 125°. Sie verbinden sich mit Aldehyden und Ketonen zu Hydraziden, welche durch Condensation Naphtindolderivate bilden (S. 911) (Ber. 19, Ref. 831; 20, Ref. 428).

Sulfosäuren.

Beim Erwärmen von Naphtalin (4 Th.) mit Schwefelsäure (3 Th.) bis 80° entstehen α- und **β-Naphtalinsulfosäure** $C_{10}H_7.SO_3H$, welche man mittelst der Baryum- oder Bleisalze trennt (Ber. 3, 166); die Salze der α-Säure sind in Wasser weit leichter löslich als die der β-Säure. Die freien Säuren sind krystallinisch und leicht zerfliesslich. Beim Erhitzen mit Schwefelsäure geht die α-Säure in die β-Säure über (ähnlich der Orthophenolsulfosäure); letztere entsteht daher bei höherer Temperatur (160°) fast ausschliesslich. Die α-Säure zerfällt beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf 200° in Naphtalin und Schwefelsäure, während die β-Säure unverändert bleibt. Das Chlorid der α-Säure $C_{10}H_7.SO_2Cl$ ist in Aether leichter löslich und schmilzt bei 66°, das Chlorid der β-Säure bei 76°; beide krystallisiren in glänzenden Blättchen. Durch Zink und Schwefelsäure entstehen aus ihnen Mercaptane $C_{10}H_7.SH$.

Bei längerem Erhitzen von Naphtalin mit conc. Schwefelsäure (5 Th.) auf 160° entstehen zwei **Naphtalin-disulfosäuren** $C_{10}H_6(SO_3H)_2$, welche mittelst ihrer Calciumsalze getrennt werden können. In der α-disulfosäure finden sich beide Sulfogruppen in β-Stellungen (2,7) (Ber. 2906).

Naphtylaminsulfosäuren $C_{10}H_6(NH_2).SO_3H$.

Durch Einwirkung von Schwefelsäure (wasserhaltiger) auf α-Naphtylamin entsteht ausschliesslich **(1,4)-Naphtylaminsulfosäure, Naphtionsäure** genannt, welche in der Farbentechnik namentlich zur Darstellung von Congoroth (S. 836) Anwendung findet. Sie krystallisirt aus heissem Wasser in kleinen Nadeln (mit $^1/_2$ Mol. Wasser) und löst sich bei 14° in ca. 4000 Th. Wasser. Ihr Natriumsalz $C_{10}H_6(NH_2)SO_3Na + 4H_2O$ krystallisirt in grossen Tafeln oder Blättchen, die erst über 100° Wasser verlieren (Ber. 19, 58, 581).

Durch Lösen von α-Naphtylamin (oder des HCl-Salzes) in rauchender Schwefelsäure entsteht eine isomere **a-Naphtylaminsulfosäure** $C_{10}H_6(NH_2)SO_3H$, wahrscheinlich (1, 5), welche in Wasser leichter löslich ist (Ber. 19, 582).

Verschiedene **β-Naphtylaminsulfosäuren** sind durch Einwirkung von Schwefelsäure auf β-Naphtylamin, und von Ammoniak auf β-Naphtolsulfosäuren erhalten worden (Ber. 19, 1715; 20, 1426).

Durch Paarung der Naphtylaminsulfosäuren (namentlich der Naphtionsäure) mit Diazo- und Tetrazochloriden entstehen verschieden-

artige Azofarbstoffe, wie Congoroth und Benzopurpurin (S. 836) (Ber. 20, 1428).

Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf in Wasser oder Alkohol suspendirte Naphtionsäure entsteht **Diazonaphtalinsulfosäure** $C_{10}H_6\begin{matrix}SO_2\\N_2\end{matrix}>O$, **Diazonaphtionsäure** (v. S. 650), welche ein gelbes Krystallpulver bildet. Durch Paarung mit α-Naphtol entsteht aus ihr *Roccellin* (S. 638).

Durch Paarung von Azonaphtalindiazosulfosäure $C_{10}H_7.N_2$. $C_{10}H_5\begin{matrix}N_2\\SO_3\end{matrix}>$ (aus α-Amidoazonaphtalinsulfosäure, S. 902) mit Naphtolmonosulfosäure entsteht das sog. *Naphtolschwarz*.

Phenolderivate.

In den Phenolen des Naphtalins sind die Hydroxyle weit reactionsfähiger als in den Benzolphenolen; mit NH_3 bilden sie leicht Amidonaphtaline (s. S. 579), beim Erhitzen mit Alkoholen und Salzsäure entstehen Naphtolaether (s. Ber. 15, 1427).

α-Naphtol $C_{10}H_7.OH$ entsteht aus α-Naphtylamin mittelst der Diazoverbindung und durch Schmelzen von α-Naphtalinsulfosäure mit Alkalien. Sehr bemerkenswerth ist seine Bildung aus Phenylisocrotonsäure (S. 896). Es ist in heissem Wasser nur schwer löslich, leicht in Alkohol und Aether, krystallisirt in glänzenden Nadeln und riecht phenolartig; schmilzt bei 95°, siedet bei 278—280° und ist leicht flüchtig. Eisenchlorid fällt aus der wässerigen Lösung violette Flocken von Dinaphtol $C_{20}H_{12}(OH)_2$. Die Acetylverbindung $C_{10}H_7.O.C_2H_3O$ schmilzt bei 46°; der Aethylaether $C_{10}H_7.O.C_2O_5$ siedet bei 270°.

Durch Oxydation der sog. Nitroso-α-naphtole (S. 908) mit Ferridcyankalium entstehen zwei **Nitro-α-naphtole** $C_{10}H_6(NO_2).OH$, α- und β-, welche auch aus den zwei Nitro-α-naphtylaminen durch Kochen mit Alkalilauge gebildet werden (v. S. 653). Die α-Nitroverbindung (1, 4) schmilzt bei 164°; ihr Natriumsalz fand als *Campobellogelb* Anwendung. Durch Reduction entsteht aus ihr **Amido-α-naphtol** $C_{10}H_6(NH_2).OH$ (1, 4), das durch Eisenchlorid zu α-Naphtochinon oxydirt wird.

β-Nitro-α-naphtol (1, 2) ist mit Wasserdampf leicht flüchtig und schmilzt bei 128° (Ber. 15, 1815).

Dinitro-α-naphtol $C_{10}H_5(NO_2)_2.OH$ entsteht durch Einwirkung von Salpetersäure auf α-Naphtol, α-Naphtolsulfosäure, die beiden Nitro-α-naphtole und auf α-Naphtylamin. Man gewinnt es aus der α-Naphtolsulfosäure durch Erwärmen mit gew. Salpetersäure. Es ist in Wasser fast unlöslich, schwer löslich in Alkohol und Aether, krystallisirt in feinen gelben Nadeln und schmilzt bei 138°. Es zerlegt kohlensaure Alkalien und bildet mit 1 Aeq. der Basen gelbe Salze, die Seide schön goldgelb färben. Das Natriumsalz $C_{10}H_5(NO_2)_2.ONa + H_2O$ findet in der Färberei als *Naphtalingelb* (Martiusgelb) Anwendung. Das Kaliumsalz der Dinitronaphtolsulfosäure $C_{10}H_4(NO_2)_2\begin{cases}SO_3K\\OK\end{cases}$, welche durch Ni-

triren von Naphtoltrisulfosäure gewonnen wird, bildet das technische *Naphtolgelb*.

Durch weiteres Nitriren von Dinitronaphtol mit Salpeterschwefelsäure entsteht **Trinitronaphtol** $C_{10}H_4(NO_2)_3.OH$, das aus Eisessig in gelben Nadeln oder Blättchen krystallisirt und bei 177° schmilzt. Seine Salze färben ähnlich dem Naphtalingelb.

Amido-α-naphtol $C_{10}H_6(NH_2).OH$ (1, 4) entsteht durch Reduction von (1, 4)-Nitronaphtol und durch Spaltung von α-Naphtolorange $C_{10}H_6(OH).N_2.C_6H_4.SO_3H$ (aus α-Naphtol und Diazobenzolsulfosäure, s. u.); es ist auch als Salz sehr unbeständig und giebt durch Oxydation α-Naphtochinon. (1, 2)-**Amidonaphtol** aus (1, 2)-Nitronaphtol oxydirt sich an der Luft zu **α-Naphtochinonimid** $C_{10}H_6(NH)O$ oder $C_{10}H_6\begin{matrix}O\\|\\NH\end{matrix}$, das metallglänzende violette Blättchen bildet (Ber. 18, 572).

α-Naphtolsulfosäure $C_{10}H_6(OH).SO_3H$ entsteht durch Erwärmen von α-Naphtol mit conc. Schwefelsäure (2 Th.), bildet zerfliessliche Nadeln und wird durch Eisenchlorid tief blau gefärbt (s. Ber. 18, 2924). Eine isomere α-Naphtolsulfosäure (1, 4) entsteht aus Diazonaphtalinsulfosäure.

β-Naphtol $C_{10}H_7.OH$, aus β-Naphtalinsulfosäure und β-Naphtylamin, ist in heissem Wasser leicht löslich, krystallisirt in kleinen Blättchen, schmilzt bei 122°, siedet bei 286° und ist leicht flüchtig. Durch Eisenchlorid wird die Lösung grünlich gefärbt und scheidet Dinaphtol $C_{20}H_{12}(OH)_2$, bei 216° schmelzend, ab. Die Acetylverbindung schmilzt bei 60°.

Bei Oxydation des sog. α-Nitroso-β-Naphtols (S. 908) entsteht **α-Nitro-β-Naphtol** $C_{10}H_6(NO_2).OH$, das auch aus Nitro-β-naphtylamin durch Kochen mit Natronlauge gebildet wird; braune Blättchen, die bei 103° schmelzen. **Dinitro-β-Naphtol** $C_{10}H_5(NO_2)_2.OH$ entsteht aus β-Naphtol durch Nitriren in alkoh. Lösung und aus β-Naphtylamin (Ber. 17, 1171) und schmilzt bei 195°.

Amido-β-naphtol $C_{10}H_6(NH_2).OH$ (1, 2) entsteht durch Reduction von (1, 2)-Nitro-β-naphtol und Nitroso-β-naphtol, ferner durch Spaltung von Benzolazo-β-naphtol oder von β-Naphtolorange mit Zinn und Salzsäure (Ber. 16, 2861). Das HCl-Salz krystallisirt in weissen Nadeln und giebt durch Oxydation β-Naphtochinon.

Durch Zusatz von β-Naphtol zu der Lösung von Diazobenzolsulfosäure entsteht **β-Naphtol-azobenzolsulfosäure** $C_{10}H_6(OH).N_2.C_6H_4.SO_3H$ (sog. *β-Naphtolorange*, S. 638), in welcher die Diazogruppe zum Hydroxyl in der Orthostellung sich befindet (v. S. 630); durch Zinn und Salzsäure wird sie in Sulfanilsäure und (1, 2) Amido-β-naphtol gespalten. Durch Paarung von β-Naphtol mit Diazonaphtalinsulfosäure (S. 904) entsteht das sog. *Roccellin* (S. 638); mit Diazo-azobenzolsulfosäure entsteht das Bibricher *Scharlach*.

Durch Lösen von β-Naphtol in conc. Schwefelsäure bei gew. Temperatur entsteht β-Naphtylschwefelsäure $C_{10}H_7.O.SO_3H$, welche beim Erwärmen in zwei **β-Naphtolsulfosäuren** $C_{10}H_6(OH).SO_3H$ umgewandelt wird; man trennt dieselben mittelst der Natronsalze oder mittelst Di-

phenyltetrazochlorid (Ber. 18, Ref. 89.) Durch Paarung mit Benzoldiazochlorid oder mit Azobenzoldiazosulfosäuren bilden sie verschiedene *Croceïne* (S. 638).

Durch Erwärmen von β-Naphtol mit Schwefelsäure (4. Th.) auf 110° entstehen zwei **β-Naphtoldisulfosäuren** $C_{10}H_5(OH)(SO_3H)_2$, R und G genannt, welche mit Xylidinen und Cumidinen verschiedene *Pauceaux* (S. 638) geben (erstere mehr rothe, letztere mehr gelbe) (Ber. 19, 3172).

Dioxynaphtaline $C_{10}H_6(OH)_2$. Von den 10 möglichen Isomeren sind 6 bekannt; unter ihnen seien die den zwei Naphtochinonen entsprechenden erwähnt.

α-Hydronaphtochinon (1, 4) entsteht aus α-Naphtochinon beim Kochen mit HJ-Säure und Phosphor. Es krystallisirt aus heissem Wasser in langen Nadeln und schmilzt bei 173°. Durch Chromsäure wird es leicht wieder zu α-Naphtochinon oxydirt.

β-Hydronaphtochinon (1, 2) scheidet sich beim Stehen der Lösung von β-Naphtochinon in wässeriger schwefliger Säure in silberglänzenden Blättchen aus, die gegen 60° schmelzen. In Alkalien löst es sich mit gelber Färbung, die an der Luft intensiv grün wird.

αα₃-Dioxynaphtalin (1, 5) entsteht aus α-Nitronaphtalinsulfosäure und durch Schmelzen von γ-Naphtalindisulfosäure mit Aetzkali. Sublimirt leicht in feinen Blättern und schmilzt bei 186°. Giebt durch Oxydation mit Chromsäure Juglon (S. 807).

Trioxynaphtaline $C_{10}H_5(OH)_3$.

Zwei Trioxynaphtaline, α- und **β-Hydrojuglon**, finden sich in den grünen Wallnussschalen (Ber. 18, 463). Das α-Hydrojuglon (1, 4, 5) krystallisirt in Nadeln oder Blättchen und schmilzt bei 169°; oxydirt sich rasch in Lösung an der Luft zu Juglon (s. u.). Beim Destilliren verwandelt es sich in β-Hydrojuglon, das in Wasser viel schwerer löslich ist und nicht zu Juglon oxydirt wird. Mit verdünnter alkoh. Salzsäure gekocht geht es wieder in α-Hydrojuglon über. Mit Essigsäureanhydrid geben beide Hydrojuglone dieselbe Triacetylverbindung (Ber. 18, 2567).

Chinone.

Ausser dem gew. α-Naphtochinon, das ganz dem Benzochinon (S. 686) entspricht, ist noch ein β-Naphtochinon bekannt, welches ein Orthodiketon darstellt (v. o-Benzochinon, S. 691).

α-Naphtochinon $C_{10}H_6O_2$ (1, 4) entsteht durch Oxydation von Naphtalin mit Chromsäure in Eisessiglösung. Leichter gewinnt man es durch Oxydation von α-Diamidonaphtalin, Amido-α-naphtol (1, 4) oder von α-Naphtylamin (1 Th.) mit verdünnter Schwefelsäure (6 Th. SO_4H_2 mit 15 Th. Wasser) und Natriumdichromat (v. S. 687, Ber. 20, 2283). Es krystallisirt aus Alkohol in grossen gelben Tafeln, schmilzt bei 125° und sublimirt schon unter 100°. Es besitzt den stechenden Chinongeruch und ist

mit Wasserdampf leicht flüchtig. Durch Salpetersäure wird es zu Phtalsäure oxydirt; durch Reduction bildet es α-Naphtohydrochinon (s. o.).

Mit Anilin verbindet sich α-Naphtochinon zu dem Anilide $C_{10}H_5(NH.C_6H_5)O_2$, das in rothen Nadeln krystallisirt und bei 191° schmilzt; beim Kochen mit verdünnter Natronlauge oder Schwefelsäure wird es in Anilin und Oxynaphtochinon (sog. Naphtalinsäure, gegen 188° schmelzend) gespalten (v. S. 687).

Ein Oxy-α-naphtochinon $C_{10}H_5(OH)O_2$ (1, 4—5 oder 8 ist auch das sog. **Juglon**, das durch Oxydation von α-Hydrojuglon (s. o.) am besten mit Eisenchlorid gebildet wird. Synthetisch entsteht es durch Oxydation von (1, 5)-Dioxynaphtalin (s. o.) mit Chromsäuremischung (Ber. 20, 934). Es ist in Wasser fast unlöslich, bildet gelbe Nadeln und schmilzt unter Zersetzung gegen 150—155°. Löst sich in Alkalien mit violetter Farbe. Mit Zinkstaub destillirt bildet es Naphtalin; durch Oxydation mit Salpetersäure entsteht Dinitro-oxyphtalsäure (Juglonsäure) (Ber. 19, 164).

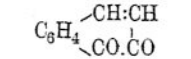
Dioxynaphtochinone $C_{10}H_4(OH)_2O_2$ sind:

Oxyjuglon entsteht aus Juglon durch Oxydation in alkalischer Lösung an der Luft. Goldgelbe Tafeln, die bei 220° unter Zersetzung schmelzen.

Naphtalizarin, dem Anthracen-alizarin entsprechend, entsteht aus α-Dinitronaphtalin durch Erhitzen mit conc. Schwefelsäure und Zink. Sublimirt in rothen Nadeln mit grünem Metallglanz, löst sich in Ammoniak mit hellblauer Farbe und giebt mit Kalk- oder Barytwasser violette Niederschläge.

α-Naphtochinonchlorimid $C_{10}H_6\begin{cases}O\\NCl\end{cases}$ (v. S. 692) entsteht durch Einwirkung von Chlorkalklösung auf HCl-Amido-α-naphtol, krystallisirt in braunen Nadeln und schmilzt bei 85°. Mit Dimethylanilin verbindet es sich zu *α-Naphtolblau* (S. 695).

β-Naphtochinon $C_{10}H_6O_2$ (1, 2) entsteht durch Oxydation von Amido-β-naphtol (S. 905) mit verdünnter Schwefelsäure und Kaliumdichromat oder mit Eisenchlorid (Ann. 211, 49; Ber. 17, Ref. 531). Krystallisirt in rothen Nadeln und zersetzt sich ohne zu schmelzen bei 115—120°. Es unterscheidet sich von den wahren Chinonen (S. 686) durch seine Geruchlosigkeit und Nichtflüchtigkeit, ist dem Anthrachinon und noch mehr dem Phenanthrenchinon (S. 913) sehr ähnlich und muss gleich letzterem als ein Orthodiketon

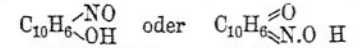


aufgefasst werden. Dem entsprechend verbindet es sich mit 1 und 2 Mol. Hydroxylamin zu Chinonoximen (s. u.) (Ber. 17, 2066).

Durch schweflige Säure wird es zu β-Hydronaphtochinon reducirt, durch Chamäleonlösung wird es zu Phtalsäure oxydirt.

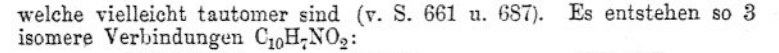
Naphtochinonoxime oder Nitrosonaphtole.

Dieselben entstehen aus den Naphtochinonen durch Kochen mit HCl-Hydroxylamin in alkoh. Lösung, andererseits aus den 2 Naphtolen durch Einwirkung von salpetriger Säure; ihre Constitution entspricht daher den Formeln



Nitrosophenol Chinonoxim

welche vielleicht tautomer sind (v. S. 661 u. 687). Es entstehen so 3 isomere Verbindungen $C_{10}H_7NO_2$:



α-Nitroso-α-naphtol α-Naphtochinonoxim — β-Nitroso-α-naphtol β-Naphtochinonoxim. — α-Nitroso-β-naphtol

Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf α-Naphtol entstehen zugleich α- und β-Nitroso-α-naphtol (Darstellung s. Ber. **18**, 706); ersteres wird auch aus α-Naphtochinon mit Hydroxylamin gebildet (Ber. **17**, 2064). Aus β-Naphtol entsteht mit salpetriger Säure nur eine Verbindung, das α-Nitroso-β-naphtol (Darstellung Ber. **18**, 705), während mit Hydroxylamin β-Nitroso-α-naphtol gebildet wird (Ber. **17**, 215). Alle drei Verbindungen verhalten sich wie schwache Säuren; sie lösen sich in kohlensauren Alkalien und werden durch CO_2 wieder ausgeschieden. Durch Oxydation entstehen aus ihnen die entsprechenden Nitronaphtole.

α-Nitroso-α-naphtol oder **α-Naphtochinonoxim**, bildet farblose Nadeln, die bei 190° schmelzen. **β-Nitroso-α-naphtol (β-Naphtochinonoxim)** krystallisirt aus heissem Wasser in feinen Nadeln und schmilzt bei 152°. **α-Nitroso-β-naphtol** bildet dicke gelbbraune Prismen, schmilzt bei 106° und ist mit Wasserdampf leicht flüchtig (Ber. **17**, 2584). Es fällt verschiedene Metalle aus ihren Salzen und kann zur Trennung des Kobalts vom Nickel (Ber. **18**, 699), des Eisens vom Aluminium (Ber. **18**, 2728), ferner zur Bestimmung des Kupfers und Eisens (Ber. **20**, 283) dienen.

Die Methylaether des β-Nitroso-α-naphtols und des α-Nitroso-β-naphtols $C_{10}H_6(N.O.CH_3)O$ (aus den Silbersalzen mit Methyljodid entstehend) werden durch Zinnchlorür zu Amidonaphtolen reducirt (Ber. **18**, 571). Auch das Verhalten von HCl-Hydroxylamin gegen die beiden Verbindungen spricht dafür, dass dieselben Chinonoxime darstellen (Ber. **19**, 341). Das gleiche ergiebt sich aus dem Verhalten von α- und β-Naphtochinon gegen Methylhydroxylamin $H_2N.O.CH_3$ (Ber. **18**, 2225).

Das β-Naphtochinon (aber nicht das α-) vermag auch ein Dioxim zu bilden.

β-Naphtochinondioxim $C_{10}H_6{=}N.OH$ (Diisonitroso-naphtalinhydrür) entsteht aus β-Nitroso-α-naphtol und aus α-Nitroso-β-naphtol mit HCl-Hy-

droxylamin (Ber. **17**, 2064, 2582). Krystallisirt aus Wasser in gelben Nadeln und schmilzt bei 149°. Beim Erwärmen mit Alkalien bildet es das Anhydrid $C_{10}H_6\begin{cases}N\\N\end{cases}O$, das bei 78° schmilzt. Durch Reduction des Dioxims mit Zinnchlorür entsteht (1, 2)-Naphtylendiamin (S. 901).

Phenylhydrazide der Chinone.

Durch Einwirkung von HCl-Phenylhydrazin auf α-Naphtochinon in Eisessig gelöst entsteht **α-Naphtochinonphenylhydrazid**, das identisch ist mit dem aus α-Naphtol und Diazobenzolchlorid entstehenden **Benzolazo-α-naphtol**. Die beiden Formeln

$$C_{10}H_6\overset{(1)}{\underset{(4)}{<}}O\\N.NH.C_6H_5 \quad \text{und} \quad C_{10}H_6<\begin{matrix}OH\\N:N.C_6H_5\end{matrix}$$

sind daher vielleicht tautomer und reagirt der Körper zugleich wie ein Phenol und eine Base (Ber. **17**, 3026). Dagegen ist das β-Naphtochinonphenylhydrazin verschieden vom Benzolazo-β-naphtol $C_{10}H_6\begin{cases}O\\N_2H.C_6H_5\end{cases}$ (Ber. **18**, 796). Das gleiche Verhalten zeigen auch die Toluolverbindungen (Ber. **19**, 2486).

Aldehyde, Ketone, Nitrile.

β-Naphtaldehyd $C_{10}H_7.CHO$ entsteht durch Destillation der Calciumsalze der β-Naphtoësäure und Ameisensäure, ferner durch Oxydation des β-Naphtylcarbinols $C_{10}H_7.CH_2.OH$ (aus β-Cyannaphtalin). Krystallisirt aus heissem Wasser in glänzenden Blättchen, die bei 59° schmelzen (Ber. **20**, 1115).

Dinaphtylketone $C_{10}H_7.CO.C_{10}H_7$, α- und β- entstehen durch Condensation von α- und β-Naphtoësäure mit Naphtalin beim Erhitzen mit P_2O_5, ferner aus α- und β-Naphtoylchlorid $C_{10}H_7.COCl$ mit Naphtalin und Zink (v. S. 845).

α-Naphtyl-methylketon $C_{10}H_7.CO.CH_3$ entsteht aus Naphtalin und Acetylchlorid mit $AlCl_3$, schmilzt bei 34° und siedet gegen 295°. Verbindet sich mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin und giebt durch Oxydation mit Chamäleon Naphtylglyoxylsäure.

Durch Destillation der Alkalisalze der Naphtalinsulfosäuren oder der Phosphorsäureester der Naphtole mit Cyankalium (s. S. 722) entstehen die entsprechenden Cyanide oder Nitrile.

α-Cyannaphtalin $C_{10}H_7.CN$ ist auch aus Naphtylformamid $C_{10}H_7.NH.COH$ (aus oxalsaurem Naphtylamin) erhalten worden (vgl. S. 594); ferner aus α-Naphtalindiazochlorid mittelst Cyankupfer-Cyankalium (S. 621) (Ber. **20**, 241). Es ist in Alkohol leicht löslich, bildet flache Nadeln, schmilzt bei 37,5° und destillirt bei 298°. Das **β-Cyannaphtalin**, aus β-Naphtalinsulfosäure, krystallisirt in gelben Prismen, schmilzt bei 66° und destillirt bei 304°.

In gleicher Weise sind aus den zwei Naphtalin-disulfosäuren zwei **Naphtalindicyanide** $C_{10}H_6(CN)_2$ erhalten worden. Beide sublimiren in glänzenden Nadeln; die α-Verbindung schmilzt bei 268° und ist in den gew. Lösungsmitteln fast unlöslich, das β-Dicyanid löst sich in heissem Alkohol und schmilzt bei 297°.

Durch Verseifen der Cyannaphtaline mit alkoholischem Kali entstehen die entsprechenden Naphtalincarbonsäuren.

Naphtalincarbonsäuren.

α-Naphtoësäure $C_{10}H_7.CO_2H$ entsteht: aus α-Cyannaphtalin durch Verseifen mit alkoh. Natron bei 160° (Ber. 20, 242), aus α-Naphtalinsulfosäure durch Schmelzen mit ameisensaurem Natrium, aus α-Bromnaphtalin und Chlorkohlensäureester mit Natriumamalgam. Feine Nadeln, in heissem Wasser sehr schwer, in heissem Alkohol leicht löslich; schmilzt bei 160°.

Beim Nitriren von α-Naphtoësäure entstehen zwei Nitronaphtoësäuren $C_{10}H_6(NO_2).CO_2H$.

α-Nitronaphtoësäure (1, 5) ist in heissem Wasser fast unlöslich, bildet feine Nadeln und schmilzt bei 239°. Durch Chamäleon wird sie zu α-Nitrophtalsäure oxydirt; durch Kochen mit Salpetersäure entsteht α-Dinitronaphtalin. Durch Reduction mit Eisenvitriol und Ammoniak bildet sie eine beständige **Amidonaphtoësäure** (1, 5), welche bei 212° schmilzt (Ber. 19, 1981).

β-Nitronaphtoësäure (1, 8) enthält die beiden Seitengruppen in der Peristellung (s. S. 900). Sie bildet harte Prismen und schmilzt bei 215°. Mit Salpetersäure gekocht giebt sie (1, 8)-Dinitronaphtalin. Durch Reduction mit Eisenvitriol und Ammoniak entsteht aus ihr (1, 8)-**Amidonaphtoësäure**, welche in freiem Zustande leicht in ihr inneres Anhydrid, das sog. **Naphtostyril** $C_{10}H_6\langle^{CO}_{NH}\rangle$ übergeht; letzteres bildet gelbbraune Nadeln, die bei 179° schmelzen (Ber. 19, 1131). Durch Umwandlung der Amidosäure mittelst der Diazoverbindung in Cyannaphtoësäure etc. entsteht Naphtalsäure (s. u.) (Ber. 20, 240).

β-Naphtoësäure $C_{10}H_7.CO_2H$, aus β-Cyannaphtalin, krystallisirt aus heissem Wasser in glänzenden Nadeln und schmilzt bei 182°. Mit Baryt erhitzt zerfällt sie (ebenso wie α-Naphtoësäure) in CO_2 und Naphtalin.

Oxynaphtoësäuren $C_{10}H_6(OH).CO_2H$, Naphtolcarbonsäuren. Von 14 möglichen Isomeren sind 8 bekannt.

α-Naphtolcarbonsäure (1, 2) entspricht der Salicylsäure und entsteht in ganz analoger Weise aus α-Naphtol, am besten durch Erhitzen des Natriumsalzes mit CO_2 unter Druck (v. 758). Sie ist in heissem Wasser schwer löslich, krystallisirt in feinen Nadeln und schmilzt bei 186° Durch Eisenchlorid wird sie intensiv blau gefärbt (Ber. 20, 2699).

β-Naphtolcarbonsäure (2, 3?) entsteht aus β-Naphtolnatrium mit CO_2 unter Druck (Ber. 20, 2701), ferner aus β-Naphtolaldehyd $C_{10}H_6(OH).CHO$, durch vorsichtiges Schmelzen mit Aetzkali. Sie krystallisirt aus verdünntem Alkohol in filzigen Nadeln, schmilzt rasch erhitzt bei 156°, unter Zersetzung in CO_2 und Naphtol; die gleiche Zersetzung erleidet sie beim Kochen mit Wasser (Ber. 15, 805).

(1, 8)-**Naphtolcarbonsäure** entsteht aus (1, 8)-Amidonaphtoësäure (s. o.) mittelst der Diazoverbindung, schmilzt bei 169° und zerfällt in H_2O und ihr γ-Lacton $C_{10}H_6\langle{}^{O}_{CO}\rangle$, das bei 169° schmilzt.

α-Naphtylglyoxylsäure $C_{10}H_7.CO.CO_2H$, **Naphtoylameisensäure**, entsteht aus α-Naphtoylchlorid mittelst des Cyanides (v. S. 750) und aus α-Naphtylmethylketon durch Oxydation mit Chamäleon. Schmilzt bei 113° und giebt durch Reduction mit HJ-Säure **α-Naphtylessigsäure** $C_{10}H_7.CH_2.CO_2H$, die bei 131° schmilzt.

Naphtalindicarbonsäuren $C_{10}H_6(CO_2H)_2$. Von den 10 möglichen Isomeren sind 6 bekannt. Besonders bemerkenswerth ist die sog.

Naphtalsäure (1, 8), welche die Carboxyle in der Peristellung enthält (S. 800). Sie entsteht aus Acenaphten und Acenaphtylen durch Oxydation mit Chromsäuremischung (S. 899), ferner aus Amido-α-naphtoësäure (1, 8) (s. o.). Sie krystallisirt in feinen Nadeln und zerfällt bei 140—150° ohne zu schmelzen in Wasser und ihr Anhydrid $C_{10}H_6(CO)_2O$, das bei 266° schmilzt und ganz dem Phtalsäureanhydride entspricht (s. Ber. **20**, 240).

Tetrahydronaphtalindicarbonsäure $C_{10}H_{10}\langle{}^{CO_2H}_{CO_2H}$ (β, β) durch Verseifen des Aethylesters (S. 896) erhalten, schmilzt bei 199° und zerfällt in Wasser und ihr Anhydrid, das bei 184° schmilzt.

Naphtalintetracarbonsäure $C_{10}H_4(CO_2H)_4$ (1, 8—4, 5), mit den Carboxylen in den zwei Peristellungen des Naphtalins (S. 900), entsteht durch gemässigte Oxydation von Pyrensäure (S. 915) mit Chamäleon (Ber. **20**, 365). Sie bildet glänzende Nädelchen und giebt mit Kalk destillirt Naphtalin.

Derivate der **Naphtofurfurane** und **Naphtindole** (s. S. 825)

$C_{10}H_6\langle{}^{CH}_{O}\rangle CH$ Naphtofurfurane

$C_{10}H_6\langle{}^{CH}_{NH}\rangle CH$ Naphtopyrrole.

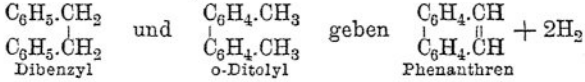
Die Naphtofurfuran-derivate (α und β) entstehen analog den Benzofurfuran-derivaten aus α- und β-Naphtol durch Einwirkung ihrer Natriumsalze auf Chloracetessigsäureester (v. S. 816). Es entsteht aus dem α- und dem β-Naphtol je ein Körper, während der Naphtalinformel entsprechend je 2 Isomere (1, 2) und (1, 8), ferner (2, 1) und (2, 3) möglich sind. Die zunächst gebildeten Methyl-naphtofurfurancarbonsäureester $C_{10}H_6{:}C_2O.(CH_3).CO_2R$, geben durch Verseifen die freien Säuren, aus denen durch Abspaltung von CO_2 die **Methylnaphtofurfurane** $C_{10}H_6{:}C_2HO(CH_3)$ gebildet werden (Ber. **19**, 1301).

Die Naphtindol- oder Naphtopyrrolderivate entstehen analog den Indolderivaten (s. S. 820) aus den Verbindungen des α- und β-Naphtylhydrazin (S. 903) mit Aldehyden, Ketonen, Ketonsäuren beim Erhitzen mit Zinkchlorid (Ber. **19**, Ref. 831 u. **20**, Ref. 428). **α-Naphtindol** $C_{10}H_6$:

C_2H_3N krystallisirt in Blättchen und schmilzt bei 175°. β-Naphtindol ist flüssig und siedet über 360°.

2) Phenanthrengruppe.

Das Phenanthren $C_{14}H_{10}$ (v. S. 895) findet sich im Steinkohlentheer und in dem sog. Stubb, einer bei der Destillation von Quecksilbererzen in Idria gewonnenen Masse (neben Fluoranthen). Es entsteht synthetisch (neben Diphenyl, Anthracen und anderen Kohlenwasserstoffen) aus verschiedenen Benzolverbindungen, wenn man ihre Dämpfe durch eine glühende Röhre leitet, — so aus Toluol, Stilben, Diphenyl und Aethylen, aus Dibenzyl und Orthoditolyl:

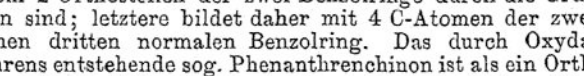


Ferner durch Einwirkung von Natrium auf Orthobrombenzylbromid $C_6H_4Br.CH_2Br$ (neben Anthracen, s. S. 883).

Man gewinnt das Phenanthren aus dem Rohanthracen, indem man zunächst die bei 320—350° siedende Fraction abscheidet, weiter durch Destillation einengt und aus Alkohol krystallisirt, wobei sich zunächst das Anthracen abscheidet. In ganz reinem Zustande erhält man das Phenanthren aus seiner Pikrinsäureverbindung, oder durch Oxydation mit Chromsäuremischung, wobei das Anthracen zuerst angegriffen wird (s. Ann. 196, 34; v. Ber. 19, 761).

Das Phenanthren krystallisirt in farblosen glänzenden Blättchen oder Tafeln, schmilzt bei 99°, siedet bei 340° und sublimirt leicht. Es löst sich bei 14° in 50 Th., beim Kochen in 10 Th. Alkohol (von 95%), sehr leicht in Aether und Benzol. Die Lösungen fluoresciren bläulich. Die Pikrinsäureverbindung $C_{14}H_{10}.C_6H_2(NO_2)_3.OH$ scheidet sich beim Mengen der alkoh. Lösungen in gelben Nadeln aus und schmilzt bei 144°. Beim Kochen mit Chromsäuremischung wird Phenanthren zu Phenanthrenchinon, sodann zu Diphensäure oxydirt.

Das Phenanthren muss seiner Bildung nach aus Dibenzyl und aus Orthobrombenzylbromid (s. o.) als ein Diphenylderivat aufgefasst werden, in welchem 2 Orthostellen der zwei Benzolringe durch die Gruppe C_2H_2 verbunden sind; letztere bildet daher mit 4 C-Atomen der zwei Benzolringe einen dritten normalen Benzolring. Das durch Oxydation des Phenanthrens entstehende sog. Phenanthrenchinon ist als ein Orthodiketon aufzufassen (v. S. 686), da es durch weitere Oxydation Diphensäure (S. 839) bildet, in welcher die beiden Carboxyle in zwei Orthostellungen des Diphenyls eingefügt sind:



Durch Erhitzen von Phenanthren mit HJ-Säure und Phosphor entstehen Wasserstoff-additionsproducte, von denen das **Tetrahydrür** $C_{14}H_{14}$ eine bei 310° siedende Flüssigkeit bildet, die in der Kälte erstarrt. Durch Einwirkung von Chlor entstehen Substitutionsproducte, von denen das Octochlorderivat bei 270—280° schmilzt und durch weitere Chlorirung (vgl. S. 565) in Hexachlorbenzol C_6Cl_6 und CCl_4 gespalten wird. Mit Brom verbindet sich Phenanthren in CS_2-Lösung zu dem **Dibromide** $C_{14}H_{10}Br_2$, das bei 98° unter Zersetzung schmilzt und leicht in HBr und **Bromphenanthren** $C_{14}H_9Br$ gespalten wird. Letzteres schmilzt bei 63° und wird durch Chromsäure zu Phenanthrenchinon oxydirt.

Durch Einwirkung von gew. Salpetersäure auf Phenanthren entstehen 3 **Nitrophenanthrene** $C_{14}H_9(NO_2)$, welche durch Reduction 3 **Amidophenanthrene** $C_{14}H_9(NH_2)$ bilden.

Beim Erwärmen von Phenanthren mit Schwefelsäure entstehen zwei **Phenanthrensulfosäuren** $C_{14}H_9.SO_3H$, aus denen durch Destillation mit Blutlaugensalz zwei Cyanide $C_{14}H_9.CN$ erhalten worden sind, die die entsprechenden Carbonsäuren bilden.

Das sog. **Phenanthrenchinon** $C_{14}H_8O_2$, ein Orthodiketon (s. o.) entsteht durch Einwirkung von CrO_3 auf Phenanthren in Eisessiglösung, leichter durch Erwärmen mit Chromsäuremischung (Ann. **196**, 38). Es krystallisirt aus Alkohol in langen orangegelben Nadeln, schmilzt bei 198° und destillirt unzersetzt. In heissem Wasser und kaltem Alkohol ist es wenig löslich, leicht in heissem Alkohol, Aether und Benzol. In conc. Schwefelsäure löst es sich mit dunkelgrüner Farbe und wird durch Wasser wieder gefällt. Fügt man zu der Lösung in Eisessig Thiotolen-haltiges Toluol und Schwefelsäure, so entsteht eine blaugrüne Färbung (s. S. 514).

Aehnlich dem β-Naphtochinon ist das Phenanthrenchinon geruchlos, mit Wasserdampf nicht flüchtig und wird durch schweflige Säure leicht reducirt. Gleich ersterem verbindet es sich mit 1 und 2 Mol. $H_2N.OH$. Das Monoxim $C_{14}H_8O(N.OH)$ bildet goldgelbe Nadeln, schmilzt bei 158° und löst sich in Schwefelsäure mit rother Farbe. Das Dioxim geht in das Anhydrid $C_{14}H_8\begin{cases}N\\N\end{cases}O$ über, das bei 181° schmilzt. Mit Orthodiaminen verbindet sich Phenanthrenchinon zu Phenazinderivaten (s. S. 616).

Als Keton verbindet sich Phenanthrenchinon ferner mit primärem Natriumsulfit zu einer krystallinischen Verbindung $C_{14}H_8O_2.SO_3HNa + 2H_2O$, aus der es durch Alkalien oder Säuren wieder abgeschieden wird. Durch Oxydation mit Chromsäuremischung oder beim Kochen mit alkoh. Kali wird Phenanthrenchinon zu Diphensäure oxydirt; beim Glühen mit Natronkalk entstehen Diphenylenketon (S. 840), Fluoren und Diphenyl. Beim Kochen mit wässeriger Natronlauge entstehen Diphenylenglycolsäure (S. 841), Fluorenalkohol und Diphenylenketon. Mit Zinkstaub geglüht bildet es Phenanthren.

Beim Erwärmen von Phenanthrenchinon mit conc. schwefliger Säure wird es zu **Dioxyphenanthren** $C_{14}H_8(OH)_2$ (Phenanthren-hydrochinon)

reducirt, das aus heissem Wasser in farblosen Nadeln krystallisirt, sich an der Luft bräunt und wieder zu Phenanthrenchinon oxydirt. Seine Diacetylverbindung krystallisirt aus Benzol in Tafeln und schmilzt bei 202°.

Durch Verseifen der zwei Phenanthrencyanide (S. 913) entstehen zwei **Phenanthrencarbonsäuren** $C_{15}H_{20}O_2$:

$$\alpha)\ \begin{array}{c} C_6H_4.CH \\ | \quad\quad \| \\ CO_2H.C_6H_3.CH \end{array} \quad \text{und} \quad \beta)\ \begin{array}{c} C_6H_4.CH \\ | \quad\quad \| \\ C_6H_4.C.CO_2H \end{array}$$

Die α-Säure schmilzt bei 266° und wird durch Chromsäure zu Phenanthrenchinoncarbonsäure $C_{14}H_7(O_2).CO_2H$ oxydirt; die β-Säure schmilzt bei 251° und giebt Phenanthrenchinon.

Ein Derivat des Phenanthrens ist das sog. **Reten** $C_{18}H_{16}$, welches ein **Methylisopropyl-phenanthren** darstellt (Ber. 18, 1027; Ref. 558):

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ C_3H_7 \end{array}\!\!>\!\begin{array}{c} C_6H_2\text{–}CH \\ | \quad\quad \| \\ C_6H_4\text{–}CH \end{array} \qquad\qquad \begin{array}{l} CH_3 \\ C_3H_7 \end{array}\!\!>\!\begin{array}{c} C_6H_2.CO \\ | \quad\quad | \\ C_6H_4.CO \end{array}$$

Reten — Retenchinon.

Das Reten findet sich im Theer harzreicher Nadelhölzer und in einigen Erdharzen, aus deren höchstsiedenden Theilen es abgeschieden wird. Es ist in Alkohol und Benzol leicht löslich, krystallisirt in perlmutterglänzenden Blättern, schmilzt bei 98° und siedet gegen 390°; mit Wasserdampf ist es leicht flüchtig. Seine Pikrinsäure-verbindung bildet orangegelbe Nadeln und schmilzt bei 123°. Durch Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung bildet es sog. **Retenchinon** $C_{18}H_{16}O_2$ (s. o.) — ein rothes Pulver, das in orangerothen Nadeln krystallisirt und bei 197° schmilzt. Löst sich in alkoh. Kali mit dunkelrother Farbe, die beim Schütteln mit Luft wieder verschwindet. Mit Zinkstaub destillirt bildet es wieder Reten. Es gleicht in seinem Verhalten ganz dem Phenanthrenchinon und stellt ein Orthodiketon dar. Durch schweflige Säure wird es beim Erwärmen zu **Retenhydrochinon** $C_{18}H_{16}(OH)_2$ reducirt, das an der Luft sich wieder zu Retenchinon oxydirt. Mit Hydroxylamin bildet es ein Chinonoxim $C_{18}H_{16}O(N.OH)$ und ein Chinondioxim $C_{18}H_{16}(N.OH)_2$, goldgelbe Blättchen, die bei 129° schmelzen; mit o-Phenylendiamin entsteht Retenchinoxalin $C_{18}H_{16}\left(\begin{array}{l} N \\ N \end{array}\!\!>\!C_6H_4\right)$ (v. S. 616).

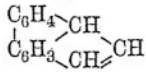
Durch Einwirkung von Natronlauge entstehen aus Retenchinon die wenig beständigen Säuren **Retendiphensäure** $C_{16}H_{16}\!\begin{array}{l} \diagup CO_2H \\ \diagdown CO_2H \end{array}$ und **Retenglycolsäure** $C_{16}H_{16}.CH(OH).CO_2H$ — ähnlich wie aus Phenanthrenchinon Diphenylenglycolsäure gebildet wird (S. 841). Durch Oxydation von Retenchinon mit Chamäleon entstehen Diphenylenketondicarbonsäure (S. 842) und **Retenketon** $\begin{array}{c} (CH_3)(C_3H_7).C_6H_2 \\ | \\ C_6H_4 \end{array}\!\!>\!CO$, das leichter durch Destillation von Retenchinon mit Bleioxyd erhalten wird. Letzteres bildet mit Zinkstaub destillirt **Retenfluoren** $C_{17}H_{18}$ (v. S. 841), perlmutterglänzende Blättchen, die bei 97° schmelzen (Ber. 18, 1754).

Ausser den beschriebenen hochsiedenden Kohlenwasserstoffen des Steinkohlentheers: Naphtalin $C_{10}H_8$ (bei 218°), Methylnaphtalin $C_{11}H_{10}$ (bei 240°), Acenaphten $C_{12}H_{10}$ (278°), Fluoren $C_{13}H_{20}$ (305°), Phenanthren $C_{14}H_{10}$ (340°) und Anthracen $C_{14}H_{10}$ (360°) — sind aus dem über 360° siedenden sog. Rohphenanthren noch Fluoranthen $C_{15}H_{10}$, Pyren $C_{16}H_{10}$ und Chrysen $C_{18}H_{12}$ abgeschieden worden.

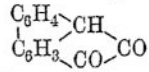
In den zuerst übergehenden Antheilen finden sich hauptsächlich Fluoranthen und Pyren. Man trennt dieselben zunächst durch fractionirte Destillation im luftverdünnten Raum; Fluoranthen siedet unter 60 mm Druck bei 250°, Pyren bei 260°. Die vollständige Trennung wird dann durch fractionirte Krystallisation ihrer Pikrinsäureverbindungen aus Alkohol erreicht (Ann. **200**, 1). Die höchst siedenden Antheile bestehen wesentlich aus Pyren und Chrysen, welche mittelst Schwefelkohlenstoff (der Pyren auflöst) und durch Krystallisation ihrer Pikrinsäureverbindungen getrennt werden können (Ann. **158**, 285 u. 299).

Pyren und Fluoranthen (Idryl) finden sich ferner in dem durch Destillation des Stubbs (S. 912) gewonnenen Stubbfett.

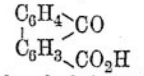
Fluoranthen $C_{15}H_{10}$ **Idryl**, krystallisirt aus Alkohol in Nadeln oder Tafeln, die bei 109—110° schmelzen, und ist in heissem Alkohol, Aether und CS_2 leicht löslich. In warmer Schwefelsäure löst es sich mit blauer Farbe. Seine Pikrinsäure-verbindung $C_{15}H_{10}.C_6H_3(NO_2)_3OH$ bildet röthlichgelbe Nadeln, ist in Aether schwer löslich und schmilzt bei 182°. In rauchender Salpetersäure löst es sich zu der Trinitroverbindung $C_{15}H_7(NO_2)_3$, die erst über 300° schmilzt. Durch Chromsäuremischung wird es zu **Fluoranthenchinon** $C_{15}H_8O_2$ oxydirt, das aus Alkohol in kleinen rothen Nadeln krystallisirt, bei 188° schmilzt und ähnlich dem Phenanthrenchinon sich in Alkalibisulfiten löst. Durch weitere Oxydation entsteht aus Fluoranthenchinon (unter Abspaltung von CO_2) Diphenylenketoncarbonsäure (S. 842). Die Constitution des Fluoranthens und Fluoranthenchinons entspricht wahrscheinlich folgenden Formeln (s. Ann. **200**, 20):



Fluoranthen



Fluoranthenchinon



Diphenylenketoncarbons.

Pyren $C_{16}H_{10}$ ist in heissem Alkohol schwer löslich (in 33 Th.), leichter in Aether, Benzol und CS_2; krystallisirt in farblosen Tafeln und schmilzt bei 148°. Die Pikrinsäureverbindung bildet lange rothe Nadeln und schmilzt bei 222°. Durch Chromsäure in Eisessig wird das Pyren zu **Pyrenchinon** $C_{16}H_8O_2$ oxydirt, das aus Eisessig in gelbrothen Nadeln krystallisirt und beim Erhitzen grösstentheils zersetzt wird. Durch weitere Oxydation des Pyrenchinons entsteht **Pyrensäure** $C_{15}H_8O_5 = C_{12}H_6(CO)\begin{matrix}CO.OH\\CO.OH\end{matrix}$, eine Orthodicarbonsäure, die leicht Anhydrid- und Imidbildung zeigt. Sie bildet goldgelbe Blättchen und zerfällt bei 120° in Wasser und ihr Anhydrid. Als Keton verbindet sie sich mit 1 Mol. Phenylhydrazin (Ber. **19**, 1997). Durch Destillation von Pyrensäure mit

Kalk entsteht **Pyrenketon** $C_{12}H_8(CO)$, das in goldgelben Tafeln krystallisirt und bei 141° schmilzt. Als Keton verbindet es sich mit Phenylhydrazin und Natriumbisulfit. Durch Oxydation von Pyrensäure mit Chamäleon entsteht Naphtalintetracarbonsäure (S. 911), während aus Pyrenketon Naphtalsäure (S. 911) gebildet wird, welche beim Destilliren mit Kalk Naphtalin geben.

Das Pyren ist daher wahrscheinlich als ein Naphtalin aufzufassen, in welchem die beiden Peristellungen (1, 8 und 4, 5) durch zwei Gruppen CH.CH.CH ersetzt sind, so dass 4 symmetrisch condensirte Benzolkerne gebildet werden (s. Ber. **20**, 365).

