

BIOCHEMISCHES HANDLEXIKON

BEARBEITET VON

H. ALTENBURG-BASEL, I. BANG-LUND, K. BARTEIT-PEKING, FR. BAUM-GÖRLITZ,
C. BRAHM-BERLIN, W. CRAMER-EDINBURGH, K. DIETERICH-HELFENBERG, R. DIT-
MAR-GRAZ, M. DOHRN-BERLIN, H. EINBECK-BERLIN, H. EULER-STOCKHOLM,
E. ST. FAUST-WÜRZBURG, C. FUNK-LONDON, O. v. FÜRTH-WIEN, O. GERNGROSS-BERLIN,
V. GRAFE-WIEN, O. HESSE-FEUERBACH, K. KAUTZSCH-BERLIN, FR. KNOOP-FREI-
BURG I. B., R. KOBERT-ROSTOCK, R. LEIMBACH-HEIDELBERG, J. LUNDBERG-STOCK-
HOLM, O. NEUBAUER-MÜNCHEN, C. NEUBERG-BERLIN, M. NIERENSTEIN-BRISTOL, O. A.
OESTERLE-BERN, TH. B. OSBORNE-NEW HAVEN, CONNECT., L. PINCUSOHN-BERLIN,
H. PRINGSHEIM-BERLIN, K. RASKE-BERLIN, B. v. REINOLD-KOLOZSVÁR, BR. RE-
WALD-BERLIN, A. ROLLETT-SCHWANHEIM, P. RONA-BERLIN, H. RUPE-BASEL,
FR. SAMUELY-FREIBURG I. B., H. SCHEIBLER-BERLIN, J. SCHMID-BRESLAU, J. SCHMIDT-
STUTTGART, E. SCHMITZ-FRANKFURT A. M., M. SIEGFRIED-LEIPZIG, E. STRAUSS-
FRANKFURT A. M., A. THIELE-BERLIN, G. TRIER-ZÜRICH, W. WEICHARDT-
ERLANGEN, R. WILLSTÄTTER-ZÜRICH, A. WINDAUS-FREIBURG I. B., E. WINTERSTEIN-
ZÜRICH, E. WITTE-BERLIN, G. ZEMPLÉN-SELMECZBÁNYA, E. ZUNZ-BRÜSSEL

HERAUSGEGEBEN VON

PROFESSOR DR. EMIL ABDERHALDEN

DIREKTOR DES PHYSIOLOG. INSTITUTES DER TIERÄRZTLICHEN
HOCHSCHULE IN BERLIN

I. BAND, 1. HÄLFTE

KOHLENSTOFF, KOHLENWASSERSTOFFE,
ALKOHOLE DER ALIPHATISCHEN REIHE, PHENOLE



BERLIN
VERLAG VON JULIUS SPRINGER
1911

ISBN-13:978-3-642-88962-2
DOI:10.1007/978-3-642-90817-0

e-ISBN-13:978-3-642-90817-0

Softcover reprint of the hardcover 1st edition 1911

Vorwort.

Wir besitzen im „Beilstein“ ein Werk von unvergänglichem Werte, das uns über jede einzelne organische Verbindung lückenlos orientiert. Die Zahl der mitgeteilten Verbindungen übersteigt bereits 100 000! Unter diesen Stoffen befinden sich zahlreiche, die den physiologischen Chemiker und den auf verwandten Gebieten Arbeitenden besonders interessieren. Es sind dies alle in der Natur vorkommenden Stoffe. Diese unter der großen Zahl von ausschließlich im Laboratorium synthetisch dargestellten Körpern herauszufinden ist keine leichte Aufgabe und oft mit großen Zeitverlusten verknüpft. Wir besitzen mehrere Werke, welche uns über einige der wichtigsten Verbindungen dieser Art Auskunft geben. Es sei an das Werk von H. Thierfelder: Felix Hoppe-Seylers Handbuch der physiologisch-chemischen Analyse usw., an die Deskriptive Biochemie von Sigmund Fränkel, an Olof Hammarstens physiologische Chemie erinnert. Dem Zwecke dieser Werke entsprechend sind nur die allerwichtigsten Verbindungen und einige ihrer charakteristischsten Derivate angeführt. Will man sich über irgendeine Gruppe von Verbindungen eingehendere Auskunft verschaffen, dann ist man genötigt, sich des „Beilsteins“ zu bedienen oder die Originalliteratur nachzusehen. Nur für einige wenige Klassen von Verbindungen, wie z. B. für die Fette, Eiweißstoffe, Fermente usw., besitzen wir Monographien.