Chrysen $C_{18}H_{12}$ ist gewöhnlich gelb gefärbt (daher der Name), kann aber durch Einwirkung verschiedener Reagentien ganz farblos erhalten werden. Es ist in Alkohol, Aether und CS_2 sehr schwer löslich, ziemlich leicht in heissem Benzol und Eisessig, schmilzt bei 250° und siedet bei 436°. Es krystallisirt und sublimirt in silberweissen Blättchen, die intensiv violett fluoresciren. Die Pikrinsäure-verbindung krystallisirt aus heissem Benzol in rothen Nadeln und wird durch Alkohol zerlegt. Beim Erwärmen mit CrO_3 und Eisessig wird es zu sog. **Chrysochinon** $C_{18}H_{10}O_2$ (einem Diketon) oxydirt, das in rothen Nadeln krystallisirt, bei 235° schmilzt und sich in Schwefelsäure mit blauer Farbe löst; durch Wasser wird aus der Lösung wieder Chrysochinon gefällt. Als Keton verbindet es sich mit primärem Natriumsulfit. Durch schweflige Säure wird es zu dem Hydrochinon $C_{18}H_{10}(OH)_2$ reducirt.

Beim Destilliren mit Bleioxyd geht das Chrysochinon in **Chrysoketon** $C_{17}H_{10}O$ über (vergl. Retenketon), das in ziegelrothen Nadeln krystallisirt, bei 130° schmilzt und durch Erhitzen mit HJ-Säure und Phosphor zu **Chrysofluoren** $C_{17}H_{12}$ (bei 187° schmelzend) reducirt wird.

Beim Destilliren mit Natronkalk bildet Chrysochinon den Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{12}$ (Phenylnaphtalin $C_{10}H_7.C_6H_5$ — ähnlich wie aus Phenanthrenchinon Diphenyl entsteht (S. 913).

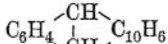
Synthetisch entsteht das Chrysen aus Benzylnaphtylketon $C_6H_5.CH_2.CO.C_{10}H_7$ (aus Phenylessigsäurechlorid $C_6H_5.CH_2.COCl$ und Naphtalin mit $AlCl_3$), wenn man letzteres durch Erhitzen mit HJ-Säure und Phosphor in den Kohlenwasserstoff $C_6H_5.CH_2.CH_2.C_{10}H_7$ überführt und diesen durch eine rothglühende Röhre destillirt, — ähnlich wie aus Dibenzyl Phenanthren gebildet wird:

$$\begin{array}{l} C_6H_5.CH_2 \\ | \\ C_{10}H_7.CH_2 \end{array} = \begin{array}{l} C_6H_4.CH \\ | \quad\quad || \\ C_{10}H_6.CH \end{array} + 2H_2.$$

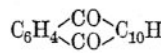
Das Chrysen besteht daher wahrscheinlich aus 4 unsymmetrisch condensirten Benzolkernen.

Isomer mit Chrysen ist das künstlich dargestellte

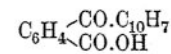
Naphtanthracen $C_{18}H_{12}$, welches aus Naphtanthrachinon $C_{18}H_{10}O_2$ beim Erwärmen mit Zinkstaub und Ammoniak gebildet wird; letzteres entsteht durch Condensation von Naphtoyl-o-benzoësäure (aus Phtalsäureanhydrid mit Naphtalin und $AlCl_3$, v. S. 847) beim Erhitzen mit Schwefelsäure, ähnlich wie aus o-Benzoyl-benzoësäure Anthrachinon gebildet wird (S. 833) (Ber. **19**, 2209):



Naphthanthracen



Naphtanthrachinon



Naphtoyl-o-benzoësäure.

Das Naphtanthracen krystallisirt aus Alkohol in farblosen Blättern mit starker grüngelber Fluorescenz, schmilzt bei 141° und sublimirt. Es verbindet sich mit 2 Mol. Pikrinsäure zu $C_{18}H_{12}.2C_6H_3(NO_2)_3O$, — rothe Nadeln die bei 133° schmelzen.

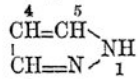
Naphtantrachinon $C_{18}H_{10}O_2$ (s. o.) krystallisirt und sublimirt in gelben Nadeln oder Blättern und schmilzt bei 168°. Löst sich in conc. Schwefelsäure mit brauner Farbe und wird durch Wasser wieder unverändert ausgefällt.

Durch Destillation von Braunkohlenpech und Petroleumrückständen ist ein **Picen** genannter Kohlenwasserstoff $C_{22}H_{14}$ erhalten worden. Er ist in den meisten Lösungsmitteln sehr schwer löslich, am leichtesten in rohem Cumol, krystallisirt in blau fluorescirenden Blättern, schmilzt bei 338° und siedet bei 519°. In Schwefelsäure löst er sich mit grüner Farbe; durch Chromsäure wird er zu einem orangerothen Chinon $C_{22}H_{12}O_2$ oxydirt.

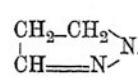
Derivate stickstoffhaltiger Kerne.

1) Pyrazolgruppe.

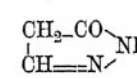
Die Pyrazolverbindungen leiten sich von einem fünfgliedrigen, aus 3 C-Atomen und 2 N-Atomen bestehenden ringförmigen Kerne ab, dessen einfachste Verbindung das hypoth. Pyrazol $C_3H_4N_2$ darstellt. Dasselbe kann als ein Pyrrol C_4H_5N aufgefasst werden, in welchem eine CH-Gruppe durch Stickstoff ersetzt ist (s. S. 535). Vom Pyrazol leiten sich ferner die Nebenkerne des Pyrazolins $C_3H_6N_2$ und des Pyrazolons C_3H_4ON ab, welche ebenfalls nur in ihren Phenylderivaten bekannt sind:



Pyrazol



Pyrazolin



5-Pyrazolon.

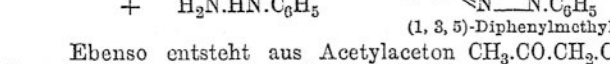
Die Stellung der substituirenden Gruppen im Kerne dieser drei Stammsubstanzen bezeichnet man mit den Zahlen 1 bis 5, deren Bedeutung den der Pyrazolformel beigefügten Zahlen entspricht. Das Pyrazolin derivirt vom Pyrazol durch Addition von 2 H-Atomen, in gleicher Weise wie das Pyrrolin vom Pyrrol (S. 534). Der sauerstoffhaltige Kern des Pyrazolons C_3H_4NO entspricht dem Pyridon und Lutidon der Pyridingruppe (s. S. 930) oder dem Pseudocarbostyril der Chinolingruppe. Man bezeichnet dasselbe als 5-Pyrazolon im Unterschiede zu den möglichen 3-

und 4-Pyrazolonen, in denen der Sauerstoff die Oerter 3 und 4 einnimmt.

Die Pyrazolverbindungen (früher Chinizinverbindungen genannt), unter ihnen namentlich das practisch wichtige sog. Antipyrin, sind 1883 von L. Knorr entdeckt worden (s. Ber. **16**, 2597; Ann. **238**, 137).

1. Die sauerstofffreien Pyrazolverbindungen entstehen:

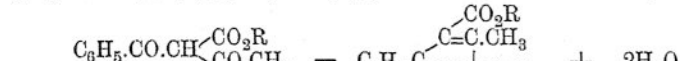
1) Aus den β-Diketonen*) $\_CO.CHR.CO\_$ der Benzol- und Fettklasse (S. 720) beim Erhitzen mit primären Phenylhydrazinen. Es entstehen hierbei zunächst die Phenylhydrazide (s. S. 642), welche durch weitere Abspaltung von Wasser leicht Ringschliessung erleiden. So entsteht aus Benzoylaceton (S. 720) mit Phenylhydrazin **Diphenylmethylpyrazol** (Ber. **18**, 2135):



(1, 3, 5)-Diphenylmethyl-pyrazol.

Ebenso entsteht aus Acetylaceton $CH_3.CO.CH_2.CO.CH_3$ (S. 332) (1, 3, 5)-**Phenyldimethylpyrazol** (Ber. **20**, 1104); aus Phenylacetylaceton $C_6H_5.CH_2.CO.CH_2.CO.CH_3$ (S. 721) entsteht Benzylphenylmethyl-pyrazol (Ber. **18**, 2137).

In analoger Weise entstehen aus β-Diketoncarbonsäureestern Pyrazolcarbonsäureester. So bildet Benzoylacetessigsäureester (S. 754) mit Phenylhydrazin (1, 3, 5)-**Diphenylmethyl-pyrazol-4-carbonsäureester** (Ber. **18**, 311):



(1, 3, 5) Diphenylmethyl-4-pyrazolcarbonsäure.

Ebenso entstehen aus o- und p-Nitrobenzoylacetessigester die entsprechenden Nitroderivate (Ber. **18**, 2256). Durch Verseifen des Esters entsteht die freie Carbonsäure, welche durch Abspaltung von CO_2 (1, 3, 5)-**Diphenylmethylpyrazol** (s. o.) bildet (Ber. **20**, 1096). Aus Acetylacetessigester $CH_3.CO.CH(CO.CH_3).CO_2R$ entsteht in gleicher Weise (1, 3, 5)-**Phenyldimethylpyrazol-4-carbonsäureester**, aus welchem durch Verseifen und Abspalten von CO_2 (1, 3, 5)-**Phenyldimethylpyrazol** $C_3HN_2(C_6H_5)(CH_3)_2$ gebildet wird (Ber. **20**, 1101). Ebenso entsteht aus Benzoylbrenztraubensäureester $C_6H_5.CO.CH_2.CO.CO_2R$ (S. 752) Diphenylpyrazol-carbonsäureester, aus welchem (1, 3)-**Diphenylpyrazol** $C_3H_2N_2(C_6H_5)_2$ gebildet wird (Ber. **20**, 2185).

2) Aus den *ungesättigten* Ketonen und Aldehyden CHR:CR.CO.R und CHR:CR.COH beim Erhitzen mit Phenylhydrazinen. Das hierbei zunächst entstehende Phenylhydrazid verliert beim Destilliren 2 H-Atome unter Bildung der Pyrazolverbindung; zugleich wird durch blosse

*) Die γ-Diketone bilden mit Phenylhydrazinen die Pyridazinverbindungen (S. 941), während die Verbindungen der α-Diketone mit 2 Mol. Phenylhydrazin unverändert bleiben.

moleculare Umlagerung des Phenylhydrazides die mit ihm isomere Pyrazolin-verbindung gebildet (Ann. **238**, 141; Ber. **20**, 1097). So entstehen aus Benzalaceton $CH_3.CO.CH{:}CH.C_6H_5$ (S. 795) mit Phenylhydrazin (1, 5, 3)-**Diphenylmethyl-pyrazol** und **-pyrazolin** (Ber. **20**, 1100):

$$\underset{\text{Phenylhydrazin-benzalaceton}}{\begin{array}{l} CH_3.C\text{—}CH{=}CH.C_6H_5 \\ \quad\;\; \| \\ \quad\;\; N\text{—}NH.C_6H_5 \end{array}} \text{ giebt } \underset{\text{Diphenylmethylpyrazolin}}{\begin{array}{l} CH_3.C\text{—}CH_2\text{—}CH.C_6H_5 \\ \quad\;\; \backslash\!\backslash \qquad\quad / \\ \quad\;\; N\text{——}N.C_6H_5 \end{array}} \text{ u. } \underset{\text{Diphenylmethylpyrazol.}}{\begin{array}{l} CH_3.C\text{—}CH{=}C.C_6H_5 \\ \quad\;\; \backslash\!\backslash \qquad\quad / \\ \quad\;\; N\text{——}N.C_6H_5 \end{array}} + H_2$$

Letzteres ist isomer mit dem (1, 3, 5)-Diphenylmethylpyrazol (s. o.). Ebenso entsteht aus Aethylidenaceton $CH_3.CO.CH{:}CH.CH_3$ (S. 179) (1, 3, 5)-Phenyldimethyl-pyrazolin (Ber. **20**, 1105).

In analoger Weise entstehen aus *ungesättigten* Ketoncarbonsäuren (ihrer Estern) Pyrazolcarbonsäureester, aus denen die Pyrazole gewonnen werden können. Aus Benzalacetessigester (S. 806) entsteht so mit Phenylhydrazin (1, 5, 3)-**Diphenylmethyl**-pyrazol-4-carbonsäureester:

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\quad CO_2R \\ \qquad\qquad\quad / \\ CH_3.CO.C{=}CH.C_6H_5 \\ + \; H_2N.NH.C_6H_5 \end{array} = \underset{\text{Diphenylmethyl-pyrazolcarbonester.}}{\begin{array}{l} \qquad\qquad\quad CO_2R \\ \qquad\qquad\quad / \\ CH_3.C\text{—}C{=}C.C_6H_5 \\ \quad\;\; \backslash\!\backslash \qquad\quad / \\ \quad\;\; N\text{—}N.C_6H_5 \end{array}} + H_2O + H_2$$

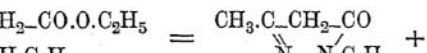
Durch Verseifen des Esters und Abspaltung von CO_2 entsteht (1, 5, 3)-Diphenylmethylpyrazol (s. o.) (Ann. **238**, 139). Aus Aethylidenacetessigester (S. 268) entsteht ebenso (1, 3, 5)-Phenyldimethyl-4-carbonsäureester, aus dem durch Verseifen und Abspalten von CO_2 (1, 3, 5)-Phenyldimethylpyrazol (s. o.) gebildet wird (Ber. **20**, 1101).

Wie die ungesättigten Ketone reagiren auch ungesättigte Aldehyde. Aus Acroleïn-phenylhydrazid entsteht **1-Phenylpyrazolin** (Ann. **239**, 195):

$$\begin{array}{l} CH\text{—}CH{=}CH_2 \\ \| \\ N\text{—}NH.C_6H_5 \end{array} = \begin{array}{l} CH\text{—}CH_2\text{—}CH_2 \\ \backslash\!\backslash \qquad\quad / \\ N\text{——}N.C_6H_5. \end{array}$$

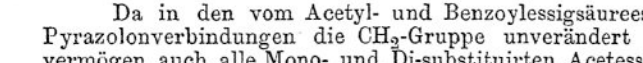
Die Phenylpyrazole sind nur schwache Basen, deren Salze durch Wasser leicht zerlegt werden und die daher aus sauren Lösungen mit Wasserdampf überdestilliren. Durch salpetrige Säure werden sie nicht verändert. Durch Einwirkung von Natrium auf ihre alkoholische Lösung werden sie in die entsprechenden Pyrazoline verwandelt. Letztere sind ebenfalls nur schwache Basen und werden durch Oxydationsmittel (salpetrige Säure, Chromsäure, Eisenchlorid) in fuchsinrothe Farbstoffe verwandelt — *Pyrazolreaction* von Knorr (Ann. **238**, 200).

2. Die sauerstoffhaltigen Pyrazolonderivate (s. o.) entstehen, wenn bei der Bildung der Phenylpyrazole an Stelle der β-Diketone β-Ketonsäuren $R.CO.CH_2.CO_2H$ und an Stelle der ungesättigten Ketone, Aldehyde und Ketoncarbonsäuren ungesättigte Säuren mit Phenylhydrazinen reagiren. Aus Acetessigester und Phenylhydrazin entsteht so durch weitere Condensation des zunächst gebildeten Hydrazides beim Erhitzen (unter Abspaltung von Alkohol) (1, 3)-**Phenylmethylpyrazolon** (Ann. **238**, 146):



Phenylhydrazin-acetessigester (1, 3) Phenylmethylpyrazolon.

Aus Benzoylacetessigester $C_6H_5.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5$ entsteht ebenso (1, 3)-**Diphenylpyrazolon** (Ber. **20**, 2545). Aus dem Phenylhydrazid der ungesättigten Phenylacrylsäure $C_6H_5.CH{:}CH.CO.NH.NH.C_6H_5$ entsteht beim Destilliren unter Abspaltung von 2 H-Atomen (1, 5)-**Diphenylpyrazolon**: $C_{15}H_{14}N_2O = C_{15}H_{12}N_2O + H_2$ (Ber. **20**, 1107). Analog reagiren Oxalylessigsäureester (S. 426) (Ber. **19**, 3227) und Succinylbernsteinsäureester (S. 785) (Ber. **17**, 2053). Gleich den β-Ketonsäureestern reagirt auch der Ester der Phenylformylessigsäure (einer β-Aldehydsäure) unter Bildung von (1, 4)-Diphenylpyrazolon (Ber. **20**, 2933):



Phenylformylessigester (1, 4) Diphenylpyrazolon.

Da in den vom Acetyl- und Benzoylessigsäureester derivirenden Pyrazolonverbindungen die CH_2-Gruppe unverändert erhalten ist, so vermögen auch alle Mono- und Di-substituirten Acetessigsäureester (wie Methyl- und Dimethylacetessigester, Acetbernsteinsäureester etc.) mit den primären Phenylhydrazinen Pyrazolonverbindungen zu bilden. Andererseits vermögen von den alkylirten Phenylhydrazinen die unsymm. β-Verbindungen (nicht die α-Derivate, s. S. 643) Verbindungen des Isopyrazolonkernes (Antipyrinverbindungen, s. u.) zu bilden. Gleich dem Phenylhydrazin reagiren Tolylhydrazin, Naphtylhydrazin etc. (Ber. **17**, 549). In analoger Weise wie die β-Alkyl-phenylhydrazine reagirt auch Hydrazobenzol $C_6H_5.NH.NH.C_6H_5$ (S. 636).

(1, 3)-**Phenylmethylpyrazolon** $C_3H_2O(CH_3)N_2(C_6H_5) = C_{10}H_{10}N_2O$, aus Acetessigester mit Phenylhydrazin entstehend (s. o. u. Ann. 238, 147), krystallisirt aus heissem Wasser in derben Prismen, schmilzt bei 127° und siedet gegen 287°. Es zeigt den schwach basischen Charakter der Pyrazolbasen und zugleich den säureähnlichen des Acetessigesters und löst sich in Säuren und Alkalien. Der Wasserstoff der CH_2-Gruppe ist zu allen Reactionen wie im Acetessigester befähigt und kann durch Metalle, Alkyle etc. ersetzt werden. Durch Oxydation des Pyrazolons mit Eisenchlorid oder Platinchlorid entsteht Pyrazolblau (s. u.) — eine Reaction, die zur Erkennung aller Pyrazolonverbindungen mit unveränderter CH_2-Gruppe dienen kann.

Durch Erhitzen von (1, 3)-Phenylmethylpyrazolon mit Methyljodid und Methylalkohol auf 100° entsteht durch theilweise Umlagerung

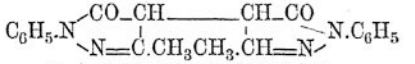
(1,2,3)-**Phenyldimethyl-pyrazolon** $C_{11}H_{12}N_2O = C_3H(CH_3)_2N_2(C_6H_5)O$, **Antipyrin** genannt. Dasselbe leitet sich von dem veränderten Isopyrazolonkern ab (mit anderer Vertheilung der Wasserstoffatome)

und entsteht auch direct synthetisch durch Erhitzen von Acetessigsäureester mit α-Methylphenylhydrazin $C_6H_5.NH.NH.CH_3$ (s. o.) (Ann. 238, 160, 203; Ber. 20, Ref. 609):

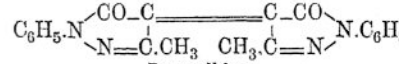
$$CH_3.CO.CH_2.CO.O.C_2H_5 + CH_3.NH.NH.C_6H_5 = \underset{\text{Antipyrin.}}{CH_3.C{=}CH{-}CO \atop CH_3.N{-}N.C_6H_5} + H_2O + C_2H_5.OH$$

Das Antipyrin ist in Wasser eigenthümlicher Weise sehr leicht löslich, ebenso in Alkohol und Chloroform, krystallisirt aus Aether oder Toluol in glänzenden Blättchen und schmilzt bei 113°. Es ist eine starke einsäurige Base, die leicht lösliche Salze bildet. Durch Eisenchlorid wird die wässerige Lösung tief roth, durch salpetrige Säure blaugrün gefärbt (Ann. 238, 203). Als vorzügliches Fiebermittel findet das Antipyrin vielfache Anwendung.

Durch Ersetzung des Wasserstoffs der CH_2-Gruppe im Phenylmethylpyrazolon (s. o.) leiten sich zahlreiche Derivate ab. Durch Erhitzen mit Aldehyden entstehen Verbindungen, wie Benzyliden-phenylmethylpyrazolon $C_{10}H_8(CH.C_6H_5)N_2O$, welche rothe Farbstoffe darstellen, die den Indogeniden des Pseudoindoxyls (s. S. 824) entsprechen. Durch sehr gemässigte Oxydation oder durch Einwirkung von Jod auf Phenylmethylpyrazolonsilber entsteht (analog der Bildung von Diacetbernsteinsäureester aus Natriumacetessigester, S. 264) **Bi-phenylmethylpyrazolon**, das auch direkt synthetisch aus Diacetbernsteinsäureester mit 2 Mol. Phenylhydrazin gebildet wird. Durch weitere Oxydation mit Eisenchlorid etc. entsteht schon in der Kälte das **Pyrazolblau** (Ann. 238, 171):



Bi-(1, 3) Phenylmethylpyrazolon



Pyrazolblau

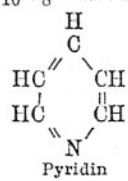
Das Pyrazolblau wird auch direkt aus Phenylmethylpyrazolon durch Kochen mit Eisenchlorid (s. o.) gebildet; es ist seinen Eigenschaften und seiner Constitution nach dem Indigoblau sehr ähnlich.

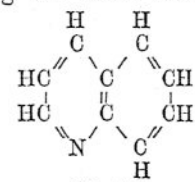
Ferner zeigt das Phenylmethylpyrazolon, wie mit Pseudoindoxyl (s. o.), so auch mit der Barbitursäure (Malonylharnstoff, S. 429) grosse Aehnlichkeit; sein Isonitroso-, Nitro- und Amidoderivat entsprechen völlig der Violursäure, der Dilitursäure und dem Uramile der Harnsäuregruppe. Durch Oxydation der Amidoverbindung entsteht die **Rubazonsäure**, welche der Purpursäure (S. 433) entspricht (Ann. 238, 192).

Vom Pyrazol oder Pyrrol deriviren ferner durch weitern Eintritt von Stickstoffatomen die fünfgliedrigen Kerne des **Triazols** $C_2H_3N_3$ und **Tetrazols** CH_2N_4 (s. S. 535), die indessen noch nicht hinreichend erforscht sind (Ber. 19, 2603).

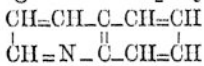
2) Gruppe des Pyridins und Chinolins.

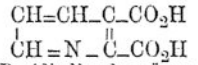
Das Pyridin C_5H_5N und das Chinolin C_9H_7N sind zwei basische Körper, welche ein besonderes Interesse beanspruchen, da sie als die Stammsubstanzen vieler Alkaloïde erkannt worden sind. Sie sind in ihrem Gesammtverhalten den Benzolverbindungen sehr ähnlich und zeigen namentlich gleich letzteren eine sehr grosse Beständigkeit gegen Oxydationsmittel (Salpetersäure, Chromsäure, Chamäleon). Indem in ihnen der Wasserstoff durch Alkyle (namentlich Methyle) ersetzt wird, deriviren von ihnen eine Reihe von homologen Verbindungen — die Pyridin- und Chinolinbasen, wie $C_5H_4(CH_3)N$ und $C_5H_3(CH_3)_2N$, aus welchen durch Oxydation der Methyle Säuren (Mono-, Di- und Tricarbonsäuren) entstehen. Aus letzteren werden durch Abspaltung der Carboxyle wieder die beständigen Stammkerne, Pyridin und Chinolin, regenerirt. Dieses, den Benzolkörpern analoge Verhalten findet in der Constitution des Pyridins und Chinolins Erklärung. Beide enthalten eine aus 5 C-Atomen und einem N-Atom bestehende geschlossene 6-gliedrige Kette die dem Benzolring sehr ähnlich ist. Das Pyridin C_5H_5N kann daher als ein Benzol aufgefasst werden, in welchem eine CH-Gruppe durch ein Stickstoffatom ersetzt ist; in gleicher Weise derivirt das Chinolin C_9H_7N vom Naphtalin $C_{10}H_8$ durch Veränderung des einen Benzolringes:

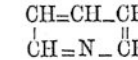

Pyridin


Chinolin.

Diese zuerst von Körner aufgestellten Constitutionsformeln, werden durch die zahlreichen synthetischen Bildungsweisen des Pyridins und Chinolins und ihrer Derivate bestätigt. Bermerkenswerth ist ferner die Bildung von Pyridin aus Chinolin, indem letzteres durch Oxydation (indem der Benzolkern zerstört wird) Pyridindicarbonsäure $C_5H_3N(CO_2H)_2$ bildet (ähnlich wie aus Naphtalin Phtalsäure entsteht, s. S. 896), welche weiter durch Abspaltung von $2\,CO_2$ Pyridin giebt:

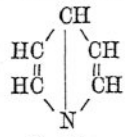

Chinolin


Pyridindicarbonsäure

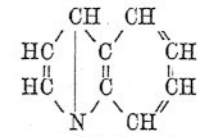

Pyridin.

Da in den Pyridin- und Chinolinbasen das Stickstoffatom mit 3 Affinitäten an Kohlenstoff gebunden ist, so sind dieselben tertiäre Amine, welche sich mit Alkyljodiden zu Ammoniumjodiden vereinigen. Ferner ergiebt sich aus den Structurformeln, dass die Pyridin- und Chinolinderivate befähigt sind, ähnlich den Benzolderivaten, Wasserstoffadditionsproducte zu bilden. So entsteht aus Pyridin ein Hexahydrür, $C_5H_5(H_6)N$, das mit dem Alkaloide Piperidin $C_5H_{11}N$ identisch ist.

Manche Umsetzungen und Bildungsweisen des Pyridinkernes finden eine einfachere Erklärung in der Annahme, dass in ihm das Stickstoffatom mit dem gegenüberstehenden (in der Parastellung befindlichen) C-Atom verbunden ist, entsprechend den Formeln


Pyridin

und


Chinolin

s. Ber. 17, 2871 u. 20, 801. Es bleibt unentschieden, ob diese sog. prismatischen oder Diagonalformeln mit den obigen ringförmigen Formeln (wie in analogen Fällen) isomer oder tautomer sind. In den dem Sechseckschema des Benzolkerns (S. 544) analogen Bindungschemas des Pyridins (S. 926) und Chinolins (S. 942) kommt dieser Unterschied der hypoth. Structurformeln in Wegfall.

---

1) Pyridingruppe $C_nH_{2n-5}N$.

Pyridin C_5H_5N.

Picoline $C_6H_7N = C_5H_5(CH_3)N$ Methylpyridine
Lutidine $C_7H_9N = C_5H_3(CH_3)_2N$ Dimethylpyridine
Collidine $C_8H_{11}N = C_5H_2(CH_3)_3N$ Trimethylpyridine.

Ferner sind aus dem Steinkohlentheer die noch nicht näher untersuchten homologen Basen: Parvolin $C_9H_{13}N$ (bei 188° siedend), Corindin $C_{10}H_{15}N$ (bei 211°) und Rubidin $C_{11}H_{17}N$ (bei 230°) abgeschieden worden.

Die Pyridinbasen entstehen bei der trockenen Destillation stickstoffhaltiger Kohlenstoffverbindungen und finden sich zugleich mit den Chinolinbasen im Steinkohlentheer (neben den isomeren Anilinen) und namentlich im Knochenöl.

Zur Gewinnung der Pyridinbasen aus Knochenöl (s. S. 523) concentrirt man die verdünnte schwefelsaure Lösung (wobei mitgelöstes Pyrrol sich verflüchtig oder verharzt), scheidet durch conc. Natronlauge die Pyridinbasen ab, entwässert sie durch Kochen mit festem Kali, wodurch auch die Pyrrole gebunden werden, und unterwirft sie der fractionirten Destillation (Ber. 12, 1989). Ueber die Pyridinbasen des

Steinkohlentheers s. Ber. **16**, 2977. Ueber ihre Abscheidung aus der sog. Reinigungssäure, s. Ber. **20**, 128.

Ferner entstehen die Pyridine, neben Chinolinen, durch Destillation verschiedener Alkaloïde mit Kali. Durch Oxydation der Chinoline entstehen Pyridincarbonsäuren, aus denen durch Abspaltung der Carboxyle die Pyridine gebildet werden.

Synthetische Bildungsweisen.

1) *β*-Methylpyridin $C_5H_4(CH_3)N$ entsteht: aus Acroleïnammoniak C_6H_9NO (S. 184) durch Destillation; aus Trichlor- und Tribromallyl $C_3H_5Cl_3$ durch Erhitzen mit alkoh. Ammoniak auf 250°; aus Glycerin und Acetamid beim Erhitzen mit P_2O_5, wobei aus dem Glycerin zunächst Acroleïn gebildet wird und das Acetamid nur als NH_3-Quelle dient (Ber. **18**, 3094):

$$2C_3H_4O + NH_3 = C_5H_4(CH_3)N + 2H_2O.$$

2) Methylaethylpyridin $C_5H_3(CH_3)(C_2H_5)N$, Aldehydcollidin, Aldehydin (S. 929), entsteht aus Aethyliden-chlorid oder -bromid durch Erhitzen mit alkoh. Ammoniak (Ber, **18**, 920), ferner aus Aldehyd durch Umwandlung des zunächst gebildeten sog. Oxytetraldins (S. 184), leichter aus Aldehydammoniak beim Erhitzen mit Aldehyd (Ber. **20**, 444), oder von Paraldehyd mit Acetamid und P_2O_5 (s. o.) (Ber. **18**, 3006):

$$4C_2H_4O + NH_3 = C_5H_3\begin{pmatrix}CH_3\\C_2H_5\end{pmatrix}N + 4H_2O.$$

Aus Propionaldehyd entsteht mit Acetamid in analoger Weise ein Methylpropylpyridin.

3) Bemerkenswerth ist die Bildung von Chlor- und Brompyridin aus Pyrrolkalium beim Erhitzen mit CCl_3H und CBr_3H (S. 524); an Stelle des Pyrrolkaliums wendet man auch Pyrrol mit Natriumaethylat an (Ber. **18**, 723). Mit CH_2J_2 entsteht Pyridin (Ber. **18**, 3316); mit Benzalchlorid entsteht *β*-Phenylpyridin (Ber. **20**, 191). Aehnlich entstehen aus *α*- und *β*-Alkylpyrrolen $C_4H_3R.NH$ (S. 526) beim Erwärmen mit conc. Salzsäure Pyridin und Alkylpyridin (Ber. **19**, 2196). Bei allen diesen Reactionen nimmt das eintretende C-Atom zum Pyrrolstickstoff die *β*-Stellung ein (Ber. **20**, 194).

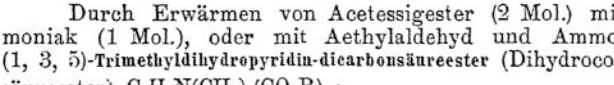
4) Eine glatte Synthese des Pyridinkernes findet beim Erhitzen von HCl-Pentamethylendiamin (S. 321) statt, wobei Piperidin (= Hexahydropyridin) gebildet wird (Ladenburg, Ber. **18**, 3100):

$$CH_2\begin{matrix}\diagup CH_2\text{–}CH_2.NH_2\\\diagdown CH_2\text{–}CH_2.NH_2\end{matrix} + HCl = CH_2\begin{matrix}\diagup CH_2\text{–}CH_2\diagdown\\\diagdown CH_2\text{–}CH_2\diagup\end{matrix}NH + NH_4Cl.$$

Beim Erhitzen des Piperidins mit conc. Schwefelsäure entsteht dann durch Abspaltung von 6H Pyridin (s. S. 936).

5) Eine sehr allgemeine Methode der Synthese von Pyridinderivaten besteht in der Condensation von Acetessigsäureester mit einem Aldehydammoniak, oder mit einem Aldehyd und Ammoniak, wobei Dicarbonsäureester von alkylirten Dihydropyridinen entstehen — Reaction von Hantsch (Ann. **215**, 1. Ber. **18**, 1745, 2579).

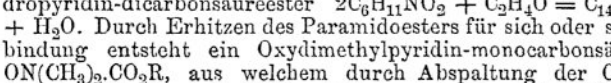
Durch Erwärmen von Acetessigester (2 Mol.) mit Aldehydammoniak (1 Mol.), oder mit Aethylaldehyd und Ammoniak entsteht (1, 3, 5)-**Trimethyldihydropyridin-dicarbonsäureester** (Dihydrocollidindicarbonsäureester) $C_5H_2N(CH_3)_3(CO_2R)_2$:



Hierbei nimmt das eintretende Aldehydradical die Parastellung zum Sticksoff ein (Ber. **17**, 1521). Die drei Methyle finden sich in der Stellung (1, 3, 5), die zwei Carboxyle in (2, 4) (Ber. **18**, 1745). Die zwei addirten H-Atome sind mit dem Stickstoff- und dem γ-C-Atom verbunden (Ber. **18**, 2579 u. 620). Durch Oxydation der Dihydroverbindung mit salpetriger Säure entsteht der Ester der normalen **Trimethylpyridindicarbonsäure** $C_5N(CH_3)_3(CO_2R)_2$, aus welcher eine Reihe von Pyridinderivaten gebildet werden (s. S. 934).

In ganz analoger Weise wie mit Aethylaldehyd erfolgt die Reaction auch mit Propylaldehyd, Isobutylaldehyd und Valeraldehyd, unter Bildung von Dimethylalkylderivaten $C_5H_2(CH_3)_2R(CO_2R)_2$ (Ber. **19**, Ref. 16). In gleicher Weise reagiren auch aromatische Aldehyde; mit Benzalaldehyd entsteht Dimethylphenyl-dihydropyridin-dicarbonsäureester (Ber. **17**, 1515). Ebenso reagirt Zimmtaldehyd (Ber. **19**, Ref. 18) und m-Nitrobenzaldehyd (Ber. **20**, 1338). Aehnlich wie Ammoniak wirken auch primäre Amine, wobei wahrscheinlich n-Alkylderivate gebildet werden. Ferner kann das Ammoniak auch an Acetessigester gebunden sein. Aus sog. Paramidoacetessigester (S. 260) (2 Mol.) entsteht mit Paraldehyd (1 Mol.) und etwas Schwefelsäure (1, 3, 5)-Trimethyldihydropyridin-dicarbonsäureester $2C_6H_{11}NO_2 + C_2H_4O = C_{14}H_{21}NO_4 + NH_3 + H_2O$. Durch Erhitzen des Paramidoesters für sich oder seiner HCl-Verbindung entsteht ein Oxydimethylpyridin-monocarbonsäureester $C_5H_2ON(CH_3)_2.CO_2R$, aus welchem durch Abspaltung der Carboxylgruppe Pseudolutidostyrol (S. 931) gebildet wird (Ber. **20**, 445).

6) In der Reaction von Hantsch kann ein Mol. Acetessigester auch durch 1 Mol. Aldehyd ersetzt werden, wobei Dialkylmonocarbonsäureester gebildet werden. So entsteht durch Mischen von Acetessigsäureester (1 Mol.) mit Aldehydammoniak und Aethylaldehyd (je 1 Mol.) (1, 3)-**Dimethylpyridin-2-carbonsäureester** (Ber. **18**, 2020):



Lutidincarbonsäureester.

7) Bemerkenswerth ist die Umwandlung von Pyronderivaten beim Erhitzen mit Ammoniak in Pyridin- und Oxypyridinderivate (s. S. 536).

8) Auf analogen Reactionen beruht die Umwandlung von Acetondicarbonsäureester (S. 425) mit Ammoniak in Oxyamidoglutaminsäureester und Glutazin, ein Derivat des Trioxypyridins (Ber. **19**, 2708; **20**, 2655):

$CO\langle^{CH_2.CO_2.C_2H_5}_{CH_2.CO_2.C_2H_5}$ $C(OH)(NH_2)\langle^{CH_2.CO.NH_2}_{CH_2.CO_2.C_2H_5}$ $C(NH)\langle^{CH_2.CO}_{CH_2.CO}\rangle NH.$

Aehnlich entsteht aus Citronensäureamid (S. 470) beim Erwärmen mit Schwefelsäure Dioxypyridincarbonsäure (Citrazinsäure) (Ber 17, 2681):

$C(OH)(CO_2H)\langle^{CH_2.CO.NH_2}_{CH_2.CO.NH_2}$ giebt $C(CO_2H)\langle\overset{CH_2.CO}{\underset{CH_2.CO}{}}\rangle N + H_2O + NH_3.$

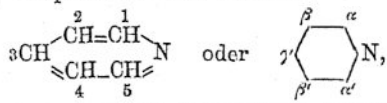
Die Pyridinbasen sind farblose Flüssigkeiten, von eigenthümlichem Geruch. Das Pyridin C_5H_5N mischt sich mit Wasser; die Löslichkeit der höhern Glieder nimmt rasch ab. Mit einem Aeq. der Säuren bilden sie krystallinische Salze. Durch Kochen mit Salpetersäure oder Chromsäuremischung werden sie nur schwierig angegriffen, wodurch sie leicht von den isomeren Anilinen unterschieden werden können. Dagegen werden in den homologen Pyridinen durch Chamäleonlösung die Alkyle zu Carboxylen oxydirt.

Als tertiäre Basen vereinigen sich die Pyridine mit Alkyljodiden zu Ammoniumjodiden (v. Ber. 18, 591). Die aus letzteren durch Silberoxyd gebildeten Ammoniumhydroxyde erleiden beim Erhitzen eine complicirte Zersetzung. Ueber das Verhalten der Ammoniumhydroxyde von Pyridincarbonsäuren s. Ber. 17, 1027; 19, 31).

Erhitzt man die Ammoniumjodide mit NaOH, so entwickelt sich ein äusserst stechender Geruch — *Reaction auf Pyridinbasen* (Ber. 17, 1908). Mit nascirendem Wasserstoff vermögen einige Pyridine Hydrüre zu bilden (S. 923), deren Ammoniumhydroxyde durch weitere Reactionen in Trimethylamin und einen Kohlenwasserstoff (v. S. 147) zerlegt werden (s. Piperidin und Coniin).

Durch Erhitzen mit HJ-Säure auf 300° entsteht aus Pyridin normales Pentan C_5H_{12}, aus Collidin normales Octan (Ber. 16, 591). Durch Einwirkung von Natrium erleiden die Pyridine eine eigenthümliche Polymerisation unter Bildung von Dipyridinbasen.

Isomerien. Die aus dem Pyridin durch Ersetzung der Wasserstoffatome entstehenden Derivate können in ihren möglichen Isomerien aus der gegebenen Structurformel (S. 922) leicht abgeleitet werden und sind den Isomerien der Benzolderivate ganz analog. Bezeichnet man die 5 Wasserstoffatome oder die Affinitäten des Pyridinkerns mit Zahlen oder Buchstaben, entsprechend dem Schema



so sind die Stellungen 1 und 5, ferner 2 und 4 (ähnlich wie im Benzol) gleichwerthig (vgl. S. 544). Erstere kann man als Ortho-, letztere als Meta-stellungen bezeichnen, — während der nur einmal vorhandene

Ort 3 der Parastellung des Benzols entspricht. Es ergiebt sich hieraus, dass die Monoderivate des Pyridins $C_5H_4(X)N$ in je drei Isomeren existiren können, während von den Biderivaten $C_5H_3(X_2)N$ je 6 Isomere möglich sind. Es wird dies durch die Existenz von 3 Methyl-, Propyl- und Phenyl-pyridinen $C_5H_4(R)N$, von 3 Pyridinmonocarbonsäuren $C_5H_4(CO_2H)N$, von 6 Dicarbonsäuren etc. bestätigt. Man bezeichnet die Isomeren zweckmässig, entsprechend dem zweiten Schema, als α-, β- und γ-Derivate, welche den Stellungen 1, 2 und 3 entsprechen. Der sog. α-Pyridincarbonsäure (Picolinsäure) entspricht die Stellung 1, der β-Säure (Nicotinsäure) die Stellung 2, der γ-Säure (Isonicotinsäure) die Stellung 3. Diese Ortsbestimmung der Pyridinderivate ergiebt sich aus der Bildungsweise der 3 Phenylpyridine $C_5H_4(C_6H_5)N$, von denen α- und β- aus den zwei Naphtochinolinen (S. 937) entstehen — Skraup, Monatsschr. f. Chem. IV, 437, 595 (Ber, 17, 1518; 18, 1745).

Eine einfachere Ableitung der Ortsbestimmung ist aus dem Verhalten der Pyridindicarbonsäuren $C_5H_3N(CO_2H)_2$ erschlossen worden (Ladenburg, Ber. 18, 2967). Ferner ergiebt sich die Orthostellung des α-Oxypyridins aus seiner Bildung durch Oxydation von Carbostyril (Ber. 19, 2432). Die durch Oxydation von Chinolin entstehende Chinolinsäure (Pyridindicarbonsäure) hat die Stellung (1, 2), die aus Isochinolin entstehende Cinchomeronsäure die Stellung (2, 3). Die Chinolinsäure liefert durch Abspaltung von $1CO_2$ beim Erhitzen Nicotinsäure, die Cinchomeronsäure aber Nicotinsäure und Isonicotinsäure; die Nicotinsäure ist daher β=2, die Isonicotinsäure ist γ=3.

Das **Pyridin** C_5H_5N kann leicht aus dem Knochenöl gewonnen werden (S. 923) und entsteht aus allen Pyridincarbonsäuren durch Destillation mit Kalk. Es bildet eine scharf riechende, mit Wasser mischbare Flüssigkeit, vom sp. Gew. 0,986 bei 0°, welche bei 116,7° siedet. Sein HCl-Salz $C_5H_5N.HCl$ ist zerfliesslich und giebt mit Platinchlorid ein schwer lösliches Doppelsalz $(C_5H_5N.HCl)_2PtCl_4$. Durch Natriumamalgam oder besser Natrium und Alkohol wird es in das Hexahydrür Piperidin $C_5H_{11}N$ (S. 936) verwandelt, aus welchem umgekehrt durch Oxydation Pyridin gebildet wird.

Mit Alkyljodiden vereinigt sich Pyridin zu Ammoniumjodiden (s. S. 926). Mit Chloressigsäure verbindet es sich zu **Pyridinbetaïn** $C_5H_5N{<}^{CH_2.CO}_{O}$, das völlig dem gew. Betaïn (S. 323) entspricht.

Durch Einwirkung von Natrium auf Pyridin entsteht das polymere **Dipyridin** $C_{10}H_{10}N_2$, ein bei 286—290° siedendes Oel, das mit Chamäleon oxydirt Isonicotinsäure giebt. Zugleich entsteht in grösserer Menge **p-Dipyridyl** $C_{10}H_8N_2 = NC_5H_4.C_5H_4N$ ($\gamma\gamma$), das mittelst $HgCl_2$ abgeschieden wird. Es krystallisirt aus heissem Wasser mit 2 Mol. H_2O, schmilzt wasserhaltig bei 73°, wasserfrei bei 114° und siedet bei 305°. Giebt durch Oxydation Isonicotinsäure. Durch Reduction mit Zinn und Salzsäure bildet es Isonicotin (S. 939).

Das isomere **m-Dipyridyl** $C_{10}H_8N_2$ ($\beta\beta$) entsteht durch Destillation von m-Dipyridyldicarbonsäure (aus Phenanthrolin, S. 936), bildet zerfliessliche Krystalle, schmilzt bei 68° und siedet bei 287°. Giebt durch Oxydation mit Chamäleon Nicotinsäure; durch Reduction mit Zinn und Salzsäure entsteht Nicotidin (S. 939).

Substitutionsproducte. Das Pyridin und seine Homologen werden nur sehr schwierig durch Halogene und Schwefelsäure substituirt, während Nitropyridine bisher nicht erhalten werden konnten. Leichter findet die Einwirkung von Brom auf Pyridinsulfosäuren und -carbonsäuren beim Erhitzen durch Verdrängung der Seitengruppen statt (Ber. 20, 1343). **β-Chlor-** und **Brompyridin** entstehen auch synthetisch aus Pyrrol mit Chloroform etc. (S. 924).

Durch Erhitzen von Pyridin (oder Piperidin) mit conc. oder rauchender Schwefelsäure entstehen **β-Pyridinsulfosäure** und **-disulfosäure** $C_5H_4N(SO_3H)$ und $C_5H_3N(SO_3H)_2$, welche leicht lösliche Nadeln bilden. Durch Destillation von pyridinsulfosaurem Natrium mit Cyankalium entsteht **β-Cyanpyridin** $C_5H_3N(CN)$, das in Wasser und Alkohol leicht löslich, in weissen Nadeln krystallisirt, bei 49° schmilzt und durch Verseifen Nicotinsäure bildet.

Homologe Pyridine:

Methylirte Pyridine finden sich im Knochenöl (S. 923). Synthetisch können die Alkylpyridine, ausser nach den S. 924 angegebenen Verfahren, auch aus den Verbindungen der Pyridine mit Alkyljodiden durch Erhitzen auf 300° erhalten werden (Ladenburg, Ber. 17, 772):

$$C_5H_5N.C_2H_5J = C_5H_4(C_2H_5)N.HJ,$$

in analoger Weise wie aus Alkylanilinen homologe Aniline entstehen (s. S. 581). Ferner entstehen sie aus den homologen Piperidinen durch Abspaltung von Wasserstoff beim Erhitzen mit conc. Schwefelsäure (v. S. 936). Umgekehrt werden sie durch nascirenden Wasserstoff (am besten durch Natrium und Alkohol) in Alkylpiperidine verwandelt.

(1 **Methylpyridine** $C_5H_4(CH_3)$, **Picoline.**

α- und β-Methylpyridin finden sich im Knochenöl und können mittelst ihrer $PtCl_4$-Verbindungen getrennt werden (s. Ber. 18, 3436): β- wird bei verschiedenen Reactionen künstlich erhalten (S. 924). Ersteres siedet bei 130°; sp. Gew. 0,965 bei 0°. Giebt durch Oxydation mit Chamäleon Picolinsäure. β-Methylpyridin siedet bei 142; specif. Gewicht 0,977 bei 0°. Giebt durch Oxydation Nicotinsäure. γ-Methylpyridin entsteht aus Pyridin-methyljodid durch Erhitzen auf 290°. Es siedet bei 145°, hat das spec. Gewicht 0,970 bei 0° und giebt durch Oxydation Isonicotinsäure.

Durch Natrium und Alkohol werden alle 3 Methylpyridine in die entsprechenden Methylpiperidine verwandelt.

2) **Dimethylpyridine** $C_5H_3(CH_3)_2N$ **Lutidine.** 6 Isomere. In dem bei 150—170° siedenden Knochenöl finden sich mehrere Lutidine, in grösster

Menge $\alpha\alpha$-Lutidin, das bei 145° siedet und durch Oxydation $\alpha\alpha$-Pyridincarbonsäure bildet (Ber. **19**, 786).

3) **Aethylpyridine** $C_5H_4(C_2H_5)N$.

α-Aethylpyridin entsteht neben γ- beim Erhitzen von Pyridin-aethyljodid auf 290° und siedet bei 150°; specif. Gew. 0,949 bei 0°. Giebt durch Oxydation Picolinsäure (Ber. **18**, 2961; **20**, 1653). β-Aethylpyridin entsteht neben γ- durch Destillation von Cinchonin und Brucin mit Kaliumhydrat; siedet bei 166° und giebt durch Oxydation Nicotinsäure. γ-Aethylpyridin, neben α- und β- erhalten, siedet bei 167°, spec. Gewicht 0,952 bei 0°; giebt durch Oxydation Isonicotinsäure.

Durch Natrium und Alkohol werden alle drei Isomere in die entsprechenden Aethylpiperidine übergeführt.

4) **Trimethylpyridine** $C_5H_2(CH_3)_3N$. **Collidine.**

Das symm. (1, 3, 5)-Collidin ist aus der symm. Collidindicarbonsäure (S. 934) durch Destillation mit Kalk erhalten worden, siedet bei 172° und bräunt sich an der Luft. Giebt durch Oxydation symm. Pyridintricarbonsäure (s. Ber. **20**, Ref. 106).

Ein **Methylaethylpyridin** $C_5H_3(CH_3)(C_2H_5)N$ ist aus verchiedenen Aldehydverbindungen erhalten worden (s. S. 934), daher auch **Aldehydin** oder Aldehydcollidin genannt. Siedet bei 178° und giebt durch Oxydation eine Pyridindicarbonsäure (Ber. **20**, 1660).

Propylpyridine $C_5H_4(C_3H_7)N$.

α-Propylpyridin ist das sog. **Conyrin**, das durch Destillation von Coniin mit Zinkstaub oder $ZnCl_2$ gebildet wird. Dasselbe Conyrin entsteht auch aus dem inactiven α-Propylpiperidin (Ber. **18**, 128; **19**, 2580). Es zeigt in rohem Zustande eine hellblaue Fluorescenz, siedet bei 167° und giebt durch Oxydation mit Chamäleon Picolinsäure. Beim Erhitzen mit HJ-Säure bildet es wieder Coniin (s. S. 937).

β-Propylpyridin (?) entsteht aus Nicotin beim Leiten der Dämpfe durch eine glühende Röhre, siedet bei 170° und giebt durch Oxydation Nicotinsäure.

α-Isopropylpyridin $C_5H_4(C_3H_7)N$ entsteht neben der γ-Verbindung durch Erhitzen von Pyridin-propyljodid oder -isopropyljodid auf 290° (Ber. **18**, 1589). Es siedet bei 158° und giebt durch Oxydation Picolinsäure. Durch Natrium und Alkohol bildet es Isopropylpiperidin (S. 938). γ-Isopropylpyridin siedet bei 177° und giebt durch Oxydation Isonicotinsäure (S. 932).

α-Vinylpyridin $C_5H_4(C_2H_3)N$ entsteht beim Leiten von Pyridindampf mit Aethylen durch eine glühende Röhre. Eine süsslich riechende Flüssigkeit, die bei 160° siedet. Giebt durch Oxydation Picolinsäure (Ber. **20**, 1644).

α-Allylpyridin $C_5H_4(C_3H_5)N$ entsteht durch Erhitzen von α-Picolin mit Aethylaldehyd auf 260° (Ber. **19**, 2578). Es riecht ähnlich dem Conyrin und siedet bei 190°. Durch Natrium und Alkohol wird es in α-Propylpiperidin (inactives Coniin, S. 937) verwandelt.

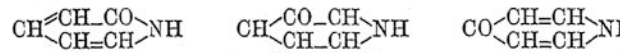
Phenylpyridine $C_5H_4(C_6H_5)N$.

α- und β-Phenylpyridin sind aus α- und β-Naphtochinolin (S. 955) erhalten worden; durch Oxydation der letzteren entstehen zunächst α- und β-Phenylpyridindicarbonsäure $C_5H_3(CO_2H)N.C_6H_4.CO_2H$, aus denen durch Abspaltung von $2CO_2$ die Phenylpyridine gebildet werden (s. S. 936). α-Phenylpyridin siedet gegen 269° und giebt durch Oxydation mit Chromsäuremischung Picolinsäure. β-Phenylpyridin siedet bei 270° und giebt durch Oxydation Nicotinsäure.

γ-Phenylpyridin entsteht aus Acetessigester und Benzaldehyd etc. (s. S. 925). Farblose Krystalle die bei 77° schmelzen; siedet bei 274°. Giebt durch Oxydation Isonicotinsäure, durch Reduction mit Natrium und Alkohol γ-Phenylpiperidin (S. 938).

Oxyderivate der Pyridine.

Die Oxypyridine gleichen in ihrem Verhalten den Phenolen, speciell den Amidophenolen, und entstehen nach analogen Reactionen, besonders leicht aus Oxypyridincarbonsäuren durch Abspaltung der Carboxyle. Sie bilden Salze mit Basen und mit Säuren, und werden durch Eisenchlorid meist roth gefärbt. Andererseits zeigen verschiedene Oxypyridine und Oxypyridinsäuren das Verhalten von Imiden oder Lactamen (s. S. 743) und sind, entsprechend dem Phloroglucin (S. 683), als Carbonyl- oder Ketoverbindungen von Dihydropyridinen aufzufassen, und werden daher Pyridone (Lutidone etc.) genannt, entsprechend den Formeln



α-Pyridon β-Pyridon (?) γ-Pyridon.

Es bleibt unentschieden, ob diese Formeln mit den Hydroxylformeln isomer oder tautomer sind. Dagegen sind isomere Alkylverbindungen beider Formen bekannt (s. S. 744).

Oxypyridine $C_6H_4(OH)N$, und Pyridone 3 Isomere.

α-Oxypyridin, α-Pyridon, (1=5) entsteht aus Oxychinolinsäure (S. 934) und aus Oxynicotinsäure (aus Cumalinsäure, S. 932) durch Abspaltung von CO_2 (Ber. 18, 317; 19, 2433). Es ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, krystallisirt in weissen Nadeln und schmilzt bei 106°. Wird durch Eisenchlorid roth gefärbt. Giebt mit Bromwasser ein Dibromoxypyridin $C_5H_2Br_2(OH)N$, das bei 206° schmilzt.

β-Oxypyridin entsteht aus β-Pyridinsulfosäure durch Schmelzen mit Kali. Ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, krystallisirt in Nadeln, schmilzt bei 124° und destillirt unzersetzt. Wird durch Eisenchlorid roth gefärbt. Sein *Aethylaether* $C_6H_4(O.C_2H_5)N$ entsteht aus β-Brompyridin mit alkoh. Kali und wird durch HJ-Säure bei 110° wieder in β-Oxypyridin zerlegt (Ber. 17, 1896; 18, Ref. 634).

γ-Oxypyridin, γ-Pyridon, entsteht aus Oxypicolinsäure (aus Komansäure, S. 932) und aus Ammonchelidonsäure (aus Chelidonsäure, S. 934) durch Erhitzen. Es ist in Wasser leicht, in Aether schwer löslich, krystallisirt mit 1 Mol. H_2O in Tafeln und schmilzt wasserfrei bei 148°; wird durch Eisenchlorid gelb gefärbt. Durch Erhitzen mit Methyljodid

entsteht das HJ-Salz des n-*Methylpyridons* $C_6H_4O.N.CH_3$, eine strahlig krystallinische Masse, die über 89° schmilzt. Es entsteht auch aus Methylammonchelidonsäure (S. 934) enthält daher das Methyl an Stickstoff gebunden, und wird durch HJ-Säure auch bei 165° nicht zerlegt. Isomer mit ihm ist das *γ-Methoxypyridin* $C_6H_4(O.CH_3)N$, das durch Erhitzen von Chlorpyridin (aus γ-Oxypyridin mit PCl_5) mit Natriummethylat entsteht. Es siedet gegen 190°, reagirt alkalisch und wird durch Erhitzen mit HJ-Säure auf 100° gespalten (Ber. **18**, 930, Ref. 382).

Oxylutidine $C_5H_2(CH_3)_2(OH)N$ und Lutidone $C_5H_2O(CH_3)_2NH$.

Pseudolutidostyril $CH_3.C\overset{CH.CO}{\underset{CH:C(CH_3)}{=}}NH$, (3, 5)-**Dimethyl-α-pyridon**, entsteht aus dem Ammoniumhydrate des Collidindicarbonsäureesters $C_5(CH_3)_3N(CO_2.C_2H_5)_2$ (S. 862) durch eine complicirte Umsetzung (Ber. **17**, 2903); ferner aus dem Condensationsproduct des Amidoacetessigesters (s. S. 925) (Ber. **20**, 447). Es krystallisirt in feinen Nadeln, schmilzt bei 180° und siedet gegen 305°. Mit Zinkstaub destillirt bildet es (1, 3)-Lutidin.

(2, 6)-**Dimethyl-γ-pyridon** $CO\overset{C(CH_3):CH}{\underset{C(CH_3):CH}{>}}NH$, **γ-Lutidon**, entsteht aus Lutidondicarbonsäure (aus Carbonyldiacetsäure, S. 538) und aus Oxylutidincarbonsäure (aus Dehydracetsäure, S. 538) durch Abspaltung der Carboxyle. Es krystallisirt mit $1\frac{1}{2}H_2O$, schmilzt wasserfrei bei 225° und siedet bei 350° (Ber. **20**, 156). Mit Zinkstaub destillirt bildet es (2, 4) Lutidin.

Dioxypyridine $C_5H_3(OH)_2N$.

Drei isomere Körper sind aus Pyridindisulfosäure, aus Dibrompyridin und aus Dioxypicolinsäure (S. 933) erhalten worden (Ber. **18**, Ref. 633.

(1, 3, 5)-**Trioxypyridin** $C_5H_2(OH)_3N$ oder **Triketo-hexahydropyridin** $CO\overset{CH_2.CO}{\underset{CH_2.CO}{>}}NH$, Triketopiperidin, verhält sich zum Pyridin wie Phloroglucin zum Benzol (s. S. 683). Es entsteht aus Glutazin durch Kochen mit Salzsäure und bildet ein mikrokrystallinisches gelbes Pulver, das bei 220—230° aufschwillt und sich zersetzt. Mit Ammoniak erhitzt bildet es **Glutazin** $C_5H_6N_2$, das aus Acetondicarbonsäureester durch Erhitzen mit Ammoniak etc. gewonnen wird (s. S. 926) (Ber. **19**, 2708; **20**, 2655).

Ein isomeres Trioxypyridin $C_5H_2(OH)_3N$, **Pyromekazonsäure** genannt, ist aus Pyromekonsäure (S. 537) erhalten worden und wird durch Eisenchlorid indigoblau gefärbt.

Carboxylverbindungen der Pyridine.

Die Carboxylsäuren der Pyridine entstehen aus den homologen Pyridinen durch Oxydation mit Kaliumpermanganat und werden auch durch Oxydation der Chinoline und von Alkaloïden (mit Salpetersäure, Chromsäuremischung oder MnO_4K) erhalten. Die niederen Säuren können aus den Polycarbonsäuren, wie $C_5(CH_3)_3N(CO_2H)_2$ und $C_5N(CO_2H)_5$, durch partielle Abspaltung

einzelner Carboxyle gebildet werden; durch völlige Abspaltung aller Carboxyle (beim Erhitzen mit Kalk) entsteht aus allen Pyridin, resp. dessen Homologe. Da diese Säuren Verbindungen von Carboxyl mit dem basischen Pyridinradical darstellen, so zeigen sie ein den Amidosäuren analoges Verhalten und vermögen auch mit Säuren Salze zu bilden; der acide Charakter der Polycarbonsäuren nimmt mit der Zahl der Carboxyle ab und verschwindet in der Pentacarbonsäure. Diejenigen Pyridin- (und Chinolin)carbonsäuren, welche ein Carboxyl in der α-Stellung enthalten, werden durch Eisenvitriol rothgelb gefärbt.

Pyridinmonocarbonsäuren $C_6H_5NO_2 = C_5H_4N(CO_2H)$.

α-Pyridincarbonsäure (1 oder ortho), **Picolinsäure**, ist zuerst durch Oxydation von α-Picolin erhalten worden. Sie ist in Alkohol und Wasser leicht löslich, krystallisirt in weissen Nadeln, schmilzt bei 135 bis 136° und sublimirt. Durch Ferrosulfat werden ihre Lösungen rothgelb (s. o.) gefärbt. Durch HgNa wird sie unter Abspaltung von NH_3 in eine Säure $C_6H_8O_3$, die gegen 85° schmilzt, verwandelt.

β-Pyridincarbonsäure (2 oder meta), **Nicotinsäure**, ist zuerst durch Oxydation von Nicotin erhalten worden. Sie entsteht ferner aus β-Methyl- und Aethylpyridin, aus β-Cyanpyridin und aus 3 Pyridindicarbonsäuren (Chinolinsäure, Cinchomeron- und Isocinchomeronsäure) durch Abspaltung einer CO_2-Gruppe. Am leichtesten gewinnt man sie aus der Chinolinsäure durch Erhitzen mit Salzsäure auf 180°. Sie krystallisirt aus heissem Wasser in Nadeln oder Wärzchen und schmilzt bei 228—229°.

γ-Pyridincarbonsäure (3 oder para), **Isonicotinsäure**, entsteht durch Oxydation von γ-Methyl- und Aethylpyridin, und aus den Dicarbonsäuren: Cinchomeronsäure und Lutidinsäure durch Abspaltung von CO_2. Sie ist in heissem Alkohol fast unlöslich, bildet aus heissem Wasser feine Nadeln und sublimirt ohne zu schmelzen in kleinen Tafeln. Im zugeschmolzenen Röhrchen erhitzt, schmilzt sie bei 304° und sublimirt.

Oxypyridinmonocarbonsäuren.

γ-Oxypicolinsäure $C_5H_3(OH)N(CO_2H)$ ($\gamma\alpha$) entsteht aus Komansäure (S. 536) beim Erwärmen mit Ammoniak. Krystallisirt mit 1 Mol. H_2O in glänzenden Blättchen, die bei 250° schmelzen, und zerfällt in CO_2 und γ-Pyridon (S. 930).

α'-Oxynicotinsäure $C_5H_3(OH)N(CO_2H)$ ($\alpha'\beta$) od. **α-Pyridon-β'-carbonsäure** $C_5H_3O(NH)CO_2H$ (v. S. 930) entsteht aus Cumalinsäureester (S. 537) durch Einwirkung von Ammoniak (Ber. 17, 2390); ferner durch Erhitzen von Oxychinolinsäure (S. 934) mit Wasser auf 200°. Sie ist in Wasser und Alkohol schwer löslich, krystallisirt in feinen Nadeln und schmilzt bei 303° unter Zersetzung in CO_2 und α-Pyridon. Durch HgNa wird in ihr der Stickstoff als NH_3 eliminirt. Durch Methyljodid und Kali entsteht aus ihr **Methyloxynicotinsäure**, welche auch aus Cumalinsäure mit Methylamin gebildet wird. Durch NaHg wird aus letzterer Methylamin abgespalten. Sie enthält daher das Methyl am Stickstoff gebunden und stellt die **α-Methylpyridoncarbonsäure** $C_5H_3O(N.CH_3).CO_2H$ dar (Ber. 18, 318).

Dioxypicolinsäure $C_5H_3(OH)_2N(CO_2H)$, **Komenaminsäure**, entsteht aus Komensäure (S. 537) mit Ammoniak, krystallisirt mit $2H_2O$ in Tafeln und wird durch Eisenchlorid purpurroth gefärbt. Durch salpetrige Säure in Eisessiglösung wird aus ihr Oxalimid (S. 400) gebildet (Ber. **19**, 3228).

Dioxyisonicotinsäure $C_5H_2(OH)_2N(CO_2H)$, **Citrazinsäure**, entsteht aus Citramid (S. 470) beim Erhitzen mit Salzsäure oder Schwefelsäure. Sie bildet ein hellgelbes unlösliches Pulver, das ohne zu schmelzen über 300° sich zersetzt. Ihre alkalische Lösung färbt sich an der Luft tief blau. Durch Reduction der Hydroxyle entsteht aus ihr γ-Pyridincarbonsäure (Ber. **17**, 2693; **20**, 800).

Methylpyridinmonocarbonsäuren.

$\alpha\gamma$-Pikolincarbonsäure $C_5H_3(CH_3)N(CO_2H)$ (CH_3 in γ) entsteht aus Uvitoninsäure (S. 934) beim Erhitzen auf 280°. Sie sublimirt ohne zu schmelzen und giebt durch Oxydation Lutidinsäure (S. 934).

$\beta\gamma$-Methylpyridincarbonsäure (CH_3 in γ) entsteht aus Methylchinolinsäure beim Erhitzen auf 170° oder beim Kochen mit Eisessig. Schmilzt bei 209—210° und giebt durch Oxydation Cinchomeronsäure.

Lutidincarbonsäure $C_5H_2(CH_3)_2N(CO_2H)$ ($\alpha\beta\gamma$-CO_2H in β). Ihr Aethylester entsteht durch Condensation von Acetessigester mit Aldehyd und Aldehydammoniak (S. 925 o.). Die freie Säure krystallisirt mit $2H_2O$, giebt durch Abspaltung von CO_2 $\alpha\gamma$-Lutidin; durch Oxydation bildet sie $\alpha\beta\gamma$-Pyridintricarbonsäure (S. 935).

Pyridindicarbonsäuren $C_7H_5NO_4 = C_5H_3N(CO_2H)_2$.

Alle 6 möglichen Isomeren (S. 926) sind bekannt (Ber. **19**, 293).

1) **Chinolinsäure** ($\alpha\beta$ oder 1, 2) entsteht aus Chinolin, 1- und 4-Methylchinolin durch Oxydation mit Chamäleon (Ber. **19**, 31); ist in Wasser und Alkohol schwer löslich und krystallisirt in glänzenden kurzen Prismen. Sie schmilzt bei raschem Erhitzen bei 190° unter Zersetzung in CO_2 und Nicotinsäure (bei 229° schmelzend) (Ber. **19**, 2767). Durch Eisenvitriol wird die wässerige Lösung orange gefärbt. Mit Essigsäureanhydrid erhitzt entsteht ihr Anhydrid $C_5H_3N(CO)_2O$, das bei 134° schmilzt und ähnliche Derivate bildet wie Phtalsäureanhydrid (Ber. **20**, 1209).

2) **Cinchomeronsäure** ($\beta\gamma$ oder 2, 3) entsteht aus Chinin, Cinchonin und Cinchonidin durch Oxydation mit Salpetersäure, und aus $\beta\gamma$-Methylaethylpyridin und Methylpyridincarbonsäure, wie auch aus Isochinolin durch Oxydation mit Chamäleon; ferner aus Pyridintricarbonsäure und aus Apophyllensäure. Sie krystallisirt aus salzsäurehaltigem Wasser in Prismen und schmilzt bei 266° unter Zersetzung in CO_2, γ-Pyridincarbonsäure und wenig Nicotinsäure. Durch HgNa zerfällt sie in NH_3 und Cinchonsäure $C_7H_6O_5$, welche beim Erhitzen in CO_2 und Dimethylfumarsäureanhydrid (S. 421) zerfällt (s. Ber. **18**, 2968).

Die aus Cotarnin $C_{12}H_{13}NO_3$ durch Kochen mit Salpetersäure entstehende **Apophyllensäure** $C_8H_7NO_4$ (Ber. **19**, Ref. 706) ist am N-Atom methylirte Cinchomeronsäure, von der Formel $C_5H_3(CO_2H)N(CH_3)\langle^{CO}_{O}$ (vgl. Betaïn, S. 323). Sie schmilzt unter Zersetzung bei 242° und zer-

fällt mit Salzsäure auf 250° erhitzt in Methylchlorid und Cinchomeronsäure.

3) **Lutidinsäure** ($\alpha\gamma$ oder 1, 3) entsteht aus $\alpha\gamma$-Lutidin und Picolincarbonsäure durch Oxydation mit Chamäleon (Ber. 18, 3162). Sie krystallisirt mit 1 Mol. H_2O in mikroskopischen Nadeln, wird durch Ferrosulfat blutroth gefärbt, schmilzt bei 239° und zerfällt in CO_2 und γ-Pyridincarbonsäure.

4) **Isocinchomeronsäure** ($\alpha\beta' = 1, 4$) entsteht aus Lutidin und aus Pyridintricarbonsäure (Ber. 19, 1311) krystallisirt aus angesäuertem heissem Wasser mit 1 oder $1^1/_2$ Mol. Wasser in mikrosk. Blättchen, schmilzt bei 236° und zerfällt weiter in CO_2 und Nicotinsäure. Durch Ferrosulfat wird die Lösung röthlich gelb gefärbt.

5) **Dipicolinsäure** ($\alpha\alpha' = 1, 5$) entsteht durch Oxydation von $\alpha\alpha$-Lutidin (S. 928) mit Chamäleon (Ber. 19, 293, 786). Krystallisirt mit $1^1/_2 H_2O$ in feinen Nadeln oder Schuppen, schmilzt bei 236° und zerfällt bei 245° direct in $2\,CO_2$ und Pyridin (neben wenig Picolinsäure).

6) **Dinicotinsäure** ($\beta\beta' = 2, 4$) entsteht aus symm. Pyridintetracarbonsäure und aus (1, 2, 4)-Pyridintricarbonsäure beim Kochen mit Eisessig (Ber. 19, 286). Sie ist in Wasser sehr schwer löslich, bildet kleine Krystalle und zerfällt ohne zu schmelzen über 285° in CO_2 und Nicotinsäure.

Oxypyridindicarbonsäuren $C_5H_2(OH)N(CO_2H)_2$.

α-Oxychinolinsäure (1, 2, 5 — OH in 5) entsteht aus Chinolinsäure beim Schmelzen mit Kali (Ber. 16, 2158), ferner aus Amidocarbostyril durch Oxydation mit Chamäleon (Ber. 19, 2432), bildet kleine Krystalle und schwärzt sich bei 254° ohne zu schmelzen. Wird durch Eisenchlorid tiefroth gefärbt. Mit Wasser auf 195° erhitzt zerfällt sie in CO_2 und Oxynicotinsäure; ihr Silbersalz bildet beim Erhitzen α-Oxypyridin.

Ammonchelidonsäure (1, 5, 3 — OH in 3), **Chelidamsäure**, entsteht aus Chelidonsäure (S. 537) beim Kochen mit Ammoniak. Ein schwer lösliches weisses Pulver, das über 230° in CO_2 und γ-Pyridon zerfällt. **Methylammonchelidonsäure** $C_5H_2O(N.CH_3)(CO_2H)_2$, mittelst Methylamin erhalten, bildet durch Zersetzung n-Methylpyridon (S. 931).

Picolindicarbonsäuren $C_5H_2(CH_3)N(CO_2H)_2$.

1) **Methylchinolinsäure** (α, β, γ — CH_3 in γ) entsteht durch Oxydation von γ-Methylchinolin mit Chamäleon, als Zwischenproduct zur Tricarbonsäure. Krystallisirt aus Wasser in Tafeln oder Prismen, wird durch Ferrosulfat gelb gefärbt, schmilzt unter Zersetzung gegen 186° und zerfällt (auch beim Kochen mit Eisessig) in CO_2 und $\beta\gamma$-Methylpyridincarbonsäure (S. 933).

2) **Uvitoninsäure** ($\alpha\gamma\alpha'$-CH_3 in α') entsteht aus Brenztraubensäure mit alkoh. Ammoniak, (vgl. Aniluvitoninsäure, S. 944), bildet mikrosk. Blättchen, wird durch Ferrosulfat violett roth gefärbt, schmilzt bei 244° und zerfällt über 280° in CO_2 und Picolincarbonsäure.

(1, 3, 5)-**Trimethyl-(2, 4)-pyridindicarbonsäure** $C_5(CH_3)_3N(CO_2H)_2$, **Collidindicarbonsäure.** Ihr Diaethylester entsteht aus dem Hydrocollidindicarbonsäureester (aus Acetessigester mit Aldehydammoniak erhalten,

S. 925) durch Oxydation mit salpetriger Säure in alkoh. Lösung. Die aus dem Ester durch Verseifen mit alkoh. Kali gewonnene freie Säure ist in heissem Wasser leicht löslich, krystallisirt in kleinen Nadeln und zersetzt sich bei starkem Erhitzen ohne zu schmelzen. Mit Kalk destillirt bildet sie (1, 3, 5)-Trimethylpyridin (S. 929). Durch successive Oxydation der Methyle mit Chamäleon entstehen aus ihr: **Lutidintricarbonsäure** $C_5(CH_3)_2N(CO_2H)_3$, **Picolintetracarbonsäure** $C_5(CH_3)N(CO_2H)_4$ und **Pyridinpentacarbonsäure** $C_5N(CO_2H)_5$. Die durch Abspaltung nur eines Carboxyls aus der Collidindicarbonsäure entstehende **Collidinmonocarbonsäure** $C_5H(CH_3)_3N(CO_2H)$ (Ann. **225**, 133) bildet durch successive Oxydation **Lutidindicarbonsäure** $C_5H(CH_3)_2N(CO_2H)_2$, **Picolintricarbonsäure** $C_5H(CH_3)N(CO_2H)_3$ und **Pyridintetracarbonsäure** $C_5HN(CO_2H)_4$.

Pyridintricarbonsäuren $C_8H_5NO_6 = C_5H_2N(CO_2H)_3$.

1) **$\alpha\beta\gamma$-Pyridintricarbonsäure** (1, 2, 3) (Tricarbopyridinsäure, Carbocinchomeronsäure) entsteht durch völlige Oxydation mit Chamäleon von Chinin, Cinchonin, Chinidin und Cinchonidin, ferner von γ-Methylchinolin, Methylchinolinsäure (s. o.) und Cinchoninsäure (S. 953). Sie ist in heissem Wasser leicht löslich, krystallisirt mit $1^1/_2$ Mol. Wasser in Tafeln, wird bei 115—120° wasserfrei, bräunt sich und schmilzt bei raschem Erhitzen bei 249—250° unter Zersetzung. Schon bei 180° zerfällt sie allmählig (leichter beim Kochen mit Eisessig) in CO_2 und Cinchomeronsäure. Durch Ferrosulfat wird sie blutroth gefärbt.

Sie ist wahrscheinlich identisch mit der Berberonsäure, welche durch Oxydation des Alkaloides Berberin gebildet wird.

2) **$\alpha\beta\beta'$-Pyridintricarbonsäure** (1, 2, 4) entsteht aus β-Aethylchinolin und β-Chinolincarbonsäure mit Chamäleon. Ist in Wasser leicht löslich, krystallisirt in feinen Nadeln und wird durch Eisensulfat rothgelb gefärbt. Beim Erhitzen erweicht sie gegen 145° und zerfällt in CO_2 und Dinicotinsäure (S. 934).

3) Die symm. **$\alpha\alpha\gamma$-Pyridintricarbonsäure** (1, 3, 5) entsteht durch Oxydation von symm. Collidin (S. 929) und von Uvitoninsäure (s. o.) mit Chamäleon. Krystallisirt mit $2\,H_2O$ und schmilzt wasserfrei bei 227° unter Zersetzung in CO_2 und Isonicotinsäure (Ann. **228**, 29).

$\alpha\alpha\beta$-Pyridindicarbonsäure (1, 2, 5) entsteht aus der entsprechenden Lutidincarbonsäure durch Oxydation mit Chamäleon. Sie krystallisirt mit $2\,H_2O$ in leicht löslichen Blättchen, schmilzt bei 100° im Krystallwasser und zerfällt bei 130° in CO_2 und Isocinchomeronsäure (Ber. **19**, 1309).

Pyridintetracarbonsäuren $C_9H_5NO_8 = C_5HN(CO_2H)_4$.

Die **$\alpha\alpha\beta\gamma$-Säure** entsteht durch Oxydation von Collidincarbonsäure (s. o.) und von Flavenol (S. 952). Krystallisirt mit $2\,H_2O$ in feinen Nadeln, verliert das Wasser nur sehr langsam über 115° und schmilzt völlig wasserfrei bei 227°. Wird durch Eisenchlorid kirschroth gefärbt (Ber. **17**, 2927). Die symm. **$\alpha\alpha\beta\beta$-Säure** entsteht aus der entsprechenden Lutidindicarbonsäure (aus Acetessigester mit Isobutylaldehyd etc., S. 925) durch Oxydation. Bildet mit $1\,H_2O$ feine Nadeln und zerfällt bei 150° in CO_2 und Dinicotinsäure. Durch Eisenvitriol wird ihre Lösung blutroth gefärbt (Ber. **19**, 284).

Pyridinpentacarbonsäure $C_5N(CO_2H)_5 = C_{10}H_5NO_{10}$ entsteht durch Oxydation der synth. Collidindicarbonsäure und ihrer Oxydationssäuren, krystallisirt mit $2H_2O$ in mikrosk. Nädelchen, ist in Wasser sehr leicht löslich, schwärzt sich bei 200° und zersetzt sich ohne zu schmelzen bei 220°. Wird durch Eisenvitriol dunkelroth gefärbt.

Phenylpyridindicarbonsäuren $\begin{matrix} C_5H_3N.CO_2H \\ | \\ C_6H_4.CO_2H \end{matrix}$.

Zwei isomere Säuren, α- und β-, sind durch Oxydation von α- und β-Naphtochinolin (S. 955) mit Chamäleon erhalten worden; beim Erhitzen bilden sie durch Abspaltung von $2CO_2$ α- und γ-Phenylpyridin.

Dipyridyl-dicarbonsäuren $\begin{matrix} C_5H_3N.CO_2H \\ | \\ C_5H_3N.CO_2H \end{matrix}$.

Zwei isomere Säuren, α- und β-, entstehen aus den zwei Phenanthrolinen (S. 955) durch Oxydation mit Chamäleon. Durch Abspaltung von $2CO_2$ bilden sie die zwei Dipyridyle (S. 927).

Hydropyridinderivate.

Die Pyridine sind befähigt, ähnliche Wasserstoffadditionsproducte zu bilden wie die Benzole. Dieselben entstehen bei der Einwirkung von Zinn und Salzsäure, oder weit leichter von Natrium auf die alkoholische Lösung, wobei direct die Hexahydroverbindungen gebildet werden. Auch Oxypyridine werden durch Natrium und Alkohol zu Hexahydropyridinen reducirt (Ber. 20, 250). Unter diesen Hydropyridinen sind einige natürlich vorkommende Alkaloïde von besonderem Interesse.

Hexahydropyridin $C_5H_{11}N = CH_2\begin{matrix}\diagup CH_2.CH_2 \diagdown \\ \diagdown CH_2.CH_2 \diagup\end{matrix}NH$, **Piperidin**,

findet sich an Piperinsäure (S. 813) gebunden als Piperin (s. u.) im Pfeffer. Künstlich entsteht es durch Reduction von Pyridin (s. o.), ferner durch Destillation von HCl-Pentamethylendiamin (S. 321) oder durch Einwirkung von Natrium auf die alkoh. Lösung von Trimethylencyanid (s. S. 319).

Das Piperidin ist eine in Wasser und Alkohol leicht lösliche Flüssigkeit von pfefferartigem Geruch, die bei 106° siedet. Es ist stark alkalisch und giebt mit Säuren gut krystallisirende Salze. Durch Abspaltung von 6H-Atomen (beim Erhitzen mit Schwefelsäure auf 300° oder Kochen mit Silberoxyd) wird es in Pyridin verwandelt. Durch salpetrige Säure entsteht die Nitrosoverbindung C_5H_{10}:N.NO eine bei 218° siedende Flüssigkeit.

Als Imidbase mit der Gruppe NH vermag das Piperidin Alkyl- und Säurederivate zu bilden. Die Alkylverbindungen (ihre HJ-Salze) entstehen durch Vereinigung von Piperidin mit Alkyljodiden.

n-Methylpiperidin $C_5H_{10}N.CH_3$ und **n-Aethylpiperidin** $C_5H_{10}N.C_2H_5$ sind alkalische Flüssigkeiten, bei 107° resp. 128° siedend. Das Methylpiperidin vereinigt sich mit Methyljodid zu Dimethylpiperidinammoniumjodid $C_5H_{10}N(CH_3)_2J$, das mit Kalihydrat destillirt durch Sprengung des Ringes in sog. **Dimethylpiperidin** $C_5H_9N(CH_3)_2 = CH_2{:}CH.CH_2.CH_2.CH_2.N(CH_3)_2$ (eine bei 118° siedende Base) übergeht. Letzteres verbindet sich wieder mit Methyljodid zu dem Ammoniumjodide $C_5H_9.N(CH_3)_3J$, dessen mit Silberoxyd entstehendes Hydroxyd $C_5H_9.N(CH_3)_3.OH$ beim Erhitzen in Trimethylamin und **Piperylen** $C_5H_8 = CH_2{:}CH.CH_2.CH{:}CH_2$ (bei 42° siedend) übergeht (Methode von Hofmann zum Abbau der Piperidinbasen, Ber. **16**, 2058; **19**, 2628).

n-Acetylpiperidin $C_5H_{10}N.C_2H_3O$, aus Piperidin mit Acetylchlorid, siedet bei 226°. **Benzoylpiperidin** $C_5H_{10}N.CO.C_6H_5$ ist fest. Durch Einwirkung von Chlorkohlensäureester entstehen **Piperidinurethane** $C_5H_{10}N.CO.OR$. Durch Oxydation dieser Säurederivate entstehen unter Sprengung des Piperidinkernes gesättigte Amidosäuren (Ber. **17**, 2544; **19**, 500).

Ein Säurederivat des Piperidins mit Piperinsäure (S. 813) ist das Alkaloid **Piperin** $C_{17}H_{19}NO_3 = C_5H_{10}N.C_{12}H_9O_3$, das in verschiedenen Pfefferarten (wie Papaver niger) vorkommt. Künstlich entsteht es durch Einwirkung von Piperinsäurechlorid auf Piperidin. Es krystallisirt in Prismen und schmilzt bei 128°. Löst sich in Schwefelsäure mit dunkelrother Farbe. Es ist eine sehr schwache Base und zerfällt mit alkoh. Kali gekocht in Piperidin und Piperinsäure.

Die *homologen* Piperidine entstehen aus den homologen Pyridinen durch Reduction mit Natrium und Alkohol und werden als Pipecoline $C_5H_9(CH_3)NH$, Lupetidine $C_5H_8(CH_3)_2NH$ etc. bezeichnet (Ladenburg, Ber. **18**, 920).

α-Methylpiperidin $C_5H_9(CH_3)(NH$, α-Hydropicolin, siedet bei 118°. **β-Methylpiperidin**, β-Hydropicolin, siedet bei 126°. **α-Aethylpiperidin** $C_5H_9.(C_2H_5)NH$ siedet bei 143°.

Propylpiperidine.

α-Propylpiperidin $C_5H_9(C_3H_7)NH = C_8H_{17}N$ ist aus α-Allylpyridin durch Einwirkung von Natrium und Alkohol erhalten worden (S. 929). Es siedet bei 167° und ist in seinen Eigenschaften und Wirkungen dem Coniin ganz gleich, von dem es sich nur durch seine optische Inactivität unterscheidet. Durch Krystallisation des weinsauren Salzes (hervorgerufen durch ein Kryställchen weinsaures Coniin) lässt es sich (analog der inactiven Traubensäure, S. 467) in zwei optisch active, eine links- und eine rechtsdrehende Modification spalten. *Letztere ist identisch mit dem Coniin* — erste Synthese eines activen Alkaloides (Ladenburg, Ber. **19**, 2584).

Das **Coniin** $C_8H_{17}N$, rechtsdrehendes **α-Normalpropyl-piperidin** $C_5H_9(C_3H_7)NH$ findet sich im Schierling (Conium maculatum) besonders in den Samen und wird durch Destillation mit Soda gewonnen. Es bildet eine farblose Flüssigkeit, von betäubendem

Geruch, die bei 167—168° siedet; sp. Gewicht 0,886 bei 0°. Lenkt die Polarisationsebene nach rechts ab ($\alpha_D = 13°,8$). Löst sich in 90 Th. Wasser von gew. Temperatur, weniger in der Wärme. Sein HCl-Salz schmilzt bei 217°.

Als secundäre Aminbase bildet Coniin Alkyl- und Säurederivate. Sein **Nitrosamin** $C_8H_{16}N.NO$, ein gelbes Oel, wird mit P_2O_5 erwärmt in Stickstoff, Wasser und **Conylen** C_8H_{14} (bei 125° siedend) zersetzt. **Benzoylconiin** $C_8H_{16}N.COC_6H_5$ wird analog dem Benzoylpiperidin (s. o.) durch Chamäleon unter Sprengung des Kernes zu Homoconiinsäure und Amidovaleriansäure oxydirt (Ber. **19**, 506). Das aus n-Methylconiin mit Methyljodid entstehende Dimethylconiinjodid $C_8H_{16}N(CH_3)_2J$ verhält sich analog dem Piperidinderivat (s. o.) und zerfällt schliesslich in Trimethylamin und Conylen C_8H_{14}.

Ein Oxyconiin ist das **Conydrin** $C_8H_{17}NO = C_5H_8(OH)(C_3H_7)NH$, das neben Coniin im Schierling vorkommt. Es krystallisirt in Blättchen, schmilzt bei 120°, destillirt bei 226° und sublimirt schon bei 100°. Mit HJ-Säure erhitzt geht es in Coniin über (Ber. **18**, 130).

α-Isopropylpiperidin $C_5H_9(C_3H_7)NH$ entsteht aus α-Isopropylpyridin (929) durch Einwirkung von Natrium und Alkohol. Es ist dem Coniin sehr ähnlich und siedet bei 160°.

γ-Phenylpiperidin $C_5H_9(C_6H_5)NH$, aus γ-Phenylpyridin, siedet gegen 256° (Ber. **20**, 2590).

Tetrahydropyridine $C_5H_5(H_4)N$, Piperideïne.

α-Methylpiperideïn $C_5H_8(CH_3)N$ und **α-Aethylpiperideïn** $C_5H_8(C_2H_5)N$ sind aus Methyl- und Aethylpiperidin durch Einwirkung von Brom- und Natronlauge erhalten worden (Ber. **20**, 1645).

α-Propylpiperideïne $C_5H_8(C_3H_7)N$. Drei isomere Körper, α-, β, γ-**Coniceïn**, sind aus Conydrin $C_8H_{17}NO$ (s. o.) durch Erhitzen mit P_2O_5 oder mit Salzsäure auf 220°, ferner aus Coniin durch Einwirkung von Brom und Natronlauge erhalten worden. Durch Erhitzen mit HJ-Säure werden sie wieder zu Coniin reducirt (Ber. **18**, 7, 109).

Ein Propyltetrahydropyridin ist auch das sog. **Paraconiin** $C_8H_{15}N$, das aus normalem Butylaldehyd und Butylidenchlorid (S. 182) durch Erhitzen mit alkoh. Ammoniak gebildet wird. Eine farblose Flüssigkeit, die betäubend nach Coniin riecht und bei 168—170° siedet (Ber. **14**, 2105).

Tetrahydropyridinderivate sind ferner Tropin und Tropidin.

Das **Tropin** $C_8H_{15}NO$ entsteht durch Spaltung des Alkaloides Atropin. Es krystallisirt aus Aether in Tafeln, schmilzt bei 63° und siedet bei 229°. Mit conc. Salzsäure und Eisessig auf 180° erhitzt, zerfällt es in Wasser und **Tropidin** $C_8H_{13}N$, eine ölartige Base, die betäubend nach Coniin riecht und bei 162° siedet.

Das Tropin stellt wahrscheinlich das **α-Oxyaethyl-n-methyltetrahydropyridin** dar $C_5H_7(C_2H_4.OH)N.CH_3$, das Tropidin hat die Constitution $C_5H_6(C_2H_4)N.CH_3$. Das durch Reduction von Tropidin entstehende

Hydrotropidin $C_8H_{15}N$ zerfällt beim Destilliren seines HCl-Salzes in Methylchlorid und sog. **Norhydrotropidin** $C_7H_{13}N$, das mit α-Aethylpiperideïn (s. o.) isomer ist und mit Zinkstaub destillirt α-Aethylpyridin $H_5C_4(C_2H_5)N$ bildet (Ber. **20**, 1647). In naher Beziehung zum Tropidin steht das aus Triacetonamin entstehende Triacetonin (S. 192).

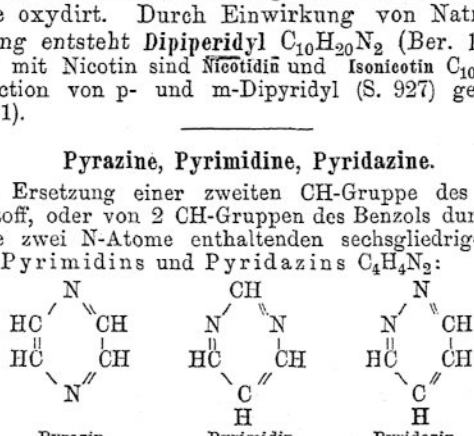
Ein *Hexahydrodipyridyl* (s. S. 927) ist das

Nicotin $C_{10}H_{14}N_2$, das in den Blättern der Tabackspflanze enthalten ist und aus dem wässerigen verdampften Extracte durch Destillation mit Kalk gewonnen wird. Ein in Wasser und Alkohol leicht lösliches Oel, von betäubendem Geruch, das sich an der Luft bräunt; specif. Gewicht 1,011 bei 15°. Siedet bei 241°. Es stellt eine zweiwerthige starke Base dar und wirkt sehr giftig. Durch Chromsäuremischung oder Chamäleon wird es zu Nicotinsäure oxydirt. Durch Einwirkung von Natrium auf die alkoh. Lösung entsteht **Dipiperidyl** $C_{10}H_{20}N_2$ (Ber. **19**, 2591).

Isomer mit Nicotin sind **Nicotidin** und **Isonicotin** $C_{10}H_{14}N_2$, welche durch Reduction von p- und m-Dipyridyl (S. 927) gebildet werden (Ber. **16**, 2521).

Pyrazine, Pyrimidine, Pyridazine.

Durch Ersetzung einer zweiten CH-Gruppe des Pyridinkernes durch Stickstoff, oder von 2 CH-Gruppen des Benzols durch 2 N-Atome, deriviren die zwei N-Atome enthaltenden sechsgliedrigen Kerne des Pyrazins, Pyrimidins und Pyridazins $C_4H_4N_2$:



Pyrazin Pyrimidin Pyridazin.

I) Die **Pyrazin**-verbindungen, früher **Ketin**-verbindungen genannt, enthalten die zwei N-Atome in der Parastellung des sechsgliedrigen Kernes (Ber. **15**, 1059; **19**, 2524; **20**, 431). Dieselben entstehen nach folgenden Methoden:

1) Durch Reduction der Isonitrosoketone und Isonitrosoacetessigester (S. 260) mit Zinn und Salzsäure, indem die zunächst gebildeten Amidoketonverbindungen sogleich Condensation erleiden. So entsteht aus Isonitrosoaceton (S. 190) Dimethylpyrazin (Ketin) (Ber. **15**, 1059):

$$2CH_3.CO.CH(N.OH) + 6H = C_4H_2(CH_3)_2N_2 + 4H_2O$$

oder

$$\begin{matrix} CH_3.CO.CH_2.NH_2 \\ + NH_2.CH_2.CO.CH_3 \end{matrix} = \underset{\text{Dimethylpyrazin.}}{\begin{matrix} CH_3.C\_CH{=}N \\ \| \quad\quad | \\ N\_CH{=}C.CH_3 \end{matrix}} + 2H_2O + H_2$$

Ebenso entsteht aus Isonitrosomethylaceton $CH_3.CO.C(N.OH).CH_3$ (S. 193) Tetramethylpyrazin $C_4(CH_3)_4N_2$ (Dimethylketin); aus Isonitrosomethylpropylketon $CH_3.CO.C(N.OH).C_2H_5$ entsteht Dimethyldiaethylpyrazin

$C_4(CH_3)_2(C_2H_5)_2N_2$ (Diaethylketin) (Ber. **14**, 1463). In analoger Weise entsteht aus Isonitrosoacetessigester $CH_3.CO.C(N.OH).CO_2R$ (S. 260) Dimethylpyrazindicarbonsäureester $C_4(CH_3)_2N_2(CO_2R)_2$ (Ber. **15**, 1051).

2) Durch Einwirkung von Ammoniak auf Monobrom-ketonverbindungen. So entsteht aus Brom(chlor)acetophenon $C_6H_5.CO.CH_2Br$ Diphenylpyrazin $C_4H_2(C_6H_5)_2N_2$ (oder Isoindol, S. 717). Aus Brom- oder Oxylävulinsäure $CH_3.CO.CHBr.CH_2.CO_2H$ (S. 267) entsteht, durch gleichzeitige Abspaltung der Carboxyle, Tetramethylpyrazin $C_4(CH_3)_4N_2$ (Ber. **20**, 428).

Die Pyrazine (oder Ketine) sind zweisäurige Basen, von meist intensivem narkotischen (carbylamin-artigem) Geruch. Sie sind meist flüssig und mit Wasserdampf leicht flüchtig. Das freie Pyrazin $C_4H_4N_2$ ist bisher nicht erhalten worden, sondern nur Alkyl- und Carboxylderivate desselben.

Dimethylpyrazin $C_4H_2(CH_3)_2N_2$ (**Keton**), aus Isonitrosoaceton ist ein intensiv narkotisch riechendes Oel, das bei 170—180° unter Zersetzung siedet. **Tetramethylpyrazin** $C_4(CH_3)_4N_2$ (**Dimethylketin**), aus Isonitromethylaceton und aus Lävulinsäure (s. o.), krystallisirt aus heissem Wasser mit $3H_2O$ in glänzenden Nadeln, verliert das Wasser im Exsiccator, schmilzt wasserfrei bei 86° und siedet bei 190°. **Dimethyldiaethylpyrazin** $C_4(CH_3)_2(C_2H_5)_2N_2$, aus Isonitroso-methylpropylketon, ist ein schwach narkotisch riechendes Oel, das bei 216° siedet. **Diphenylpyrazin** $C_{16}H_{12}N_2 = C_4H_2(C_6H_5)_2N_2$, aus Bromacetophenon, früher Isoindol genannt, bildet schillernde Nadeln oder Blättchen und schmilzt bei 195°.

Dimethylpyrazindicarbonsäure $C_4(CH_3)_2N_2(CO_2H)_2$, aus Isonitrosoacetessigester (s. o.), (Ketindicarbonsäure), entsteht auch durch Oxydation von Dimethyldiaethylpyrazin mit Chamäleon (Ber. **20**, 2524); schmilzt wasserfrei gegen 195°, unter Zersetzung in CO_2 und Dimethylpyrazin (?).

Hydropyrazine, Piperazine.

Als **Hexahydropyrazin** $C_4H_{10}O_2 = HN\begin{<}CH_2.CH_2\\CH_2.CH_2\end{>}NH$ ist das Seite 320 erwähnte **Diaethylendiamin** anzusprechen. Es steht in derselben Beziehung zum Pyrazin wie das Piperidin zum Pyridin und wird daher auch **Piperazin** genannt.

Diphenylpiperazin $C_6H_5.N\begin{<}CH_2.CH_2\\CH_2.CH_2\end{>}N.C_6H_5$ ist das aus Anilin und Aethylenbromid entstehende Diaethylenanilin (Ber. **20**, 732).

Derivate des Dihydropyrazins $C_4H_6N_2$ entstehen durch Condensation von Aethylendiamin mit Orthodiketonen (s. S. 320) in analoger Weise wie aus den Orthophenylendiaminen (s. S. 616) die analog constituirten Chinoxalin- und Phenazinverbindungen gebildet werden. So entsteht mit Benzil das **Diphenyldihydropyrazin** (Ber. **20**, 267):

$$\begin{matrix}CH_2.NH_2\\|\\CH_2.NH_2\end{matrix} + \begin{matrix}CO.C_6H_5\\|\\CO.C_6H_5\end{matrix} = \begin{matrix}CH_2.N{:}C.C_6H_5\\|\\CH_2.N{:}C.C_6H_5\end{matrix}.$$

---

2) **Pyrimidin**-derivate $C_4H_4N_2$, welche die zwei N-Atome in der Metastellung des sechsgliedrigen Kernes enthalten (s. o.) sind wahr-

scheinlich die aus den Amidinen der Fett- und Benzolklasse $R.C{=}^{NH}_{NH_2}$ mit Acetessigester entstehenden Verbindungen (Pinner, Ber. 18, 759 u. 2845; 20, 2361):

$$R.C{=}^{NH}_{NH} + CH_3.CO.CH_2.CO_2R = R.C{=}^{N\_C.CH_3}_{N=C.OH}{>}CH$$

Alkylmethyloxypyrimidin.

Diese Oxypyrimidinverbindungen besitzen zugleich einen basischen und sauren Character. **Tetrachlorpyrimidin** $C_4Cl_4N_4$ scheint der aus Mesoxalylharnstoff (S. 431) durch Einwirkung von PCl_5 entstehende Körper zu sein (Ber. 18, 3444).

---

3) Derivate des **Pyridazin**kernes $C_4H_4N_2$, mit zwei benachbarten N-Atomen des sechsgliedrigen Ringes (S. 939), sind vielleicht die Verbindungen, welche durch Condensation von Phenylhydrazin (1 Mol.) mit Diacetbernsteinsäureester*) (einem γ-Diketon, S. 264) gebildet werden (in analoger Weise wie mit β-Diketonen die Pyrazolverbindungen, S. 917, entstehen) (Ber. 18, 305, 1568):

$$C_6H_5.NH.NH_2 + \begin{matrix}CO(CH_3).CH\_CO_2R\\ |\\ CO(CH_3).CH\_CO_2R\end{matrix} = C_4HN_2(C_6H_5)(CH_3)_2(CO_2R)_2 + 2H_2O$$

Diacetbernsteinester — Phenyldimethylpyridazincarbonsäure.

Durch Verseifen des Esters und Abspalten der zwei Carboxyle entsteht das **Phenyldimethylpyridazin** $C_4H_3N_2(C_6H_5)(CH_3)_2$.

Eine analoge Verbindung entsteht auch aus Acetophenonaceton $C_6H_5.CO.CH_2.CH_2.CO.CH_3$ (S. 721) mit Phenylhydrazin (Ber. 17, 914).

---

2) Chinolingruppe $C_nH_{2n-11}N$.

Chinolin C_9H_7N.

Lepidin $C_{10}H_9N = C_9H_6(CH_3)N$ Methylchinolin
Cryptidin $C_{11}H_{11}N = C_9H_5(CH_3)_2N$ Dimethylchinolin etc.

Die Chinolinbasen finden sich zugleich mit den Pyridinbasen im Knochenöl (S. 923) und werden auch durch Destillation von Alkaloiden (Chinin, Cinchonin, Strychnin) mit Kali erhalten. Die aus dem Steinkohlentheer abgeschiedenen Basen Leucolin C_9H_7N, Iridolin $C_{10}H_9N$ etc. sind mit den Chinolinbasen identisch (s. Ber. 16, 1847).

Allen synthetischen Bildungsweisen und den Isomerien der Chinolinderivate entsprechend, stellt das Chinolin ein Naphtalin dar, in welchem eine CH-Gruppe durch N vertreten ist (s. S. 923).

Es wurde das zuerst durch die synthetische Bildung von Chinolin aus Allylanilin (S. 589) beim Leiten über erhitztes Bleioxyd erwiesen,

---

*) Durch Condensation des aus Diacetbernsteinsäureester mit 2 Mol. Phenylhydrazin gebildeten Productes entsteht eine Dipyrazolonverbindung, S. 921.

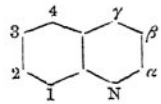
— eine Reaction, die der Bildung von Indol aus Aethylanilin (S. 818) und von Naphtalin aus Phenylbutylen (S. 895) ganz analog ist (Königs):

$$C_6H_5.NH.CH_2.CH{:}CH_2 = C_6H_4\begin{matrix}N = CH\\ CH{=}CH\end{matrix} + 2H_2.$$

In gleicher Weise entsteht Chinolin auch aus Acroleïnanilin (S. 589) durch Destillation. Ein directer Nachweis der Constitution des Chinolins wurde dann durch seine Darstellung aus Hydrocarbostyril (S. 744) erbracht; letzteres bildet mit PCl_5 ein Dichlorid, das mit HJ-Säure erhitzt Chinolin giebt (ähnlich wie aus Isatin Indigo entsteht, s. S. 727) (A. Baeyer, Ber. 12, 1320):

Hydrocarbostyril — $\alpha\beta$-Dichlorchinolin — Chinolin.