Je weiter die Forschung auf dem Gebiete der physiologischen Chemie fortschreitet, um so mehr lehnt sie sich in ihrer ganzen Forschungsart und ihren Arbeitsmethoden an die reine Chemie an. Die physiologische Chemie war und wird nie die ausschließliche Domäne des Mediziners werden. Bis vor kurzem verwandte der physiologische Chemiker im wesentlichen analytische Methoden zu seinen Arbeiten. Die Synthese blieb dem Chemiker von Fach überlassen. Jetzt wird hüben und drüben analytisch und synthetisch gearbeitet. Immer mehr beginnt auch der physiologische Chemiker sich der synthetischen Methoden zu bedienen. Seitdem Emil Fischer auf dem Gebiete der Eiweißchemie gezeigt hat, wie erfolgreich die Synthese beim Aufsuchen von komplizierteren Abbaustufen aus Proteinen sein kann, wird der Versuch, durch Aufbau mannigfaltiger Verbindungen den Nachweis von in der Natur vorkommenden Stoffen zu erleichtern, nicht mehr aus der Reihe der Aufgaben des physiologischen Chemikers verschwinden. Noch auf einem anderen Gebiete ist ein erfolgreicher Vorstoß mit Hilfe synthetischer Methoden unternommen worden, nämlich beim Studium des intermediären Stoffwechsels. Die Frage der Art des Abbaus bestimmter Verbindungen hat zur Darstellung einer großen Reihe von Körpern geführt, die gestatten, von Stufe zu Stufe zu verfolgen, an welcher Stelle des Moleküls die Zelle mit ihren Fermenten den Angriff eröffnet und über welche Stufen der Abbau führt. Ganz neue Probleme und zum Teil ganz unerwartete Ergebnisse folgten diesen Studien. Es sei nur an die erfolgreichen Untersuchungen von Neubauer über den Abbau aromatischer Säuren, an die Verfolgung des Abbaues von Fettsäuren durch Knoop, Friedmann u. a. und an die Arbeiten über die Bildung der Acetonkörper von Embden, Blum, Friedmann, Dakin u. a. erinnert. Endlich sei auch noch auf das große Gebiet der Fermentstudien hingewiesen. Seitdem Emil Fischer auf die Beziehungen zwischen Struktur resp. Konfiguration des Substrates und dessen Angreifbarkeit durch Fermente hingewiesen hat, sind auch hier für den physiologischen Chemiker eine Fülle von Problemen aufgetaucht, die er nur mit Hilfe synthetischer Arbeit nach allen Richtungen erschöpfen kann.

Diese wenigen Hinweise auf einzelne Arbeitsgebiete mögen zeigen, wie sehr der physiologische Chemiker heutzutage auf die Ergebnisse der reinen Chemie angewiesen ist. Er muß orientiert sein über das, was bereits erforscht ist. Es muß ihm die Möglichkeit geschaffen werden, auf jedem einzelnen Gebiete ohne großen Zeitverlust zu erfahren, welche Verbindungen bekannt sind, wie weit ihre Konstitution aufgeklärt ist, welche Derivate die wichtigsten und welche bis jetzt dargestellt sind. Auch die Ergebnisse der rein physiologischen Forschung müssen ihm zugänglich gemacht werden. Der physiologische Chemiker muß ebenso, wie der Chemiker, die Grenzen seines Arbeitsgebietes genau kennen und wissen, an welchen Stellen seine Arbeit einzusetzen hat.

Der Plan, ein Werk zu schaffen, das der Eigenart des Arbeitsgebietes des physiologischen Chemikers Rechnung trägt und über das gesamte Material der in der Natur vorkommenden Stoffe Aufschluß gibt, liegt schon mehrere Jahre zurück. Seiner Ausführung standen mancherlei Bedenken entgegen. Vor allem erschien es uns von manchen Gesichtspunkten aus bedenklich, dem so vorzüglich redigierten „Beilstein“ ein in gewissem Sinne analoges Werk auf dem Gebiete der physiologischen Chemie zur Seite zu stellen. Dann kam hinzu, daß es fast unmöglich ist, ein derartiges Werk lückenlos zu gestalten, ohne es seines Charakters zu berauben. Der physiologische Chemiker ist gewohnt, die einzelnen Verbindungen nach ihrer physiologischen Zusammengehörigkeit zu betrachten und erst in zweiter Linie nach ihrer chemischen Zusammensetzung. Unser Grundplan war, die Eigenschaften aller Verbindungen, die in der Natur vorkommen, zusammenzufassen, und zwar sowohl die chemischen, physikalischen als auch die physiologischen. Nur in einzelnen Fällen sind wir über diese Grenze hinausgegangen, und zwar dann, wenn es sich um Verbindungen handelt, die der physiologische Chemiker häufiger braucht: so sind z. B. die racemischen Polypeptide, racemische Aminosäuren und auch zum Teil Antipoden der in der Natur vorkommenden optisch-aktiven Aminosäuren aufgenommen worden, ebenso synthetisch aufgebaute Glucoside, die bis jetzt in der Natur nicht aufgefunden worden sind, ferner die Grundstoffe der Alkaloide usw.

Soweit es, ohne allzu häufige Wiederholungen, möglich war, sind die einzelnen Verbindungen in zusammengehörenden Gruppen abgehandelt worden. So finden sich die Proteine mit ihren Abbaustufen und ihren Bausteinen vereinigt, ferner die Fette, Phosphatide, Sterine usw. Nur im ersten Bande kommt eine mehr rein chemische Einteilung zum Durchbruch. Hier war eine gewisse Anlehnung an den „Beilstein“ ganz unvermeidlich.

Das gewählte System der Einteilung des ganzen Stoffes hatte den Vorteil, daß es eine Gruppierung ergab, die dem physiologischen Chemiker geläufig ist, und ferner war es möglich, bestimmte Gebiete in einen Band zu vereinigen. Es bietet den Nachteil, daß Wiederholungen unvermeidbar waren, und daß manche Verbindungen wohl trotz aller Aufmerksamkeit fehlen dürften. Es betrifft dies in erster Linie diejenigen Körper, für die noch keine bestimmte Zugehörigkeit erwiesen ist. Bei einer fortlaufenden alphabetischen Anordnung des gesamten Materials oder bei einer Einteilung nach rein chemischen Gesichtspunkten wäre dieser Fehler viel eher vermieden worden.

Auch innerhalb der einzelnen Gebiete erfolgte die Anordnung, soweit das nach dem Stand der ganzen Forschung möglich war, in erster Linie nach der Zusammengehörigkeit der einzelnen Verbindungen.

Die Hauptschwierigkeit ergab sich bei der Abgrenzung des ganzen Materials und vor allem der Derivate. Der Plan, nur die wichtigsten Derivate anzuführen, scheiterte an der Unmöglichkeit, von Fall zu Fall zu entscheiden, welche Derivate aufzunehmen waren und welche nicht. Derivate, die dem einen Forscher unentbehrlich erscheinen, sind für einen anderen weniger wertvoll und umgekehrt. Es gab aus diesem Dilemma nur den einen Ausweg, nämlich alle Derivate zu bringen, sofern sie direkt mit den in der Natur vorkommenden Verbindungen in Zusammenhang stehen. Derivate von Derivaten sind im allgemeinen nicht aufgenommen worden.

Trotz aller Bemühungen ist es nicht gelungen, im ganzen Werke eine vollständige Einheitlichkeit zu erzielen. In manchen Gebieten macht sich die Individualität des Bearbeiters mehr oder weniger geltend, doch dürfte im allgemeinen überall der Grundplan — entsprechend dem Zweck des ganzen Werkes — uneingeschränkt zum Ausdruck kommen.

Bemerkt sei noch, daß bei der Darstellung der Methoden zur Gewinnung der einzelnen Verbindungen Rücksicht auf das Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden genommen worden ist. Besondere Sorgfalt wurde auf die Auswahl der Literatur gelegt. Im allgemeinen ist jede angeführte Tatsache mit einem Zitate belegt, so daß es leicht sein dürfte, sich von den einzelnen Angaben aus in der Originalliteratur weiter zu orientieren.