Aehnlich wie beim Naphtalin und Pyridin (S. 926) bezeichnet man im Schema des Chinolins



die drei Wasserstoffatome des Pyridinkernes mit α, β und γ, diejenigen des Benzolkerns mit 1, 2, 3 und 4*). Die Oerter 1, 2, 3 entsprechen der Ortho-, Meta- und Parastellung der Benzolderivate; der Ort 4 entspricht der zweiten Metastellung (in Beziehung zum N), und wird auch als *Ana*-stellung bezeichtnet. Diesen Stellungen entsprechen die Bezeichnungen der Affinitäten des Benzolkerns mit o-, m-, p- und a. Demnach sind je 7 Monoderivate des Chinolins möglich (Ber. 19, Ref. 443).

Von den zahlreichen neueren synthetischen Bildungsmethoden des Chinolins und seiner Derivate sind die wichtigsten.

1) Die Condensation der Orthoamidoverbindungen solcher Benzolderivate, welche ein O-Atom am dritten C-Atom der Seitenkette gebunden enthalten (v. S. 744) (A. v. Baeyer).

So entsteht aus o-Amidozimmtaldehyd Chinolin, aus o-Amidozimmtsäureketon α-Methylchinolin, aus o-Amidozimmtsäure α-Oxychinolin (s. S. 801). Ferner entsteht aus o-Amidobenzylaceton α-Methylhydrochinolin (s. S. 719), aus o-Amido-phenylvaleriansäure β-Aethylhydrocarbostyril (S. 803), aus welchen Körpern durch Abspaltung von 2H oder O die normalen Chinolinderivate α-Methylchinolin und β-Aethylchinolin erhalten werden können.

2) Von sehr allgemeiner Geltung und leichter Ausführung ist die Bildungsmethode von Chinolin und seiner Derivate durch

*) Nach einer anderen Nomenclatur werden die Affinitäten des Pyridinkernes mit Py-1, -2 u. -3, diejenigen des Benzolkernes mit B-1, -2, -3 u. 4 bezeichnet (Ber. 17, 960).

Erhitzen von Anilinen (oder Amidobenzolverbindungen) mit Glycerin und Schwefelsäure auf etwa 190° — (Methode von Skraup (Ber. 14, 1002):

$$C_6H_5.NH_2 + C_3H_8O_3 = C_6H_4N(C_3H_3) + 3H_2O + H_2.$$

Es entsteht hierbei wahrscheinlich aus dem Glycerin zunächst Acroleïn, das mit dem Anilinderivat ein Acroleïnanilin (s. o.) bildet, welches dann durch die Schwefelsäure, durch Abspaltung von 2H, zu dem Chinolinderivat oxydirt wird. Die Reaction verläuft daher leichter und glatter bei *Anwendung eines Gemenges von Anilin mit Nitrobenzol,* welches nur oxydirend einwirkt. In analoger Weise entstehen aus den 3 Toluidinen (und Nitrotoluolen) drei Methylchinoline (Toluchinoline) $C_{10}H_9N = C_6H_3(CH_3)N(C_3H_3)$, aus den Naphtylaminen (und Nitronaphtalinen) die Naphtochinoline $C_{13}H_9N$, aus den Diamidobenzolen (und Dinitrobenzolen) die Phenanthroline (S. 955). Hierbei ist es nicht nöthig neben den Amidoverbindungen die ihnen entsprechenden Nitroverbindungen anzuwenden, sondern genügt meist als Oxydationsmittel Nitrobenzol (Ber. 17, 188).

In gleicher Weise entstehen ferner aus den Chlor-, Brom-, Nitroanilinen im Benzolkern substituirte Chlor-, Brom- und Nitrochinoline. Aus den Nitranilinen entstehen neben den Nitrochinolinen auch Phenanthroline (ebenso wie aus Diamidobenzolen, s. o.) (Ber. 19, 2377). Aus den Amidosulfosäuren entstehen Chinolinsulfosäuren, aus den Amidobenzoësäuren Chinolincarbonsäuren, aus den Amidophenolen Oxychinoline etc.

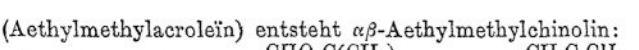
3) Eine analoge Reaction besteht in der Condensation von Anilinen mit Paraldehyd durch Einwirkung von Schwefelsäure oder Salzsäure, wobei α-Methylchinoline (Chinaldine) gebildet werden (Doebner und v. Miller):

$$C_6H_5.NH_2 + 2C_2H_4O = \underset{\alpha\text{-Methylchinolin.}}{C_6H_4\begin{matrix}\diagup CH:CH \\ \diagdown N:C(CH_3)\end{matrix}} + 2H_2O + H_2$$

Gleich dem Methylaldehyd reagiren mit Anilinen alle Aldehyde von der allgemeinen Formel $CHO.CH_2R$, indem zunächst je 2 Mol. derselben sich zu ungesättigten Aldehyden CHO.CR:CHR oder den ihnen entsprechenden Aldolen (s. S. 179) condensiren, welche dann, auf das Anilin einwirkend, die Chinolinbase bilden.

Es wirken daher stets 2 Mol. der Aldehyde ein. Ihre Condensation erfolgt mittelst der an die Aldehydgruppe gebundenen CH_2-Gruppe (s. S. 179). Aus Methylaldehyd entsteht Crotonaldehyd $CHO.CH:CH.CH_3$, aus Propylaldehyd entsteht Methylaethylacroleïn $CHO.C(CH_3):CH(C_2H_5)$, aus Normalbutylaldehyd Aethylpropylacroleïn $CHO.C(C_2H_5):CH(C_3H_7)$ etc. Diese ungesättigten Aldehyde (oder die Aldole) wirken dann auf die Aniline in der Weise ein, dass die Aldehydgruppe in den Benzolkern (nicht in die Amidgruppe) eingreift. Es entstehen daher so α- oder $\alpha\beta$-Alkylchinoline (s. Ber. 17, 1713; 18, 3360). Aus Acetaldehyd (Crotonaldehyd) entsteht α-Methylchinolin (s. o.), aus Propylaldehyd

(Aethylmethylacroleïn) entsteht $\alpha\beta$-Aethylmethylchinolin:



$\alpha\beta$-Aethylmethylchinolin.

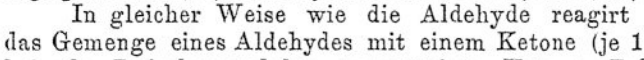
Durch Oxydation dieser Dialkylchinoline mittelst Chromsäuremischung wird nur das höhere α-Alkyl zu Carboxyl verbrannt und die so gebildeten α-Carbonsäuren geben durch Abspaltung von CO_2 β-Alkylchinoline (Ber. **18**, 3379).

Ungesättigte Aldehyde können daher direct zu einem Molecül auf Aniline einwirken; mit Acroleïn (Glycerin s. o.) entsteht Chinolin, mit Zimmtaldehyd $CHO.CH{:}CH.C_6H_5$ entsteht α-Phenylchinolin (Ber. **16**, 1664). Ebenso reagirt m-Nitrozimmtaldehyd (Ber. **18**, 1432).

Gleich den Aldehyden wirkt auch Aceton (2 Mol.) auf HCl-Aniline beim Erhitzen ein, wobei vielleicht zunächst Mesityloxyd $CH_3.CO.CH{:}C(CH_3)_2$ gebildet wird; es entstehen daher (da gleichzeitig ein Methyl abgespalten wird) $\alpha\gamma$-Dimethylchinoline (Ber. **18**, 3296; **19**, 1902).

In gleicher Weise wie die Aldehyde reagirt auf Aniline das Gemenge eines Aldehydes mit einem Ketone (je 1. Mol.), wobei als Zwischenprodukte ungesättigte Ketone $R.CO.CH{:}CH.R$ (oder β-Aldolketone $R.CO.CH_2.CH(OH)R$ entstehen (C. Beier, Ber. **20**, 1767; **19**, Ref 327). Es werden so $\alpha\gamma$-Dialkylchinoline gebildet.

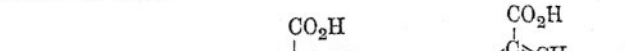
Aus Aceton und Aethylaldehyd entsteht so mit Anilin $\alpha\gamma$-Dimethylchinolin



$\alpha\beta$-Dimethylchinolin

Ebenso reagiren β-Diketone $R.CO.CH_2.COR$ (Ber. **20**, 1770); ferner das Gemenge zweier verschiedener Aldehyde (Ber. **20**, 1908, 1935).

Bei der Einwirkung des Gemenges von Brenztraubensäure mit einem Aldehyde auf Anilin entstehen α-Alkylchinolin-γ-carbonsäuren (Ber. **20**, 277):



α-Alkylchinolin-γ-carbonsäure.

Durch Abspaltung von CO_2 werden aus den Carbonsäuren die α-Alkylchinoline gebildet. Auch aus Brenztraubensäure allein entsteht beim Erhitzen mit Anilin (s. S. 596) dieselbe α-Methylchinolin-γ-carbonsäure, (Aniluvitoninsäure, S. 954), indem aus 1 Mol. Brenztraubensäure zunächst Aldehyd gebildet wird (Ber. **20**, 1769).

4) Directe Condensation von Orthoamido-benzaldehyd mit Aldehyden und Ketonen (bei der Einwirkung von Natronlauge),

wobei zunächst die Orthoamidoverbindungen der ungesättigten homologen Benz-aldehyde und -Ketone gebildet werden, die sogleich Wasser abspalten (s. o. u. S. 708) (Friedländer, Ber. 16, 1833):

Mit Aceton entsteht so α-Methylchinolin:

$$C_6H_4\begin{matrix}\diagup CHO\\ \diagdown NH_2\end{matrix} + \begin{matrix}CH_3\\ |\\ CO.CH_3\end{matrix} = C_6H_4\begin{matrix}\diagup CH{=}CH\\ \diagdown N{=}C.CH_3\end{matrix} + 2H_2O;$$

mit Acetophenon $CH_3.CO.C_6H_5$ α-Phenylchinolin, mit Phenylaethylaldehyd $C_6H_5.CH_2.CHO$ entsteht β-Phenylchinolin, mit Acetessigester α-Methylchinolin-β-carbonsäure (Ber. 16, 1833); mit Malonsäureester entsteht α-Oxychinolin-β-carbonsäure (Ber. 17, 456).

Gleich dem o-Amidobenzaldehyd reagirt auch o-Amidobenzophenon (S. 849); mit Aceton und Natronlauge bildet es $\alpha\gamma$-Methylphenylchinolin (Ber. 18, 2405):

$$C_6H_4\begin{matrix}\diagup CO.C_6H_5\\ \diagdown NH_2\end{matrix} + \begin{matrix}CH_3\\ |\\ CO.CH_3\end{matrix} = C_6H_4\begin{matrix}\diagup C(C_6H_5){:}CH\\ \diagdown N{=}C.CH_3\end{matrix} + 2H_2O.$$

In saurer Lösung tritt nur die Amidogruppe in Wirkung, indem nach der Reaction von Miller Benzoyl-α-Methylchinolin gebildet wird.

5) Condensation von Acetessigsäureester mit primären und secundären Anilinen (L. Knorr, Ber. 17, Ref. 147; Ann. 236, 112).

Die Reaction erfolgt in zwei Richtungen. Das aus Anilin mit Acetessigsäureester bei 110° entstehende Acetessigsäureanilid (S. 596) bildet bei der Einwirkung von conc. Säuren α-Oxy-γ-methylchinolin (γ-Methylcarbostyril, S. 950):

$$\begin{matrix}CO(CH_3)CH_2\\ |\\ C_6H_5.NH.CO\end{matrix} = C_6H_4\begin{matrix}\diagup C(CH_3).CH\\ \diagdown N{=}C(OH)\end{matrix} + H_2O.$$

Dagegen entsteht aus dem bei gew. Temperatur gebildeten β-Phenylamido-crotonsäureester (S. 596) beim Erhitzen auf 240° γ-Oxy-α-methylchinolin (γ-Oxychinaldin, S. 950) (Ber. 20, 945, 1397):

$$\begin{matrix}C_2H_5O.CO.CH\\ C_6H_5.NH.C.CH_3\end{matrix} = C_6H_4\begin{matrix}\diagup C(OH){:}CH\\ \diagdown N{=}C.CH_3\end{matrix} + C_2H_5.OH.$$

Zugleich entsteht auch Phenyllutidoncarbonsäureester (ibid.). Mit Methylanilin condensirt sich Acetessigsäureester zu n-Methyllepidon (=pseudocarbostyril, S. 950) (Ann. 236, 105; Ber. 19, Ref. 827).

$$\begin{matrix}CH_3.CO.CH_2\\ |\\ C_6H_5.N(CH_3).CO\end{matrix} = C_6H_4\begin{matrix}\diagup C(CH_3){:}CH\\ \diagdown N(CH_3).CO\end{matrix} + H_2O.$$

Analog dem Acetessigester reagirt auch Acetondicarbonsäureester (S. 425) mit Anilin (und Methylanilin) unter Bildung von Estern der γ-Oxychinaldin-β-carbonsäure (Ber. 18, Ref. 469).

6) Umsetzung der malonsauren Salze von Anilinen oder der Malonanilidsäuren (S. 596) mit PCl_5, wobei Trichlorchinoline gebildet werden (analog der Bildung von α-Naphtol aus Phenylisocrotonsäure, S. 896). (Rügheimer, Ber. 18, 2975):

$C_6H_5.NH.CO.CH_2.CO_2H$ giebt $C_6H_4\begin{cases}CCl{=}CCl\\ N{=}CCl\end{cases}$.

Gleich dem Anilin reagiren auch Toluidine (Ber. 18, 2979), gleich der Malonsäure auch Aethylmalonsäure (Ber. 20, 1235). In analoger Weise entsteht aus der Hippursäure $C_6H_5.CO.NH.CH_2\,CO_2H$ Chlorisochinolin (s. S. 956).

7) Umsetzung der aus Benzanilid-imidchloriden $C_6H_5.CCl.N.C_6H_5$ mit Natrium-Malonsäureester oder -Acetessigsäureester gebildeten Anilbenzenylverbindungen (s. S. 732) durch Erhitzen (Just, Ber. 19, 979, 1462, 1541):

$$\begin{matrix}RO.OC.CH.CO_2R\\ C_6H_5.N{:}C(C_6H_5)\end{matrix} = \underset{\alpha\text{-Phenyl-}\gamma\text{-oxy-}\beta\text{-chinolincarbonsäure.}}{C_6H_4\begin{cases}C(OH){=}C.CO_2R\\ N{=}C.C_6H_5\end{cases}} + R.OH$$

Die Chinolinbasen sind in Wasser schwer, in Alkohol und Aether leicht lösliche Flüssigkeiten, von durchdringendem Geruch. Gleich dem Pyridin wird das Chinolin durch Salpetersäure oder Chromsäure nur schwierig angegriffen; durch Chamäleon dagegen wird in ihm der Benzolkern zerstört, unter Bildung von $\alpha\beta$-Pyridindicarbonsäure (Chinolinsäure s. S. 933). Von den homologen Chinolinen werden sowohl die im Pyridinkern (α, β, γ), als auch die im Benzolkern (o, m, p, a)- alkylirten durch Chromsäure in schwefelsaurer Lösung zu den entsprechenden Chinolincarbonsäuren oxydirt; durch Chamäleon dagegen wird auch in ihnen meist der Benzolkern unter Bildung von Pyridincarbonsäuren zerstört (Ber. 19, 1194).

Die β- und γ-Alkylchinoline werden durch Chamäleon (unter Zerstörung des Benzolkerns) zu den entsprechenden Pyridintricarbonsäuren oxydirt, während aus α-Alkylchinolinen eigenthümlicher Weise durch Zerstörung des Pyridinkernes Säurederivate der o-Amidobenzoësäure (S. 737) gebildet worden. So entsteht aus α-Phenylchinolin Benzoylanthranilsäure $C_6H_4\begin{cases}CO_2H\\ NH.CO.C_6H_5\end{cases}$ (Ber. 19, 1196).

In den durch Einwirkung von Aldehyden (2 Mol.) auf Aniline entstehenden $\alpha\beta$-Dialkylchinolinen, wird durch Chromsäure nur das höhere α-Alkyl oxydirt unter Bildung von β-Alkyl-α-carbonsäuren (s. o.).

Von den zahlreichen Chinolinderivaten sollen im Nachfolgenden nur die wichtigsten angeführt werden.

Chinolin C_9H_7N findet sich im Knochenöl und Steinkohlentheer, entsteht durch Destillation verschiedener Alkaloide mit Kalihydrat und wird am leichtesten synthetisch gewonnen.

Zur Darstellung erwärmt man ein Gemenge von Anilin (38 gr.) Schwefelsäure (100 gr.), Nitrobenzol (24 gr.) und Glycerin (120 gr.)

bis zum Beginn der Reaction; alsdann kocht man mehrere Stunden, verdünnt mit Wasser, destillirt das Nitrobenzol mit Wasserdampf ab, übersättigt mit Alkali und destillirt das Chinolin mit Wasserdampf. Zur völligen Reinigung führt man es in das saure Sulfat über (Ber. 14, 1002).

Ueber die Reactionen und physiol. Wirkungen des Chinolins 14, 1769.

Das Chinolin ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, von eigenthümlichem Geruch, die bei 239° siedet; sp. Gewicht 1,095 bei 20°. Mit 1 Aeq. der Säuren bildet es krystallinische, leicht lösliche Salze; sein Bichromat $(C_9H_7N_2).H_2Cr_2O_7$ ist schwer löslich und bildet bei 165° schmelzende Nadeln.

Mit den Alkyljodiden verbindet sich Chinolin als tertiäre Base zu krystallinischen gelben Ammoniumjodiden, aus denen durch Alkalien oder Silberoxyde basische Ammoniumhydroxyde (in Aether löslich) gebildet werden (s. Ber. 17, 1953; 18, 410, 1015). Ebenso verbindet es sich mit Alkylchloriden und Bromiden (18, 591; 19, 2502). Durch Oxydation der Ammoniumchloride mit Chamäleon werden durch Spaltung des Pyridinkerns Derivate der o-Amidobenzoësäure gebildet (v. S. 946, Ber. 18, 428).

Der aus Chinolinamyljodid durch Erwärmen mit Kali früher gewonnene blaue Farbstoff Cyanin ($C_{28}H_{35}N_2J$) entsteht nur bei Anwesenheit von α-Methylchinolin (Ber. 16, 1501, 1847); ebenso der aus Chinolin mit Benzotrichlorid entstehende rothe Farbstoff (s. Ber. 16, 1082).

Chinolinbetaïn $C_9H_7N\langle\begin{smallmatrix}CH_2\\O\end{smallmatrix}\rangle CO$ (das HCl-Salz) entsteht aus Chinolin mit Chloressigsäure; das freie Betaïn schmilzt bei 171°.

Durch nascir. Wasserstoff (HgNa, Zinn und Salzsäure) entstehen **Dihydrochinolin** C_9H_9N (bei 161° schmelzend) und das flüssige **Tetrahydrochinolin** $C_9H_{11}N = C_6H_4\langle\begin{smallmatrix}CH_2.CH_2\\NH.CH_2\end{smallmatrix}\rangle$, das bei 245° siedet (Ber. 16, 727). Beide sind secundäre Basen und bilden Nitrosamine und (mit Alkyljodiden) tertiäre Basen. Das mit Methyljodid entstehende **n-Methylhydrochinolin** $C_9H_{10}N.CH_3$, **Kairolin** genannt, siedet bei 243° und wirkt ähnlich dem Kairin als Fiebermittel (Ber. 16, 739); leichter gewinnt man es aus Chinolin-methyljodid mittelst Zinn und Salzsäure (Ber. 18, 2388).

Durch Zusammentritt von 2 Mol. Chinolin entstehen die den Dipyridylen (S. 927) analogen **Dichinolyle** $C_9H_6N.C_9H_6N$, in welchen entweder die zwei Pyridinkerne, oder die zwei Benzolkerne, oder ein Pyridinkern mit einem Benzolkern verbunden sind. Es sind deren bisher 7 Isomere erhalten worden, theils durch Condensation von Chinolin durch Natrium, oder beim Leiten durch eine glühende Röhre, oder synthetisch nach der Methode von Skraup aus Benzidin uud Diphenylin (S. 835), oder aus Amidophenylchinolinen.

In dem sog. **α-Dichinolyl**, bei 176° schmelzend, aus Chinolin durch Erhitzen mit Natrium oder mit Luft (Ber. 20, Ref. 327), sind die beiden Pyridinkerne mittelst der α-Stellungen mit einander verbunden (Py_α–Py_α) $C_6H_4:C_3H_2N$–$C_3H_2N:C_6H_4$ (Ber. 19, Ref. 755; 20, Ref. 471.

Im Benzolkern substituirte **Chlor-, Brom-** und **Nitrochinoline** ent-

stehen synthetisch aus Chlor-, Brom- und Nitroanilinen nach der Reaction von Skraup. **α-Chlorchinolin** C_9H_6ClN entsteht aus α-Oxychinolin (Carbostryl) mit PCl_5 und PCl_3O, bildet lange Nadeln, schmilzt bei 38° und siedet bei 266°. Es stellt eine schwache Basis dar. Das in ihm in der α-Stellung befindliche Halogenatom ist *leicht reactionsfähig*. Mit Wasser auf 120° erhitzt bildet es wieder α-Oxychinolin; mit Natriumalkoholaten entstehen Alkylaether. Ebenso reagirt es mit Anilinen (Ber. 18, 1532).

Durch Nitriren von Chinolin mit Salpeter-schwefelsäure bei 80° entstehen Ortho- und Meta- (oder Ana-)**Nitrochinolin** $C_9H_6(NO_2)N$. Ortho- und Para- sind aus Ortho- und Para-nitranilin mit Glycerin und Schwefelsäure erhalten worden, während aus m-Nitranilin Phenanthrolin (S. 955) gebildet wird. Ortho- schmilzt bei 89°, Meta- (oder Ana-) wasserfrei bei 72°.

Im Benzolkern substituirte **Amidochinoline** $C_9H_6(NH_2)N$, Amidobenzchinoline, oder (1, 2, 3, 4)-Amidochinoline, entstehen durch Reduction der Nitrochinoline mit Zinnchlorür und Salzsäure, und durch Erhitzen von Oxychinolinen mit $ZnCl_2.NH_3$.

Durch Erhitzen von Chinolin mit rauchender Schwefelsäure entstehen **Ortho-** und **Ana-chinolinsulfosäure** $C_9H_6N.(SO_3H)$ (1 und 4) (Ber. 20, 95). Ana- und Para-chinolinsulfosäure sind auch synth. aus Meta- und Para-amidobenzolsulfosäure mit Nitrobenzol, Glycerin und Schwefelsäure erhalten worden (Ber. 20, 1446).

Durch Destillation der 3 Chinolinsulfosäuren (ihrer Alkalisalze) mit Cyankalium entstehen die entsprechenden **Cyanbenzchinoline** $C_9H_6N(CN)$ (1, 3 und 4). Das *Ortho*-cyanid ist flüssig, *Para*- (3) sublimirt in Nadeln und schmilzt bei 131°, *Ana*- (4) schmilzt bei 87° (Ber. 20, 1447). Durch Verseifen der Cyanide beim Erhitzen mit conc. Salzsäure im Rohr entstehen die entsprechenden Chinolinbenzcarbonsäuren $C_9H_6N(CO_2H)$.

Oxychinoline $C_9H_6(OH)N$.

Die Oxychinoline zeigen den Charakter von Phenolen und Basen. Die im Benzolkern hydroxylirten Oxychinoline, auch Chinophenole oder Oxybenzchinoline genannt, entstehen synthetisch aus den 3 Amidophenolen nach der Reaction von Skraup; 1- und 4-Oxychinolin sind auch aus den Chinolinsulfosäuren durch Schmelzen mit Alkalien erhalten worden.

1-Oxychinolin (ortho) entsteht auch aus 1-Chlorchinolin (s. o.) und wird am leichtesten aus 1-Chinolinsulfosäure erhalten (Ber. 16, 712). Es krystallisirt in weissen Nadeln, riecht safranähnlich, schmilzt bei 75°, siedet bei 266° und ist mit Wasserdampf flüchtig. Durch Eisenchlorid wird seine alkoh. Lösung dunkelgrün gefärbt. Durch Zinn und Salzsäure entsteht aus ihm **1-Oxytetrahydrochinolin** $C_9H_9(OH)NH$, glänzende Blättchen oder Nadeln, die bei 120° schmelzen. Mit Methyljodid bildet es **Oxytetrahydro-n-methylchinolin** $C_9H_9(OH)N.CH_3$, das bei 114° schmilzt. Das HCl-Salz dieser Base $C_{10}H_{13}ON,HCl + H_2O$ stellt das früher als *Antipyreticum* angewandte **Kairin** dar (Ber. 16, 720).

3-Oxychinolin (para), aus p-Amidophenol, schmilzt bei 190° (Ber. 15, 893). Sein Methylaether, **Parachinanisol**, entsteht aus p-Amidoanisol

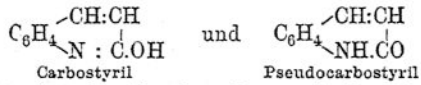
(S. 658) nach der Reaction von Skraup und siedet bei 305° Durch Einwirkung von Zinn und Salzsäure wird es in **Tetrahydro-parachinanisol** $C_9H_{10}(O.CH_3)N$ verwandelt, das in dicken Prismen krystallisirt, bei 42° schmilzt und bei 283° siedet. Durch die meisten Oxydationsmittel (wie Eisenchlorid) werden die Base und ihre Salze grün gefällt. Das schwefelsaure und weinsaure Salz findet als **Thallin** als antipyretisches Mittel Anwendung (Ber. 18, Ref. 613, 72).

4-Oxychinolin (ana-), aus 4-Chinolinsulfosäure und aus m-Amidophenol, krystallisirt in Nadeln oder Prismen und schmilzt gegen 235—238° unter Zersetzung. Durch Eisenchlorid wird die Lösung braunroth gefärbt. Mit Zinn und Salzsäure bildet es eine Tetrahydroverbindung.

Die im Pyridinkern hydroxylirten Oxychinoline sind schwächere Basen und Phenole als die Oxybenzchinoline.

α-Oxychinolin $C_9H_6(OH)N$, **Carbostyril**, das Lactim oder Lactam der o-Amidozimmtsäure (s. S. 744 und 801) wird aus o-Nitrozimmtsäure durch Reduction mit Zinn- und Salzsäure oder mit alkoh. Schwefelammonium gewonnen (Ber. 14, 1916). Es entsteht ferner aus α-Chlorchinolin beim Erhitzen mit Wasser und aus Chinolin durch Erwärmen mit Chlorkalklösung (Ber. 19, 489). Es krystallisirt aus verdünnter heisser wässeriger Lösung (1:100) mit 1 Mol. Wasser in asbestähnlichen Fäden, aus conc. Lösungen und aus Alkohol wasserfrei in derberen Nadeln, schmilzt bei 198—199° und sublimirt. Seine Salze mit Alkalien und Säuren werden durch Wasser zersetzt. Aus der alkalischen Lösung wird es durch Kohlensäure in glänzenden Blättchen abgeschieden. Durch Chamäleon wird es zu Oxalylanthranilsäure oxydirt (S. 733). Durch Natrium und Alkohol wird es zu Tetrahydrochinolin reducirt (Ber. 19, 3302).

Aehnlich wie beim Oxypyridin oder Pyridon (S. 930) bleibt es unentschieden, ob dem α-Oxychinolin die Lactim- oder Lactamform zukommt; dagegen existiren die Aether beider Formen, des Carbostyrils und des Pseudocarbostyrils:



Carbostyril und Pseudocarbostyril

Die *Carbostyril-* oder *Lactimaether* (mit der Gruppe N:C(OH)) entstehen durch Einwirkung von Alkyljodiden auf die unzersetzten (Na- oder Ag-) Salze des Carbostyrils, die *Pseudocarbostyril-* oder *Lactamaether* aber durch Einwirkung von Alkyljodiden auf freies Carbostyril bei Gegenwart von Alkalien (Ber. 18, 1528; 20, 2009). Die Lactamaether sind im Unterschiede zu den Lactimaethern feste krystallinische Körper und werden durch Erhitzen mit Salzsäure nicht zersetzt; der Methylaether schmilzt bei 71°, der Aethylaether bei 54°.

Die Lactimaether entstehen auch aus den o-Amidozimmtestern beim Erwärmen mit alkohol. $ZnCl_2$ (S. 801) und aus α-Chlorchinolin

mit Natriumalkoholaten und sind aromatisch riechende, mit Wasserdampf flüchtige Oele.

Ganz analoge Aether existiren auch vom **Hydrocarbostyril** (S. 747), das sich vom Tetrahydrochinolin $C_9H_{11}N$ ableitet.

Das gleiche Verhalten zeigt das aus Acetessigsäureanilid (S. 946) entstehende **α-Oxy-γ-methylchinolin** (γ-Methylcarbostyril) oder **Lepidon** $C_6H_4\begin{cases}C(CH_3).CH_2\\ NH\text{—}CO\end{cases}$. Das n-Methyllepidon entsteht aus Acetessigsäureester mit Methylanilin (S. 946) und schmilzt bei 131°, während Methoxylepidin flüssig ist (Ber. 19, Ref. 828).

γ-Oxy-α-methylchinolin, γ-Oxychinaldin, aus Phenylamidocrotonsäureester (S. 596), bildet ebenfalls zwei isomere Aether (Ber. 20, 948).

β- oder **γ-Oxychinolin** $C_9H_6(OH)N$ ist das sog. **Kynurin**, das durch Erhitzen von Kynurensäure (Oxychinolincarbonsäure, S. 954) erhalten wird. Es krystallisirt mit 3 H_2O in Nadeln, schmilzt wasserfrei bei 201°. Mit Zinkstaub erhitzt bildet es Chinolin; durch Chamäleon, wird es zu Oxalylanthranilsäure (Kynursäure, S. 737) oxydirt.

Dioxychinoline $C_9H_5(OH)_2N$. Zwei Isomere sind aus Chlorcarbostyrilen erhalten worden. Bemerkenswerth ist die Bildung von **αγ-Dioxychinolin** aus o-Amidophenylpropiolsäure (S. 805). Durch salpetrige Säure wird es **Trioxychinolin** $C_9H_4(OH)_3N$ übergeführt, das durch Eisenchlorid zu Chinisatinsäure oxydirt wird; letztere bildet durch Abspaltung von Wasser Chinisatin $C_6H_5NO_3$ (s. S. 754).

Homologe Chinoline.

Die Monoalkylchinoline existiren in je 7 Isomeren (s. S. 942) und sind alle 7 Methylchinoline bekannt.

Die 4 im *Benzolkern methylirten* Chinoline, auch **Toluchinoline** oder **Methylbenzchinoline** genannt, entstehen nach der Reaction von Skraup aus den 3 Toluidinen beim Erhitzen mit den Nitrototuolen, Glycerin und Schwefelsäure; hierbei entstehen aus o- und p-Toluidin o- und p-Methylchinolin, aus m-Toluidin aber zugleich Meta- und Anachinolin, welche mittelst ihrer sauren Sulfate getrennt werden können (Ber. 19, Ref. 442). Die Ortsisomerie der Meta- und Anaverbindung ergiebt sich aus den ihnen entsprechenden Carbonsäuren (S. 353). Durch Chromsäuremischung werden alle 4 Methylchinoline zu dem Chinolinbenzcarbonsäuren oxydirt; durch Oxydation mit Chamäleon bilden alle 4 Isomere (durch Zerstörung des Benzolkernes) αβ-Pyridindicarbonsäure (S. 933).

Orthomethylchinolin (1), aus o-Toluidin, siedet bei 248°, Meta-(2) siedet bei 250°, Para-(3) bei 257°, Ana-(4) bei 250°.

Im Pyridinkern methylirt sind:

α-Methylchinolin $C_6H_4{:}C_3H_2(CH_3)N$, **Chinaldin** genannt, entsteht: durch Condensation von o-Amidobenzaldehyd mit Aceton (S. 945), durch Reduction von o-Nitrobenzylidenaceton (S. 796), durch Reduction von γ-Oxychinaldin (s. o.) mit Zinkstaub oder mit Natrium und Alkohol (S. 936). Man gewinnt es aus Anilin mit Aethylaldehyd.

Zur Darstellung erwärmt man ein Gemenge von 1 Th. Anilin, $1^1/_2$ Th. Paraldehyd und 2 Th. roher Salzsäure mehrere Stunden auf dem Wasserbade und destillirt das Produkt mit Natron (Ber. **16**, 2465, 2600). Im Steinkohlentheerchinolin findet sich Chinaldin bis zu 25 %, kann aber nicht daraus rein abgeschieden werden (Ber. **16**, 1082).

Das Chinaldin bildet eine schwach chinolinartig riechende Flüssigkeit, die bei 238° siedet. Durch Chromsäuremischung wird es zu α-Chinolincarbonsäure, durch Chamäleon zu Acetylanthranilsäure (S. 737) oxydirt (v. S. 947).

Durch Reduction mit Sn und Salzsäure entsteht **Tetrahydrochinolin** $C_{10}H_{13}N$, das auch durch Reduction von o-Nitrobenzylaceton (S. 719) gebildet wird; es siedet bei 247°, ist eine starke Base und wird durch Oxydationsmittel ($FeCl_3$) blutroth gefärbt.

Mit Alkyljodiden verbindet sich Chinaldin (und Lepidin) zu Ammoniumjodiden, welche mit einem Chinolinalkyljodid gemengt, beim Erhitzen mit Kalilauge eigenthümliche rothe und blaue Farbstoffe, die sog. Cyanine bilden (Ber. **16**, 1847; **18**, Ref. 74).

Die CH_3-Gruppe des Chinaldins ist sehr reactionsfähig. Mit Aldehyden (der Fett- und Benzolklasse) bildet es leicht Condensationsprodukte (Ber. **20**, 2041). Mit Chloral bildet es leicht die Verbindung $C_9H_6N.CH{:}CH.CCl_3$, die bei 144° schmilzt; durch Kochen mit Kaliumcarbonat wird letztere in **Chinolin-α-acrylsäure** $C_9H_6N.CH{:}CH.CO_2H$, durch Oxydation mit Chamäleon in **α-Chinolinaldehyd** $C_9H_6N.CHO$ verwandelt (Ber. **18**, 3402, 3464; **19**, 130).

Mit Phtalsäureanhydrid bildet Chinaldin einen schön gelben Farbstoff, **Chinophtalon** oder **Chinolingelb** $C_6H_4(C_2O_2){:}CH.N.C_9H_6$ (v. S. 871), das in goldgelben Nadeln sublimirt und bei 235° schmilzt. Das Natriumsalz seiner Sulfosäure bildet das *Chinolingelb* des Handels, das Seide und Wolle schön gelb färbt.

β-Methylchinolin $C_9H_6(CH_3)N$ entsteht durch Erhitzen von β-Methyl-α-chinolincarbonsäure (aus $\alpha\beta$-Aethylmethylchinolin, aus Anilin mit Propionaldehyd S. 944), ferner durch Condensation von Anilin mit Propionaldehyd und Methylal (S. 943 u. Ber. **20**, 1916). Es siedet bei 250°, erstarrt in der Kälte und schmilzt bei 10—14°; mit Chromsäure oxydirt bildet es β-Chinolincarbonsäure.

γ-Methylchinolin $C_9H_6(CH_3)N$, **Lepidin**, findet sich neben Chinolin und Chinaldin im Steinkohlentheer und entsteht aus Cinchonin durch Destillation mit Kali. Synthetisch entsteht es durch Condensation von Anilin mit Methylal (3 Th.) und Aceton (3 Th.) mittelst HCl nach der Methode von Beyer (S. 944). Eine chinolinartig riechende Flüssigkeit, die bei 257° siedet und unter 0° erstarrt. Durch Chromsäuremischung wird es zu γ-Chinolincarbonsäure, durch Chamäleon zu Methylpyridindicarbonsäure und $\alpha\beta\gamma$-Pyridintricarbonsäure (S. 935 oxydirt).

Aethylchinoline $C_9H_6(C_2H_5)N$.

α- und γ-Aethylchinolin entstehen (analog der Bildung der Alkylpyridine S. 928) aus Chinolinaethyljodid durch Erhitzen auf 280° (Ber. **19**, 2995). β-Aethylchinolin entsteht aus β-Aethylhydrocarbostyril (S. 803), ähnlich wie Chinolin aus Hydrocarbostyril (S. 942); ferner aus β-Aethyl-

chinolin-α-carbonsäure (aus $\alpha\beta$-Propylaethylchinolin, aus Anilin und Butylaldehyd, S. 943) (Ber. 18, 3371).

α-Aethylchinolin siedet bei 255—260°, β-Aethylchinolin bei 265°, γ-Aethylchinolin bei 270—275°. Durch Oxydation mit Chromsäuremischung enstehen aus ihnen die entsprechenden α,β,γ-Chinolincarbonsäuren.

Phenylchinoline $C_9H_6(C_6H_5)N$.

α-Phenylchinolin entsteht aus Anilin und Zimmtaldehyd beim Erhitzen mit Salzsäure auf 200°, ferner durch Condensation von o-Amidobenzaldehyd mit Acetophenon (S. 946). Es krystallisirt in glänzenden Nadeln, schmilzt bei 84° und siedet über 300°. Durch Chamäleon wird es zu Benzoylanthranilsäure (S. 737) oxydirt (Ber. 19, 1196); durch Zinn- und Salzsäure entsteht die Tetrahydroverbindung $C_9H_{10}(C_6H_5)N$.

β-Phenylchinolin entsteht durch Condensation von o-Amidobenzaldehyd mit Phenylacetaldehyd $C_6H_5CH_2.CHO$ (S. 946) und bildet ein in der Kälte erstarrendes Oel.

γ-Phenylchinolin entsteht aus γ-Phenylchinaldinsäure (aus γ-Phenylchinaldin, s. u.) durch Erhitzen auf 180° (Ber. 19, 2430), krystallisirt aus verdünntem Alkohol in weissen Flocken, schmilzt bei 61° und destillirt. Es scheint die Stammsubstanz der Chinaalkaloide zu sein (Ber. 20, 622).

γ-Phenyl-α-methylchinolin $C_9H_5(C_6H_5)(CH_3)N$. **γ-Phenylchinaldin**, entsteht aus Anilin mit Acetophenon und Paraldehyd mittelst Salzsäure (S. 944) und durch Condensation von o-Amidobenzophenon mit Aceton mittelst Natronlauge (S. 945) (Ber. 18, 2406); ferner durch Condensation von Benzoylaceton $C_6H_5.CO.CH_2.CO.CH_3$ mit Anilin nach der Methode von Beyer (Ber. 20, 1771). Schmilzt bei 99° und giebt durch Oxydation seines Phthalons mit Chromsäure γ-Phenylchinolin-α-carbonsäure, welche γ-Phenylchinolin (s. o.) bildet.

α-Phenyl-γ-methylchinolin $C_9H_5(C_6H_5)(CH_3)N$ entsteht durch Condensation von o-Amidoacetophenon $C_6H_4\begin{smallmatrix}CO.CH_3\\NH_2\end{smallmatrix}$ mit Acetonphenon mittelst Natronlauge (S. 945) (Ber. 19, 1036) und durch Destillation von Flavenol (s. u.) mit Zinkstaub. Es krystallisirt in weissen Blättern und schmilzt bei 65°. Ein p-Amidoderivat desselben ist das sog.

Flavanilin $C_{16}H_{14}N_2$ oder **p-Amido-α-phenyl-β-methylchinolin** $C_9H_5(CH_3)N{-}C_6H_4.NH_2$, das durch Condensation von o-Amidoacetophenon mit p-Amidoacetophenon beim Erwärmen mit $ZuCl_2$ gebildet wird. (Ber. 19, 1038). Man gewinnt es direct durch Erhitzen von Acetanilid $C_6H_5.NH.CO.CH_3$ mit $ZnCl_2$ auf 270° (indem aus dem Anilid zunächst Amidoacetophenon entsteht, S. 718). Das Flavanilin krystallisirt in farblosen Nadeln, die sich an der Luft gelb färben. Seine einsäurigen Salze sind gelb gefärbt und fanden als Farbstoffe Anwendung (Ber. 15, 1500).

Durch Einwirkung von salpetriger Säure entsteht aus Flavanilin das sog. **Flavenol** $C_9H_5(CH_3)N(C_6H_4.NH_2)$, ein Phenol, das mit Zinkstaub erhitzt $\alpha\gamma$-Phenylmethylchinolin bildet (s. o.). Durch Oxydation von Flavenol mit Chamäleon entstehen $\gamma\alpha$-Methylchinolincarbonsäure (S. 953) und weiter durch Zerstörung des Benzolkerns Methylpyridintricarbonsäure und Pyridintetracarbonsäure (S. 935).

Chinolincarbonsäuren.

Die Chinolincarbonsäuren zeigen den Charakter der Amidosäuren und bilden Salze mit Basen und Säuren.

Chinolinmonocarbonsäuren $C_{10}H_7NO_2 = C_9H_6N.CO_2H$. 7 Isomere.

Von den 4 im Benzolkern carboxylirten Säuren, oder *Chinolinbenzcarbonsäuren* entstehen die Ortho-, Meta- und Parasäure aus den entsprechenden Methylchinolinen durch Oxydation mit Chromsäure in schwefelsaurer Lösung. Die Ortho-, Para- und Anasäure entstehen auch aus Ortho-, Para- und Meta-amidobenzoësäure nach der Reaction von Skraup, durch Erhitzen mit Glycerin und Schwefelsäure auf 140°; ferner aus den 3 Cyanchinolinen (S. 948) durch Erhitzen mit Salzsäure. Die Ortsisomerie der Anasäure (gegen 360° schmelzend) ergiebt sich aus ihrer Bildung (neben der Orthosäure) aus Amidoterephtalsäure nach der Reaction von Skraup (Ber. **19**, Ref. 443), aus (1, 2, 3)-Amidophtalsäure (neben der Metasäure) (Ber. **19**, Ref. 548), und aus Anachinolinsulfosäure (S. 958) mittelst des Cyanides (Ber. **20**, 1446). Die Metasäure ist auch durch Oxydation von β-Dichinolyl (Ber. 19, 2473) erhalten worden.

Orthochinolincarbonsäure (1) ist in Wasser und Alkohol am leichtesten löslich, krystallisirt in weissen Nadeln und schmilzt bei 187°. Die **Metasäure** (2) krystallisirt in feinen Nadeln und schmilzt bei 248—250°. Die **Parasäure** (3) bildet ein weisses Pulver und schmilzt gegen 291° unter Bräunung. Die **Anasäure** (4), auch aus Metaamidobenzoësäure entstehend, ist in Wasser fast unlöslich, sublimirt als krystallinisches Pulver und schmilzt gegen 360° (338°). (Ann. **237**, 325).

Die im Pyridinkern carboxylirten Säuren enstehen aus a-, β- und γ-Methylchinolin durch Oxydation mit Chromsäure in schwefelsaurer Lösung. Diejenigen Säuren, welche ein Carboxyl in der α-Stellung enthalten, werden durch Eisenvitriol rothgelb gefärbt.

α-Chinolincarbonsäure $C_9H_6N(CO_2H)$, **Chinaldinsäure**, aus Chinaldin, krystallisirt aus heissem Wasser mit 2 Mol. Wasser in asbestähnlichen Nadeln, verwittert an der Luft, schmilzt bei 156° und zerfällt in CO_2 und Chinolin.

β-Chinolincarbonsäure entsteht auch aus Acridinsäure (S. 754) durch Erhitzen auf 130°. Sie krystallisirt in kleinen Tafeln, schmilzt bei 171° und bildet mit Chamäleon oxydirt (α, β, β)-Pyridintricarbonsäure (S. 935).

γ-Chinolincarbonsäure $C_9H_6N(CO_2H)$, **Cinchoninsäure** genannt, ist zuerst durch Oxydation von Cinchonin mit Chamäleon oder Salpetersäure erhalten worden. Krystallisirt mit 1 Mol. H_2O in feinen Nadeln, mit 2 H_2O in dicken Prismen oder Tafeln (Ber. **20**, 1609), schmilzt wasserfrei bei 254°. Mit Kalk destillirt giebt sie Chinolin; durch Chamäleon wird sie zu αβγ-Pyridintricarbonsäure oxydirt.

Methylchinolincarbonsäuren $C_9H_5(CH_3)N(CO_2H)$.

γ-Methyl-α-chinolincarbonsäure entsteht durch Oxydation von Flavenol (S. 952) mit Chamäleon, schmilzt bei 182° und zerfällt in CO_2 und γ-Methylchinolin.

α-Methyl-γ-chinolincarbonsäure ist die sog. **Aniluvitoninsäure**, die durch Condensation von Brenztraubensäure mit Anilin gebildet (s. S. 944) wird Ber. **20**, 1769) krystallisirt mit 1 Mol. H_2O in feinen Nadeln, schmilzt bei 240° und zerfällt in CO_2 und Chinaldin (Ber. **19**, 2249).

α-Methyl-β-chinolincarbonsäure entsteht durch Condensation von o-Amidobenzaldehyd mit Acetessigester (S. 945) und schmilzt bei 234° unter Zersetzung in CO_2 und Chinaldin. Im Benzolkern carboxylirte **α-Methylchinolincarbonsäuren, Chinaldincarbonsäuren** (Ortho-, Meta- und Para-) entstehen aus den 3 Amidobenzoësäuren durch Condensation mit Aldehyd und Salzsäure.

Oxychinolincarbonsäuren $C_9H_5(OH)N(CO_2H)$.

α-Oxychinolin-β-carbonsäure, Carbostyril-β-carbonsäure entsteht durch Condensation von o-Amidobenzaldehyd mit Malonsäure (S. 945), schmilzt über 320° und zerfällt beim Erhitzen ihres Silbersalzes in CO_2 und Carbostyril.

α-Oxychinolin-γ-carbonsäure, Oxycinchoninsäure, entsteht durch Schmelzen von Cinchoninsäure mit Kali, schmilzt über 310° und zerfällt beim Destilliren ihres Silbersalzes in CO_2 und Carbostyril.

Eine Oxychinolincarbonsäure ist auch die **Kynurensäure**, die im Hundeharn bei Fleischfütterung vorkommt. Krystallisirt mit 1 Mol. H_2O in glänzenden Nadeln, wird bei 140° wasserfrei, schmilzt bei 257° und zerfällt mit Kali geschmolzen in CO_2 und Kynurin (S. 950).

Orthooxychinolin-2-carbonsäure $C_9H_5(OH)N(CO_2H)$, mit dem Hydroxyl in der Orthostellung des Benzolkernes, entsteht aus dem Natriumsalz des o-Oxychinolins (Ber. **20**, 1217) durch Erhitzen mit CO_2 unter Druck (analog der Bildung der Salicylsäure):

$$C_9H_6(ONa)N + CO_2 = C_9H_5(OH)N(CO_2Na).$$

Sie krystallisirt mit 1 Mol. H_2O in langen gelben Prismen, schmilzt wasserfrei bei 235—239° unter Zersetzung in CO_2 und Orthooxychinolin. Ihre Lösungen sind tiefgelb und werden durch Eisenchlorid violettbraun gefärbt.

Ortho- und **Paraoxychinolincarbonsäure** sind aus Ortho- und Parachinolin mittelst CCl_4 und Kalilauge erhalten worden (Ber. **20**, Ref. 564).

Paraoxy-cinchoninsäure $C_9H_5(OH)N(CO_2H)$ (3, γ), **Xanthochinsäure** entsteht aus Parasulfocinchoninsäure (durch Erhitzen von Cinchoninsäure mit Schwefelsäure auf 260°) beim Schmelzen mit Aetzkali. Sie krystallisirt mit 1 Mol. H_2O und schmilzt bei 320° unter Spaltung in CO_2 und Paraoxychinolin. Ihr Methylphenolaether ist die sog. **Chininsäure** $C_9H_5(O.CH_3)N(CO_2H)$, welche durch Oxydation von Chinin und Chinidin mit Chromsäure in schwefelsaurer Lösung gebildet wird. Dieselbe krystallisirt in gelblichen feinen Prismen, löst sich in heissem Alkohol mit blauer Fluorescenz und schmilzt bei 280°. Mit conc. Salzsäure auf 230° erhitzt zerfällt sie in CH_3Cl und Paroxy-cinchoninsäure.

Chinolindicarbonsäuren $C_9H_5N(CO_2H)_2$.

αβ-Chinolindicarbonsäure, Acridinsäure, entsteht durch Oxydation von Acridin (S. 906) mit Chamäleon, krystallisirt mit 2 H_2O in Nadeln, mit 1 H_2O in Tafeln und zerfällt bei 120—130° ohne zu schmelzen in CO_2 und β-Chinolincarbonsäure.

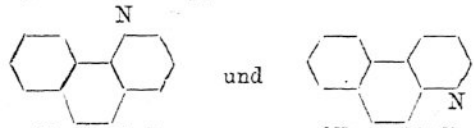
(1, 4)-**Chinolindicarbonsäure** entsteht aus Amidoterephtalsäure mit

Glycerin und Schwefelsäure. Krystallisirt mit 2 H_2O in langen Nadeln, schmilzt bei 268—270° und zerfällt in CO_2 und Ortho- und Anachinolincarbonsäure (S. 953).

Complicirtere Chinoline.

In analoger Weise wie vom Benzol C_6H_6 das Pyridin C_5H_5N, vom Naphtalin $C_{10}H_8$ das Chinolin C_9H_7N, leiten sich auch von den höher condensirten Benzolen entsprechende Chinoline ab.

Die sog. **Naphtochinoline** $C_{13}H_9N$ deriviren vom Phenanthren (S. 912) durch Ersetzung einer CH-Gruppe durch Stickstoff:



α-Naphtochinolin β-Naphtochinolin.

Sie entstehen aus α- und β-Naphtylamin durch Erhitzen mit Glycerin Nitrobenzol und Schwefelsäure.