Das große Werk verdankt seine Entstehung in erster Linie der Bereitwilligkeit zahlreicher Fachgenossen, die Bearbeitung der einzelnen Gebiete zu übernehmen. Es gereicht mir zur großen Freude, auch an dieser Stelle ihnen allen für die unermüdliche Mitarbeit meinen herzlichsten Dank aussprechen zu dürfen. Besonderer Dank gebührt vor allen aber den Forschern, die sich bereit finden ließen, ihr eigenes Arbeitsgebiet für dieses Werk zu bearbeiten und dadurch ihre persönlichen Kenntnisse und Erfahrungen zum Ausdruck zu bringen.

Zum Schlusse gebe ich dem Wunsche Ausdruck, es möchten mir Irrtümer und Lücken mitgeteilt werden. Fortlaufende Ergänzungsbände sollen das Werk stets auf der Höhe der Zeit erhalten.

Berlin, Juni 1910.

Emil Abderhalden.

Nachwort.

Das biochemische Handlexikon soll über die in der Natur vorgebildeten organischen Verbindungen und deren Bausteine möglichst lückenlos orientieren. Tier- und Pflanzenwelt sind gleichmäßig berücksichtigt. Der auf dem Gebiete der Biochemie Forschende soll erfahren, welche Substanzen bereits bekannt sind, wo sie vorkommen, welche Eigenschaften sie haben usw. Er soll auch mit Leichtigkeit feststellen können, wo sich noch Lücken finden.

Schon im Vorwort ist der mannigfaltigen Schwierigkeiten gedacht worden, die der Redigierung eines ein so gewaltiges Gebiet umfassenden Werkes entgegenstehen. Sie betreffen einerseits die möglichst gleichartige Bearbeitung der einzelnen Kapitel, andererseits die Auswahl des Stoffes. Hier war der Gedanke maßgebend, daß ein derartiges Werk viele Jahre hindurch ein brauchbarer Führer sein muß. Gebiete, die dem Biochemiker heute noch ziemlich ferne liegen, können morgen schon im Mittelpunkt des Interesses stehen. Es gilt dies besonders von den zahlreichen Substanzen, die die Pflanzenwelt hervorbringt. Eine Fülle dieser Verbindungen sind in ihren Beziehungen zum Zellstoffwechsel der Pflanze noch gar nicht erforscht, und noch weniger wissen wir über ihr Verhalten im tierischen Organismus. Sollte das Lexikon dazu beitragen, durch die Zusammenstellung der in der Natur vorkommenden Substanzen Anregungen zu neuen Fragestellungen zu geben, dann wäre schon ein bedeutungsvoller Zweck des ganzen Werkes erfüllt.

Gewiß hat das Werk noch viele schwache Stellen. Die Bearbeitung ist nicht überall eine gleichmäßige. Es fehlen sicher auch noch einige Substanzen. Auffallen wird besonders, daß die Derivate speziell im ersten Bande eine ziemlich ausführliche Wiedergabe erfahren haben. Man wird einwenden, daß hier wohl der „Beilstein“ genügt hätte. Bei genauerem Zusehen wird man jedoch erkennen, daß gerade in der Auswahl der Derivate viel Überlegung und Arbeit steckt. Ein Zuviel erschien besser als ein Zuwenig. Das Lexikon ist kein Lehrbuch; es ist vielmehr in erster Linie ein Werk zum Nachschlagen. Finden sich Derivate, die zurzeit noch weniger Interesse haben, so können diese übergangen werden. Kein Derivat ist ohne eine bestimmte Absicht aufgenommen worden. Bald waren Beziehungen zu anderen Substanzen maßgebend, bald sollten wichtige Umwandlungen angedeutet werden, bald gemeinsame Gruppenreaktionen usw.