α-Naphtochinolin schmilzt bei 50° und siedet bei 251°, **β-Naphtochinolin** schmilzt bei 90°. Durch Oxydation mit Chamäleon entstehen aus ihnen (in gleicher Weise wie aus Phenanthren Diphensäure, s. S. 912) zwei Phenylpyridindicarbonsäuren $C_6H_4(CO_2H).C_5H_3N(CO_2H)$, (α- und β-) welche durch Abspaltung von $2CO_2$ α- und β-Phenylpyridin (S. 930) bilden.

Durch Erhitzen von m- und p-Diamidobenzol $H_2N.C_6H_4.NH_2$ mit Glycerin und Schwefelsäure entstehen zwei sog. **Phenanthroline**

$$C_{12}H_8N_2 = \begin{matrix} C_5H_4N\text{–}CH \\ | \quad\quad \| \\ C_5H_4N\text{–}CH \end{matrix},$$

welche vom Phenanthren (S. 912) durch Ersetzung von 2 CH-Gruppen (in beiden Benzolkernen) durch 2 N-Atome deriviren (Ber. 16, 2522). Das **Phenanthrolin**, bei 78° schmelzend, entsteht auch aus Metanitranilin und Metaamidochinolin mittelst Glycerin und Schwefelsäure. Das isomere **Pseudophenanthrolin** entsteht auch (in geringer Menge) aus Paranitranilin und schmilzt bei 173°. Durch Chamäleon werden die Phenanthroline zu zwei Dipyridylcarbonsäuren (S. 936) oxydirt (Ber. 19, 2377)

Anthrachinolin $C_{17}H_{13}N = C_6H_4\begin{matrix}CH\\CH\end{matrix}C_6H_4\begin{matrix}CH:CH\\N:CH\end{matrix}$ entsteht aus β-Ar

doanthracen (S. 885) durch Erhitzen mit Glycerin, Nitrobenzol Schwefelsäure. Es sublimirt in farblosen Blättchen, schmilzt bei und siedet bei 446°. Seine Lösungen zeigen intensive Fluores Durch Oxydation mit Chromsäure entsteht aus ihm ein Chinon Anthrachinon entsprechend), dessen Dioxyverbindung das sog. Ali blau darstellt.

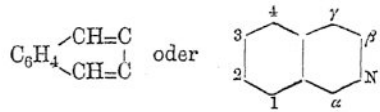
Das **Alizarinblau** $C_{17}H_{11}NO_4$, **Dioxyanthrachinon-chinolin** wird aus oder Amidoalizarin (S. 890), nach der Reaction von Skraup, Erhitzen mit Glycerin und Schwefelsäure gewonnen (Ber. 18, 44

$$C_{14}H_5(O_2)(OH)_2.NH_2 + C_3H_8O_3 = C_{14}H_5(O_2)(OH)_2N.C_3H_4 + 3\,H_2($$

Es krystallisirt aus Benzol in metallglänzenden, blauvioletten Nadeln, schmilzt gegen 270° und sublimirt. Verbindet sich mit Säuren und Basen zu Salzen, von denen nur die letztern beständig sind. Im Handel kommt es in Form einer violetten Paste vor und wird zum Färben ähnlich wie Alizarin verwandt. Da es durch Reductionsmittel (Zinkstaub, Traubenzucker) entfärbt und durch Oxydation an der Luft wieder regenerirt wird, so eignet es sich auch zur Küpenfärbung. Mit Natriumbisulfit verbindet es sich zu einer in Wasser löslichen Verbindung, $C_{15}H_{11}NO_2.2NaHSO_3$, die den Namen *Alizarinblau* B trägt.

Isochinolingruppe.

Das mit dem Chinolin isomere und ihm ganz analoge Isochinolin C_9H_7N enthält das N-Atom in der Metastellung zu einem der zwei C-Atome, welche den beiden Ringen gemeinsam sind, entsprechend dem Schema



Es ergiebt sich diese Constitution aus der Oxydation des Isochinolins zu Cinchomeronsäure und Phtalsäure (s. u.), wie auch aus den *synthetischen Bildungsweisen* des Isochinolinkerns:

1) Aus Homophtalimid $C_6H_4\langle^{CH_2.CO}_{CO.NH}\rangle$ (s. S. 782) durch Erhitzen mit $POCl_3$ und weitere Reduction des zunächst gebildeten Dichlorisochinolins durch Erhitzen mit HJ-Säure (Ber. **19**, 2354).

In analoger Weise entsteht aus Dimethylhomophtalimid (s. S. 782) ein homologes **Aethylisochinolin** (?) (Ber. **20**, 1105). Ebenso entsteht aus Isophtalamidin $C_6H_4\langle^{CH:C.C_6H_5}_{CO.NH}\rangle$ (S. 880) **β-Phenylisochinolin** (Ber. **18**, 3477; **19**, 830).

2) Aus Hippursäure $C_6H_5.CO.NH.CH_2.CO_2H$ (S. 733) durch Erhitzen mit PCl_5 und Reduction mit HJ-Säure (Ber. **19**, 1172), in analoger Weise wie aus Malonanilidsäure Chinolin entsteht (s. S. 946).

Das **Isochinolin** C_9H_7N findet sich im Rohchinolin aus Steinkohlentheer, neben Chinaldin und gew. Chinolin, von dem es durch Krystallisation der schwefelsauren Salze getrennt werden kann (Ber. **18**, Ref. 384). Es ist dem Chinolin ganz ähnlich, erstarrt aber bei 0° zu einer strahlig krystallinischen Masse, die bei 20—22° schmilzt, und siedet bei 237°. Bei der Oxydation mit Chamäleon bildet es (durch Zerstörung des Pyridinkernes) Phtalsäure und (durch Zerstörung des Benzolkernes) *βγ*-Pyridindicarbonsäure, während aus Chinolin *αβ*-Pyridindicarbonsäure entsteht.

Durch Condensation von Benzotrichlorid $C_6H_5.CCl_3$ mit molecularen Mengen von Chinaldin mit Isochinolin beim Erhitzen mit $ZnCl_2$ entsteht der schön rothe Farbstoff *Chinolinroth*, das wahrscheinlich die

dem Malachitgrün analoge Constitution $C_6H_5.CCl<^{C_9H_6N}_{C_9H_5(CH_3)N}$ besitzt (Hofmann, Ber. **20**, 4). Ausser seinem Farbstoffvermögen besitzt das Chinolinroth die bemerkenswerthe Eigenschaft, photographische Platten orthochromatisch zu machen.

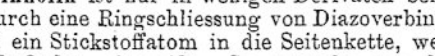
β-Phenylisochinolin $C_9H_6(C_6H_5)N$ (s. o.) krystallisirt in Blättchen und schmilzt gegen 104°.

Cinnolin- und Chinoxalingruppe.

Die Stammkerne des Cinnolins und Chinoxalins $C_8H_6N_2$ enthalten in einem Benzolkern zwei N-Atome, welche im Cinnolin benachbart sind, in Chinoxalin aber in der Parastellung zu einander sich befinden:

Cinnolin Chinoxalin.

1) Das **Cinnolin** ist nur in wenigen Derivaten bekannt. Der Cinnolinkern ist durch eine Ringschliessung von Diazoverbindungen erhalten worden, indem ein Stickstoffatom in die Seitenkette, welche sich in der Orthostellung befindet, eingreift. So entsteht aus dem Diazochlorid der o-Amidophenylpropiolsäure (S. 805) beim Erwärmen der wässerigen Lösung auf 70° die **Oxycinnolincarbonsäure** (Ber. **16**, 677):



In analoger Weise entsteht aus dem Diazochlorid der o-Amidopropenylbenzoësäure $C_6H_3(CO_2H)<^{C(CH_3):CH_2}_{N_2Cl}$ (S. 768) die **Methylcinnolincarbonsäure** $C_6H_3(CO_2H)<^{C(CH_3):CH}_{N=N}$ (Ber. **17**, 724).

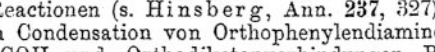
Die Oxycinnolincarbonsäure $C_8H_4(OH)N_2(CO_2H)$ schmilzt bei 260°, unter Spaltung in CO_2 und **Oxycinnolin** $C_8H_5(OH)N_2$, das bei 225° schmilzt und mit Zinkstaub erhitzt wahrscheinlich Cinnolin bildet.

---

2) **Chinoxalingruppe.**

Die Chinoxalinverbindungen entstehen leicht synthetisch durch verschiedene Reactionen (s. Hinsberg, Ann. **237**, 327):

1) Durch Condensation von Orthophenylendiaminen (S. 616) mit Glyoxal COH.COH und Orthodiketonverbindungen R.CO.CO.R beim Erwärmen der wässerigen Lösungen (Hinsberg, Ber. **17**, 319; Körner, Ber. **17**, Ref. 573). So entsteht aus o-Phenylendiamin mit Glyoxal die Stammsubstanz Chinoxalin:



Chinoxalin.

---

*) Ueber die isomeren Kerne $C_6H_4<^{CH=N}_{N=CH}$ und $C_6H_4<^{CH=N}_{CH=N}$ siehe Ber. **18**, 803 u. Ref. 190; **19**, 766.

Ebenso entsteht aus mp-Toluylendiamin mit Glyoxal Toluchinoxalin $C_6H_3(CH_3)N_2C_2H_2$, mit Benzyl Diphenyltoluchinoxalin $C_6H_3(CH_3)N_2C_2(C_6H_5)_2$. Aus (1, 2, 4)-Triamidobenzol (S. 612) entsteht mit Glyoxal Amidochinoxalin.

2) Gleichsam eine Umkehrung der Reaction ist die Einwirkung von Brenzcatechin auf Aethylendiamin beim Erhitzen auf 200°, wobei Dihydrochinoxalin oder Aethylenphenylendiamin:

$$C_6H_4\begin{<}{OH}{OH} + \begin{matrix}H_2N.CH_2\\ |\\ H_2N.CH_2\end{matrix} = C_6H_4\begin{<}{NH\_CH_2}{NH\_CH_2} + 2H_2O$$

gebildet wird, das durch Oxydation mit Ferridcyankalium Chinoxalin giebt (Merz, Ber. 20, 1193).

3) Durch Condensatin von o-Phenylendiaminen mit Oxalsäure, Glyoxylsäure $COH.CO_2H$, α-Ketonsäuren und analogen Dicarbonylverbindungen $COR.CO_2H$. So entsteht mit Oxalsäure beim Erhitzen auf 160° Dioxychinoxalin:

$$C_6H_4\begin{<}{NH_2}{NH_2} + \begin{matrix}CO.OH\\ |\\ CO.OH\end{matrix} = C_6H_4\begin{<}{N=C.OH}{N=C.OH} + 2H_2O.$$

Mit Brenztraubensäure entsteht bei 60—80° Methyloxychinoxalin, mit Benzoylcarbonsäure entsteht Phenyloxychinoxalin, mit Dioxyweinsäure entseht Chinoxalindicarbonsäure etc:

$$C_6H_4\begin{<}{N=C.CH_3}{N=C.OH} \quad C_6H_4\begin{<}{N=C.C_6H_5}{N=C.OH} \quad C_6H_4\begin{<}{N=C.CO_2H}{N=C.CO_2H}.$$

4) Gleich den α-Diketonen und α-Ketonsäuren reagiren auch α-Chlor- oder Brom-carbonylverbindungen $\_CHX.CO\_$. So entsteht aus Chloraceton und Toluylendiamin Methyltoluchinoxalin:

$$C_7H_6\begin{<}{NH_2}{NH_2} + \begin{matrix}CH_2Cl\\ |\\ CO.CH_3\end{matrix} = C_7H_6\begin{<}{N\_CH}{N\_C.CH_3} + H_2O + H_2 + HCl;$$

mit Chloressigsäureester und Toluylendiamin entsteht Oxy-dihydrotoluchinoxalin (Ann. 237, 360):

$$C_7H_6\begin{<}{NH_2}{NH_2} + \begin{matrix}CH_2Cl\\ |\\ CO.O.C_2H_5\end{matrix} = C_7H_6\begin{<}{NH\_CH_2}{NH\_CO} + HCl + C_2H_5.OH.$$

5) Eine analoge Reaction besteht in der Reduction von o-Nitrophenyl- und o-Nitrotolyl-glycocoll (S. 595) mit Zinn und Salzsäure, wobei die entstehende Amidosäure Condensation erleidet (Plöchl, Ber. 19, 6, 895; Leuckart, Ber. 20, 24):

$$C_6H_4\begin{<}{NH.CH_2.CO_2H}{NH_2} = C_6H_4\begin{<}{NH\_CH_2}{N=C.OH}$$

Dihydrooxy-chinoxalin.

6) Einwirkung von Cyangas $(CN)_2$ auf Orthophenylendiamine und Erhitzen des zunächst gebildeten Amidderivates mit Salzsäure auf 150° (Bladin, Ber. 18, 666):

$$C_6H_4\begin{<}{NH_2}{NH_2} + \begin{matrix}CN\\ |\\ CN\end{matrix} \text{ giebt } C_6H_4\begin{<}{NH\_C:NH}{NH\_C:NH} \text{ und } C_6H_4\begin{<}{N=C.OH}{N=C.OH}$$

Dicyan-o-phenylendiamin Dioxychinoxalin.

Die sauerstofffreien Chinoxaline sind schwache einsäurige, in Wasser, Alkohol und Aether meist leicht lösliche Basen, von chinolinartigem Geruch, deren Salze durch Wasser meist zerlegt werden. Gegen Oxydationsmittel ist der Chinoxalinkern sehr beständig, durch Reduction wird er meist zersetzt. Durch salpetrige Säure werden die tertiären Verbindungen nicht verändert. Die Bildung der Chinoxaline erfolgt meist sehr leicht durch einfaches Zusammenwirken der Componenten und kann daher zur Erkennung der Diamine (s. S. 616) wie auch der Orthodiketonverbindungen mitteslt des leicht zugänglichen mp-Diamidotoluols (S. 613) dienen. Gleich dem *Pyrazin* (S. 939) und dem *Phenazin* (S. 962) enthält das Chinoxalin 2 N-Atome in der Parastellung eines 6-gliedrigen Kernes und bildet gleichsam einen Uebergang von ersterem zu letzterem, mit welchem es namentlich seinen Bildungsweisen nach viele Analogien aufweist. Man bezeichnet daher auch alle drei Gruppen als *Azine* und das Chinoxalin als Chinazin, da es zum Chinolin in derselben Beziehung steht, wie Pyrazin zum Pyridin. Ueber die Nomenclatur der complicirten Azine s. Ann. 237, 330; Ber. 20, 23 u. 327.

Chinoxalin $C_8H_6N_2$ entsteht leicht aus o-Phenylendiamin und Glyoxal (oder dessen Verbindung mit Natriumbisulfit (s. o.) beim Erwärmen der wässerigen Lösung auf 60°. Es bildet eine weisse Krystallmasse, schmilzt bei 27° und siedet bei 229° (bei 760 mm.); riecht nach Chinolin und Piperidin. Es ist auch in kaltem Wasser sehr leicht löslich und wird beim Erwärmen und durch Alkalien aus der Lösung abgeschieden. In Säuren ist es leicht löslich. **Toluchinoxalin** $C_8H_6(CH_3)N_2 = C_6H_3(CH_3):N_2C_2H_2$, aus mp-Toluylendiamin erhalten (s. o.), bildet eine farblose, an der Luft sich leicht bräunende Flüssigkeit, die gegen 245° siedet. **Methyltoluchinoxalin** $C_6H_3(CH_3):N_2C_2H(CH_3)$, aus Toluylendiamin und Chloraceton (s. o.), ist in kaltem Wasser, Alkohol und Aether sehr leicht löslich, schmilzt bei 54° und siedet gegen 268°. **Phenyltoluchinoxalin** $C_6H_3(CH_3):N_2C_2H(C_6H_5)$, aus Toluylendiamin und Chloracetonphenon, ist in Wasser kaum löslich und schmilzt bei 135°.

Oxymethyl-toluchinoxalin $C_6H_3(CH_3):N_2C_2\diagup^{CH_3}_{OH}$ entsteht aus Toluylendiamin und Brenztraubensäure (S. 958), sublimirt in farblosen Nadeln, die gegen 220° schmelzen. In Wasser ist es sehr schwer löslich; in Alkalien löst es sich farblos auf, in Säuren mit gelber Farbe. **Oxyphenyltoluchinoxalin** $C_6H_3(CH_3):N_2C_2\diagup^{C_6H_5}_{OH}$, aus Toluylendiamin und Phenylglyoxylsäure, krystallisirt in gelblichen Nadeln, die durch Sublimiren weiss werden, und schmilzt bei 196°; löst sich in Alkalien farblos, in Säuren mit gelber Farbe auf.

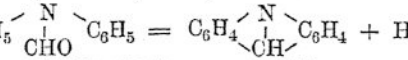
Dioxytoluchinoxalin $C_6H_3(CH_3):N_2C_2\diagup^{OH}_{OH}$ entsteht durch Erhitzen von

Toluylendiamin mit Oxalsäure und aus Dicyantoluylendiamin (s. o.) (Ann. 237, 348). Es ist in Wasser schwer löslich, bildet weisse Nadeln und schmilzt über 300°. Bildet Salze mit Basen, die durch Wasser zerlegt werden.

Acridingruppe.

Die Stammsubstanz Acridin $C_{13}H_9N$ ist ein Analogon des Pyridins und Chinolins und stellt ein Anthracen dar, dessen eine mittlere CH-Gruppe durch Stickstoff ersetzt ist; die dritte Affinität des N-Atoms ist mit dem gegenständigen C-Atom verbunden (s. S. 884). Synthetisch entstehen die Acridine:

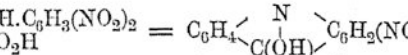
1) durch Erhitzen von Diphenylamin und Fettsäuren, oder der Säurederivate des Diphenylamins (S. 589) mit $ZnCl_2$ (Bernthsen, Ann. 224, 1; Ber. 16, 1820):



Formyldiphenylamin — Acridin.

Ebenso entstehen aus Diphenylamin mit den höheren Fettsäuren oder mit Benzoësäuren homologe Acridine, in denen das mittlere C-Atom an Alkyle gebunden ist, und welche (ähnlich wie beim Anthracen S. 884) Mesoderivate genannt werden (Ber. 18, 690). In gleicher Weise entstehen aus p-Phenyltolylamin $C_6H_5.NH.C_6H_4.CH_3$ (S. 611) mit Säuren und Zinkchlorid ms-Alkyl-methylacridine (Ber. 20, Ref. 376).

2) Eine analoge Reaction besteht in der Umwandlung von Dinitrodiphenylamin-o-carbonsäure (aus gew. Chlordinitrobenzol und o-Amidobenzoësäure) beim Erhitzen mit Schwefelsäure, oder durch Reduction mit Zinn und Salzsäure, wobei ein Diamidoderivat gebildet wird (Ber. 8, 1444):



Oxy-dinitroacridin.

Die Acridine sind schwache Basen, deren Salze beim Kochen mit Wasser zerlegt werden. Durch Oxydation von Acridin mit Chamäleon entsteht entsprechend der Constitutionsformel (indem der eine Benzolkern zerstört wird) $\alpha\beta$-Chinolindicarbonsäure (S. 954).

Das Acridin $C_{13}H_9N$ findet sich im Steinkohlentheer und kann aus dem Rohanthracen (bei 320—360° siedend) durch Schwefelsäure ausgezogen werden. Es entsteht auch durch Erhitzen von Diphenylamin mit Chloroform und $ZnCl_2$ auf 200°; beim Leiten der Dämpfe von o-Tolylanilin $C_6H_5.NH.C_6H_4.CH_3$ durch ein glühendes Rohr (analog der Bildung des Anthracens; durch Erhitzen von Anilin und Salicylaldehyd mit $ZnCl_2$ auf 260° (Ber. 19, 2452). Es ist in Alkohol und Aether leicht löslich, besitzt einen stechenden Geruch, krystallisirt in Blättchen oder Prismen, schmilzt bei 110°, sublimirt schon bei 100° und siedet über 360°. Es löst sich in verdünnten Säuren mit intensiv blauer Fluorescenz.

Durch Reduction von Acridin mit HgNa oder mit Zinkstaub und

Salzsäure entsteht **Dihydroacridin** $C_6H_4\langle^{CH_2}_{NH}\rangle C_6H_4$, das nicht mehr basisch ist und bei 168° schmilzt. Durch Oxydationsmittel, selbst Silbernitrat, wird es wieder in Acridin verwandelt.

Mit Alkyljodiden verbindet sich Acridin zu Ammoniumjodiden, welche mit Silberoxyd oder Aetzalkalien Hydroxyde bilden, die den Chinolinverbindungen ganz ähnlich sind (s. S. 947). Durch Oxydation mit Chamäleon wird in diesen Alkyljodid-verbindungen (ähnlich wie in denen des Chinolins) der Pyridinkern angegriffen, unter Bildung von Phenyl-o-amidobenzoësäure $C_6H_5NH.C_6H_4.CO_2H$ (Ber. 18, 2709).

ms-Methylacridin $C_{13}H_8(CH_3)N$ (s. o.) entsteht aus Diphenylamin und Eisessig durch Erhitzen mit $ZnCl_2$ auf 220°, bildet farblose Tafeln und schmilzt bei 114°. Sein HCl-Salz krystallisirt in gelben Blättchen und löst sich mit blaugrüner Fluorescenz. Mit Chloral bildet Methylacridin (ähnlich dem Chinaldin, S. 947) die Verbindung $C_{13}H_8N.CH_2.CH(OH).CCl_3$, welche beim Erwärmen mit Natronlauge **Acridylacrylsäure** $C_{13}H_8N.CH{:}CH.CO_2H$ giebt. Letztere bildet mit Chamäleon oxydirt **ms-Acridylaldehyd** $C_{13}H_8N.CHO$ und **ms-Acridylcarbonsäure** $C_{13}H_8N(CO_2H)$ (Ber. 20, 1541).

ms-Phenylacridin $C_{13}H_8(C_6H_5)N$ entsteht aus Diphenylamin und Benzoësäure beim Erhitzen mit $ZnCl_2$ auf 260°, krystallisirt in gelben Tafeln (aus Benzol mit 1 Mol. Benzol) schmilzt bei 181° und destillirt über 400°. Seine Salze sind gelb gefärbt und werden durch Wasser zerlegt. Aus p-Amido- und p-Oxydiphenylamin (S. 590) entsteht mit Benzoësäure das entsprechende Phenyl-amidoacridin und Phenyl-oxyacridin (Ber. 18, 692).

Das ms-Phenylacridin ist die Stammsubstanz des **Chrysanilins**, $C_{19}H_{15}N_3$, das als Nebenprodukt bei der Rosanilinfabrikation gewonnen wird; durch Versetzen der Mutterlaugen mit Salpetersäure scheidet sich das salpetersaure Salz ab, das den Hauptbestandtheil des schön gelben Farbstoffs **Phosphin** darstellt. Das freie Chrysanilin krystallisirt aus verdünntem Alkohol in goldgelben Nadeln und schmilzt gegen 268°. Mit 1 Aeq. der Säuren bildet es rothe Salze, deren Lösungen schön gelbgrün fluoresciren und Seide und Wolle gelb färben. Directer synthetisch aber weniger vortheilhaft gewinnt man das Chrysanilin aus Ortholeukanilin (S. 859) durch Oxydation mit Arsensäure (Ber. 17, 208; 18, 696). Es stellt daher das **p-Amidophenyl-2-amidoacridin** $H_2N.C_6H_4.C\langle^{C_6H_4}_{C_6H_3(NH_2)}\rangle N$ dar. Durch Kochen seiner Diazoverbindung mit Alkohol, entsteht aus dem Chrysanilin ms-Phenylacridin. Durch Erhitzen mit Salzsäure auf 180° entsteht aus ihm das sog. **Chrysophenol** $C_{19}H_{11}(OH)N(NH_2)$, das in rothen Nadeln krystallisirt.

Phenyl-β-naphtylacridin $C_{10}H_6\langle^{N}_{C}\rangle C_{10}H_6$ entsteht aus β-Dinaphtylamin $(C_{10}H_7)_2NH$ und Benzoësäure beim Erhitzen mit $ZnCl_2$ auf 240°, und schmilzt bei 297°.

Ueber die *Nomenclatur* der complicirten Acridine s. Ber. 18, 691.

Eine dem Acridin analoge Constitution besitzt das stark chromogene *Thiodiphenylamin* (s. S. 591). Die ihm entsprechende sauerstoffhaltige Verbindung ist das sog.

Phenazoxin $C_6H_4\langle^{NH}_{O}\rangle C_6H_4$,

das, analog der Bildung des Thiodiphenylamins und des Phenazins (s. u.), durch Erhitzen von o-Amidophenol mit Brenzcatechin auf 260—280° erhalten worden ist. Es krystallisirt mit verdünntem Alkohol in Blättchen, schmilzt bei 148° und sublimirt. Es besitzt einen *chromogenen* Charakter und ist in seinen Reactionen dem Thiodiphenylamin sehr ähnlich. Durch Nitriren, Reduction des Nitroproduktes mit Zinn und Salzsäure und weitere Oxydation mit Eisenchlorid entsteht aus ihm (analog der Bildung des Lauth'schen Violett aus Thiodiphenylamin, S. 591) ein rothvioletter Farbstoff (Ber. **20**, 942).

Phenazingruppe, Azine.

Die einfachste Stammsubstanz dieser Gruppe, das Phenazin $C_{12}H_8N_2$, besitzt eine dem Anthracen und Acridin analoge Constitution, indem die zwei mittleren C-Atome des Anthracens durch zwei N-Atome ersetzt sind:

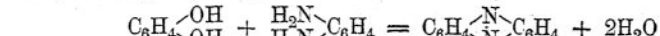
$C_6H_4\langle^{N}_{N}\rangle C_6H_4$ Phenazin.

Es enthält die aus zwei, miteinander verbundenen N-Atomen bestehende Azingruppe $\overset{N}{\underset{N}{|}}$, welche beiderseitig mit zwei Orthophenylengruppen verbunden ist. Man bezeichnet alle analog constituirten Verbindungen als Azine, unter denen das Phenazin das einfachste Glied darstellt. Im Unterschiede zu diesen Azinen enthalten die als Chinoxaline bezeichneten Körper (S. 962) die zwei Stickstoffatome in einer Endstellung. Die Constitution und Nomenclatur der complicirteren Azine ergiebt sich aus folgender Zusammenstellung (v. Ber. **20**, 23, 327; Ann. **237**, 330):

$C_6H_4\langle^{N}_{N}\rangle C_6H_4$	Phenazin oder Diphenazin
$C_6H_4\langle^{N}_{N}\rangle C_6H_3.CH_3$	Methylphenazin oder Toluphenazin
$C_6H_4\langle^{N}_{N}\rangle C_{10}H_6$	Naphtophenazin oder Phenonaphtazin
$C_6H_4\langle^{N}_{N}\rangle C_{14}H_8$	Anthraphenazin oder Phenanthrazin
$C_{10}H_6\langle^{N}_{N}\rangle C_{10}H_6$	Naphtazin oder Dinaphtazin etc.

Die wichtigsten Bildungsmethoden der Azine sind:

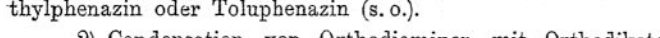
1) Condensation von Orthophenylendiaminen (s. S. 616) mit Orthodioxybenzolen, wie Pyrocatechin, beim Erhitzen auf 200° (Merz u. Ris, Ber. **19**, 726, 2206):



(1.2)-Dioxybenzol o-Phenylendiamin Phenazin.

Ebenso entsteht aus Pyrocatechin mit mp-Toluylendiamin (S. 615) Methylphenazin oder Toluphenazin (s. o.).

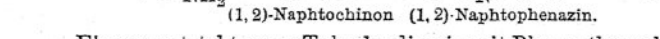
2) Condensation von Orthodiaminen mit Orthodiketonen oder Orthochinonen, wie β-Naphtochinon, — eine Reaction, die der Bildung der Chinoxaline (S. 957) ganz analog ist (Hinsberg, Ann. **237**, 329):



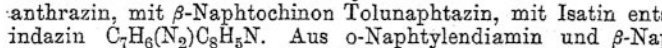
(1, 2)-Naphtochinon (1, 2)-Naphtophenazin.

Ebenso entsteht aus o-Toluylendiamin mit Phenanthrenchinon Toluanthrazin, mit β-Naphtochinon Tolunaphtazin, mit Isatin entsteht Toluindazin $C_7H_6(N_2)C_8H_5N$. Aus o-Naphtylendiamin und β-Naphtochinon entsteht Dinaphtazin etc.

3) Eine sehr bequeme Methode besteht in der Paarung von Phenyl (Tolyl- etc.) -β-Naphtylamin (S. 901) mit Diazobenzolsulfosäuren, wobei durch Eintritt der Diazogruppe in die Orthostellung des Naphtylamins zunächst Azoverbindungen gebildet werden:

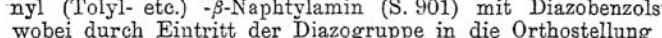


Durch Kochen mit verdünnten Säuren werden diese Azoverbindungen in Azine und Sulfanilsäure gespalten (Witt, Ber. **20**, 571):



Naphtophenazin.

4) Gemeinsame Oxydation eines Orthophenylendiamins mit β-Naphtol (Witt, Ber. **19**, 914; **20**, 575).



Tolunaphtazin.

Die Azine sind meist gelbliche, unzersetzt destillirbare, schwach basische Verbindungen. Sie lösen sich in conc. Schwefelsäure mit rother bis blauer Farbe und werden durch Verdünnen mit Wasser wieder ausgeschieden, wobei die Lösung gelb wird. Durch Reduction mit Schwefelammonium entstehen aus ihnen farblose Dihydroverbindungen $C_6H_4\langle^{NH}_{NH}\rangle C_6H_4$, die leicht wieder zu den Azinen oxydirt werden.

Phenazin $C_{12}H_8N_2$ ist zuerst durch Destillation von Azobenzoësäuresalzen erhalten und **Azophenylen** genannt worden (s. S. 837). Es entsteht ferner aus o-Phenylendiamin und Brenzcatechin (s. o.) und beim Leiten von Anilindampf durch eine glühende Röhre (Ber. **19**, 420, 3256). Es krystallisirt und sublimirt in hellgelben Nadeln und schmilzt bei 171°.

Löst sich in conc. Schwefelsäure mit blutrother Farbe, die durch Wasserzusatz gelb wird (Ber. 19, 2207).

Methylphenazin $C_{12}H_7(CH_3)N_2$, **Toluphenazin**, aus Brenzcatechin und o-Toluylendiamin (s. o.), bildet gelbe Nadeln, schmilzt bei 117° und löst sich auch in verdünnten Säuren (Ber. **19**, 726).

Naphtophenazin $C_6H_4(N_2)C_{10}H_6$ entsteht leicht aus Phenylnaphtylamin (s. o.), bildet gelbe Nadeln, schmilzt bei 142° und sublimirt gegen 200°. Löst sich in conc. Schwefelsäure mit braunrother Farbe (Ber. **20**, 573, 2660).

Tolunaphtazine $C_7H_6(N_2)C_{10}H_6$. Es sind 4 Isomere möglich, von denen 3 bekannt sind. Zwei entstehen durch Condensation von o-Toluylendiamin mit β-Naphtochinon; ein drittes ist durch Spaltung von Wollschwarz (S. 901) erhalten worden (Ber. **20**, 577; **19**, 914).

Pheno- und Tolu-anthrazin $C_6H_4(N_2)C_{14}H_8$ und $C_7H_6(N_2)C_{14}H_8$ entstehen sehr leicht beim Mengen der erwärmten Lösung von Phenanthrenchinon in Eisessig mit der alkoh. Lösung von o-Phenylen- und Toluylendiamin, und scheiden sich in gelben Nadeln aus; ersteres schmilzt bei 217°, letzteres bei 212°. In conc. Säuren lösen sie sich mit tiefrother Farbe. Ihre Bildung kann zur Erkennung und Abscheidung von Orthophenylendiaminen dienen (s. S. 616).

$\alpha\beta$-Naphtazin $C_{10}H_6(N_2)C_{10}H_6$, **Dinaphtazin**, früher Naphthase genannt (auch für Azonaphtalin gehalten, da es durch Erhitzen von Nitronaphtalin mit Kalk oder Zinkstaub gewonnen wurde) entsteht durch Mengen von o-Naphtylendiamin (1,2) (S. 901) mit β-Naphtochinon (1,2). Krystallisirt und sublimirt in gelben Nadeln, die bei 275° schmelzen. Löst sich in Schwefelsäure mit violetter Farbe; beim Verdünnen mit Wasser wird die Lösung gelb und scheidet wieder das Naphtazin aus (Ber. **19**, 2795).

Die Azine oder Phenazine sind chromogene Stammsubstanzen (mit der chromophoren Gruppe N_2, s. S. 630); durch Eintritt von salzbildenden Gruppen (namentlich der Gruppe Amido) entstehen aus ihnen Farbstoffe — die **Eurhodine** und **Safranine.**

1) Eurhodine, Toluylenrothgruppe.

Als Eurhodine bezeichnet man eine Gruppe von Farbstoffen, welche Mono- und Diamido-derivate der Azine darstellen (Witt, Ber. **19**, 441, 914, 2791). Dieselben sind zuerst durch Einwirkung von Orthoamidoazoverbindungen (s. S. 635) auf HCl-α-Naphtylamin erhalten worden*):

$$\underset{\text{Orthoamidoazotoluol}}{C_7H_6\langle^{N:N.C_7H_6}_{NH_2}} + \underset{\alpha\text{-Naphtylamin}}{C_{10}H_7.NH_2} + O = \underset{\text{Eurhodin.}}{C_7H_6\langle^{N}_{N}\rangle C_{10}H_5.NH_2} + C_{10}H_6.NH_2 + H_2O$$

Die so gebildeten Eurhodine sind schwache Basen, die scharlachrothe Salze geben. In conc. Schwefelsäure lösen sie sich mit carminrother Farbe, die durch Wasserzusatz successive in schwarz, grün und schliesslich roth übergeht (s. Safranin). Diese Eurhodine entstehen ferner durch Einwirkung von Amidoderivaten von Orthodiaminen, wie (1, 2, 4)-Triamidobenzol (aus Chrysoidin, S. 612) auf Orthodiketone oder Orthochinone:

*) Mit Paraamidoazoverbindungen entstehen die Induline (S. 967).

Triamidobenzol β-Naphtochinon Eurhodin.

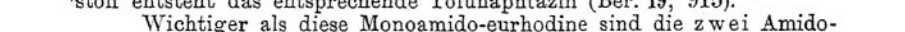
Ebenso reagirt Triamidobenzol mit Phenanthrenchinon, Benzil, Isatin und mit Diketonen der Fettreihe (Ber. **19**, 446).

Durch Erhitzen mit Säuren auf 180° wird in den Eurhodinen die Amidogruppe durch Hydroxyl ersetzt, unter Bildung der phenolartigen Eurhodole.

Durch Ersetzung in dem aus Orthoamidoazotoluol und α-Naphthylamin gebildeten Eurhodin $C_{17}H_{13}N_3$ (s. o.) der Amidogruppe durch Wasserstoff entsteht das entsprechende Tolunaphtazin (Ber. **19**, 915).

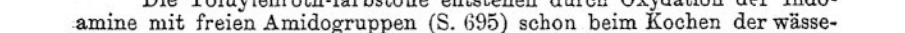
Wichtiger als diese Monoamido-eurhodine sind die zwei Amidogruppen enthaltenden Eurhodine, welche die Farbstoffe der *Toluylenrothgruppe* darstellen.

Die Toluylenroth-farbstoffe entstehen durch Oxydation der Indoamine mit freien Amidogruppen (S. 695) schon beim Kochen der wässerigen sauren Lösungen. So entsteht aus dem sog. Toluylenblau (aus gew. m-Toluylendiamin und Dimethyl-p-phenylendiamin) das Toluylenroth (Witt 1887, Ber. **12**, 931; Ber. **19**, 2605; Bernthsen, Ann. **236**, 332):



Toluylenblau Toluylenroth

Ebenso entsteht aus dem sog. einfachsten Toluylenblau (aus m-Toluylendiamin und p-Phenylendiamin) das sog. einfachste Toluylenroth:



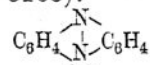
Einf. Toluylenblau Einf. Toluylenroth.

Durch Ersetzung der beiden Amidogruppen des lezteren durch Wasserstoff (mittelst der Diazoverbindung) entsteht Methylphenazin (S. 962); ebenso wird aus dem gew. Toluylenroth durch Ersetzung der NH_2-Gruppe Dimethylamido-methylphenazin gebildet. Es ist hierdurch der Nachweis erbracht, dass die Toluylenroth-farbstoffe Azinderivate sind (Bernthsen).

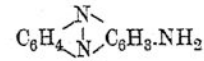
Das **Toluylenroth** $C_{15}H_{16}N_4$ findet als **Neutralroth** in der Färberei Anwendung. Es krystallisirt in orangerothen Nadeln. Seine einsäurigen Salze sind rosenroth, die zweisäurigen blau, die dreisäurigen grün gefärbt; letztere sind nur in conc. Säuren beständig.

2) Safranine.

Die Safranine sind wahrscheinlich Diamidoverbindungen des hypoth. *Phenyl-phenazonium's*, deren Ammoniumsalze die Farbstoffe darstellen (Witt, Nietzki, Bernthsen, Ber. **20**, 19, 179; **19**, 3121, 3163):



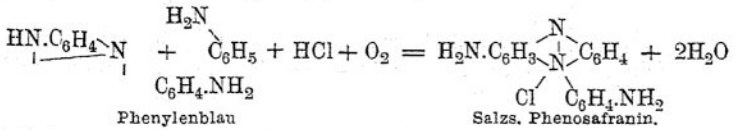
Phenyl-phenazoniumchlorid



Salzsaures Phenosafranin.

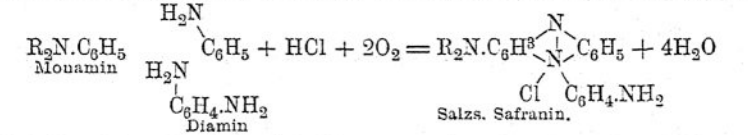
Ein Analogon des hypoth. Phenylphenazoniums ist synthetisch aus Amidophenyl-α-naphtylamin und Phenanthrenchinon erhalten worden (s. Ber. 20, 1183).

Die Safranine entstehen durch Oxydation des Gemenges eines Indoamins (S. 695) mit einem primären Monamin (beim Kochen ihrer Salze mit Wasser). So entsteht aus Phenylenblau (oder p-Diamido-diphenylamin, S. 590) mit Anilin Phenosafranin:



Phenylenblau — Salzs. Phenosafranin.

Einfacher wendet man die Componenten der Indamine an, und oxydirt direct das Gemenge von 1 Mol. eines p-Phenylendiamins mit 1 Mol. eines Monamins und 1 Mol. eines primären Monamins (durch Kochen der wässrigen Lösung ihrer schwefelsauren Salze für sich oder mit Cromsäure); hierbei findet zunächst Bildung eines Indoamins statt, welches weiter mit dem primären Monamin das Safranin bildet (v. Ber. 16, 464):



Monamin — Diamin — Salzs. Safranin.

Hierbei erfolgt die Safraninbildung nur dann (wie aus den Bildungsformeln ersichtlich, wenn in dem Phenylendiamin eine NH_2-Gruppe frei (nicht alkylirt) ist, wenn in dem ersten Monamin die Parastellung und in dem zweiten primären Amin eine Orthostellung frei ist (s. Ber. 19, 3165). Das Gemenge des Diamins mit dem Monoamin gewinnt man in der Technik durch Reduction von Amidoazoverbindungen (s. S. 631).

Die Safranine sind starke Basen, bilden Salze mit 1, 2 und 3 Aeq. der Säuren, von denen die beiden letzteren durch Wasser zerlegt werden. Aehnlich wie bei den Toluylenroth-farbstoffen, sind die einsäurigen Salze rothgelb, die zweisäurigen blau, die dreisäurigen grün. Es erklärt sich hieraus, dass die grüne Lösung der Safranine in conc. Schwefelsäure durch Wasserzusatz blau, violett und schliesslich roth wird; umgekehrt wird die rothgelbe wässerige Lösung der primären Salze durch Zusatz von conc. Salzsäure oder Schwefelsäure successive violett, blau, dunkelgrün und zuletzt lichtgrün. Die alkoholischen Lösungen zeigen meist eine starke gelbrothe Fluorescenz. Eigenthümlich ist die Schwerlöslichkeit ihrer Nitrate. Durch Reductionsmittel entstehen aus ihnen Leukoverbindungen, die bei Gegenwart von Alkalien schon an der Luft rasch wieder zu den Safraninen oxydirt werden.

Die freien Safraninbasen oder -hydroxyde können aus ihren Ammoniumsalzen nur schwierig (durch Erwärmen mit Aetzalkalien) abgeschieden werden und sind meist roth gefärbt.

Das niedrigste Glied der Safranine ist das

Phenosafranin $C_{18}H_{15}N_4Cl$, aus p-Phenylendiamin und Anilin (s. o.). Es bildet metallglänzende grüne Nadeln und löst sich in Wasser und Alkohol mit schön rother Farbe.

Aethyl- und **Methylsafranin** $C_{18}H_{14}(CH_3)N_4Cl$ können (ihrer Constitution und den verschiedenen Componenten entsprechend) in je zwei, **Dimethyl-** und **Diaethylsafranin** $C_{18}H_{13}(CH_3)_2N_4Cl$, in je drei Isomeren existiren (s. Ber. **19**, 150, 3164). Das **Tetraaethylsafranin** $C_{18}H_{12}(C_2H_5)_4N_4Cl$ ist dagegen nur in einer Modifikation möglich. Es entsteht aus Diaethyl-p-phenylendiamin mit Diaethylanilin und Anilin, färbt violett und fand früher als *Amethyst* Anwendung.

Tolusafranin $C_{18}H_{13}(CH_3)_2N_4Cl$, aus Toluylendiamin mit 1 Mol. o-Toluidin und 1 Mol. Anilin bildet den Hauptbestandtheil des **gew. Safranins**, das im Handel als bräunliche Paste oder gelbrothes Pulver vorkommt und in der Baumwoll- und Seidenfärberei zum Ersatz des Safflor's dient. Das zu seiner Darstellung nöthige Basengemenge wird aus dem „Anilinöl für Safranin" gewonnen (s. S. 610), indem man es theilweise durch Diazotirung in Amidoazotoluol überführt und dieses dann durch Reduction in Paratoluylendiamin und Orthotoluidin spaltet.

In neuester Zeit werden die Safraninfarbstoffe durch die Benzidin-tetrazofarbstoffe (s. S. 835) verdrängt.

Ein **Phenylsafranin** $C_{20}H_{18}(C_6H_5)N_4Cl$ oder $C_{21}H_{20}(C_6H_5)N_4Cl$ scheint das **Mauveïn** zu sein, — der erste 1856 von Perkin dargestellte und technisch verwerthete Anilinfarbstoff. Derselbe wird aus toluidinhaltigem Anilin durch Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure gewonnen, und findet sich als Sulfat unter dem Namen *Rosolan* im Handel.

Ein Safranin des Naphtalins ist das **Naphtalinroth** oder **Magdalaroth** $C_{30}H_{21}N_4Cl$, wahrscheinlich eine Diamidoverbindung eines Naphtyl-naphtazoniumsalzes $C_{10}H_6(N_2)C_{10}H_6(C_{10}H_7)Cl$ (Julius, Ber. **19**, 1365). Es wird durch Erhitzen von α-Amidoazonaphtalin (S. 902) mit essigsaurem Naphtylamin gewonnen, als ein dunkelbraunes Pulver, das in Alkohol sich leicht mit blaurother Farbe löst; die verdünnte Lösung zeigt prachtvoll zinnoberrothe Fluorescenz. Es färbt namentlich Seide schön rosaroth. Die durch Kochen mit Zinkstaub entfärbte alkohol. Lösung färbt sich an der Luft wieder roth.

Zu den Safraninen scheinen auch die Induline und Nigrosine zu gehören, violettblaue bis graublaue Farbstoffe, welche durch Erhitzen von verschiedenen Azo- und Amidoazobenzolen mit HCl-Anilinen gebildet werden. Das einfachste Indulin ist das **Azodiphenylblau** oder **Violanilin** $C_{18}H_{15}N_3$, das durch Erhitzen von Nitrobenzol, Anilin, Salzsäure und Eisenspähnen (Verfahren von Coupier), oder von Amidoazobenzol mit HCl-Anilin (Caro) gebildet wird:

$$C_6H_5.N_2.C_6H_4.NH_2 + C_6H_5.NH_2.HCl = C_{18}H_{15}N_3 + NH_4Cl.$$

Hierbei entsteht zunächst eine sehr häufig bei analogen Reactionen auftretende Substanz, das **Azophenin** $C_{36}H_{29}N_5$, aus der weiter die Induline gebildet werden (Witt, Ber. **20**, 1539, 2659; O. Fischer, Ber. 2479). Die meisten Induline (ihre Salze) sind in Wasser unlöslich. Ihre leicht löslichen Sulfosäuren dienen in der Seidenfärberei als Ersatz des Indigo.

Zu den Indulinen gehört wahrscheinlich auch das **Anilinschwarz**, $C_{18}H_{15}N_3$ oder $C_{30}H_{27}N_5$ (?), das durch Oxydation von Anilin, am besten mittelst Kaliumchlorat bei Gegenwart von Kupfer- oder Vanadiumsalzen gebildet wird. Es bildet ein dunkelgrünes amorphes Pulver, das in allen gew. Lösungsmitteln unlöslich ist. Es findet im Kattundruck zum Schwarzfärben Anwendung, in der Weise, dass seine Bildung erst auf der Faser bewirkt wird.

Im Nachstehenden sind in einzelne Gruppen natürlich vorkommende Verbindungen zusammengefasst, deren Constitution oder Synthese noch nicht völlig erschlossen ist.

Alkaloide.

Als Alkaloide bezeichnete man früher alle in den Pflanzen vorkommenden N-haltigen Körper von basischem (alkaliähnlichem) Charakter, oder Verbindungen derselben, aus welchen Basen abgeschieden werden können. Viele derselben (wie Betaïn, Cholin, Asparagin, Theïn, Theobromin) sind ihrer Constitution entsprechend bei den verschiedenen Amidderivaten abgehandelt worden. Die meisten anderen näher erforschten sind in neuester Zeit als Derivate der Pyridin- und Chinolinbasen erkannt worden und ist es gelungen einzelne derselben (Piperidin, Coniin,) künstlich darzustellen. Im Nachfolgenden sollen nur die wichtigsten der noch nicht völlig erforschten Alkaloide Stellung finden.

Als Derivate der Pyridin- und Chinolinbasen zeigen sie in ihrem Gesammtverhalten, gleich den Benzolderivaten, manches Uebereinstimmende und bilden meist die wirksamen Bestandtheile der als Heilmittel oder Gifte officinellen Pflanzendroguen. Einige Alkaloïde sind sauerstofffrei und dann meist flüssig und flüchtig; die meisten jedoch enthalten Sauerstoff, sind feste Körper und nicht flüchtig. Die meisten sind tertiäre Amine, einige dagegen, gleich den hydrürten Pyridinbasen (S. 936), sind secundäre Amine. Alle diese Basen werden aus ihren Lösungen durch Gerbsäure, Phosphormolybdänsäure, Platinchlorid und viele Doppelsalze (wie $HgJ_2.KJ$) gefällt. Aus diesen Verbindungen können durch Alkalien wieder die Basen abgeschieden werden.

Ein sauerstofffreies flüchtiges Alkaloid ist das **Sparteïn** $C_{15}H_{26}N_2$, das im Besenginster (Spartium scoparium) vorkommt. Es bildet ein farbloses dickes Oel, das bei 311^0 siedet. Reagirt stark alkalisch,

wirkt narkotisch und stellt eine zweisäurige Base dar. Durch Erhitzen mit Salzsäure oder JH-Säure wird aus ihm eine Methylgruppe abgespalten. Beim Destilliren mit Kalk entsteht γ-Methylpyridin (s. Ber. **21**, 825).

Opiumbasen.

Im Opium, dem eingetrockneten Milchsafte der grünen Samenkapseln des Mohns (Papaver somniferum) finden sich, neben Meconinsäure und Meconin (S. 785), eine Reihe von Basen, von denen erwähnt seien:

Morphin	$C_{17}H_{19}NO_3$	Papaverin	$C_{20}H_{21}NO_4$
Codeïn	$C_{18}H_{21}NO_2$	Narcotin	$C_{22}H_{23}NO_7$
Thebaïn	$C_{19}H_{21}NO_3$	Narceïn	$C_{23}H_{29}NO_9$.

Morphin $C_{17}H_{19}NO_3 + H_2O$ krystallisirt aus Alkohol in kleinen Prismen, schmeckt bitter und wirkt in geringen Mengen schlaferregend. Es reagirt alkalisch und stellt eine tertiäre einsäurige Base dar. Sein HCl-Salz $C_{17}H_{19}NO_3.HCl + 3H_2O$ bildet seideglänzende feine Nadeln.

Die Lösungen des Morphins und seiner Salze werden durch Eisenchlorid dunkelblau gefärbt; die Lösung in conc. Schwefelsäure wird durch wenig Salpetersäure blutroth gefärbt. Es enthält zwei Hydroxyle, $C_{17}H_{17}(OH)_2NO$, verhält sich wie ein zweiwerthiges Phenol, löst sich in Kalilauge und bildet Alkyl- und Säurederivate. Mit Zinkstaub destillirt bildet es Pyrrol, Pyridin, Chinolin und Phenanthren (neben Phenanthrenchinolin). Das aus Aethylmorphin durch Addition von CH_3J und Einwirkung von Silberoxyd entstehende Ammoniumhydrat bildet beim Erhitzen ein Dioxyphenanthren $C_{15}H_{10}O_2$ (Anm. 222, 231; Ber. **19**, 792).