Viel Kopfzerbrechen verursachte die Erstellung der Register der einzelnen Bände. Das zweckmäßigste wäre ohne Zweifel ein möglichst ausführliches Sachregister gewesen. Jedes Derivat, jeder Hinweis auf ein bestimmtes Vorkommen, jede Beziehung zu anderen Stoffen usw., müßte im Register zu finden sein. Der Durchführung eines so ausführlichen Sachregisters traten jedoch große Bedenken rein praktischer Art entgegen. Das ganze Werk hat bereits einen sehr großen Umfang angenommen. Ein ausführliches Sachregister würde

diesen über $\frac{1}{3}$ vermehren! Eine erhebliche Steigerung des Preises des ganzen Werkes wäre die Folge. Diese Überlegung führte zu einem Kompromiß. Es sind im allgemeinen nur die Verbindungen selbst im Sachregister angeführt. Die Derivate dagegen sind meist weggelassen. Diese findet man ohne Mühe im Text. Sie sind ja innerhalb jeder Verbindung registerartig geordnet. Erweist sich das Werk als nützlich, dann wird es ein leichtes sein, in einem Generalregister all das oben Angeführte wiederzugeben.

Wie bereits im Vorwort betont worden ist, besteht die Absicht, das Werk durch Ergänzungsbände, die alle zwei Jahre erscheinen sollen, fortlaufend zu vervollständigen. Dabei wird sich auch Gelegenheit finden, noch vorhandene Lücken auszumerzen. In der Folge wird sich das Werk zu einem Jahresbericht über alle Forschungen auf dem Gebiete der Biochemie entwickeln. Möge es in weiten Kreisen gute Aufnahme finden und den angestrebten Zweck möglichst vollständig erfüllen. Hinweise auf Fehler und auf Lücken werden stets mit großem Dank entgegengenommen.

Berlin, 1. August 1911.

Emil Abderhalden.

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
Kohlenstoff. Von Dr. phil. Albrecht Thiele - Berlin	1
Kohlenwasserstoffe.	
Natürliche Bitumina (Das Erdöl und seine Verwandten). Von Dr. phil. Fritz	
Baum - Berlin	8
Die natürlichen Bitumina	9
Grenzkohlenwasserstoffe (Paraffine, Methankohlenwasserstoffe)	22
Methan (Sumpfgas, Grubengas, Methylwasserstoff, Formen)	23
Äthan (Äthylwasserstoff, Dimethyl, Methylmethan)	55
Propan	77
Butane C_4H_{10}	87
Pentane C_5H_{12}	89
Hexane C_6H_{14}	93
Heptane C_7H_{16}	100
Octane C_8H_{18}	104
Nonane C_9H_{20}	106
Decane $C_{10}H_{22}$	107
Undecane $C_{11}H_{24}$	110
Dodecan $C_{12}H_{26}$	111
Tridecan $C_{13}H_{28}$	112
Tetradecan $C_{14}H_{30}$	112
Pentadecane $C_{15}H_{32}$	113
Hexadecane $C_{16}H_{34}$	113
Heptadecane $C_{17}H_{36}$	114
Octodecane $C_{18}H_{38}$	115
Nonadecane $C_{19}H_{40}$	115
Eikosane $C_{20}H_{42}$	116
Heneikosane $C_{21}H_{44}$	116
Dokosane $C_{22}H_{46}$	117
Trikosane $C_{23}H_{48}$	117
Tetrakosane $C_{24}H_{50}$	118
Pentakosane $C_{25}H_{52}$	118
Hexakosane $C_{26}H_{54}$	118
Heptakosane $C_{27}H_{56}$	118
Octokosane $C_{28}H_{58}$	119
Nonokosane $C_{29}H_{60}$	119
Hentriakosane $C_{31}H_{64}$	119
Dotriakontane $C_{32}H_{66}$	120
Tettriakontane $C_{34}H_{70}$	120
Pentatriakontane $C_{35}H_{72}$	120
Olefine C_nH_{2n}	121
Äthylen (Äthen, Elayl, ölbildendes Gas)	121
Propylen	125
Butylen	128
Amylene	129
Polymethylene und Terpene	131
Cyclische Polymethylene C_nH_{2n}	131
Cyclische Polymethylene C_nH_{2n-2} (Naphthylene)	143
Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-4}	146
Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6}	148
Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-8}	149