Codeïn, $C_{18}H_{21}NO_3$, **Methylmorphin**, $C_{17}H_{17}\begin{pmatrix}OH\\O.CH_3\end{pmatrix}NO$ ist im Opium enthalten und kann aus Morphin durch Erhitzen mit Kalihydrat und Methyljodid erhalten werden. Es krystallisirt aus Aether in grossen Prismen und schmilzt bei 150° (s. Ber. **19**, 794).

Thebaïn $C_{18}H_{23}NO_3 = C_{17}H_{17}(O.CH_3)_2NO$ bildet silberglänzende Tafeln und schmilzt bei 193°. Mit conc. Salzsäure erhitzt zerfällt es in 2 CH_3Cl und eine mit Morphin isomere Base **Morphothebaïn**, die bei 180° schmilzt. Seine Verbindung mit CH_3J giebt mit Silberoxyd ein Ammoniumhydroxyd, das beim Erhitzen leicht gespalten wird (Ber. **19**, 794).

Papaverin $C_{20}H_{21}NO_4$ (Ber. **18**, Ref. 760) bildet farblose Prismen und schmilzt bei 148°. Es scheint ein Derivat des γ-Phenylchinolins (S. 952) zu sein:

$$\begin{matrix}C_6H_2(CH_3)(O.CH_3)_2\\|\\C_9H_4N(O.CH_3)_2\end{matrix} = \text{Papaverin.}$$

Durch Erhitzen mit HJ-Säure wird es in 4 CH_3J und die Base *Papaverolin* $C_{16}H_8N(OH)_4$ gespalten. Durch Oxydation mit Chamäleon entsteht zunächst *Papaveraldin* $C_{20}H_{19}NO_5 = C_{15}H_6N(O.CH_3)_4.CHO$, welches weiter zu Dimethoxycinchoninsäure $C_9H_3N(O.CH_3)_2.CO_2H$ und $\alpha\beta\gamma$-Pyridintricar-

bonsäure, andererseits zu Veratrumsäure und Hemipinsäure (S. 784) oxydirt wird. Beim Schmelzen mit Kali zerfällt Papaverin in Veratrumsäure und Dimethoxychinolin (Ber. **19**, Ref. 141, 759; **20**, 623).

Narcotin $C_{22}H_{23}NO_7$ wird vom Morphin durch Kali, in dem es unlöslich ist, getrennt. Es krystallisirt aus Alkohol in glänzenden Prismen und schmilzt bei 176°. Durch Kochen mit Wasser wird es in Meconin $C_{10}H_{10}O_4$ (S. 785) und **Cotarnin** $C_{12}H_{13}NO_3$ gespalten. Letzteres krystallisirt mit $1H_2O$ in Prismen und stellt ein Pyridinderivat dar. Durch Brom entsteht aus ihm Dibrompyridin; durch Kochen mit Salpetersäure bildet es **Cotarninsäure** $C_{11}H_{12}O_5$ und Apophyllensäure $C_8H_7NO_5$ (S. 933).

Chinabasen.

Die von verschiedenen Cinchonaarten stammende Chinarinde enthält ausser einem Gerbstoff und der Chinasäure (S. 777) eine Reihe von Basen, von denen folgende die wichtigsten sind:

Chinin	$C_{20}H_{24}N_2O_2$	Conchinin	$C_{20}H_{24}N_2O_2$
Cinchonin	$C_{19}H_{22}N_2O$	Cinchonidin	$C_{19}H_{22}N_2O$ *).

Chinin und Cinchonin sind in der sog. Königsrinde in vorherrschender Menge vorhanden, während die mit ihnen isomeren Basen Conchinin oder Chinidin und Cinchonidin in anderen Chinarinden vorwiegen.

Das **Chinin** $C_{20}H_{24}N_2O_2$ findet sich in der gelben Calisaya-Rinde zu 2—3%. Es krystallisirt mit $3H_2O$ in Prismen oder wasserfrei (aus Alkohol und Aether) in seideglänzenden Nadeln, die bei 177° schmelzen. Es reagirt alkalisch, schmeckt bitter und bildet als zweisäurige Base primäre und secundäre Salze.

Von diesen Salzen findet namentlich das neutrale Sulfat $(C_{20}H_{24}N_2O_2)_2H_2SO_4 + 8H_2O$ und das primäre HCl-Salz $C_{20}H_{24}N_2O_2.HCl + 2H_2O$ in der Medicin Anwendung. Ersteres bildet lange glänzende Nadeln und verwittert an der Luft zu einem weissen Pulver. Es löst sich leicht in verdünnter Schwefelsäure; die Lösung zeigt schön blaue Fluorescenz.

Fügt man zu der Lösung eines Chininsalzes Chlor- oder Bromwasser und dann Ammoniak, so entsteht ein grüner Niederschlag, der sich in überschüssigem Ammoniak mit smaragdgrüner Farbe löst. Durch alkoh. Jodlösung wird aus der essigsauren Lösung des Sulfates ein Hyperjodid gefällt, Herapathit genannt, das in goldglänzenden, smaragdgrünen Tafeln krystallisirt und das Licht ähnlich wie Turmalin polarisirt.

Das Chinin ist ein tertiäres Diamin und bildet mit Methyljodid die Jodide $C_{20}H_{24}N_2O_2,CH_3J$ und $C_{20}H_{24}N_2O_2,2CH_3J$, von denen ersteres beim Kochen mit Kalilauge das sog. Methylchinin $C_{20}H_{23}(CH_3)N_2O_2$ bildet (v. S. 973).

*) Das sog. Chinoïdin des Handels besteht meist aus Cinchonidin, zuweilen aus Conchinin.

Cinchonin $C_{19}H_{22}N_2O$ findet sich namentlich in der grauen Chinarinde (China Huanaco) (gegen 2,5 %). Es krystallisirt aus Alkohol in weissen Prismen, sublimirt im H-Strom in Nadeln und schmilzt gegen 250°. Gleich dem Chinin wirkt es fiebervertreibend, aber in geringerem Grade.

Das Chinin und Cinchonin enthalten ein Hydroxyl, das Chinin ausserdem noch eine Methoxylgruppe:

$\underset{\text{Cinchonin}}{C_{19}H_{21}(OH)N_2}$ $\underset{\text{Chinin.}}{C_{19}H_{20}(O.CH_3)(OH)N_2}$

Mit Essigsäureanhydrid erhitzt bilden sie Acetylderivate. Beim Erhitzen mit Salzsäure auf 150° wird im Chinin die Methylgruppe abgespalten, unter Bildung von Apochinin $C_{19}H_{20}(OH)_2N_2$, das sich wie ein zweiwerthiges Phenol verhält. Durch Einwirkung von PCl_5 entsteht (durch Ersetzung des Hydroxyls) aus Cinchonin Cinchoninchlorid $C_{19}H_{21}ClN_2$, aus Chinin Chininchlorid $C_{20}H_{23}ClN_2O$, welche mit alkoh. Kali gekocht Cinchen und Chinen geben:

$\underset{\text{Cinchen}}{C_{19}H_{20}N_2}$ und $\underset{\text{Chinen.}}{C_{20}H_{22}N_2O}$

Letztere bilden beim Erhitzen mit conc. Salzsäure oder HBr-Säure auf 190°, durch Abspaltung von Ammoniak und Aufnahme von Wasser, **Apocinchen** und **Apochinen:**

$\underset{\text{Apocinchen}}{C_{19}H_{19}NO}$ und $\underset{\text{Apochinen.}}{C_{19}H_{19}NO_2}$

Das Apocinchen zeigt den Charakter eines Phenols und kann als ein γ-Phenol-chinolin $C_9H_6N.C_6H_4.OH$ (s. S. 952) aufgefasst werden, dessen Benzolkern noch Alkyle enthält: $C_9H_6N.C_6H_2(C_4H_{10})OH$ oder $C_9H_6N.C_{10}H_{12}.OH$. In welcher Weise das zweite N-Atom im Cinchonin mit der Seitenkette verbunden ist, bleibt unaufgeklärt (Königs, Ber. **20**, 2688, 2526).

Durch Oxydation von Cinchonin mit Salpetersäure entsteht Cinchoninsäure (γ-Chinolincarbonsäure, S. 953), während aus Chinin die sog. Chininsäure (Methoxy-γ-Chinolincarbonsäure $C_9H_5(O.CH_3)N.CO_2H$, S. 954) gebildet wird. Durch stärkere Oxydation mit Chamäleon entstehen aus Cinchonin und Chinin $\alpha\beta\gamma$-Pyridintricarbonsäure und Cinchomeronsäure (S. 933). Durch Schmelzen mit Alkalien entsteht aus Cinchonin Chinolin, aus Chinin aber Methoxychinolin $C_9H_6(O.CH_3)N$ (S. 948).

Strychnosbasen.

In den Früchten der Strychnosarten, namentlich in den Brechnüssen (von Strychnos nux vomica) und Ignatiusbohnen (von Strychnos Ignatii) finden sich zwei sehr giftige Basen: Strychnin und Brucin.

Strychnin $C_{21}H_{22}N_2O_2$ krystallisirt in 4-seitigen Prismen, die bei 284° schmelzen, reagirt alkalisch und schmeckt äusserst bitter. Es stellt ein einsäuriges tertiäres Amin dar und bildet mit Kali geschmolzen Chinolin und Indol.

Brucin $C_{23}H_{26}N_2O_4$ krystallisirt mit $4H_2O$ in Prismen und schmilzt wasserfrei bei 178°. In conc. Salpetersäure löst es sich mit rother Farbe, welche beim Erwärmen gelb und nach Zusatz von Zinnchlorür violett wird. Mit Kali destillirt bildet es β-Aethylpyridin und zwei Collidine.

Das Strychnin und Brucin enthalten wahrscheinlich einen Chinolinkern; im Strychnin findet sich daneben noch ein Phenylpyridin, im Brucin ein Dioxymethyl-phenylpyridin (Ber. 21, 451, 813).

Solanumbasen.

In einigen Solanumarten finden sich drei isomere und ihrer Constitution nach sehr ähnliche Alkaloide $C_{17}H_{23}NO_3$: Atropin, Hyoscyamin und Hyoscin, welche, in kleinen Mengen ins Auge gebracht, Pupillenerweiterung bewirken und daher als *Mydriatica* in der Augenheilkunde Anwendung finden. Alle drei werden beim Erhitzen mit Salzsäure oder Barytwasser in Tropasäure (und Atropasäure, S. 802) und eine Base $C_8H_{15}NO$ gespalten:

$$C_{17}H_{23}NO_3 + H_2O = C_8H_{15}NO + C_9H_{10}O_3;$$

hierbei entsteht aus Atropin und Hyoscyamin Tropin (S. 938), aus Hyoscin aber das isomere Pseudotropin. Umgekehrt entsteht beim Verdampfen von Tropasäure und Tropin mit verdünnter Salzsäure wieder Atropin.

Atropin, Daturin, $C_{17}H_{23}NO_3$ ist in der Tollkirsche (Atropa belladonna) und im Stechapfel (Datura Strammonium) enthalten, krystallisirt aus Alkohol in kleinen Prismen und schmilzt bei 115°.

Hyoscyamin $C_{17}H_{23}ND_3$ findet sich im Bilsenkraut (Hyoscyamus niger), im Stechapfel, in der Tollkirsche. Krystallisirt aus Chloroform in glänzenden Nadeln und schmilzt bei 108.5°. **Hyoscin** $C_{17}H_{23}NO_3$, im Bilsenkraut enthalten, bildet eine zähe Flüssigkeit.

Das sog. Duboisin (aus Duboisia myoporoides) ist Hyoscyamin oder Hyoscin (Ber. 20, 1661).

Sehr ähnlich diesen Alkaloiden ist das **Belladonin** $C_{17}H_{23}NO_3$, das neben Atropin vorkommt und in Tropasäure und Oxytropin $C_8H_{15}NO_2$ gespalten werden kann (Ber. 17, 152, 383).

In gleicher Weise wie das Tropin mit Atropasäure Atropin bildet, so vermag es auch mit andern Säuren esterartige Verbindungen zu geben, welche Tropeïne genannt werden (Ladenburg, Ann. 217, 82). Unter ihnen ist das aus Tropin und Mandelsäure entstehende Phenylglycolyl-tropeïn $C_8H_{14}N(O.CO.C_8H_7O)$ **Homatropin** genannt, bemerkenswerth, da es wegen seiner weniger andauernden mydriatischen Wirkung an Stelle des Atropins Anwendung findet (als HBr-Salz).

Cocaïn $C_{17}H_{21}NO_4$ ist in den Cocablättern (von Erythoxolon coca) enthalten, krystallisirt in farblosen Prismen und schmilzt

bei 98°. Es ist ein vorzügliches local anästesirendes Mittel und findet als HCl-Salz Anwendung.

Beim Erwärmen mit Salzsäure zerfällt das Cocaïn in Benzoësäure, Methylalkohol und Ecgonin:

$$C_{17}H_{21}NO_4 + 2H_2O = C_9H_{15}NO_3 + C_7H_6O_2 + CH_3.OH.$$

Das **Ecgonin** $C_9H_{15}NO_3 + H_2O$ ist in Wasser sehr leicht löslich, krystallisirt aus Alkohol in glasglänzenden Prismen und schmilzt bei 198°. **Benzoylecgonin** $C_9H_{14}(O.C_7H_5O)NO$ entsteht als Nebenprodukt bei der Gewinnung des Cocaïns, krystallisirt mit $4H_2O$ und schmilzt wasserfrei bei 192°. Beim Erhitzen von Benzoylecgonin mit Methyljodid, Kalihydrat und Methylalkohol auf 100° wird wieder Cocaïn gebildet. In gleicher Weise entsteht mit Alkoholjodid das homologe **Cocäthylin** $C_9H_{13}(O.C_2H_5)(O.C_7H_5O)NO$ (Ber. **18**, 2952).

Beim Erhitzen von Ecgonin mit Baryt zerfällt es in CO_2 und die Base $C_8H_{15}NO$, Isotropin, aus welchem beim Destilliren mit Baryt (ähnlich wie aus Tropin) Methylamin abgespalten wird (Ber. **18**, Ref. 385; **19**, 3002).

Durch Kochen von HCl-Ecgonin mit $POCl_3$ entsteht das sog. **Anhydroecgonin** $C_9H_{13}NO_2$, das eine ungesättigte Säure darstellt. Alle diese Verbindungen sind demnach Derivate eines an Stickstoff methylirten Tetrahydropydins $C_5H_5(H_3)N.CH_3$. Das Ecgonin ist n-**Methyltetrahydropyridin**-β-oxypropionsäure

$$C_5H_4(H_3)N(CH_3).CH(OH).CH_2.CO_2H \text{ Ecgonin;}$$

das Anhydridroecgonin stellt die entsprechende Acrylsäure dar

$$C_5H_4(H_3)N(CH_3).CH{:}CH.CO_2H \text{ Anhydroecgonin}$$

und das Cocaïn ist Benzoylecgonin-methylester (s. Ber. **18**, Ref. 385; **20**, 1228):

$$C_5H_4(H_3)N(CH_3).CH(O.C_7H_5O).CH_2.CO_2.CH_3 \text{ Cocaïn.}$$

Von den zahlreichen anderen, nur wenig erforschten Alkaloiden seien noch erwähnt:

Veratrin $C_{22}H_{49}NO_9$, **Cevadin**, findet sich neben Veratrumsäure (S. 700) und einigen anderen Alkaloiden in der weissen Niesswurzel (von Veratrum album) und im Sabadillsamen (von Veratrum Sabadilla). Krystallisirt aus Alkohol in Prismen und schmilzt bei 205°. Löst sich in Schwefelsäure mit gelber Farbe, die allmählig blutroth wird.

Sinapin $C_{16}H_{23}NO_5$ findet sich als CN.SH-Salz im weissen Senfsamen. Das freie Sinapin ist leicht löslich und zersetzlich. Mit Alkalien gekocht zerfällt es in Cholin (S. 322) und Sinapinsäure $C_{11}H_{12}O_5$, welche eine Butylengallussäure darstellt.

Terpene.

Als Terpene bezeichnet man die dem Terpentinöl analogen Kohlenwasserstoffe der Formel $C_{10}H_{16}$ oder $(C_5H_8)n$, welche in den durch Destillation von verschiedenen Pflanzen (namentlich von Coniferen und Citrusarten) gewonnenen sog. *flüchtigen* oder *aetherischen Oelen* enthalten sind. Die zahlreichen so abgeschie-

denen Terpene mit mehr oder weniger abweichenden Eigenschaften, welche bisher ihrem Ursprunge nach als chemisch oder physikalisch isomer betrachtet wurden, ist es in neuester Zeit gelungen, auf wenige (8—10) reine Stammsubstanzen zurückzuführen und sie in einzelne Gruppen zusammenzufassen. Ihre Unterscheidung und Eintheilung beruht auf ihrer Fähigkeit sich mit 1 oder 2 Mol. Brom oder Halogenwasserstoff zu verbinden (zwei oder 4 Affinitäten zu addiren), während andere nicht additionsfähig sind (s. O. Wallach, Ann. **230**, 225; **238**, 78; **239**, 1).

Ihrer Constitution nach stehen die Terpene in naher Beziehung zum gew. Cymol $C_{10}H_{14}$ (p-Methylpropylbenzol $C_3H_7.C_6H_4.CH_3$), in welches sie durch Entziehung von 2H-Atomen leicht übergeführt werden können (s. u. und S. 562). Dasselbe folgt aus ihrer Oxydirbarkeit zu p-Toluylsäure und Terephtalsäure $C_6H_4(CO_2H)_2$. Es können daher die Terpene als Benzoladditionsproducte, als Dihydrocymole $C_{10}H_{14}(H_2)$ aufgefasst werden.

Entsprechend der gewöhnlich angenommenen Struktur des Benzolkernes sind mehrere p-Dihydrocymole möglich, welche noch zwei zweiwerthige Aethylenbindungen enthalten und daher Additionsproducte mit 4 Affinitäten zu bilden vermögen (s. S. 551) (Terpene der Cinen- und Citrengruppe). Ausser diesen Terpenen existiren aber noch andere, welche nur zwei freie Affinitäten enthalten oder gar nicht additionsfähig sind (die Pinene und Camphene etc.). Solche Terpene, deren grössere Sättigung auch aus ihrem geringeren Brechungsvermögen gefolgert wird (s. S. 42), leiten sich wahrscheinlich von anders constituirten Benzolkernen mit sog. Diagonal- oder Parabindungen, ähnlich der Diagonalformel des Pyridins (S. 923) ab (s. Brühl, Ber. **21**, 145. 467).

1) Pinengruppe.

Das **Pinen** $C_{10}H_{16}$ bildet den Hauptbestandtheil der aus verschiedenen Nadelhölzern gewonnenen Terpentinöle, ferner des Eucalyptusöls, des Wachholderbeeröls, des Salbeiöls etc. Der aus den Nadelhölzern ausfliessende Harzsaft, Terpentin genannt, besteht aus einer Lösung von Harzen in Terpentinöl, welches beim Destilliren mit Wasser übergeht, während das Harz, Colophonium (Geigenharz) zurückbleibt. Das Terpentinöl ist eine farblose, charakteristisch riechende Flüssigkeit, von specif. Gewicht 0,856—0,87, die bei 158—160° siedet. In Wasser ist es fast unlöslich, mischt sich mit absol. Alkohol und Aether; es löst Schwefel, Phosphor, Harze und Kautschuck, und dient zur Darstellung von Firnissen und Oelfarben.

Je nach ihrer Abstammung zeigen die Terpentinöle einige Verschiedenheiten, namentlich in ihrem Rotationsvermögen. Das *deutsche* Terpentinöl (von Pinus sylvestris und Abies excelsa), das *französische*

(von Pinus maritima), *Terebenthen* genannt, das *venetianische* (von Larix europaea) sind linksdrehend, während das *englische* (von Pinus australis), *Australen* genannt, rechtsdrehend ist — ebenso das Terpen des Wermuthöls und des Münzöles. Es scheint diesen verschiedenen Terpentinölen nur ein **Rechtspinen** und ein **Linkspinen** (ähnlich wie bei den Weinsäuren) zu Grunde zu liegen. Das russische und schwedische Terpentinöl besteht dagegen hauptsächlich aus Cinen und Sylvestren (s. u).

An der Luft absorbirt das Terpentinöl allmählig Sauerstoff (unter Ozonbildung) und verharzt unter Bildung von Säuren, Ameisensäure, Essigsäure); zugleich entsteht in geringer Menge Cymol (?). Durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure entstehen aus Terpentinöl verschiedene Fettsäuren, Terebinsäure, Pyrocinchonsäure, Toluylsäure und Terephtalsäure; durch Chromsäuremischung entstehen Terebinsäure und Terpenylsäure (S. 459). Beim Erhitzen auf 250—300° verwandelt sich Terpentinöl (Pinen) in Dipenten $C_{10}H_{16}$ (s. u.) und Metaterebenten $C_{20}H_{32}$ (bei 260° siedend). Beim Erhitzen mit Jod am Rückflusskühler geht das Terpentinöl unter heftiger Reaction in Cymol $C_{10}H_{14}$ über. Ebenso entsteht aus dem Dichloride $C_{10}H_{16}Cl_2$ (s. u.) beim Erhitzen durch Abspaltung von 2HCl Cymol. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure oder Jodphosphonium entsteht das **Tetrahydrür** $C_{10}H_{20}$, das bei 170—172° siedet. Ein **Dihydrür** $C_{10}H_{18}$ ist das Menthen (S. 981).

Das Pinen verbindet sich mit 1 Mol. Chlor und Brom zu flüssigen, wenig charakterisirten Verbindungen. Ebenso bildet es mit nur 1 Mol. HCl und HBr Additionsprodukte, die nicht weiter Halogene oder Halogenwasserstoff zu binden vermögen (s. u.). Es enthält daher das Pinen wahrscheinlich nur *eine* zweiwerthige Bindung, was auch durch seine Molecularrefraction (s. S. 42) bestätigt wird (Ann. 239, 51; Ber. 20, 155, 173).

Pinendichlorid $C_{10}H_{16}Cl_2$ und **Pinendibromid** $C_{10}H_{16}Br_2$ sind flüssig und wenig beständig. Beim Erhitzen zerfallen sie in Halogenwasserstoff und Cymol.

Pinenhydrochlorid $C_{10}H_{17}Cl$ entsteht durch Einleiten von HCl in gut gekühltes Pinen und bildet eine weisse Krystallmasse, die nach Campher riecht (*künstlicher Campher*), bei 125° schmilzt und bei 208° siedet. Das aus Linkspinen entstehende Hydrochlorid ist linksdrehend, dasjenige aus Rechtspinen ist rechtsdrehend.

Pinenhydrobromid $C_{10}H_{17}Br$, ebenso wie das Hydrochlorid entstehend, schmilzt bei 90° und siedet etwas höher als das Chlorid.

Durch Abspaltung von Halogenwasserstoff, am besten beim Kochen mit Eisessig und Natriumacetat, entsteht aus beiden Verbindungen Camphen.

Durch längere Einwirkung von feuchter conc. Salzsäure auf Pinen entsteht, durch Umlagerung des Pinens in Dipenten, ein **Dihydrochlorid** $C_{10}H_{18}Cl_2$, das bei 50° schmilzt und mit Dipenten-dihydrochlorid (s. u.) identisch ist.

Durch längeres Stehenlassen von wasserhaltigem Terpentinöl (Pinen), am besten mit Salpetersäure und Alkohol (s. Ann. **230**, 248) entsteht das sog. **Terpinhydrat** $C_{10}H_{20}O_2 + H_2O$, das in heissem Wasser,

Alkohol und Aether leicht löslich und geruchlos ist, grosse rhombische Krystalle bildet und bei 117° im Capillarrohr schmilzt. Ueber 100° verliert es Wasser und geht in **Terpin** $C_{10}H_{20}O_2 = C_{10}H_{18}(OH)_2$ über, das in Nadeln sublimirt, bei 104° schmilzt und bei 258° destillirt. Das Terpin reagirt wie ein Glycol und bildet beim Erwärmen mit Salpetersäure einen Disalpetersäureester.

Durch Schütteln von Terpin oder Terpinhydrat mit conc. Halogenwasserstoffsäuren entstehen die entsprechenden Dihydrohalogenverbindungen $C_{10}H_{18}X_2$ des Dipentens (s. u.). Beim Kochen von Terpinhydrat mit Schwefelsäure (1 Th.: 2 Wasser) entsteht durch Wasserabspaltung **Terpineol** $C_{10}H_{17}(OH)$. Durch Brom entsteht aus ihm Dipententetrabromid $C_{10}H_{16}Br_4$ (bei 125° schmelzend, s. u.) (Ann. **230**, 253).

Durch weitere Abspaltung von Wasser entstehen beim Kochen mit Schwefelsäure aus Terpinhydrat und aus Terpineol Dipenten, Terpinen und Terpinolen (s. u.); aus Terpineol entsteht zugleich das isomere Cineol (s. u.) (**239**, 18).

2) Camphengruppe.

Als **Camphene** $C_{10}H_{16}$ bezeichnet man die festen Terpene, welche aus den Halogenwasserstoffverbindungen der Pinene durch Abspaltung von Halogenwasserstoff (s. o.) gebildet werden. Leichter gewinnt man Camphen aus Bornylchlorid $C_{10}H_{17}Cl$ (S. 981) durch Erhitzen mit Wasser auf 100° oder durch Kochen mit Anilin. Die Camphene verschiedenen Ursprungs unterscheiden sich fast nur durch ihr Rotationsvermögen; *Terecamphen* aus Terebenthen ist linksdrehend, *Austracamphen*, aus Australen ist rechtsdrehend, während *Borneocamphen* aus Bornylchlorid inactiv ist. Im Uebrigen sind die Camphene ganz ähnlich. Sie bilden krystallinische Massen, schmelzen bei 47—51° und sieden bei 156 bis 157°. Durch Chromsäuremischung werden die Camphene zu Campher (activem und inactivem) oxydirt.

Mit HCl verbindet sich Camphen zu einem flüssigen, sehr unbeständigen Additionsproduct $C_{10}H_{16}.HCl$, das leicht wieder in seine Componenten gespalten wird. Mit Brom entsteht kein Additions-, sondern ein Substitutionsproduct $C_{10}H_{15}Cl$. Es scheinen daher das Camphen (wie das auch seiner Molecularrefraction entspricht) keine zweiwerthigen Bindungen, sondern zwei Parabindungen des Benzolkernes zu enthalten (s. Ber. **20**, 177).

2) Limonen- oder Citrengruppe.

Das **Limonen** oder **Citren** $C_{10}H_{16}$, auch Hesperiden und Carven genannt, bildet den Hauptbestandtheil des Oels der Fruchtschalen der Citronen (Citrus Limonus), Orangen (Citrus Aurantium), des Cedratöls (von Citrus Medica), des Bergamotöls, Kümmelöls, Dillöles etc. Es ist eine angenehm riechende Flüssigkeit, vom spec. Gewicht 0,844—0,847 bei 20°, die gegen 175° siedet.

Alle Citrene sind rechtsdrehend, obgleich verschieden stark. Besonders charakteristisch für Citren ist sein **Tetrabromid** $C_{10}H_{16}Br_4$, das in grossen Prismen krystallisirt und bei 103° schmilzt. Ferner addirt Citren sehr leicht in Eisessiglösung 2 Mol. der Halogenwasserstoffe und bildet mit ihnen Verbindungen $C_{10}H_{18}X_2$, die mit den Dipentenverbindungen (s. u.) identisch sind; es findet daher hierbei eine Umwandlung des Limonens in Dipenten statt.

Durch Einwirkung von Nitrosylchlorid NOCl auf die Lösung von Citren in Chloroform bei —10° entsteht ein **Nitrosochlorid** $C_{10}H_{16}NOCl$, das bei 103° schmilzt und durch Kochen mit Alkohol das bei 71° schmelzende **Nitrosocitren** $C_{10}H_{14}(N.OH)$, **Nitrosohesperidin** bildet, das mit dem aus Carvol und Hydroxylamin entstehenden Carvoxim (S. 675) identisch ist (Ber. 18, 2220).

Da das Citren sehr leicht vier Affinitäten (Brom oder Halogenwasserstoff) bindet (s. o.), so enthält es wahrscheinlich zwei zweiwerthige Kohlenstoffbindungen, wie das auch seiner Molecularrefraction entspricht. Es stellt daher wahrscheinlich ein Dihydroparacymol dar, mit normalem Dihydrobenzolkern und besitzt die dem Carvol (S. 675) entsprechende Formel $C_3H_7C\begin{matrix}\diagup CH-CH_2\diagdown \\ \diagdown CH=CH\diagup\end{matrix}CH.CH_3$ (Ann. 239, 52; Ber. 21, 167; 20, 491).

4. Cinen- oder Dipentengruppe.

Dipenten, Cinen $C_{10}H_{16}$ ist das beständigste der vorher erwähnten Terpene, indem es aus ihnen durch Erhitzen auf 300° oder durch Einwirkung von Säuren gebildet wird. Es findet sich daher auch in dem durch Ueberhitzung gewonnenen russischen und schwedischen Terpentinöl (S. 975). Es entsteht auch aus Terpinhydrat, Terpineol (s. o.) und Cineol (aus Oleum Cinae, s. u.) durch Entziehung von Wasser. Ferner entsteht es durch Polymerisation von Isopren C_5H_8 (durch Destillation von Kautschuk gewonnen) und ist identisch mit dem aus Kautschuk erhaltenen Kautschin. In reinem Zustande gewinnt man Dipenten aus seinen Verbindungen mit den Halogenwasserstoffen durch Erhitzen mit Anilin oder Kochen mit Natriumacetat in Eisessiglösung. Es bildet eine angenehm riechende Flüssigkeit, vom specif. Gewicht 0,853, ist optisch inactiv und siedet bei 180—182°.

Das Dipenten verbindet sich leicht mit 2 Mol. Brom und Halogenwasserstoff zu inactiven Verbindungen, aus denen es unverändert abgeschieden werden kann. Das **Tetrabromid** $C_{10}H_{16}Br_4$ schmilzt bei 125° und ist verschieden von dem bei 103° schmelzenden Citrentetrabromid. Dagegen entstehen mit den Halogenwasserstoffen aus Dipenten und Citren die gleichen Verbindungen, welche auch aus Terpinhydrat, Terpineol und Cineol gebildet werden.

Dipentendihydrochlorid $C_{10}H_{18}Cl_2$ entsteht auch aus Pinen (S. 974) und schmilzt bei 50°. **Dipenten-dihydrobromid** $C_{10}H_{18}Br_2$, auch aus Terpin und Cineol mit HBr-Säure entstehend, schmilzt bei 64°. **Dipenten-**

dihydrojodid $C_{10}H_{18}J_2$ krystallisirt in rhombischen Prismen, die bei 77°, oder in Tafeln, die bei 78—79° schmelzen.

Obgleich sehr beständig, kann das Dipenten doch durch Erhitzen mit alkohol. Schwefelsäure oder durch Kochen seines Dihydrochlorides in das isomere Terpinen (s. u.) umgewandelt werden.

Verschieden von den vorhergehenden Terpenen und deutlich charakterisirt sind ferner:

5) **Terpinolen** $C_{10}H_{16}$ entsteht durch Kochen von Terpinhydrat, Terpineol und Cineol mit verdünnter Schwefelsäure und durch Erhitzen von Pinen mit conc. Schwefelsäure. Es siedet bei 185—190° und bildet ein festes *Tetrabromid* $C_{10}H_{16}Br_4$, das bei 116° schmilzt. Mit 2 Mol. der Halogenwasserstoffe bildet es Verbindungen, die mit denen des Dipentens wahrscheinlich identisch sind.

6) **Sylvestren** $C_{10}H_{16}$ findet sich im schwedischen und russischen Terpentinöl und wird in reinem Zustande aus seinem Dihydrochlorid durch Erwärmen mit Anilin oder durch Kochen mit Eisessig und Natriumacetat gewonnen. Es siedet bei 175—178° und ist optisch rechtsdrehend. Seine Lösung in wasserfreier Essigsäure (oder in Essigsäureanhydrid) wird durch einige Tropfen conc. Schwefelsäure intensiv blau gefärbt. Seine Verbindungen mit 2 Mol. Brom und Halogenwasserstoff sind verschieden von den aller anderen Terpene. Das *Tetrabromid* $C_{10}H_{16}Br_4$ schmilzt bei 135°. Das *Dihydrochlorid* $C_{10}H_{18}Cl_2$ schmilzt bei 72°, das *Dihydrobromid* $C_{10}H_{18}Br_2$ ebenfalls bei 72°, das *Dihydrojodid* $C_{10}H_{18}J_2$ bei 67°.

Sylvestren, Terpinolen und Dipenten enthalten, ihren Additionsproducten und ihrer Molecularrefraction entsprechend, zwei zweiwerthige Kohlenstoffbindungen und besitzen eine dem Citren analoge Constitution (s. S. 977).

Sehr abweichend von den vorgehenden Terpenen sind Terpinen und Phellandren, welche weder Brom noch Halogenwasserstoff zu binden vermögen, daher wahrscheinlich keine Aethylenbindung im Benzolkern, sondern zwei Parabindungen desselben enthalten. Dagegen verbinden sich beide mit N_2O_3 und enthalten daher vielleicht eine ungesättigte Seitenkette (Ann. **239**, 54; Ber. **21**, 175).

Das **Terpinen** entsteht durch Umwandlung von Pinen beim Schütteln mit wenig conc. Schwefelsäure, ferner aus Dipenten, Terpin, Phellandren und Cineol durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure (s. Ann. **239**, 35). Fertig gebildet findet es sich im Cardamomenöl. Es ist dem Dipenten sehr ähnlich, siedet gegen 180°, bildet aber mit den Halogenwasserstoffen nur flüssige Produkte. Es ist das beständigste aller Terpene und wird in kein anderes Terpen umgewandelt. Mit salpetriger Säure vereinigt es sich zu dem krystallinischen Terpinennitrosit $C_{10}H_{16}.N_2O_3 = C_{10}H_{16}\begin{matrix}NO\\O.NO\end{matrix}$, das bei 155° schmilzt (Ann. **241**, 315).

Phellandren $C_{10}H_{16}$ (s. o.) findet sich im Oel des Wasserfenchel (Phellandrium aquaticum), siedet gegen 170° und giebt ein Nitrosit $C_{10}H_{16}N_2O_3$, das bei 94° schmilzt.

Homologe Terpene sind durch Einwirkung von Natrium auf das Gemenge von Campherchlorid $C_{10}H_{16}Cl_2$ (S. 980) mit Alkyljodiden er-

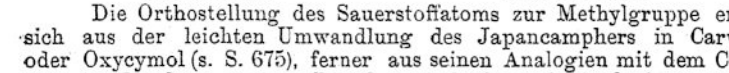
halten worden. **Aethylcamphen** $C_{10}H_{15}.C_2H_5$ ist eine nach Terpentinöl riechende Flüssigkeit, die bei 198—200° siedet. **Isobutylcamphen** $C_{10}H_{15}(C_4H_9)$ siedet bei 228°.

Sesquiterpene $C_{15}H_{24}$ finden sich sehr verbreitet in aetherischen Oelen. Das im Cubebenöl, Patschuliöl, Galbanumöl und Sadebaumöl enthaltene Sesquiterpen siedet bei 274—275° und bildet ein *Dihydrochlorid* $C_{15}H_{24}.2HCl$, das bei 118° schmilzt; durch Kochen mit Anilin kann es aus letzterem wieder unverändert abgeschieden werden (s. Ann. **238**, 78; Ber. **21**, 163).

Ein *Diterpen* $C_{20}H_{32}$ ist das **Colophen**, das durch Destillation von Colophonium gebildet wird und bei 318° siedet.

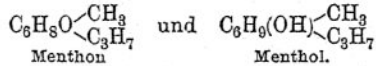
Campher.

Als Campher bezeichnet man sauerstoffhaltige, eigenthümlich riechende Körper, welche in naher Beziehung zu den Terpenen stehen, häufig zugleich mit letzteren in Pflanzensekreten vorkommen und auch künstlich durch Oxydation derselben gebildet werden können. Gleich den Terpenen sind die Campher Derivate des Paracymols $C_{10}H_{14}$ und zwar meist der Tetrahydroverbindung desselben $C_{10}H_{18}$. Der gew. Japancampher $C_{10}H_{16}O$ ist ein Ketoderivat, der Borneocampher $C_{10}H_{18}O$ ein Hydroxylderivat des Tetrahydrocymols, entsprechend den Formeln



Japancampher Borneocampher.

Die Orthostellung des Sauerstoffatoms zur Methylgruppe ergiebt sich aus der leichten Umwandlung des Japancamphers in Carvacrol oder Oxycymol (s. S. 675), ferner aus seinen Analogien mit dem Carvol, das ein Ketoderivat eines Dihydrocymols darstellt (s. S. 675). In derselben Beziehung wie Borneocampher zum Japancampher steht das Menthol $C_{10}H_{20}O$ zum Menthon $C_{10}H_{18}O$ (S. 981); ersteres stellt ein Oxyderivat, letzteres ein Ketoderivat des Hexahydrocymols $C_{10}H_{14}(H_6)$ dar:



Menthon Menthol.

Da der Japan- und Borneocampher keine Additionsproducte (mit Brom oder Halogenwasserstoffen) zu bilden vermögen, so scheint es, dass in ihnen keine zweiwerthige Aethylenbindung vorkommt, was auch ihrer Molecularrefraction entspricht. Zur Erklärung dieses Verhaltens kann man, ähnlich wie bei dem Camphen, eine Parabindung im Benzolkern annehmen (s. Brühl, Ber. **21**, 467. Wallach, Ann. **230**, 269).

Der **gew.** oder **Japancampher** $C_{10}H_{16}O$ ist im Campherbaum (Laurus camphora) enthalten und wird durch Destillation mit Wasserdampf und Sublimation gewonnen. Künstlich wird er durch Oxydation von Borneol mit Salpetersäure und von Camphen (S. 976) mit Chromsäuremischung gebildet. Er stellt eine farb-

lose durchscheinende zähe Masse dar, krystallisirt aus Alkohol und sublimirt leicht in glänzenden Krystallen vom sp. Gew. 0,985°. Er ist sehr flüchtig, schmilzt bei 175° und destillirt bei 204°. Seine alkoh. Lösung ist rechtsdrehend. Mit P_2O_5 destillirt bildet Campher reines Cymol (S. 562); beim Kochen mit Jod entsteht Carvacrol $C_{10}H_{14}O$ (S. 675). Beim Kochen mit Salpetersäure bildet er verschiedene Säuren, namentlich Camphersäure und Campheronsäure (S. 984).

Als Keton verbindet sich Campher mit Hydroxylamin zu **Campheroxim** $C_{10}H_{16}(N.OH)$, das bei 115° schmilzt und gegen 250 destillirt; ebenso verbindet es sich mit Phenylhydrazin zu dem **Hydrazide** $C_{10}H_{16}(N_2H.C_6H_5)$. Durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Campheroxim oder von HCl auf das Phenylhydrazid entsteht **Campholen-Nitril** $C_9H_{15}.CN$, bei 217° siedend, das durch Verseifen **Campherolensäure** $C_9H_{15}.CO_2H$ bildet (Ber. **20**, 485).

Durch Einwirkung von Natrium auf die alkoh. Lösung von Campheroxim entsteht **Camphylamin** $C_{10}H_{17}.NH_2$, eine bei 195° siedende flüssige Base. Isomer mit ihr ist das durch Erhitzen von Campher mit Ammoniumformiat auf 240° entstehende **Bornylamin** $C_{10}H_{17}.NH_2$, eine feste Base, die bei 160° schmilzt (Ber. **20**, 104, 483).

Durch Einwirkung von Chlor und Brom auf Campher entstehen Mono- und Di-substitutionsproducte. Mit PCl_5 entstehen zwei **Campherdichloride** $C_{10}H_{16}Cl_2$, bei 70° und 155° schmelzend.

Lässt man auf die Lösung von Campher in Benzol oder Toluol Natrium einwirken, so scheidet sich ein Gemenge von **Natriumcampher** und Natrium-**Borneolcampher** aus:

$$2C_{10}H_{16}O + 2Na = C_{10}H_{15}NaO + C_{10}H_{17}.ONa.$$

Aehnlich entstehen beim Erhitzen mit alkoh. Kali Campholsäure $C_{10}H_{18}O_2$ und Borneol. Durch Einwirkung von Alkyljodiden auf Natriumcampher entstehen Alkylcampher. **Aethylcampher** $C_{10}H_{15}(C_2H_5)O$ ist eine bei 230° siedende Flüssigkeit.

Die in verschiedenen Pflanzen vorkommenden Campher zeigen, ähnlich wie die Terpene, einige Verschiedenheiten. Der im Oel von Matricaria Parthenium vorkommende **Matricariacampher** $C_{10}H_{16}O$ ist linksdrehend und giebt durch Oxydation Linkscamphersäure, gleicht aber im übrigen dem gew. Campher. **Absinthol** $C_{10}H_{16}O$, aus Wermuthöl (von Arthemisia Absinthium) ist flüssig und siedet bei 195°. **Myristicol** $C_{10}H_{16}O$, aus Muscatnussöl, siedet gegen 215°.

Ein Sesquicampher ist der **Patschoulicampher** $C_{15}H_{28}O$, aus dem Patschouliöl, der bei 55° schmilzt und bei 246° siedet.

Ein polymerer Campher ist das **Caryophyllin** $C_{20}H_{32}O$, aus den Gewürznelken, das über 300° schmilzt.

Borneocampher, Borneol $C_{10}H_{18}O = C_{10}H_{17}.OH$ findet sich in Dryobalanops Camphora, einem auf Borneo und Sumatra wachsenden Baume; künstlich entsteht er aus Japancampher durch Natrium und Alkohol, und steht zu ersterem im Verhältniss eines Alkohols zum Keton. Er ist dem Japancampher sehr ähnlich

riecht aber zugleich pfefferähnlich; sublimirt in sechsseitigen Blättchen, schmilzt bei 198—206° und siedet bei 212°.

Durch Salpetersäure wird Borneol zunächst zu gew. Campher und dann zu Camphersäure und Camphoronsäure oxydirt. Als Alkohol vermag Borneol mit Säuren Ester zu bilden. Der Acetylester $C_{10}H_{17}.O.C_2H_3O$ siedet bei 221°. Durch PCl_5 entsteht Bornylchlorid $C_{10}H_{17}Cl$, das bei 148° (157°) schmilzt und beim Erwärmen mit Anilin Camphen $C_{10}H_{16}$ (S. 976) bildet. Mit P_2O_5 erhitzt bildet Borneol das Borneen $C_{10}H_{16}$.

Isomer mit Borneol sind Cineol, Terpineol und Menthon.

Cineol $C_{10}H_{18}O$ bildet den Hauptbestandtheil des Wurmsamenöls (von Artemisia cinae), des Cajaputöls und des Eucalyptusöls. Eine bei 176° siedende Flüssigkeit, vom specif. Gewicht 0,923 bei 16°. Mit HCl bildet es ein sehr unbeständiges Additionsprodukt, das durch Wasser in seine Componenten zerlegt wird. Beim Einleiten von HCl-Gas in erwärmtes Cineol entsteht Dipenten-dihydrochlorid $C_{10}H_{16}.2HCl$ (S. 977); Durch HJ-Gas entsteht Dipenten-dihydrojodid $C_{10}H_{16}.2HJ$ (bei 78° schmelzend). Durch Einwirkung von P_2S_5 bildet Cineol Cymol. Ueber die Constitution des Cineols s. Ber. 21, 460.

Terpineol $C_{10}H_{18}O$ entsteht aus Terpin und Terpinhydrat (S. 976) durch Kochen mit wässerigen Mineralsäuren, bildet eine dicke Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruch, die bei 215—218° siedet. Ferner entsteht es aus Pinen durch Stehenlassen mit alkoh. Schwefelsäure und bildet durch weitere Wasseraufnahme Terpinhydrat. Ueber seine Constitution s. Ber. 21, 463.

Menthon $C_{10}H_{18}O$ entsteht aus Menthol durch Oxydation mit Chromsäuremischung, bildet eine bei 206° siedende Flüssigkeit und wird durch nasc. Wasserstoff in Menthol verwandelt.

Menthacampher, Menthol $C_{10}H_{20}O = C_{10}H_{19}.OH$, Oxyhexahydrocymol (S. 979) bildet den Hauptbestandtheil des Pfeffermünzöles (aus Mentha piperita), aus dem es sich bei starkem Abkühlen krystallinisch ausscheidet. Es riecht pfeffermünzähnlich, schmilzt bei 42° und siedet bei 212°. Gleich dem Borneol bildet es mit Säuren Ester; durch Erhitzen mit Salzsäure oder PCl_5 entsteht Mentholchlorid $C_{10}H_{19}Cl$. Ueber weitere Derivate s. Ber. 19, Ref. 436.

Durch Destillation von Menthol mit P_2O_5 entsteht Menthen $C_{10}H_{18}$, das bei 167° siedet. Durch Oxydation mit Chromsäuremischung entsteht Menthon (s. o.).

Durch Oxydation sind aus den Camphern verschiedene Säuren erhalten worden, deren Constitution noch nicht aufgeklärt ist.

Campholsäure $C_{10}H_{18}O_2 = C_9H_{17}.CO_2H$ entsteht aus Campher durch Destillation über erhitzten Natronkalk oder durch Erhitzen mit alkoh. Kali. Sie schmilzt bei 95° und ist mit Wasserdampf flüchtig. Durch Kochen mit Salpetersäure wird sie zu Camphersäure und Camphoronsäure oxydirt.

Camphersäure $C_{10}H_{16}O_4 = C_8H_{14}(CO_2H)_2$ entsteht durch Erhitzen von Campher mit Salpetersäure (Ann. **163**, 323). Krystallisirt aus Wasser in farblosen Blättchen, schmilzt bei 178° und zersetzt sich weiter in Wasser und ihr Anhydrid $C_8H_{14}(CO)_2O$, das in glänzenden Nadeln sublimirt, bei 217° schmilzt und bei 270° siedet.

Die aus gew. Campher entstehende Camphersäure ist rechtsdrehend, die aus Matricariacampher aber linksdrehend und schmilzt bei 197°. Durch Mengen beider Säuren entsteht die inactive Mesocamphersäure, welche bei 113° schmilzt und auch aus gew. Camphersäure durch Erhitzen mit Salzsäure auf 140° gebildet wird.

Durch Schmelzen von Camphersäure mit Kali entsteht Isopropylbernsteinsäure (S. 413); es kommt ihr daher vielleicht die Formel $C_3H_7.CH\langle^{CH:C(CH_3).CO_2H}_{CH_2.CO_2H}$ zu (Ann. **220**, 278).

Camphoronsäure $C_9H_{14}O_6 = C_8H_{12}O_5 + H_2O$ entsteht durch weitere Oxydation der Camphersäure und findet sich in der Mutterlauge. Bei 100—120° verliert sie das Krystallwasser und schmilzt bei 135°. Sie ist dreibasisch, bildet beim Schmelzen mit Kali Isobuttersäure und scheint eine Isopropyltricarballylsäure zu sein (Ber. 18, Ref. 71 u. 328).

Harze.

In naher genetischer Beziehung zu den Terpenen stehen die Harze, welche zugleich mit ersteren in Pflanzensecreten vorkommen und durch Oxydation derselben an der Luft gebildet werden. Ihre natürlichen dicken Lösungen in aetherischen Oelen und Terpentinölen werden Balsame (Terpentine) genannt, während die eigentlichen Hartharze feste amorphe, meist glasglänzende Körper darstellen. Ihre Lösungen in Alkohol, Aether oder Terpentinölen bilden die technischen Harzfirnisse.

Die meisten natürlichen Harze scheinen aus einem Gemenge verschiedener eigenthümlicher Säuren, der Harzsäuren zu bestehen. Durch Alkalien werden sie zu den sog. Harzseifen gelöst, aus denen durch Säuren wieder die Harzsäuren gefällt werden. Beim Schmelzen mit Alkalien entstehen aus ihnen verschiedene Benzolverbindungen (Resorcin, Phloroglucin, Protocatechusäure); mit Zinkstaub destillirt bilden sie Benzole, Naphtalin etc.

Colophonium findet sich im Terpentin (S. 974) und hinterbleibt bei der Destillation desselben als geschmolzene Masse (Geigenharz). Es besteht wesentlich aus der **Abietinsäure** $C_{44}H_{64}O_5$ oder $C_{20}H_{30}O_2$ (Ber. 18, Ref. 190) (Sylvinsäure), welche durch heissen Alkohol ausge-

zogen wird, in Blättchen krystallisirt und bei 139° (147°) schmilzt. Durch Oxydation bildet sie Trimellithsäure, Isophtalsäure und Terebinsäure.

Gallipotharz, aus Pinus maritima, enthält **Pimarsäure** $C_{20}H_{30}O_2$, welche bei 210° schmilzt, der Sylvinsäure sehr ähnlich ist und im Vacuum destillirt in letztere übergeht. Neuern Untersuchungen nach besteht die sog. Pimarsäure aus 3 isomeren Säuren (Ber. 19, 2167).

Gummilack, aus ostindischen Feigenbäumen gewonnen, bildet geschmolzen den Schellack, welcher zur Bereitung von Siegellack und Firnissen dient.

Ein fossiles Harz ist der in Braunkohlenlagern vorkommende Bernstein, der aus Bernsteinsäure, zwei Harzsäuren und einem flüchtigen Oele besteht. Nach dem Schmelzen ist er in Alkohol und Terpentinöl leicht löslich und dient zur Bereitung von Firnissen.

Zu den sog. Gummi- oder Schleimharzen, welche mit Pflanzenschleimen und Gummi gemengt im Milchsafte von Pflanzen vorkommen, gehören Gummigutt, Euphorbium, Asa foetida, ferner Kautschuk und Guttapercha.

Glycoside.

Als Glycoside bezeichnet man die in den Pflanzen vorkommenden Substanzen, welche durch Einwirkung von Säuren oder Fermenten in Zuckerarten (meist Traubenzucker) und andere Körper (Alkohole, Aldehyde, Phenole) gespalten werden; sie sin daher als aetherartige Verbindungen der Glycosen aufzufasse Verschiedene derselben, welche meist auch synthetisch erhalte werden können, sind schon im Früheren bei ihren Spaltungspro ducten beschrieben worden. Von den anderen weniger erforschten seien erwähnt:

Aesculin $C_{15}H_{16}O_9$, in der Rinde der Rosskastanie enthalten, krystallisirt mit $1^1/_2$ H_2O in feinen Nadeln, schmilzt wasserfrei gegen 205° und wird durch Säuren oder Fermente in Glycose und Aesculetin $C_9H_6O_4$ (Dioxycumarin, S. 813) gespalten. Isomer mit Aesculin ist **Daphnin** $C_{15}H_{16}O_9 + H_2O$, aus der Rinde von Daphne alpina, das bei 200° schmilzt und in Glucose und Daphnetin $C_9H_6O_4$ (Dioxycumarin, S. 814) gespalten wird.

Arbutin $C_{12}H_{16}O_7$ und **Methylarbutin** $C_{13}H_{18}O_7$ finden sich in den Blättern der Bärentraube (Arbutus uva ursi); durch Spaltung entstehen aus ihnen neben Traubenzucker Hydrochinon resp. Methylhydrochinon. Das Arbutin krystallisirt mit $^1/_2$—1 Mol. Wasser in feinen Nadeln, schmilzt wasserfrei bei 187° (Ber. 16, 1925) und wird durch Eisenchlorid tiefblau gefärbt. Methylarbutin krystallisirt mit $1H_2O$ und schmilzt bei 176°. Künstlich entsteht es aus Arbutin durch Einwirkung von Methyljodid und Kali, ferner aus Methylhydrochinon mit Acetochlorhydrose (S. 490).

Hesperidin $C_{22}H_{26}O_{12}$, in den unreifen Früchten von Orangen, Ci-

tronen etc. enthalten, bildet aus Alkohol feine Nadeln, schmilzt bei 251° und wird in Isodulcit (S. 477) und **Hesperitin** $C_{16}H_{14}O_6$ gespalten, welches weiter beim Kochen mit Kalilauge in Hesperitinsäure (Isoferulasäure, S. 811) und Phloroglucin $C_6H_3(OH)_3$ zerfällt.

Phloridizin $C_{21}H_{24}O_{10}$ findet sich in der Wurzelrinde verschiedener Fruchtbäume, krystallisirt mit $2H_2O$ in feinen Prismen und schmilzt wasserfrei bei 108°. Durch Spaltung entstehen aus ihm Traubenzucker und **Phloretin** $C_{15}H_{14}O_5$ (farblose Blättchen), das weiter durch Alkalien in Phloretinsäure (S. 765) und Phloroglucin zerlegt wird.

Quercitrin $C_{36}H_{38}O_{20}$ findet sich in der Rinde von Quercus tinctoria und dient unter dem Namen Quercitron als gelber Farbstoff. Es bildet gelbe Nadeln oder Blättchen und zerfällt durch Spaltung in Isodulcit (S. 477) und **Quercetin** $C_{24}H_{16}O_{11}+3H_2O$. Letzteres bildet ein Hexaaethyl- und ein Octoacetylderivat (Ber. 17, 1680); beim Schmelzen mit Kali entstehen Quercetinsäure $C_{12}H_{10}O_7$ Protocatechusäure und Phloroglucin.

Saponin $C_{32}H_{54}O_{18}$, aus der Seifenwurzel, bildet ein weisses amorphes Pulver, das zum Niessen reizt und in wässeriger Lösung stark schäumt. Durch Spaltung entstehen aus ihm Glycose und Sapogenin $C_{14}H_{22}O_4$.

Glycoside, deren Spaltungsproducte zur Fettreihe gehören, sind:

Convolvulin $C_{31}H_{50}O_{16}$, aus der Jalapawurzel (von Convolvulus purga), bildet eine gummiartige Masse, die stark purgirend wirkt. Löst sich in Alkalien zu **Convolvulinsäure** $C_{31}H_{52}O_{17}$ (?), welche durch Salpetersäure zu **Ipomsäure** $C_{10}H_{18}O_4=C_8H_{16}(CO_2H)_2$ oxydirt wird.

Jalapin $C_{34}H_{56}O_{16}$, aus Convolvulus orizabensis, ist dem Convolvulin sehr ähnlich und giebt analoge Derivate.

Myronsäure $C_{10}H_{19}NS_2O_{10}$ findet sich im schwarzen Senfsamen als Kaliumsalz, welches aus Wasser in glänzenden Nadeln krystallisirt. Beim Kochen mit Barytwasser oder durch Einwirkung des in den Samen enthaltenen Fermentes Myrosin wird es in Glycose, Allylsenföl und primäres Kaliumsulfat gespalten:

$$C_{10}H_{18}KNS_2O_{10}=C_6H_{12}O_6+C_3H_5.N{:}CS+SO_4KH.$$

Unter dem Namen Bitterstoffe, indifferente Substanzen fasste man verschiedene Pflanzenstoffe von wenig ausgeprägtem chemischen Charakter zusammen, von denen viele schon ihre Stellung im chemischen System gefunden haben. Zu den noch nicht erforschten gehören:

Aloïn $C_{17}H_{18}O_7$ findet sich in der Aloë, dem eingetrockneten Safte verschiedener Aloëarten, bildet feine Nadeln, schmeckt sehr bitter und wirkt stark purgirend. Beim Erwärmen mit Salpetersäure entstehen aus ihm Aloëtinsäure $C_{14}H_4(NO_2)_4O_2$ und Chrysaminsäure (S. 891). Beim Schmelzen mit Kalihydrat entsteht Alorcinsäure $C_8H_{10}O_3+H_2O$, welche weiter in Orcin und Essigsäure gespalten wird.

Cantharidin $C_{10}H_{12}O_4$, in den spanischen Fliegen und anderen Insecten enthalten, krystallisirt in Prismen oder Blättchen, schmilzt bei 218° und sublimirt leicht. Es schmeckt sehr bitter und zieht auf der Haut Blasen. Beim Erhitzen mit Alkalien löst es sich zu Salzen der **Cantharinsäure** $C_{10}H_{14}O_5=C_8H_{13}O_2.CO.CO_2H$. Durch Einwirkung von HJ-

Säure auf Cantharidin entsteht die mit ihm isomere **Cantharsäure** $C_{10}H_{12}O_4 = C_8H_{11}O.CO.CO_2H$.

Pikrotoxin $C_{15}H_{16}O_6 + H_2O$ findet sich in den Kokkelskörnern (von Menispermum Cocculus), krystallisirt in feinen Nadeln und schmilzt bei 201°; schmeckt äusserst bitter und ist sehr giftig.

Santonin $C_{15}H_{18}O_3$ ist der wirksame Bestandtheil des Wurmsamens (von Artemisia santonica), krystallisirt in glänzenden Prismen und schmilzt bei 170°. In Alkalien löst es sich zu Salzen der **Santoninsäure** $C_{15}H_{20}O_4$, welche bei 120° in Wasser und Santonin zerfällt. Durch Kochen von Santoninsäure mit Baryt entsteht die isomere Santoninsäure $C_{15}H_{20}O_4$, welche bei 171° schmilzt. Das Santonin steht daher zur Santoninsäure und Santonsäure in ähnlicher Beziehung, wie Cumarin zur Cumarinsäure und Cumarsäure. Durch Erhitzen von Santonsäure mit HJ-Säure entstehen die dem Santonin isomeren Körper: α- und β-*Metasantonin*, *Santonid* und *Parasantonid*.

Durch Einwirkung von Sonnenlicht auf die Lösung von Santonin in Essigsäure entstehen **Photosantonsäure** und **Isophotosantonsäure** $C_{15}H_{20}O_4 + H_2O$ (Ber. 19, 2260). Durch Kochen von Santonin mit HJ-Säure und Phosphor entstehen zwei isomere Säuren $C_{15}H_{20}O_3$: **santonige** Säure (bei 178°) und **isosantonige** Säure, bei 155° schmelzend. Beide zerfallen mit Barythydrat erhitzt unter Bildung von Dimethylnaphtol. Das Santonin ist daher ein Additionsproduct des Naphtalins mit mehreren Seitenketten (Cannizzaro, Ber. 18, 2746).

Von den bisher noch nicht erforschten natürlichen Farbstoffen, von denen einige den Phtaleïnen (S. 872) analog constituirt scheinen, seien erwähnt:

Brasilin $C_{16}H_{14}O_5$ bildet den Farbstoff des Brasilien- und Fernambukholzes (Rothholz), krystallisirt in weissen glänzenden Nadeln. Seine Lösung in Alkalien absorbirt an der Luft Sauerstoff und färbt sich intensiv carminroth. Säuren fällen dann aus der Lösung Brasileïn $C_{16}H_{12}O_5 + H_2O$, das auch durch Einwirkung von Jod auf Brasileïn gebildet wird und durch Reduction wieder in Brasilin übergeht. Durch Destillation entsteht aus Brasilin viel Resorcin.

Carthamin $C_{14}H_{16}O_7$, in den Safflorblättern (von Cartamus tinctorium) enthalten, wird aus der Lösung in Soda durch Essigsäure als dunkelrothes, nach dem Trocknen metallglänzendes Pulver gefällt. Löst sich in Alkohol und Alkalien mit schön rother Farbe. Mit Kalihydrat geschmolzen bildet es Paraoxybenzoësäure.

Curcumin $C_{14}H_{14}O_4$, der Farbstoff der Curcumawurzel, krystallisirt in orangegelben Prismen, schmilzt bei 177° und löst sich in Alkalien zu braunrothen Salzen. Durch Oxydation von Diaethylcurcumin mit Chamäleon entsteht Aethylvanillinsäure.

Euxanthinsäure $C_{19}H_{16}O_{10}$, Porrissäure, findet sich als Magnesiumsalz im sog. Purrée (jaune indien), einem aus Indien und China kommenden gelben Farbstoffe unbekannten Ursprungs. Krystallisirt aus Alkohol in gelben Prismen. Durch Kochen mit verdünnter Schwefel-

säure wird es gespalten in Glycuronsäure (S. 478) und **Euxanthon** $C_{13}H_8O_4$ = Dioxydiphenylenketonoxyd (S. 850). Beim Schmelzen mit Kali entsteht aus Euxanthon **Euxanthonsäure** $C_{13}H_{10}O_3$ = Tetraoxybenzophenon $[C_6H_3(OH)_2]_2CO$ und dann Hydrochinon. Mit Zinkstaub destillirt bildet es das sog. Methylendiphenyloxyd $C_{13}H_{10}O$ (S. 850).

Hämatoxylin $C_{16}H_{14}O_6$ findet sich im Campechenholz (Blauholz), ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, krystallisirt mit $3H_2O$ in gelblichen Prismen. Löst sich in Alkalien mit violettblauer Farbe. Durch Destillation oder Schmelzen mit Kali entstehen aus ihm Pyrogallussäure nnd Resorcin. Beim Stehen der ammoniak. Lösung von Hämatoxylin an der Luft entsteht **Hämateïnammoniak** $C_{16}H_{11}(NH_4)O_6$, aus welchem durch Essigsäure das freie **Hämateïn** $C_{16}H_{12}O_6$ abgeschieden wird, als ein rothbrauner, nach dem Trocknen metallglänzender Körper (Ber. 15, 2337).

Gentisin $C_{14}H_{10}O_5$, in der Gentianawurzel enthalten, krystallisirt in gelben Nadeln und bildet mit Kali geschmolzen Hydrochinoncarbonsäure (S. 769) und Phloroglucin.

Carminsäure $C_{17}H_{18}O_{10}$ findet sich in den Blüthen einiger Pflanzen und namentlich in der Cochenille, einem auf verschiedenen Cactusarten heimischen Insekte. Sie stellt eine in Wasser und Alkohol leicht lösliche, purpurrothe, amorphe Masse dar und bildet mit Alkalien rothe Salze. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird sie in eine nicht gährungsfähige Zuckerart und in **Carminroth** $C_{11}H_{12}O_7$ gespalten. Mit Zinkstaub destillirt bildet sie einen Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{12}$. Durch Kochen von Carminsäure mit Salpetersäure entsteht die sog. Nitrococcussäure (s. S. 761) (v. Ber. 18, 3180).

Chlorophyll, Blattgrün, findet sich in allen grünen Pflanzentheilen in den Chlorophyllkörnern, welche ausserdem Wachs und andere Substanzen enthalten. Die Zusammensetzung des Chlorophylls ist noch nicht ermittelt; ein Eisengehalt scheint wesentlich zu sein.

Im Nachfolgenden finden noch einige Thierstoffe Besprechung, deren ausführliche Behandlung in das Gebiet der physiologischen Chemie fällt.

Gallenstoffe.

In der Galle, dem flüssigen Secrete der Leber, welches die Verdauung der Fette bewirkt, finden sich (ausser Fetten, Schleimstoffen und Eiweissstoffen) die Natriumsalze zweier eigenthümlichen Säuren, der Glycocholsäure und Taurocholsäure; ferner Cholesterin und einige Gallenfarbstoffe (Bilirubin, Biliverdin).

Cholesterin $C_{26}H_{44}O$ findet sich ausser in der Galle, auch im Blut, im Gehirn, im Eigelb, und im Wollfett. Es löst sich in Alkohol und Aether, krystallisirt mit $1H_2O$ in perlmutterglänzenden Blättchen, die sich fettig anfühlen. Bei 100° verliert es das Krystallwasser, schmilzt bei 145° und destillirt fast unzersetzt gegen 360°. Fügt man zu der

Lösung von Cholesterin in Chloroform Schwefelsäure, so färbt sich das Chloroform purpurroth und nimmt beim Verdunsten eine blaue, dann grüne und zuletzt gelbe Färbung an. Das Cholesterin verhält sich chemisch wie ein einwerthiger Alkohol und bildet mit Säuren Ester.

Ein isomerer Körper, **Isocholesterin** $C_{26}H_{44}O$ findet, sich neben Cholesterin im Wollfett, schmilzt bei 138° und giebt mit Chloroform und Schwefelsäure keine Farbenreaction. Isomer ist ferner das **Phytosterin**, das in Pflanzensamen und Keimlingen vorkommt, dem Cholesterin sehr ähnlich ist und häufig mit Fetten verwechselt wurde.

Glycocholsäure $C_{26}H_{43}NO_6$ findet sich als Natriumsalz in der Galle, aus welcher sie durch verdünnte Schwefelsäure krystallinisch abgeschieden wird. Sie ist in Wasser sehr schwer löslich, krystallisirt in feinen glänzenden Nadeln und schmilzt bei 133°. Durch Zusatz von Zuckerlösung und conc. Schwefelsäure oder Phosphorsäure wird sie purpurroth gefärbt. Mit Alkalien gekocht zerfällt sie in Glycocoll und Cholsäure (s. u.).

Taurocholsäure $C_{26}H_{45}NSO_7$ ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, bildet feine Nadeln und zerfällt beim Kochen mit Wasser in Taurin (S. 325) und Cholsäure. Ueber die Abscheidung von Glycocholsäure und Taurocholsäure aus der Galle s. Journ. pract. Chem. 19, 305.

Cholsäure, Cholalsäure $C_{24}H_{40}O_5$ (s. Ber. 19, 2009; 20, 1968) oder $C_{25}H_{40}O_5$ (Ber. 20, 1052), aus Glyco- und Taurocholsäure, krystallisirt aus heissem Wasser in kleinen wasserfreien Prismen, ist in Wasser schwer löslich und schmilzt wasserfrei bei 195°. Mit Zuckerlösung und Schwefelsäure reagirt sie wie Glycocholsäure. Sie ist einbasisch und bildet leicht krystallinische Ester. Mit Jod bildet sie eine der Jodstärke ähnliche blaue Verbindung (Ber. 20, 683).

Leimsubstanzen, Albuminoïde.

Als solche bezeichnet man die stickstoffhaltigen, meist organisirten Substanzen, welche beim Kochen mit Wasser Leim bilden, und unterscheidet dieselben als Collagene und Chondrogene. Die ersteren bilden die Knochenknorpel und Sehnen, das Bindegewebe, die Haut und Fischblase, und geben den gew. Knochenleim; die letzteren, in den nicht verhärtenden Knorpeln enthalten, geben Chondrin oder Knorpelleim. Beide sind ihrer Zusammensetzung nach den Eiweissstoffen sehr ähnlich, und unterscheiden sich von letzteren namentlich dadurch, dass sie durch Salpetersäure und Ferrocyankalium nicht gefällt werden.

Glutin, Gelatin (Knochenleim) bildet in reinem Zustande, aus der wässerigen Lösung durch Alkohol gefällt, eine farblose feste Masse, ohne Geruch und Geschmack. In kaltem Wasser quillt es auf und löst sich beim Kochen zu einer klebrigen Flüssigkeit, die zu einer Gallerte erstarrt. Durch Zusatz von conc. Essigsäure oder längeres Kochen mit wenig Salpetersäure verliert die Lösung die Eigenschaft zu gelatiniren (flüssiger Leim). Durch Gerbsäure wird aus der wässerigen Lösung

gerbsaurer Leim als gelblicher zäher Niederschlag gefällt. Ebenso verbinden sich auch die leimgebenden Substanzen mit Gerbsäure, entziehen letztere vollständig ihren Lösungen und bilden Leder.

Beim Kochen von Gelatine mit verdünnter Schwefelsäure entstehen Glycocoll, Leucin und andere Amidofettsäuren. Durch trockene Destillation werden Pyrrol und Pyridinbasen gebildet (Knochenöl, S. 523).

Durch Einwirkung von Natriumnitrit auf das Umwandlungsproduct von Gelatine durch alkoh. Salzsäure entsteht eine den Diazofettsäureestern (S. 208) ganz ähnliche Substanz $C_5H_6N_2O_3$, welche vielleicht den **Diazooxyacrylsäureester** $CN_2.C(OH).CO_2.C_2H_5$ darstellt (Ber. 19, 850).

Knorpelleim oder Chondrin, aus den nicht verhärtenden Knorpeln, ist dem Knochenleim sehr ähnlich und unterscheidet sich von letzteren dadurch, dass es aus der wässerigen Lösung durch Alaun, Bleiacetat und die meisten Metallsalze gefällt wird; dagegen wird es durch Quecksilberchlorid nicht gefällt, wohl aber Knochenleim. Mit verdünnter Schwefelsäure gekocht bildet es nur Leucin, nicht Glycocoll.

Zu den Knorpelsubstanzen gehört auch das **Chitin**, welches den Hauptbestandtheil der Schalen der Krebse, Hummern und anderer Gliederthiere bildet. Durch Kochen mit Säuren bildet es Glycosamin $C_6H_{13}NO_5$ (S. 490).

Eiweissstoffe, Albuminate.

Dieselben, früher auch Proteïnstoffe genannt, bilden den wesentlichsten Bestandtheil des thierischen Organismus und finden sich auch in den Pflanzen (namentlich in den Samen), in welchen sie ausschliesslich gebildet werden; als Nahrungsmittel in den Thierorganismus aufgenommen, erleiden sie bei der Assimilation nur geringe Veränderungen.

Ihren Eigenschaften und namentlich ihrer Zusammensetzung nach zeigen sie meist eine grosse Uebereinstimmung, wie aus folgenden Procentzahlen der drei wichtigsten Eiweissarten ersichtlich ist:

	Albumin	Fibrin	Caseïn
C	53,5 %	52,7 %	53,8 %
H	7,0 „	6,9 „	7,2 „
N	15,5 „	15,4 „	15,6 „
O	22,4 „	23,8 „	22,5 „
S	1,6 „	1,2 „	0,9 „

Wegen des wenig ausgeprägten chemischen Charakters und der grossen Umwandlungsfähigkeit konnten bisher für die Eiweissstoffe keine sicheren Molecularformeln abgeleitet werden; ein angenähertes Bild giebt die von Lieberkühn aufgestellte Formel $C_{72}H_{112}SN_{18}O_{22}$.

Einen Einblick in die Constitution der Eiweissstoffe gewähren die Spaltungsprodukte, in welche sie beim Kochen mit

verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure, oder mit Barytwasser zerfallen. Es entstehen hierbei wesentlich Amidosäuren der Fettreihe: Glycocoll, Leucin, Leuceïn $(C_4H_7NO_2)_n$, Asparaginsäure und Glutaminsäure $C_5H_9NO_4$ (S. 457); ferner Phenylamidopropionsäure, Tyrosin etc. Alle Eiweissstoffe geben dieselben Spaltungsproducte nur in relativ verschiedenen Mengen; sie müssen daher als durch Zusammentritt dieser Bestandtheile entstanden betrachtet werden (v. Ber. 18, Ref. 444; 19, Ref. 30, 697). Eine ähnliche Spaltung erleiden sie auch durch Fäulniss, wobei ausser den Amidosäuren noch Fettsäuren und aromatische Säuren, ferner Phenole, Indol und Skatol und die sog. Ptomaïne (Neurin, Cadaverin, s. S. 323) gebildet werden.

Die meisten Eiweissstoffe existiren in einer in Wasser löslichen und einer unlöslichen Modification, in welcher sie aus der wässerigen Lösung durch Alkohol, Aether, Gerbsäure, viele Mineralsäuren und Metallsalze abgeschieden werden. In der coagulirten Modification bilden sie ausgetrocknet weisse amorphe Massen. Die meisten lösen sich in verdünnten Mineralsäuren, alle aber in conc. Essigsäure und in Phosphorsäure beim Erwärmen. Aus der verdünnten essigsauren Lösung werden sie durch Ferro- und Ferridcyankalium als Verbindungen mit diesen Körpern gefällt. In verdünnten Alkalien lösen sie sich, unter Abspaltung des Schwefels als Sulfid; die durch verdünnte Essigsäure wieder gefällten Substanzen sind den angewandten Eiweissstoffen ganz ähnlich.

Reactionen. Beim Erwärmen mit Mercurinitratlösung, welche ein wenig salpetrige Säure enthält, werden alle Eiweissstoffe violettroth gefärbt (ähnlich wie Tyrosin). Durch Zusatz von Zuckerlösung und conc. Schwefelsäure nehmen sie eine rothe Färbung an, die bei Luftzutritt dunkelviolett wird. Fügt man zu der Lösung der Eiweissstoffe in Eisessig conc. Schwefelsäure, so wird sie violett gefärbt und zeigt im Spectrum einen charakteristischen Absorptionsstreifen.

Durch Einwirkung des Magensaftes, von Pepsin und verdünnter Salzsäure und verschiedenen anderen Fermenten werden bei 30—40° die Eiweissstoffe gelöst und zunächst in Anti- und Hemialbuminose übergeführt, welche weiter in die sog. Peptone umgewandelt, werden die in Wasser leicht löslich sind, durch Erhitzen nicht coagulirt und durch die meisten Reagentien nicht gefällt werden (s. Ber. 16, 1152; 17, Ref. 79).

Die Unterscheidung und Eintheilung der verschiedenen Eiweissstoffe ist noch sehr schwankend. Nach der Art und Weise aus der löslichen Modification in die unlösliche überzugehen, unterscheidet man gewöhnlich drei Hauptgruppen von Eiweiss-

stoffen: Albumine, Fibrine und Caseïne. Die Albumine sind in reinem Wasser löslich, coaguliren beim Erhitzen für sich oder nach dem Ansäuern mit einigen Tropfen Salpetersäure und sind dann nicht mehr in verdünnter Kalilauge oder Essigsäure löslich. Die Fibrine gerinnen sogleich nach dem Austritt aus dem Thierorganismus. Die Caseïne (Albuminate) sind in Wasser fast unlöslich, lösen sich aber leicht in verdünnten Alkalicarbonaten und Alkaliphosphaten, und werden aus diesen Lösungen beim Ansäuern wieder gefällt.

Die Albumine existiren in folgenden Varietäten:

Eieralbumin wird aus der wässerigen Lösung durch Fällen mit bas. Bleiacetat, Zersetzen des Niederschlags durch Kohlensäure und Schwefelwasserstoff und Eindunsten des Filtrates unter 60° gewonnen, als eine gelbliche gummiartige Masse, die in Wasser aufquillt und sich löst. Die ganz neutrale Lösung coagulirt bei 72—73°; sie ist linksdrehend und wird durch Alkohol, durch Schütteln mit Aether und durch verdünnte Mineralsäuren gefällt.

Serumalbumin findet sich im Blut, in der Lymphe und in verschiedenen Secreten. Man gewinnt es aus dem mit Wasser verdünnten Blutserum (nach dem Ausfällen der anderen Eiweisstoffe durch wenig Essigsäure) in gleicher Weisse wie das Eieralbumin. Es ist letzterem sehr ähnlich, wird aber nicht durch verdünnte Mineralsäuren gefällt.

Pflanzenalbumin findet sich in fast allen Pflanzensäften gelöst, coagulirt beim Erwärmen und ist dem Eieralbumin sehr ähnlich. Das sog. Vitellin, im Eigelb gelöst enthalten, scheint ein Gemenge von Albumin mit Caseïn zu sein.

Fibrine.

Blutfibrin (Blutfaserstoff) scheidet sich aus dem Blute aus, nachdem dieses aus dem Organismus ausgetreten ist. Es scheint nicht schon fertig im Blute enthalten zu sein, sondern erst durch Zusammentritt der sog. fibrinoplastischen Substanz (im Blutserum enthalten) und der fibrinogenen Substanz (in den Blutkörperchen enthalten) zu entstehen. Man gewinnt das Fibrin durch Schlagen von frischem Blut, wobei es sich in langen Fasern abscheidet, die man durch Kneten unter fliessendem Wasser von den Blutkörperchen befreit. Es bildet eine weissliche zähe faserige Masse, die nach dem Trocknen hart und spröde wird. In Wasser, verdünnter Salzsäure und Kochsalzlösung ist es unlöslich.

Muskelfibrin, Myosin, bildet (neben Wasser) den Hauptbestandtheil der Muskeln, in welchen es gelöst enthalten zu sein scheint. Man gewinnt es durch Lösen der ausgewaschenen Muskeln in mässig verdünnter Kochsalzlösung und Fällen des Filtrates durch Kochsalz. Pflanzenfibrin, Glutenfibrin, findet sich in unlöslichem Zustande namentlich in den Getreidekörnern. Beim Kneten von Mehl (zu einem Teig angerührt) unter Wasser werden die Stärkekörner nebst dem löslichen Albumin ausgewaschen und es hinterbleibt eine zähe klebrige

Masse, Kleber oder Gluten genannt, welche nach Ritthausen aus Glicidin (Pflanzenleim), Mucedin und Glutenfibrin besteht. Letzteres ist in verdünntem Alkohol und Säuren löslich. Beim Keimen der Samen geht das Pflanzenfibrin in ein lösliches Ferment, Diastase genannt, über; ebenso scheinen auch die anderen ungeformten Fermente (S. 484) modificirte Eiweissstoffe zu sein.

Caseïne.

Milchcaseïn, Käsestoff, findet sich gelöst in der Milch aller Säugethiere und scheidet sich beim Versetzen mit etwas Salzsäure als flockiger Niederschlag aus, der mit Wasser, Alkohol und Aether (zur Entfernung der Fette) ausgewaschen wird. Reines Caseïn ist in Wasser nicht löslich, wohl aber in mit wenig Salzsäure oder Alkali versetztem Wasser; durch Neutralisiren dieser Lösungen wird es wieder gefällt. Die Lösungen coaguliren erst beim Erhitzen auf 130—140°. Fügt man zu Milch einige Tropfen Salzsäure oder Lab (Kälbermagen), so scheidet sich alles Caseïn zugleich mit den Fettkügelchen aus (gekäste Milch, Käse); in der Lösung (den Molken) sind Milchzucker, Milchsäure und Salze enthalten.

Pflanzencaseïn oder Legumin findet sich hauptsächlich in dem Samen der Hülsenfrüchte und ist dem Caseïn ganz ähnlich. Aus dem ausgepressten Safte wird es durch Säuren oder Lab gefällt.

Im Anschluss an die Eiweissstoffe seien noch die Hämoglobine und das Lecithin erwähnt.

Die Oxyhämoglobine finden sich im arteriellen Blute der Thiere und können aus den Blutkörperchen nach Behandlung mit Kochsalzlösung und Aether und Zusatz von Alkohol krystallisirt erhalten werden. Die aus dem Blute verschiedener Thiere abgeschiedenen Oxyhämoglobine zeigen einige Verschiedenheiten, namentlich in ihrer Krystallform. Sie bilden hellrothe krystallinische Pulver, sind in kaltem Wasser leicht löslich und werden durch Alkohol wieder krystallinisch gefällt. Durch Auspumpen der wässerigen Lösung von Oxyhämoglobin unter der Luftpumpe oder durch Reductionsmittel (Schwefelammonium) verliert es Sauerstoff und geht in Hämoglobin über, das auch im venösen Blut enthalten ist und auch krystallisirt abgeschieden werden kann (Ber. 19, 128). Die wässerige Lösung von Hämoglobin nimmt rasch an der Luft Sauerstoff auf und geht wieder in Oxyhämoglobin über. Beide Körper zeigen in wässeriger Lösung charakteristische Absorptionsspectren, durch welche sie leicht unterschieden werden können.

Leitet man in die Lösung von Oxyhämoglobin (defibrinirtes Blut) Kohlenoxydgas, so wird ebenfalls Sauerstoff verdrängt unter Bildung von Kohlenoxyd-Hämoglobin, das in grossen, mehr bläulich gefärbten Krystallen erhalten werden kann. Es erklärt sich hieraus die giftige Wirkung des Kohlenoxydgases. Die bläulich rothe Lösung von Kohlenoxyd-Hämoglobin zeigt zwei charakteristische Absorptionsstreifen, die durch Zusatz von Schwefelammonium nicht verschwinden (Unterschied vom Oxyhämoglobin).

Beim Erwärmen auf 70° oder durch Einwirkung von Säuren oder Alkalien wird Oxyhämoglobin in Eiweissstoffe, Fettsäuren und in den Farbstoff Hämatin gespalten, das getrocknet ein dunkelbraunes Pulver darstellt. Es enthält 9% Eisen und entspricht wie es scheint der Formel $C_{34}H_{34}FeN_4O_5$.

Fügt man zu Oxyhämoglobin (oder zu eingetrocknetem Blut) einen Tropfen Eisessig und sehr wenig Kochsalz und erwärmt, so bilden sich mikroskopische rothbraune Krystalle von (Hämin (HCl-Hämatin) (Ber. 18, Ref. 232); durch Alkalien wird aus ihnen wieder Hämatin abgeschieden. Die Bildung dieser Krystalle dient als empfindliche Reaction zum Nachweise von Blut.

Lecithin $C_{42}H_{86}NPO_9$ (Protagon) ist im Thierorganismus sehr verbreitet und findet sich namentlich im Gehirn, in den Nerven, den Blutkörperchen und im Eigelb, aus welchem es am leichtesten gewonnen wird. Es bildet eine in Alkohol und Aether leicht lösliche, wachsähnliche Masse und krystallisirt in feinen Nadeln. Mit Wasser quillt es auf und giebt eine opalisirende Lösung, aus der es durch verschiedene Salze wieder gefällt wird. Mit Basen und Säuren bildet es Salze, mit $PtCl_4$ ein schwerlösliches Doppelsalz $(C_{42}H_{84}NPO_8.HCl)_2PtCl_4$. Durch Kochen mit Säuren oder Barytwasser zerfällt das Lecithin in Cholin, Glycerinphosphorsäure (S. 443), Stearinsäure und Palmitinsäure. Es ist daher als eine esterartige Verbindung von Cholin mit Glycerinphosphorsäure aufzufassen, welche mit Stearinsäure und Palmitinsäure zu einem Glyceride verbunden ist:

$$C_3H_5\begin{cases} O.C_{18}H_{35}O \\ O.C_{16}H_{31}O \\ O.PO(OH).O.CH_2.CH_2 \end{cases} \quad (CH_3)_3\left.\right\}\overset{V}{N}.OH = \text{Lecithin.}$$

Alphabetisches Register.

A.

Abietinsäure 982.
Absinthol 980.
Acediamin 302.
Acenaphten 899.
Acenaphtylen 899.
Acetale 174, 314.
Acet-aldehyd 177.
—— -amid 248.
—— -amidchlorid 246.
—— -amidin 302.
—— -anilid 594.
Acetenylbenzol 793.
Acet-essigester 259.
—— -essigsäure 255.
—— -essigsäure-anilid 596.
—— -imidoaether 300.
Acetine 448.
Acetmalonsäure 263.
Acetochlorhydrose 490.
Acetol 328.
Aceton 188.
—— -alkohol 328.
—— -basen 192.
—— -carbonsäure 255.
—— -chlorid 71.
—— -chloroform 186.
—— -cyanhydrin 354.
—— -dicarbonsäure 425.
Acetonitril 291.
Acetonphenylhydrazin 643.
Acetonsäure 354.
Acetonyl-acetessigester 262.
—— -aceton 332.
—— -harnstoff 384.
Aceto-butylalkohol 329.
—— -propionsäure 266.
Acetopropylalkohol 329.
Aceto-phenon 716.
—— -aceton 721.
—— -acetessigester 754.
—— -alkohol 700.
—— -carbonsäure 754.
Acetoxim 189.
Acetoxime 174, 186.
Acetoximsäuren 187, 190.
Acetursäure 363.
Acetyl 197.
—— -acetessigester 262.
—— -aceton 332.
—— -acetophenon 720.
—— -acrylsäure 267.
—— -benzoësäure 754.
—— -bernsteinsäure 263.
Acetyl-buttersäure 267.
—— -carbinol 328.
—— -carbonsäure 253.
—— -chlorid 234.
—— -cyanid 235.
Acetylen 65, 67.
—— -dicarbonsäure 442.
—— -harnstoff 429.
—— -tetracarbonsäure 470.
Acetyl-essigsäure 255.
—— -glutarsäure 265.
—— -hyperoxyd 238.
—— -malonsäure 263.
—— -propionsäure 266.
—— -sulfid 238.
Acidoxime 301, 724.
Aconitsäure 462.
Aconsäure 460.
Acridin 960.

Acridinsäure 954.
Acridylacrylsäure 961.
Acroleïn 183.
—— -anilin 589.
Acrylsäure 223.
Acrylaldehyd = Acroleïn
Adipinsäure 411.
Aepfelsäure 454.
Aesculetin 813.
Aesculin 813, 983.
Aethal 114.
Aethan 48, 52.
Aethenyl-amidin 302.
—— -amidothiophenol 669.
—— -amidoxim 303.
—— -diphenylamidin 607.
—— -triaethylaether 441.
—— -tricarbonsäure 460.
Aether, einfache 117.
—— -gemischte 117.
—— -zusammengesetzte 117, 239.
—— anaestheticus 73.
—— -anhydride 341.
—— -säuren 127.
—— -schwefelsäuren 130.
Aethindiphtalyl 815.
Aethionsäure 326.
Aethyl s. Diaethyl.
Aethylaether 119.
—— -aldehyd 177.
—— -aldoxim 177.
—— -alkohol 105.
—— -amin 145.
—— -benzoësäuren 746.
—— -benzole 558, 571.
—— -chlorid 73.
—— -cyanid 291.
Aethylen 61.
Aethylen-bromid 80.
—— -chlorid 80.
—— -cyanid 312.
—— -diamin 320.
—— -glycol 310.
—— -imin 320.
—— -milchsäure 351.
—— -oxyd 312.
—— -sulfid 312.
—— -sulfosäuren 325.
Aethylhydrazin 149.
Aethyliden-chlorid 80.
Aethyliden-bernsteinsäure 408.
—— -acetessigsäure 268.
—— -diessigsäure 412.
—— -dimalonsäure 417.
—— -milchsäure 347.
—— -phtalid 815.
—— -sulfosäuren 327.
—— -verbindungen 80, 314.
Aethyline 447.
Aethyl-kohlensäure 367.
—— -nitrit 129.
—— -orange 637.
—— -phosphin 151.
—— -sulfid 123.
—— -sulfosäure 135.
—— -tartronsäure 458.
—— -wasserstoff s. Aethan.
Alanin 359, 364.
Albuminate 988.
Albumin 990.
Aldehyde 171, 175, 313, 702.
Aldehyd-ammoniak 178.
—— -alkohole 327.
—— -condensation 179.
Aldehydin 929.
Aldehydinbasen 615.
Aldehydgrün 864.
—— -phenole 711.
—— -säuren 334.
Aldol 328.
—— -condensation 179.
Aldoxime 174.
Alizarin 889.
—— -amid 890.
—— -blau 955.
—— -orange 890.
Alkaliblau 867.
Alkaloïde 968.
Alkaligrün 859.
Alkamine 322.
Alkarsin 155.
Alkeïne, Alkine 322.
Alkoholate 106.
Alkohole 96, 696.
Alkoholsäuren 335.
Alkyle 29, 49.
Alkylene 29, 58.
Alkylenoxyde 309.
Alkylhaloide 72, 103.
Allantoïn 428.

Allantursäure 428.
Allen = Isoallylen.
Alloisomerie 31, 799.
Allophansäure 385.
Alloxan 431.
Alloxansäure 432.
Alloxantin 433.
Allyl 78.
Allylaether 120.
—— -alkohol 115.
—— -aldehyd 183.
—— -anilin 589.
—— -cyanid 292.
—— -bernsteinsäure 422.
—— -essigsäure 228.
—— -malonsäure 421.
—— -jodid 78.
Allylen 68.
Allylin 447.
Allylsenföl 288.
Allylsulfid 124.
Aloëtinsäure 984.
Aloïn 984.
Alorcinsäure 984.
Alphatoluylsäure 742.
—— -xylylsäure 745.
Aluminiumaethyl 166.
Amalinsäure 433.
Amarin 705.
Ameisensäure 200.
Ameisensäureester 241.
Amidchloride 246, 290.
Amide 244, 358.
Amidine 301, 606, 615.
Amidoazobenzol 633.
—— -azokörper 628.
Amido-benzaldehyd 708.
—— -benzoësäure 736.
—— -dicyansäure 298.
—— -dimethylanilin 588.
—— -essigsäure 361.
—— -säuren 358.
—— -glutarsäure 457.
—— -phenole 667.
—— -thiophenole 669.
Amidoxime 302, 724.
Amine 139, 144.
Aminsäuren 358.
Ammelid 299.
Ammelin 299.
Ammonchelidonsäure 934.
Ammoniumbasen 140, 147, 321.
Amygdalin 705.
Amygdalinsäure 705.
Amylaldehyde 182.
—— -alkohole 110.
—— -wasserstoff s. Pentan.
Amylene 63, 64.
Amylum 497.
Ananasöl 243.
Anethol 713.
Angelicasäure 226.
Anhydride d. Säuren 236, 341, 393.
Anhydride, innere 342.
Anhydrobasen 614, 666.
Anilacetessigsäure s. Phenylimidobuttersäure.
—— -brenztraubensäure 596.
Anilide 593.
Anilidoessigsäure 595.
—— -glycolsäur 595.
Anilin 581.
Anilinblau 865.
Anilingelb 634.
Anilinöle 610.
Anilinschwarz 968.
Anilsäure = Nitrosalicylsäure.
Aniluvitoninsäure 596, 954.
Anisaldehyd 713.
Anisalkohol 701.
Anisil 879.
Anisilsäure 851.
Anisoïn 878.
Anisöl 713.
Anisol 658.
Anissäure 760.
Anol 713.
Antifebrin = Acetanilid 594.
Antimonbasen 157.
Antipyrin 920.
Anthracen 882, 884.
Anthrachinon 886.
—— -chinolin 955.
—— -chryson 891.
—— -flavinsäure 891.
—— -gallol 891.
Anthramin 885.
Anthranil 737.
—— carbonsäure 737.
Anthranol 886.

Anthrarufin 891.
Anthranilsäure 736.
Anthrapurpurin 891.
Anthrol 886.
Anthroxanaldehyd 829.
Anthroxansäure 829.
Apfelöl 243.
Apochinen 971.
Apochinin 971.
Apocinchen 971.
Apophyllensäure 933.
Aposorbinsäure 474.
Arabin 499.
Arabinose 472.
—— —— -carbonsäure 478.
Arabit 472.
Arabonsäure 473.
Arachinsäure 220.
Arbutin 983.
Arsine 153.
Arsinsäuren 138, 156.
Arsonsäuren 138, 157.
Asaron 814.
Asarumöl 812.
Asparagin 456.
—— —— -säure 456.
Asphalt 56.
Asymmetrie 44.
Atroglycerinsäure 773.
Atropasäure 802.
Atrolactinsäure 766.
Atropin 972.
Auramin 849.
Aurantia 590.
Aurin 867, 868.
Azalen 975.
Azelaïnsäure 414.
Azimidobenzole 613, 626, 635.
Azine 959, 962.
Azoamidoverbindungen 628.
Azo-benzid = Azobenzol.
—— -benzoësäure 738.
—— -benzol 632.
—— -blau 836.
—— -diphenylblau 967.
—— -diphenylen 837.
—— -farbstoffe 636.
Azone 487.
Azophenin 968.
—— -phenole 632.
Azoopiansäure 785.
—— -phenylmethyl 638.
—— -tripelblasen 631.
—— -verbindungen 626.
Azoxime 303, 725.
Azoxybenzol 631.
Azulin 869.
Azulmsäure 270.
Azyline 634.

B.

Baldriansäure = Valeriansäure.
Balsame 982.
Barbitursäure 429.
Bassorin 499.
Behenolsäure 233.
Behensäure 199.
Belladonnin 972.
Benzal s. auch Benzyliden.
—— -acetessigsäure 806.
—— -aceton 795.
—— -chlorid 570.
Benzaldehyd 704.
Benzaldoxim 706.
Benzal-lävulinsäure 806.
—— -malonsäure 814.
—— -violett 857.
Benzamoxalsäure 737.
Benzamid 731.
—— -anilid 732.
—— -aurin 868.
Benzenyl-amidine 724.
—— —— -amidoxime 725.
—— —— -azoxim 725.
Benz-hydazoïn 635.
—— -hydrol 848.
—— -hydroxamsäure 731.
—— -hydroximsäure 725.
—— -hydrylbenzoësäure 853.
Benzidin 835.
Benzimidoaether 724.
Benzil 878.
Benzilsäure 851.
Benzin 56.
Benzoazurin 836.
Benzochinon 686, 691.
Benzoëharz 730.
Benzoësäuresulfinid 741.

Benzoësäure 729.
Benzoïn 877.
Benzoanilin 849.
Benzol 555.
—— -azonitroäthan 638.
—— -azoacetessigester 638.
—— -azoaceton 638.
—— disulfoxyd 648.
—— -sulfinsäure 648.
—— -sulfosäure 647.
—— -thiophen 817.
Benzonitril 722.
—— -phenon 848.
—— -purpurin 836.
—— -pyrrol 817.
Benzoximidoaether 724.
Benzoyl-aceton 720.
—— -acetessigester 263, 754.
—— -acrylsäure 806.
—— -aldehyd 720.
—— -ameisensäure 750.
—— -benzoësäure 852.
—— -brenztraubensäure 752.
—— -carbinol 700.
—— -carbonsäure 707.
—— -chlorid 731.
—— -cyanid 731.
—— -essigsäure 752.
—— -essigcarbonsäure 755.
—— -glycocoll 732.
—— -glycolsäure 733.
—— -malonsäure 754.
—— -propionsäure 753.
—— -trimethylen 503, 719.
Benzpinakon 879.
—— -pinakolin 879.
Benzyl-acetessigsäure 753.
—— -aether 697.
—— -alkohol 696.
—— -amine 698.
—— -anilin 698.
—— -aceton 719.
—— -benzoësäure 853.
—— -chlorid 569.
—— -cyanid 723.
Benzylen-imid 697.
—— —— -glycolaether 699.
Benzylglycolsäure 766.
Benzyliden-acetophenon 796.
—— —— -acetessigester 806.
Benzyliden-anilin 706.
—— —— -aceton 795.
—— —— -malonsäure 814.
—— —— -phenylhydrazin 706.
—— —— -phtalid 880.
—— —— -toluidin 706.
Benzyl-malonsäure 783.
—— -phenol 847.
—— -sulfid 697.
—— -toluol 852.
Berberin 935.
Berberonsäure 935.
Bernstein 983.
Bernsteinsäuren 402.
Betaïn 323.
Bibricher Scharlach 638, 904.
Bilineurin = Cholin.
Bilirubin 986.
Biliverdin 986.
Bindschedler's Grün 695.
Biosen 483, 493.
Birnöl 242.
Bittermandelöl 704.
Bittermandelölgrün 858.
Bitterstoffe 984.
Biuret 385.
Blausäure 271.
Bleiaethyle 168.
—— -essig 205.
—— -pflaster 218.
—— -phenyle 609.
—— -zucker 205.
Boraethyle 158.
Bordeaux 638.
Borneen 981.
Borneol 980.
Borsäureester 137.
Brasilin 985.
Brassidinsäure 230.
Brassylsäure 414.
Brechweinstein 466.
Brechnüsse 971.
Brenz s. auch Pyro.
—— -schleimsäure 510.
—— -terebinsäure 228.
—— -traubensäure 253.
—— -weinsäure 409.
Brillantgrün 859.
Bromacetol 81.
Bromal 181.

Bromalide 351.
Bromanil 688.
—— —— -säure 689.
Bromoform 83.
Brompikrin 93.
Brucin 972.
Butalanin 364.
Butane 53.
Buttersäuren 212.
Butylactinsäure 355.
Butylaldehyd 182.
—— -alkohole 108.
—— -chloral 182.
—— -wasserstoff s. Butan.
Butylen 63.
—— -hydrat 109.
—— -glycol 317.
Butylglycerin 450.
Butyrin 448.
Butyron 193.
Butyro-lacton 354.
—— -lactoncarbonsäure 458.
—— -nitril 292.

C.

Cadaverin 321, 323.
Caffeïn 438.
Caffeïdin 438.
Caffursäure 438.
Camillenöl 227.
Camphene 976.
Campher 979.
—— -amin 980.
—— -oxim 980.
—— -säure 982.
Camphol = Borneol.
—— -säure 981.
Camphoronsäure 982.
Campobellogelb 904.
Cantharen 557.
Cantharidin 984.
Cantharinsäure 984.
Caprinaldehyd 183.
Caprinon 194.
Caprinsäure 218.
Caprolacton 356, 357.
—— -carbonsäure 459.
Capron 194.
Capron-aldehyd 182.
—— -säure 216.
Caproylalkohol 113.
Caprylalkohol s. Octylalkohol.
Caprylon 194.
Caprylsäure 217.
Caramel 495.
Carbamide 378, 427.
Carbamidophenole 667.
Carbaminsäure 373, 374.
Carbanil 599.
Carbanilamid 598.
Carbanilid 597.
Carbanilsäure 598.
Carbazol 836.
Carbimide 277, 281, 376.
Carbinol 96.
Carbo-benzoylessigsäure 755.
—— -caprolactonsäure 422, 459.
—— -diimid 296.
—— -diphenylimid 606.
Carbolsäure 655.
Carbonyl-diacetsäure 538.
—— -harnstoff 385.
Carbo-pyrrolsäure 531.
—— -pyrotritarsäure 512.
Carboxytartronsäure 469.
Carbostyril 949.
—— —— -carbonsäure 954.
—— —— -säure 737.
Carbo-thialdin 376.
—— -valerolactonsäure 458.
Carboxyl 94, 194.
Carbyl-amine 295.
—— -sulfat 326.
Carminroth 986.
—— -säure 986.
Carnin 437.
Carthamin 985.
Carvacrol 675.
Carvoxim 675.
Carvol 675.
Caryophyllin 980.
Caseïn 991.
Cassiaöl 794.
Catechin 771, 776.
Catechugerbsäure 777.
Cedriret 838.
Cellulose 499.
Ceresin 57.