	Seite
Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-10}	149
Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-12}	150
Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-16}	150
Kohlenwasserstoffe unbestimmter Konstitution	151
Kohlenwasserstoffe der Terpenreihe	152
I. Terpene	152
II. Sesquiterpene	155
Aromatische Kohlenwasserstoffe. Von Dr. phil. Fritz Baum - Berlin	157
Benzol	157
Toluol	231
o-Xylol	254
m-Xylol (Isoxylol)	263
p-Xylol	271
Diäthylbenzol	280
Isopropylbenzol (Cumol, Methoäthylphen)	281
Pseudocumol (1, 2, 4-Trimethylbenzol)	285
Mesitylen (1, 3, 5-Trimethylbenzol)	292
(p-)Cymol, p-Methylisopropylbenzol	301
m-Cymol, m-Methylisopropylbenzol, Isocymol.	309
Durool (s- oder 1, 2, 4, 5-Tetramethylbenzol)	312
(β - oder) Isodurool (asymm. oder 1, 2, 3, 5-Tetramethylbenzol)	315
Symm. oder 1, 3, 5-Diäthyltoluol (1-Methyl-3, 5-diäthylbenzol)	317
Isoamylbenzol	318
Styrol (Phenyläthylen, Vinylbenzol)	319
Naphthalin (Naphthen)	326
Anthracen	344
Phenanthren	353
Fluoranthren (Idryl)	359
Pyren (Phenylennaphthalin)	360
Chrysen.	362
Reten (8-Methyl-5-methoäthyl-phenanthren)	365
Fichtelit	367
Idrialin	368
Alkohole.	
Gesättigte, einwertige Alkohole der aliphatischen Reihe. Von Dr. phil. Otto Gerngroß - Berlin	369
Methylalkohol (Methanol)	369
Äthylalkohol (Äthanol)	386
Normaler (primärer) Propylalkohol [Propanol-(1)]	420
Isopropylalkohol, sekundärer Propylalkohol [Propanol-(2)]	428
Normaler Butylalkohol [Butanol-(1)]	432
Isobutylalkohol [2-Methylpropanol-(1)]	437
Normaler Amylalkohol [Pentanol-(1)]	442
Isoamylalkohol, Gärungsalkohol [2-Methylbutanol-(4)]	444
d-Amylalkohol [2-Methylbutanol-(1)]	456
Normaler Hexylalkohol [Hexanol-(1)]	461
Isohexylalkohol [4-Methylpentanol-(1)]	463
Methyläthylpropylalkohol, aktiver Hexylalkohol [3-Methylpentanol-(1)]	463
Normaler Heptylalkohol [Heptanol-(1), Önanthalkohol]	464
Methylamylcarbinol, sekundärer Heptylalkohol [Heptanol-(2)]	466
Normaler Octylalkohol [Octanol-(1), Caprylakohol]	467
Methyl-n-hexylcarbinol, sekundärer Octylalkohol [Octanol-(2)]	469
n-Nonylalkohol (Nonanol-(1)]	471
Sekundäre Nonylalkohole	472
Sekundärer Hendekatylalkohol	473, 474
Normaler Dodekylalkohol [Dodekanol-(1)]	474
Pisangcerylalkohol	474
Cetylalkohol, Hexadecylalkohol (Äthal)	475
Octadecylalkohol.	477
Medicagol	478
Eikosylalkohol.	478
Carnaubylalkohol	478
Cerylalkohol.	479
Isocerylalkohol	480