Cerin 244.
Ceroten 65.
Cerotin 114.
—— -säure 220, 224.
Cerylalkohol 114.
Ceten 65.
Cetylalkohol 114.
Cevadin = Veratrin.
Chelidamsäure 934.
Chelidonsäure 536.
Chinasäure 777.
Chinagerbsäure 777.
Chinaldin 950.
—— -carbonsäure 954.
—— -säure 953.
Chinanisol 948.
Chinaroth 777.
Chinazine 959.
Chinazol = Isindazol 833.
Chinen 971.
Chinhydron 688.
Chinidin 970.
Chinin 970.
—— -säure 954
Chinisatin 754, 950.
—— -säure 754.
Chinizarin 891.
Chinizin = Pyrazol 918.
Chinoidin 970.
Chinolin 941, 946.
—— -carbonsäure 953.
—— -gelb 951.
—— -säure 933.
Chinolyle 974.
Chinon-anilinamid 694.
—— -dioxim 663.
—— -durylsäure 785.
Chinone 685, 686.
Chinon-carbonsäure 785.
—— -chlorimide 692.
—— -hydrür 786.
—— -hydrodicarbonsäure 786.
—— -oxim 662.
—— -phenolimid 693.
Chinophtalon 951.
—— -tetracarbonsäure 789.
Chinoxaline 957, 959.
Chloracetol 71.
—— -aethylbenzole 571.
Chloralide 351.
Chloral 180.
Chlorameisensäure 366.
Chlor-anil 688.
—— -anilsäure 688.
—— -cyan 273.
—— -hydrine 308, 442.
—— -imide 247.
—— -imidokohlensäure 375.
—— -kohlensäure 366.
—— -kohlenstoff 84, 85.
—— -muconsäure 421.
Chlorobenzil 878.
Chloroform 82.
Chloroxalsäureester 398.
Chlorophyll 986.
Chlorphenylsenföl 669.
—— -pikrin 92.
—— -sulfonsäureester 131.
Cholalsäure 987.
Cholesterin 986.
Cholestrophan 427.
Cholin 322.
Cholsäure 987.
Chondrin 988.
Chromogene 591, 630.
Chromophore Gruppe 630.
Chromsäuremischung 187, 726.
Chrysamminsäure 891.
Chrysamin 836.
Chrysanilin 961.
Chrysanissäure 738.
Chrysazin 891.
Chrysazol 886.
Chrysen 916.
Chrysoïn 637.
Chrysolin 874.
Chrysochinon 916.
Chrysofluoren 916.
Chrysoïdine 629, 634.
Chrysophansäure 893.
Chrysophenol 961.
Cinchen 971.
Cinchonidin 970.
Cinchonin 971.
—— —— -säure 953.
Cinchomeronsäure 933.
Cinchonsäure 933.
Cinen 977.
Cineol 981.
Cinnameïn 798.

Cinnamol 792.
Cinnamon 796.
Cinnamyl-alkohol 794.
—— -ameisensäure 805.
Cinnolin 957.
Citramid 470.
Citraconsäure 420.
Citramalsäure 458.
Citrazinsäure 933.
Citren 976.
Citronensäure 469.
Cocäthylin 973.
Cocaïn 972.
Cochenille 986.
Codeïn 969.
Cöruleïn 874.
—— -schwefelsäure 832.
Cörulignon 838.
Collidin 929.
—— -dicarbonsäure 934.
Collodium 500.
Colophonium 982.
Comensäure 527.
Comenaminsäure 933.
Coniferin 714.
Coniferylalkohol 714.
Coniin 937.
Congogelb 836.
—— -roth 835.
Convolvulin 984.
Condensation 61. 179, 191.
Conydrin 938.
Conylen 938.
Conyrin 929.
Corallin 868.
Corindin 923.
Cotarnin 970.
Cresorcin 681.
Croceïn 638, 906.
Croceïnscharlach 638.
Croton-aldehyd 184.
—— -chloral 182.
—— -öl 227.
—— -säuren 224.
Crotonylen 69.
Crotonylalkohol 116.
Cryptidin 941.
Cubebaöl 979.
Cumalinsäure 537.
Cumaraldehyd 795.
Cumarin 806, 809.
Cumarilsäure 816.
Cumarin-carbonsäure 815.
—— -säure 808.
Cumaron 816.
Cumarsäure 808.
Cumazonverbindungen 768.
Cumenol 674.
Cumenylacrylsäure 803.
Cumidine 611.
Cuminaldehyd 710.
—— -alkohol 699.
Cuminol = Cuminaldehyd.
Cuminsäure 749.
Cuminil 879.
Cuminilsäure 851.
Cuminoïn 878.
Cumol 560.
Cumylsäure s. Durylsäure.
Curcumin 985.
Cyamelid 277.
Cyan 270.
Cyan-aetholine 280.
—— -chlorid 273.
—— -anilid 606.
—— -ameisensäure 251, 367.
—— -amid 296.
—— -carbaminsäure 375.
—— -essigsäure 251.
—— -guanidin 298.
—— -jodid 274.
—— -kalium 274.
—— -kohlensäure 367.
—— -metalle 274.
Cyanin 947, 951.
Cyansäure 277.
—— -säureester 280.
Cyanur-amid 298.
—— -chlorid 273.
—— -säure 279.
—— -säureester 282.
Cyansulfid 285.
Cyanwasserstoff 271, 291.
Cymole 561.
Cystin 352.
Cysteïn 352.

D.

Dahlia 864.
Dambose 492.
Dambonit 496.
Daphnin 983.
Daphnetin 814.
Daturin = Atropin.
Decylalkohol 113.
Decylensäure 228.
Decylsäure = Caprinsäure.
Dehydroschleimsäure 512.
Dehydracetsäure 538.
Desoxalsäure 474.
Desoxybenzoïn 878.
Desoxybenzoïncarbonsäure 880.
Dextrin 498.
Dextronsäure 477.
Dextrose 488.
Dextrosecarbonsäure 481.
Diacetamid 248.
Diacetonalkohol 192, 329.
Diacetonamin 192.
Diacetsäure = Acetylessigsäure.
Diacetylbernsteinsäure 264.
Diacetylen 69.
—— -dicarbonsäure 423.
Diacetylessigester 262.
Diaethyl 53.
Diaethylenoxyd 312.
Diaethylfumarsäure 422.
Dialdin 328.
Dialdehyde 329.
Diallyl 69.
Diallylessigsäure 233.
—— -malonsäure 423.
Dialur-amid 430.
—— -säure 431.
Diamidoazobenzol 634.
Diamidobenzole 612.
Diamine 319.
Diamylen 64.
Diastase 484, 991.
Diaterebinsäure 459.
Diaterpenylsäure 459.
Diazo-aethanverbindungen 149.
—— -amidobenzol 624.
—— -benzoësäuren 697.
—— -benzole 623.
—— -essigsäure 207.
Diazo-benzol-aethylamin 625.
—— -fettsäuren 207.
—— -benzol-imid 625.
—— -verbindungen 616.
Dibenzoyl 878.
Dibenzoyl-benzol 855.
—— -bernsteinsäure 882.
—— -essigester 754, 881.
—— -methan 754, 881.
Dibenzyl 875.
Dibenzyl-benzol 855.
—— -carbonsäuren 880.
—— -glycolsäure 881.
—— -keton 881.
Dibutyryl 235.
Dicarbintetracarbonsäure 471.
Dicarbontetracarbonsäure 479.
Dichlorhydrine 444.
Digallussäure 775.
Diglycolsäure 347.
Dicyan 269, 270.
Dicyan-amid 297.
—— -benzole 723.
—— -diamid 297.
—— -diamidin 298.
Diglycolaminsäure 362.
Diglycolsäure 347.
Diisatogen 825.
Diketone 235, 332, 686, 720.
Dilitursäure 430.
Dimethyl 50.
—— -anilin 587.
—— -bernsteinsäure 412.
—— -fumarsäure 421.
—— -glyoxim 191.
—— -parabansäure 427.
—— -phenylengrün 695.
Dinicotinsäure 934.
Dinitro-aethane 91.
—— -acetonitril 294.
Dioxime 187.
Dioxindol 825.
Dioxy-chinon 689.
—— -benzoësäuren 768.
—— -benzophenon 850.
—— -bernsteinsäure 464.
—— -buttersäure 452.
—— -dicarbonsäure 787.
Dioxy-dichinoyl 689.
—— -malonsäure 464.

Dioxy-phtalsäure 784.
—— -weinsäure 478.
Dipenten 977.
Diphenin 636.
Diphenole 837.
Diphensäure 839.
Diphenyl 834.
Diphenacyl-essigsäure 882.
Diphenyl-acetoxim 848.
—— -acrylsäure 880.
—— -amin 589.
—— -amingelb 637.
—— -aminblau 867.
—— -diacetylen 794.
—— -aethylen 851.
—— -aethan 850, 875.
—— -benzol 842.
—— -bernsteinsäure 880.
—— -carbinol 848.
—— -carbonsäuren 839.
—— -diacetylen 794.
Diphenylen-derivate 840.
—— -essigsäure 841.
—— -glycolsäure 841.
—— -keton 840.
—— -ketoncarbonsäure 842.
—— -ketonoxyd 850.
—— -methan 841.
—— -oxyd 837.
—— -sulfid 837.
Diphenyl-essigsäure 851.
—— -glycolsäure 851.
—— -glyoxim 878.
—— -harnstoff 597.
—— -sulfharnstoff 602.
—— -imid 835.
Diphenylin 836.
Diphenyl-keton 848.
—— -maleïnsäure 881.
—— -methan 847.
Diphenylol 837.
Diphenyl-phtalid 871.
—— -sulfon 648.
—— -oxyd 658.
—— -tolylmethan 856.
—— -tolylcarbinol 856.
Dipiperidyl 939.
Dipicolinsäure 934.
Dipropargyl 70.
Dipyridin 927.
Dipyridyl 927.
—— -dicarbonsäure 936.
Disaccharate 493.
Disacryl 183.
Disazokörper 631.
Disulfanilsäure 651.
Disulfone 315.
Disulfoxyde 135, 646.
Dithio-carbamínsäure 376.
—— -urethane 376.
Ditolyl 842.
Ditolyl-amin 610.
—— -methan 853.
Diureïde 433.
Duboisin 972.
Dulcit 476.
Durenol 674.
Durol 560.
Durylsäure 749.
Dynamit 443.

E.

Ecgonin 973.
Echtgelb 634.
Echtroth 638.
Eichengerbsäure 777.
Eiweissstoffe 988.
Elaïdinsäure 230.
Elaïnsäure = Oelsäure.
Elayl = Aethylen.
Ellagsäure 774.
Emodin 893.
Emulsin 482, 705.
Eosin 874.
Epicyanhydrin 446.
Epichlorhydrin 445.
Epihydrin-alkohol 446.
—— -carbonsäure 446.
—— -säure 446.
Erucasäure 230.
Erythrin 772.
Erythrit 463.
—— -säure 463.
Erythroglucin = Erythrit.
Erythrooxyanthrachinon 889.
Essigsäure 203.
—— —— -ester 242.
—— —— -anhydrid 237.

Ester 117, 126, 139, 239.
Euchron, Euchronsäure 791.
Eugenol 812.
Eugensäure 812.
Eupittonsäure 869.
Eurhodine 964.
Eurhodole 965.
Euthiochronsäure 680.
Euxanthinsäure 985.
Euxanthon 850, 986.
Everninsäure 773.
Evonymit = Dulcit.

F.

Fermente 484.
Ferulasäure 810.
Fette 229, 449.
Fettsäuren 195, 199.
Fibrin 990.
Filixsäure 684.
Flavanilin 952.
Flaveanwasserstoff 271.
Flavenol 952.
Flavolin 952.
Flavol 886.
Flavophenin 836.
Flavopurpurin 891.
Fleischmilchsäure 352.
Fluoranthen 915.
Fluor-alkyle 73.
—— -benzol 568.
—— -benzoësäure 735.
Fluorenalkohol 841.
Fluoren 841.
—— -carbonsäure 841.
—— -säure 841.
Fluorescin 874.
Formal 310.
Form-aldehyd 175
—— -amid 248.
—— -amidin 302.
—— -anilid 594.
—— -imidoaether 301.
Formine 448.
Formonitril 291.
Formose 492.
Formyltricarbonsäure 460.
Frangulinsäure 891.
Fruchtzucker 490.
Fuchsin 862.
Fulminursäure 294.
Fumarsäure 416.
Furfuran 507.
—— -carbonsäure 510.
—— -dicarbonsäure 512.
Furfurgruppe 508.
Furfurin 510.
Furfurol 509.
Furil 510.
—— -säure 510.
Furoïn 509.
Furonsäure 512.
Fuselöl 105, 110.

G.

Gährung 485.
Gaïdinsäure 229.
Galactone 492.
Galactonsäure 477.
Galactose 492.
Gallenstoffe 986.
Galleïn 874.
Gallisin 488.
Gallocarbonsäure 787.
Gallus-gerbsäure 775.
—— -säure 773.
Garancin 889.
Gaultheriaöl 759.
Gelatin 987.
Gentisin 986.
—— -aldehyd 713.
—— -säure 769.
Gerbsäuren 775.
Gluconsäure 477.
Glutaconsäure 419.
Glutamin 457.
—— -säure 457.
Glutarsäure 409.
Glutazin 931.
Gluten 990.
Glutin 987.
—— -säure 423.
Glyceride 447.
Glycerin 441.

Glycerin-aether 447.
—— -aminsäure 451.
—— -säure 450.
Glycerylchlorid 84.
Glycid 446.
—— -aether 445, 446.
—— -säure 446.
Glycin s. Glycocoll.
Glycocholsäure 987.
Glycocoll 361.
Glycocyamin 389.
Glycogen 498.
Glycolamínsäure 363.
Glycole 306.
Glycolid 347.
Glycolsäure 344.
Glycoluril 429.
Glycolursäure 383.
Glycolyl 344.
—— -harnstoff 383.
—— -aldehyd 327.
Glyconsäure 477.
Glycosamin 480.
Glycose 482, 488.
Glycoside 486, 983.
Glycosin 330.
Glycuronsäure 478.
Glyoxalylharnstoff 428.
Glyoxal 329.
—— -aethyline 331.
Glyoxaline 331, 535.
Glyoxalsäure = Glyoxylsäure.
Glyoxime 187, 190, 330.
Glyoxylsäure 334, 450.
Goldgelb 673.
Granulose 497.
Grubengas 52.
Grünspan 205.
Guajacol 677.
Guanamine 304.
Guanidine 303, 386.
Guanin 437.
Guanylharnstoff 298.
Gummi 498.
—— -säure 499.
Guttapercha 983.

H.

Hämateïn 986.
Hämatin 992.
Hämatoxylin 986.
Hämin 992.
Hämoglobin 991.
Haloidanhydride 197, 233.
Haloidester 72, 103, 308.
Harnindican 823.
Harnsäure 434.
Harn-stoff 378.
—— zusammengesetzte 380, 597.
—— -chlorid 366.
—— -dibenzoësäure 738.
Harze 982.
Harzsäuren 982.
Helianthin 637.
Helicin 701.
Heliotropin 715.
Helvetiagrün 859.
Hemimellithol 559.
Hemimellithsäure 788.
Hemipinsäure 784.
Heptane 54.
Heptyl-alkohole 113.
—— -säuren 217.
Heracleumöl 113, 242.
Herapatith 970.
Hesperiden 983.
Hesperitin 984.
—— -säure 811.
Hexane 54.
Hexamethyl-benzol 563.
—— —— -violett 866.
Hexamethylen 505.
Hexoxybenzol 685.
Hexylglycerin 450.
Hexyolen 69.
Hexyl-alkohole 113.
—— -säuren 216.
Hipparaffin 732.
Hippursäure 732.
Holzgeist 104.
—— -theer 653.
Homatropin 972.
Homophtalinid 782.
Homoprotocatechusäure 771.
—— -pyrocatechin 681.

Homovanillinsäure 771.
Honigstein 790.
Hyänasäure 199.
Hydantoïn 383.
—— -säure 383.
Hydracrylsäure 352.
Hydramine 322.
Hydranthranol 886.
Hydratropasäure 748.
Hydrazide 175.
Hydrazimidokörper 613.
Hydrazine 148, 639.
Hydrazobenzol 635.
Hydrazoine 635.
Hydrindinsäure = Amidomandels.
Hydrindonaphten 894.
Hydrobenzamid 705.
—— -benzoïn 876.
—— -carbostyril 747.
—— -chinon 678.
—— -chinoncarbonsäure 769.
—— -chinon-dicarbonsäure 787.
—— -chinontetracarbonsäure 789.
—— -cinnamid 795.
—— -cornicularsäure 882.
—— -cumarin 764.
—— -cumarilsäure 817.
—— -cumarsäure 764.
—— -ferulasäure 773.
—— -juglon 906.
—— -kaffeesäure 773.
—— -muconsäure 421.
—— -phloron 682.
—— -sorbinsäure 233.
—— -umbellsäure 772.
Hydroxamsäureester 731.
Hydroxylaminaether 148.
Hydroxysäuren = Oxysäuren.
Hydrozimmtsäure 746.
Hydurilsäure 433.
Hyoscin 972.
Hyoscyamin 972.
Hypnon 716.
Hypogäasäure 229.
Hypoxanthin = Sarkin.

I.

Jalappin 984.
Idryl 915.
Imesatin 827.
Imid-basen 145.
—— -chloride 246.
Imide 358.
Imido-aether 301, 723.
—— -buttersäureester = Amidocrotonsäureester 260.
—— -kohlensäure 375.
—— -thiocarbonsäuren 377.
—— -thioaether 301.
Imine 319.
Indazol 832.
Indican 830.
Indigo 829, 830.
Indin 831.
Indigo-carmin 832.
—— -purpurin 831.
—— -sulfosäuren 832.
Indigotin 829.
Indigoweiss 831.
Indirubin 824, 831.
Indoamine 695.
Indoïn 825.
Indoaniline 694.
Indogen 824.
Indogenide 824.
Indol 818.
—— -carbonsäure 822.
Indo-naphten 894.
—— -phenin 826.
—— -phenole 693.
—— -xanthinsäure 824.
Indoxyl 823.
—— -säure 823.
Induline 967.
Inosit 492.
Invertzucker 491.
Inulin 498.
Jodgrün 864.
Jodoform 83.
Jodol 525.
Ipomsäure 984.
Iridolin 941.
Isaethionsäure 325.
Isatin 825.
—— -chlorid 827.
—— -säure 751.
Isatogensäure 825.
Isatosäure 737.
Isatoxim 822, 828.

Isatropasäure 802.
Isatid 826.
Isindazol 832.
Isoallylentetracarbonsäure 470.
Isobenzalphtalid 880.
Isobenzil 879.
Iso-bernsteinsäure 408.
—— -butylalkohol 109.
—— -buttersäure 214.
—— -caprolacton 356.
—— -chinolin 956.
—— -cholin 323.
—— -cinchomeronsäure 934.
—— -cyanate 278.
—— -cyanide 295.
—— -cyanursäure 279, 283.
—— -diphensäure 839.
—— -ferulasäure 811.
—— -indol 940.
—— -melamine 300.
—— -nicotin 939.
—— -nicotinsäure 932.
Isonitroso-verbindungen 175, 662.
—— —— -aceton 190.
—— —— -säuren 198.
—— —— -essigsäure 207.
Isodulcit 477.
Isophtalsäure 780.
Isosopren 977.
Isopropyl-alkohol 107.
—— —— -jodid 76.
Iso-purpursäure 665.
Isorcin 681.
Iso-thioacetamide 247, 595.
—— -thiocyansäure 284, 287.
—— -thioharnstoffe 385, 603.
—— -vanillin 714.
Isuretin 303, 380.
Itachlorbrenzweinsäure 411.
Juglon 907.
Itaconsäure 420.
Itamalsäure 458.

K.

Kaffeesäure 810.
—— -gerbsäure 776.
Kairin 948.
Kairolin 947.
Kakodylsäure 156.
—— -verbindungen 154.
Kanarin 285.
Kautschin 977.
Kautschuk 983.
Keratin = Hornstoff.
Kerosin 56.
Ketine = Pyrazine 939.
Ketone 170, 184, 715.
Keton-alkohole 328, 700.
—— -säuren 251, 424, 751.
Ketol 821.
Ketoxim = Acetoxim.
Kieselsäureester 138.
Kleesalz 397.
Kinogerbsäure 776.
Knall-quecksilber 293.
—— -säure 293.
Knoblauchöl 124.
Kohlen-hydrate 482, 497.
—— -oxydkalium 685.
—— -oxysulfid 369.
—— -säure 344, 365.
—— -sulfid 369.
—— -wasserstoffe 47, 552.
Komensäure 537.
—— -aminsäure 933.
Korksäure 413.
Krapp 889.
Kreatin 389.
Kreatinin 390.
Kreosol 681.
Kreosot 653, 681.
Kresole 672.
Kresotinsäuren 761.
Krokonsäure 690.
Krystallviolett 866.
Kümmelöl 675.
Kyan-aethin 291.
—— -coniin 292.
—— -methin 291.
Kynurensäure 954.
Kynurin 950.
Kynursäure 737.

L.

Lackmus 681.
Lactame 473.

Lactamaether 667, 744.
Lactamid 358.
Lactimaether 667, 744.
Lactime 743.
Lactid 350.
Lactimid 358.
Lactone 342.
Lactonsäure 477.
—— -säuren 452.
Lactose 492.
Lactursäure 384.
Lactylchlorid 349.
—— -harnstoff 384.
Lävulosecarbonsäure 481.
Laevulinsäure 266.
Laevulose 490.
Laurin-aldehyd 183.
—— -säure 219.
Laurol 561.
Lauron 194.
Lauth'sche Farbstoffe 591.
Lecanorsäure 772.
Lecithin 992.
Legumin 991.
Leim 987.
Leimzucker = Glycocoll.
Leiocom 498.
Leinölsäure 230.
Lepargylsäure 414.
Lepidin 951.
Lepidon 950.
Leucin 364.
Leucinsäure 356.
Leucolin 941.
Leuconsäure 690.
Leucotursäure 433.
Leukaurin 868.
Leukanilin 861.
Leukaurolsäuren 90.
Leukomalachitgrün 857.
Leukorosolsäure 869.
Lichenin 498.
Lichtgrün 859, 864.
Lignocerinsäure 199.
Lignose 498.
Ligroïn 56.
Limonen 976.
Lophin 705.
Luteolin 771.
Lutidin 928.
Lutidon 931.
Lutidinsäure 934.
Lycin 323.

M.

Maclurin 771, 776.
Magdalaroth = Naphtalinroth.
Magenta = Fuchsin.
Magnesiumaethyl 162.
Malachitgrün 858.
Malamid 455.
Maleïnsäure 416, 417.
Malonanilsäure 596.
Malonsäure 400.
Malontoluidsäure 597.
Malonylharnstoff 429.
Maltonsäure 477.
Maltose 495.
Mandelsäure 772.
Mannid 476.
Mannit 475.
Mannitan 476.
Mannitsäure 477.
Margarinsäure 219.
Martiusgelb 904.
Mauvanilin, Mauveïn 967.
Meconin 785.
Mekonsäure 537.
Melamin 298.
Melampyrin = Dulcit.
Melanilin 605.
Melanurensäure 299.
Melasse 493.
Melen 65.
Melicitose 496.
Melilotsäure 764.
Melissinsäure 220.
Melissylalkohol 114.
Melitose 496.
Mellimid 791.
Mellithsäure 790.
Mellophansäure 790.
Menthen 981.
Menthol 981.
Menthon 981.
Mercaptale 315.
Mercaptane 121.
Mercaptide 122.

Mercaptole 315.
Mercaptursäuren 352.
Mercuraethyle 165.
Mesachlorbrenzweinsäure 411.
Mesaconsäure 421.
Mesicerin 702.
Mesidin 611.
Mesidinsäure 782.
Mesitylen 558.
Mesitylensäure 745.
Mesityloxyd 191.
Mesitylol 674.
Mesorcin 682.
Mesoxalsäure 424.
Mesoxalylharnstoff 431.
Mesoweinsäure 468.
Metanil-gelb 651.
—— -säure 650.
Metaldehyd 178.
Metallorganische Verbind. 160.
Methacrylsäure 226.
Methan 52.
Methenyl-amidothiophenol 600.
—— -amidin 302.
—— -amidoxim 303.
Methionsäure 324.
—— -tricarbonsäure 460.
Methronsäure 513.
Methylaether 119.
Methylal 310.
Methyl-aldehyd 175.
—— -alkohol 104.
—— -amin 144.
—— -anilin 586.
—— -anthracen 892.
—— -atropasäure 803.
—— -chinolinsäure 934.
—— -chlorid 73.
—— -cyanid 291.
Methylen 61.
Methylen-blau 592.
—— -bernsteinsäure 419.
—— -chlorid 79.
—— -disulfosäure 324.
—— -glycol 310.
—— -phtalid 815.
—— -verbindungen 79, 310.
Methyl-glyoxim 191.
—— -glutarsäure 412.
—— -glycidsäure 452.
Methyl-grün 864.
—— -indol 821.
—— -jodid 75.
—— -ketol 821.
—— -orange 637.
—— -parabensäure 427.
—— -umbelliferon 821.
—— -violett 865.
Milchsäuren 347, 352.
—— -zucker 494.
Mirbanöl 573.
Morin 776.
Moringagerbsäure 776.
Morphin 969.
Morphothebaïn 969.
Mucobromsäure 418.
—— -chlorsäure 419.
Muconsäure 460.
Murexan 430.
Murexid 434.
Muscarin 323.
Mycose 496.
Mydatoxin 323.
Mydin 323.
Myosin 990.
Myricylalkohol 114.
Myristicol 980.
Myristin 448.
—— -aldehyd 183.
—— -säure 219.
Myriston 194.
Mytilotoxin 323.
Myronsäure 288, 984.
Myrosin 288.

N.

Naphta 56.
Naphtaldehyd 909.
Naphtalin 897.
Naphtalidin = Naphtylamin
Naphtanthracen 916.
—— —— -chinon 917.
Naphtalin-gelb 904.
—— -roth 902, 967.
—— -säure 907.
Naphtalsäure 911.
Naphtalizarin 907.

Naphtazin 964.
Naphtene 57, 555.
Naphtionsäure 903.
Naphto-chinolin 955.
—— -chinon 906, 907.
—— —— -oxime 908.
Naphtoësäure 910.
Naphto-furfuran 911.
—— -indol 911.
Naphtol 904, 905.
—— -blau 695.
—— -carbonsäuren 910.
—— -orange 638, 905.
—— -schwarz 904.
Naphtopyrrol 911.
Naphtostyril 910.
Naphtoylameisensäure 911.
Naphtylamin 900, 901.
—— —— -sulfosäure 903.
Naphtylendiamine 901.
Narceïn 969.
Narcotin 970.
Nelkenöl 812.
Nelkensäure = Eugenol.
Neuridin 321, 323.
Neurin 323.
Neutralroth 965.
Nicotidin 939.
Nicotin 939.
Nicotinsäure 932.
Nigrosin 967.
Nitraniline 584.
Nitranilsäure 689.
Nitrile 289, 721.
Nitro-aethane 87, 88.
—— -acetonitril 293.
—— -amine 146.
—— -benzaldehyd 707.
—— -benzoësäuren 735.
—— -benzol 572.
—— -coccussäure 761.
—— -form 92.
—— -methan 87.
—— -glycerin 442.
Nitrolsäuren 89, 90.
Nitro-propionsäure 210.
—— -phenole 663.
—— -prussidverb. 276.
Nitrosamine 85, 146, 586, 593.
Nitrosobenzol 577.
Nitros-naphtole 908.
—— -phenol 662.
—— -reaction 87.
—— -verbindungen 85, 572.
Nitroverbindungen 85, 577.
—— -weinsäure 466.
Nonylensäure 228.
Nonylsäure 217.
Noropiansäure 785.

O.

Octan 54.
Octylalkohol 113.
Octylsäuren 217.
Oelbildendes Gas 61.
Oele fette 230, 449.
„ aetherische 973.
„ trocknende 230.
Oelsäuren 220, 228.
Oelsüss = Glycerin.
Oenanthol 182.
Oenanthon 194.
Oenanthyl-alkohol 113.
—— —— -säure 217.
Oleïn 448.
—— -säure 228.
Olefine 58, 60.
Opiansäure 785.
Opium 969.
Orange 637.
Orceïn 680
Orcin 680.
Orseille 680.
Orsellinsäure 772.
Ortho-ameisensäure-ester 440, 658.
—— -kohlensäure-ester 462.
—— -säuren 440.
Osazone 487.
Oxalaethylin 331, 399.
Oxalimid 400.
Oxalan 423.
Oxalantin 433.
Oxal-essigsäure 426.
Oxaline 331.
Oxal-methylin 331, 399.
—— -propylin 332.
—— -säure 395.

Oxalursäure 428.
Oxalyl-anthranilsäure 737.
—— -diessigsäure 426.
—— -harnstoff 427.
Oxamidin 400.
Oxamidine 302, 724.
Oxamäthan 399.
Oxamid 398.
Oxaminsäure 399.
Oxanilid 596.
Oxanilsäure 596.
Oxanthranol 886.
Oxatolylsäure 881.
Oxime s. Aldoxime.
Oximidgruppe 175.
Oximidokörper 87, 174.
—— -aether 301, 724.
Oxindol 822.
Oxy-acrylsäure 357.
—— -aethylbasen 322.
—— -azokörper 629.
—— -benzoësäuren 757.
—— -benzalkohole 700.
—— -benzaldehyd 712.
—— -bernsteinsäure 454.
—— -cuminsäure 768.
—— -cumarin 811.
—— -chinoline 948.
—— -chinolinsäure 934.
—— -cinchoninsäure 954.
—— -citronensäure 475.
—— -chrysazin 891.
—— -crotonsäure 357.
—— -cyanide 173, 186, 337.
—— -glutarsäure 457.
—— -hämoglobin 991.
—— -hydrochinon 684.
—— -maleïnsäure 460.
—— -malonsäure 453.
—— -methylbenzoësäuren 761.
—— -methylen 175.
—— -neurin = Betaïn.
—— -phensäure 676.
—— -phenylessigsäure 761.
—— -propylbenzoësäure 768.
—— -phtalolophenon 871.
—— -phtalsäuren 783.
—— -säuren 335, 775.
—— -salicylsäure 769.
—— -tetraldin 184.
Oxy-toluylsäuren 761.
—— -uvitinsäure 783.
—— -zimmtsäuren 767.
Ozokerit 57.

P.

Päonin 869.
Palmitin 448.
—— -aldehyd 183.
—— -säure 219.
Palmitolsäure 233.
Palmiton 194.
Palmitoxylsäure 233.
Papaverin 969.
Parabansäure 427.
Parachinone 686.
Paraconiin 182, 938.
Paraconsäure 458.
Paracyan 271.
Paraffin 52, 57.
Paraleukalin 860.
Paraldehyd 178.
Paraldol 328.
Param 757.
Paramid 791.
Pararosanilin 861.
Parietinsäure s. Chrysophans.
Parvolin 923.
Pelargonsäure 217.
Pentane 53.
Pentamethylen-diamin 321.
—— —— -derivate 505.
Penthiophen 522.
Pentinsäure 268.
Pepsin 989.
Peptone 989.
Perchlor-aethan 85.
—— -mesol 85.
—— -methylmercaptan 370.
Perubalsam 730.
Perseït 476.
Petroleum 55.
Petrolsäuren 230.
Pfeffermünzöl 981.
Phaseomannit = Isonit.
Phellandren 978.
Phenaceteïn 656.
Phenacetolin 656.

Phenanthren 912.
—— —— -chinen 913.
—— -anthrolin 955.
—— -azine 562.
—— -azoxin 962.
Phenetol 658.
Phenol-aether 658.
—— -blau 695.
Phenochinon 687.
Phenole 652, 655.
Phenol-phtaleïn 873.
—— -phtalin 873.
—— -sulfosäuren 671.
Phenosafranin 966.
Phenose 685.
Phenoxylessigsäure 657.
Phenyl-aceton 718.
—— -acetaldehyd 709.
—— -acetylen 793.
—— -acrylsäure 797.
—— -aether 658.
—— -aethylen 792.
—— -alanin 595.
—— -amidine 607.
—— -amidocrotonsäure 596.
—— -angelicasäure 803.
—— -benzoësäure 839.
—— -bernsteinsäure 783.
—— -brenztraubensäure 752.
—— -butyrolacton 768.
—— -carbonat 657.
—— -carbaminsäure 598.
—— -carbylamin 599.
—— -chinoline 952.
—— -crotonsäure 803.
—— -cyanamid 606.
—— -essigcarbonsäure 782.
Phenylen-amidine 615.
—— -blau 695.
—— -braun 635.
—— -diamin 612.
—— -diessigsäure 782.
—— -harnstoff 668.
Phenyl-essigsäure 742.
—— -glycerin 702.
—— -glycerinsäure 773.
—— -glycerosazon 442.
—— -glycidsäure 752, 767.
—— -glycolsäure 657, 762.
—— -glycocoll 595.
Phenyl-glycosazon 487, 490.
—— -glyoxim 717.
—— -glyoxylsäure 750.
—— -guanidine 605.
—— -harnstoffe 597.
—— -hydantoïn 598.
—— -hydracrylsäure 766.
—— -hydrazide 643.
—— -hydrazin 642.
—— -imidobuttersäure = Phenyl-amidocrotonsäure 596.
—— -itamalsäure 784.
—— -isocyanat 599.
—— -isocyanid 599.
—— -lävulinsäure 753.
—— -methacrylsäure 803.
—— -methylketon 716.
—— -milchsäuren 766.
—— -milchsäureketon 719.
—— -naphtylcarbazol 837.
—— -oxyacrylsäuren 767.
—— -phosphin 607.
—— -paraconsäure 784.
—— phtalid 853.
—— -propionsäure 746, 748.
—— -propiolsäure 804.
—— -pyridine 930.
—— -pyridincarbonsäure 936.
—— -senföl 599.
—— -senfölglycolid 602.
—— -sulfharnstoff 602.
—— -sulfhydantoïne 605.
—— -sulfid 659.
—— -sulfonessigsäure 648.
—— -sulfurethane 601.
—— -thiocarbaminsäure 600, 602.
—— -thiohydantoïne 604.
—— -tolyl 842.
—— -urethane 598.
—— -zimmtsäure 880.
Phloretin 984.
—— -säure 765.
Phloridzin 984.
Phloroglucin 683.
—— —— -carbonsäure 775.
—— —— -trioxim 684.
—— —— -tricarbonsäure 788.
Phlorol 674.
Phloron 691.
Phönicinschwefelsäure 832.

Phoron 191.
Phosgen 365.
Phospenyl-chlorid 608.
—— -säure 608.
Phosphin 961.
Phosphine 149, 324, 608.
Phosphinsäuren 138.
Phosphorsäureester 137.
Phosphosäuren 138.
Photogen 57.
Photosantonsäure 985.
Phtaleïne 872.
Phtalaldehyde 710.
Phtalanil 597.
Phtalgrün 874.
Phtalid 762.
Phtalide 870.
Phtalidine 873, 886.
Phtalideïne 873, 886.
Phtalidin 762.
Phtalimid 779.
Phtalid-carbonsäure 783.
—— -essigsäure 784.
Phtalimidessigsäure 815.
Phtaline 873.
Phtalophenon 854, 871.
Phtalsäure 778.
Phtalyl-aldehyd 710.
—— -alkohol 699.
—— -chlorid 778.
—— -essigsäure 814.
—— -hydroxamsäure 779.
Phycit 463.
Phytosterin 987.
Picamar 684.
Picen 917.
Picolin 928.
—— -carbonsäuren 933, 939.
—— -säure 932.
Pikramid 585.
Pikraminsäure 670.
Pikrinsäure 664.
Pikro-cyaminsäure 665.
—— -erythrin 773.
—— -toxin 985.
Pimarsäure 983.
Pimelinsäure 413.
Pimentöl 812.
Pinakone 186, 318, 879.
Pinakolin 186, 193. 879.
Pinakolylalkohol 113.
Pinene 974.
Pinit 473.
Pipecolin 937.
Piperazine 940.
Piperhydronsäure 813.
Piperideïne 938.
Piperidin 936.
Piperin 937.
—— -säure 813.
Piperonal 715.
Piperonyl-alkohol 701.
—— -säure 771.
Piperylen 937.
Pittakal 869.
Pivalinsäure = Trimethylessigs.
Plumbaethyle s. Bleiaethyle.
Polychinoyle 689.
Polymerisation 61, 178.
Polyglycerine 449.
—— -glycole 313.
Populin 701.
Porrissäure = Euxanthinsäure.
Prehnitol 561.
Prehnitsäure 790.
Propalanin 364.
Propan 53.
Propargyl-alkohol 116.
—— —— -pentacarbonsäure 475.
—— —— -säure 231.
Propenyl-benzoësäure 768, 803.
—— -tricarbonsäure 461.
Propiolsäure 231.
Propion 193.
Propionitril 291.
—— -säure 209.
Propionyl-benzoësäure 754.
—— -chlorid 235.
—— -propionsäure 265.
Propio-phenon 718.
—— —— -carbonsäure 754.
Propylaldehyd 181.
—— -alkohole 107.
—— -benzole 560.
—— -chlorid 73.
Propylen 62.
—— -chlorid 81.
—— -glycol 316.
Propylidenchlorid 81.
Propyliden-diessigsäure 413.

Propyliden-essigsäure 228.
Protagon = Lecithin.
Proteïnstoffe 988.
Protocatechu-aldehyd 713.
—— -säure 769.
Pseudo-carbostyril 949.
—— -cumidin 611.
—— -cumol 559.
—— -indoxyl 823.
—— -isatin 825.
—— -isatoxim 828.
—— -merie 31.
—— -nitrole 89, 90.
—— -purpurin 893.
Ptomaïne 329.
Pulvinsäure 882.
Purpurin 891.
Purpuroxanthin 891.
Purpursäure 433.
Putrescin 323.
Pyrazine 939.
Pyrazol 530, 917.
Pyrazolin 917.
Pyrazolon 917.
Pyrazolblau 921.
Pyren 915.
—— -chinon 915.
Pyridazine 939, 941.
Pyrimidine 940.
Pyridin 923, 927.
—— -carbonsäuren 932.
—— -dicarbonsäuren 933.
—— -tricarbonsäuren 935.
Pyridon 930.
—— -carbonsäure 932.
Pyro- siehe auch Brenz-.
—— -catechin 676.
—— -catechincarbonsäure 769.
—— -cinchonsäure 421.
Pyrrocoll 531.
Pyro-gallol 682.
—— -gallolcarbonsäure 774.
—— -gallussäure 682.
—— -glutaminsäure 457.
—— -koman 536.
—— -komensäure 537.
—— -mekazon 537.
—— -mekazonsäure 931.
—— -mekonsäure 537.
—— -mellithsäure 789.
Pyron 536.
—— -carbonsäure 536.
Pyroschleimsäure 510.
—— -tritarsäure 511.
—— -xylin 500.
Pyrrol 522.
—— -carbonsäure 530, 533.
—— -idine 321, 534.
—— -ketone 529.
—— -roth 524.
Pyrrolin 534.
Pyrroylcarbonsäure 532.
Pyrryl 529.
Pyrrylen 529.
Pyruvil 429.

Q.

Quartenylsäure 226.
Quecksilber-aethyl 165.
—— -diphenyl 609.
Quercetin 984.
Quercit 472, 685, 777.
Quercitrin 984.
Quercitron 984.

R.

Radicale 28, 49, 235.
Raffinose 496.
Rautenöl 194.
Resacetophenon 718.
Resocyanin = Methylumbelliferon 812.
Resorcin 677.
—— -gelb 637.
—— -phtaleïn 873.
Resorcyl-aldehyd 713.
—— -säure 769.
Reten 914.
—— -chinon 914.
Rheïnsäure = Chrysophans.
Rhodanessigsäure 346.
Rhodanin-roth 346.
—— -essigsäure 346.
—— -säure 346.
Rhodan-phenyl 600.

Rhodan-verbindungen 284.
Rhodeoretin = Convolvulin.
Rhodizonsäure 689.
Ricinelaïdinsäure 231.
Ricinusöl 449.
—— -säure 230.
Roccellsäure 414.
Rocellin 638, 904.
Römisch-Camillenöl 227.
—— -Kümmelöl 675.
Rohrzucker 493.
Rosaniline 860, 862.
Roshydrazin 867.
Rosolsäure 869.
Rubazonsäure 921.
Rubeanwasserstoff 271.
Ruberythrinsäure 889.
Rubin 864.
Rubidin 923.
Rüböl 449.
Rufigallussäure 774, 892.
Rufiopin 891.
Rufol 886.

S.

Safflor 984.
Safranin 965, 967.
Safrol 812.
Safransurrogat 673.
Saccharate 486.
Saccharin 473, 741.
Saccharon 474.
Saccharose 493.
Salicin 701.
Salicylaldehyd 712.
Salicylid 758.
Salicylige Säure 672.
Salicylsäure 757.
Saligenin 700.
Saliretin 701.
Salole 759.
Salpetersäurerester 128.
Santonin 985.
Santonsäure 985.
Saponin 984.
Saprin 323.
Sarkin 437.
Sarkosin 363.
Säureamide 244.
—— -anhydride 236, 341, 393.
—— -chloride 233.
—— -cyanide 235.
Säuregelb 634.
—— -grün 859.
—— -radicale 235, 343.
Scatol 821.
Scharlach 638, 904.
Schellack 983.
Schiessbaumwolle 500.
Schleimsäure 480.
Schwefel-allyl 124.
—— -aether = Aethylaether.
—— -cyan 285.
—— -kohlenstoff 369.
—— -säureester 129.
Schwefligsäureester 131.
Schweinfurtergrün 205.
Sebacinsäure 414.
Seignettesalz 465.
Seifen 217.
Senföle 287, 288, 599.
Senfölessigsäure 347.
Sesquiterpene 979.
Serin 451.
Shikimol 812.
Silicum-aethyle 159.
—— -phenyle 608.
Silicobenzoësäure 609.
Siliconylalkohol 159.
Silicopropionsäure 160.
Sinamin = Allylcyanamid.
Sinapin 973.
—— -säure 973.
Sinapolin 382.
Sinkalin = Cholin.
Skatol 821.
Smaragdgrün 673.
Solaröl 57.
Sorbin 492.
—— -säure 232.
Sorbit 476.
Sparteïn 968.
Spermacet = Wallrath.
Spermin 320.
Sprit 105.
Stannaethyle 167.
Stärke 497.
Stärkezucker 488.

Stearin 219, 448.
—— -aldehyd 183.
—— -säure 219.
Stearolsäure 233.
Stearon 194.
Stearoxylsäure 283.
Steinöl 56.
Stibaethyle 157.
Stibine 157.
Stilben 875.
—— -hydrat 878.
—— -carbonsäure 881.
Storax 797.
Strychnin 971.
Stycerin 702.
—— -säure 773.
Styphinsäure 678.
Styrax flüssiger s. Storax.
—— benzoïn 729.
Styracin 798.
Styrol 792.
Styrolenalkohol 699.
Styron 794.
Styrylalkohol 794.
Suberon 414.
Suberinsäure 413.
Substitution 70.
Succinaminsäure 405.
Succinyl-bernsteinsäure 265, 785.
—— -chlorid 404.
Succinimid 404.
Sulfamide 133, 645.
Sulfanilsäure 650.
Sulf- s. auch Thio.
—— -azide 640.
—— -carbamid 385.
—— -carbanil 599.
—— -carbaminsäuren 377, 601.
—— -carbanilid 603.
—— -harnstoff 385.
—— -hydantoïne 388, 605.
—— -imidobenzole 651.
Sulfine 124.
Sulfinide 741.
Sulfinsäuren 136, 645.
Sulfkohlensäuren 371, 372.
Sulfoxyde 122, 646.
Sulfone 122, 315, 645, 648.
Sulfobenzid 648.
Sulfo-diessigsäure 346.
Sulfo-essigsäure 250.
—— -säuren 133, 249, 644.
Sulfurethane 377, 601.
Sumpfgas 52.
Sycocerylalkohol 699.
Sylvestren 978.
Sylvinsäure 982.

T.

Talg 449.
Tannin 775.
Tartramid 466.
Tartrazin 479.
Tartrelsäure 465.
Tartronsäure 453.
Tartronylharnstoff 431.
Taurin 326.
Taurobetaïn 326.
Taurocholsäure 987.
Tautomerie 30.
Teraconsäure 422.
Teracrylsäure 228.
Tereben = Camphen.
Terebenthen 975.
Terebinsäure 459.
Terephtalsäure 780.
Terpene 973.
Terpentinöl 974.
Terpenylsäure 459.
Terpinen 978.
Terpin 976.
—— -hydrat 975.
Terpinolen 978.
Terpineol 981.
Tetracetylendicarbonsäure 423.
Tetra-methylenimin 321.
—— -methylenderivate 504.
—— -phenylaethan 881.
Tetrazokörper 631.
Tetrazol 535, 921.
Tetrazone 149, 643.
Tetrinsäure 268.
Tetrolsäure 232.
Tetroxybernsteinsäure 478.
—— -benzol 684.
—— -chinon 689.
—— -terephtalsäure 787.
Thallin 949.

Thalliumaethyle 166.
Thebaïn 969.
Theïn 438.
Theobromsäure 220.
Theobromin 438.
Thiacetsäure 238.
Thialdin 181.
Thiënon 521.
Thiënyl 518.
—— -acrylsäure 521.
—— -essigsäure 520.
Thio-acetanilid 594.
—— -aether 121.
—— -aldehyd 181.
—— -alkohole 121.
—— -amide 247.
—— -ammelin 299.
—— -anilin 670.
—— -benzoësäure 731.
—— -carbaminsäuren 377, 601.
—— -carbonylchlorid 369.
—— -cyansäuren 284, 286.
—— -cymol 675.
—— -diphenylamin 591.
—— -essigsäure 238.
—— -hydantoïne 388, 604.
—— -harnstoff 385.
—— -kohlensäuren 370, 372.
—— -methylen 177.
—— -naphten 817.
Thionin 592.
Thionursäure 430.
Thiophen 513.
Thiophenin 517.
—— -phenol 658.
Thiophensäure 519.
Thiophten 522.
Thiosäuren 238.
—— -schwefelsäureester 135.
—— -sinamin 387.
—— -sulfosäuren 135.
Thiotolen 515.
Thio-tolensäure 520.
—— -urethane 377, 601.
Thioxen 515.
Thymen 674.
Thymianöl 674.
Thymochinon 691.
—— -hydrochinon 682.
Thymoïl 691.
Thymol 674.
Tiglinsäure 227.
Tolan 876.
Tolubalsam 730.
—— -chinoline 950.
—— -chinon 691.
—— -hydrochinon 681.
Toluidine 610.
Tolu-nitril 723.
—— -phenazin 964.
Toluol 556.
Toluyl-aldehyd 709.
—— -ameisensäure 751.
—— -benzoësäure 854.
Toluylen 875.
Toluylen-blau 695.
—— -diamin 612.
—— -glycole 876.
—— -harnstoff 616.
—— -hydrat 878.
—— -rothgruppe 964.
Toluylsäuren 741.
Tolylalkohole 698.
Tolylenalkohol 699.
Tolyl-essigsäure 745.
—— -hydrazin 644.
—— -phtalid 854.
Traubensäure 467.
—— -zucker 488.
Trehalose = Mycose.
Triacetamid 249.
Tri-acetonamin 192.
—— -acetonin 192.
—— -amidobenzol 612.
—— -amidophenol 670.
—— -azol 535, 921.
—— -benzoylmethan 822.
—— -carballylsäure 461.
—— -carbopyridinsäure 935.
—— -chinoyl 690.
—— -chloracetylacrylsäure 268, 552.
—— -chlorhydrin 444.
—— -chlormilchsäure 350.
—— -decylsäure 219.
—— -mellithsäure 788.
—— -mesinsäure 787.
—— -methylamin 146.
—— -methylcarbinol 109.
—— -methylen 63, 501.

Trimethylenbromid 82.
—— -methylencarbonsäuren 502.
Tri-methylenderivate 82.
—— -methylenoxyd 316.
—— -methylessigsäure 216.
—— -methylphosphin 153.
—— -nitroacetonitril 294.
—— -oxymethylen 176.
—— -phenylamin 593.
—— -phenylbenzol 843.
—— —— -carbinol 856.
—— —— -essigsäure 855.
—— —— -guanidin 605.
—— —— -melamin 606.
—— —— -methan 855.
—— —— -methancarbons. 871.
—— —— -phosphin 608.
Trithiomethylen 176.
Tropasäure 766.
Tropäoline 630, 634, 637.
Tropeïne 972.
Tropidin 938.
Tropin 938.
Tyrosin 765.
Typen 32.

U.

Umbelliferon 811.
Umbellsäure 811.
Umlagerung, moleculare 74.
Undecylensäure 229.
Undecylsäure 218.
Undecolsäure 233.
Uramidobenzoësäure 738.
Uramil 430.
Ureïde 383, 427.
Urethane 373, 374, 598.
Uvitoninsäure 934.
Uvinsäure 511.
Uvitinsäure 782.

V.

Valeraldehyd 182.
Valeriansäuren 214.
Valeridin 182.
Valeritrin 182.
Valerolacton 355.
Valerylen 69.
Valylen 69.
Vanillin 714.
Vanillinalkohol 701.
Vanillinsäure 770.
Vaselin 57.
Veratol 677.
Veratrin 973.
Veratrumsäure 770.
Verseifung 127, 240.
Vesuvin 635.
Victoriablau 867.
—— -grün 858.
—— -orange 673.
Vinaconsäure 419, 502.
Vinyl 76.
—— -benzol 792.
—— -bromid 76.
—— -aethylaether 120.
—— -alkohol 114.
—— -sulfid 134.
—— -malonsäure 419.
Violanilin 967.
Violursäure 430.
Viridin 859.
Vulkanöl 56.
Vulpinsäure 882.

W.

Wachs 243.
Wallrath 243.
Weingeist 105.
—— -säure 464.
—— -stein 465.
Wintergrünöl 759.
Wismuthaethyle 169.
—— -phenyle 609.
Wollschwarz 901.

X.

Xanthochinsäure 954.
Xanthin 437.
Xanthochelidonsäure 537.
Xanthogen-amide 377.
—— -säuren 371.

Xeronsäure 422.
Xenylamin 835.
Xylenole 673.
Xylidine 611.
Xylidinsäure 782.
Xylochinon 691.
Xylole 556.
Xylorcin 682.
Xylylenbromid 557.
Xylylsäuren 745.

Z.

Zimmt-aldehyd 794.
—— -alkohol 794.
—— -öl 794.
—— -carbonsäure 814.
—— -säure 797.
Zinkaethyl 163.
Zinnaethyle 167.
Zucker 483.
—— -säure 479.

Universitäts-Buchdruckerei von Carl Georgi in Bonn.