	Seite
Myricylalkohol (Melissylalkohol)	480
Psyllostearylalkohol	482
Tarchonylalkohol	482
Ungesättigte einwertige Alkohole der aliphatischen Reihe. Von Dr. phil. et med.	
Ludwig Pincussohn - Berlin	483
Allylalkohol (1-Hydroxypropylen)	483
Alkohole aus Wollfett	489
Lanolinalkohol.	490
Glutinol	490
Vitol	490
Cerosin	491
Hippokoprosterin, Chortosterin	491
Alkohole (?) aus Cochenille	492
Anthemol	492
Ficocerylalkohol	493
Alkohole (?) aus Ficus gummiflua	493
Zweiwertige Alkohole der aliphatischen Reihe. Von Dr. phil. et med. Ludwig	
Pincussohn - Berlin	495
Unbenannte Alkohole aus Carnaubawachs	495
Coccerylalkohol	495
Glutanol	496
Vitoglykol	496
Dreiwertige Alkohole der aliphatischen Reihe. Von Dr. phil. et med. Ludwig	
Pincussohn - Berlin	497
Glycerin	497
Oenocarpol	529
Die Phenole. Von Dr. phil. H. Einbeck - Berlin.	
1. Einwertige Phenole und deren Äther	530
Phenol, Carbonsäure	530
2. Substituierte einwertige Phenole und deren Äther	561
Kresole, Methylphenole	561
o- β -Kresol, o-Methylphenol	564
m- β -Kresol, m-Methylphenol	568
p- β -Kresol, p-Methylphenol	572
o-Phlorol, 2-Äthylphenol	577
m-Phlorol, 3-Äthylphenol	578
1, 2-Xylenol-(4), 1, 2-Dimethylphenol-(4)	578
1, 3-Xylenol-(4)	579
1, 3-Xylenol-(5)	580
Carvacrol, Cymophenol, 1-Methyl-4-methoäthylphenol-(2)	580
Thymol, 1-Methyl-4-methoäthylphenol-(3)	584
Thymochinon, 1-Methyl-4-methoäthylphenol-(2, 5)	591
Thymohydrochinon, 1-Methyl-4-methoäthylphenol-(2, 5), Oxythymol	593
Chavicol, 1 ² -Propenyl-phenol-(4)	594
Methylchavicol, Esdragol, 1 ² -Propenyl-phenol-(4)-methyläther	595
Anethol, p-Anol-methyläther, 1 ¹ -Propenyl-phenol-(4)-methyläther	598
3. Zweiwertige Phenole und deren Äther	603
Brenzcatechin, 1, 2-Phendiol	603
Allylbrenzcatechin, Allyl-1-phenol-(3, 4)	611
Guajacol, Brenzcatechinmethyläther, Phendiol-(1, 2)-methyläther-(1)	611
Äthylguajacol, 1-Äthylphenol-(3, 4)-3-methyläther	617
Propylguajacol, 1-Propylphenol-(3, 4)-3-methyläther, Cörolignol, Blauöl	617
Resorcin, m-Dioxybenzol	617
Hydrochinon, p-Dioxybenzol	626
p-Benzochinon, gewöhnliches Chinon	634
4. Substituierte zweiwertige Phenole und deren Äther	639
Orcin, 1-Methylphenol-(3, 5)	639
β -Orcin, 1, 4-Dimethylphenol-(3, 5)	644
1, 2-Dimethylphenol-(3, 5)	645
Kresol, Homobrenzcatechin-, Methylphenol-(3, 4)-3-methyläther	645
Betelphenol, Chavibetol, 1 ² -Propenylphenol-(3, 4)-4-methyläther	646
Eugenol, 1 ² -Propenylphenol-(3, 4)-3-methyläther	647

	Seite
Eugenolmethyläther	654
Isoeugenol, 1 ¹ -Propenylphendiol-(3, 4)-3-methyläther	656
Isoeugenolmethyläther	659
Safrol, 1 ² -Propenylphendiol-(3, 4)-methyläther	660
Isosafrol, 1 ² -Propenylphendiol-(3, 4)-methyläther	663
5. Dreiwertige Phenole und deren Äther	667
Pyrogallol, 1, 2, 3-Phentriol	667
Phloroglucin, 1, 3, 5-Phentriol	674
Methylphloroglucin, 2, 4, 6-Trioxytoluol	681
Methylphloroglucinbutanon	682
β -Methylphloroglucinmethyläther	682
Aspidinol, Methylphloroglucinmethylätherbutanon	682
Dimethylphloroglucin, 2, 4, 6-Trioxo-1, 3-dimethylbenzol	683
Filicinsäure, sekundäres 1, 1-Dimethylphloroglucin	683
Filicinsäurebutanon	683
Trimethylphloroglucin, 2, 4, 6-Trioxo-1, 3, 5-trimethylbenzol	683
Methylfilicinsäure, sek. 1, 1, (3- oder 5)-Trimethylphloroglucin	684
6. Substituierte dreiwertige Phenole und deren Äther	684
Asaron, 1 ¹ -Propenylphentriol-(2, 4, 5)	684
Myristicin, 1 ² -Propenylphentriol-3, 4-methylen-5-methyläther	686
Isomyristicin, 1 ¹ -Propenylphentriol-3, 4-methylen-5-methyläther	687
Elemicin, 1-Allylphentriol-(3, 4, 5)-trimethyläther	689
Isoelemicin, 1 ¹ -Propenylphentriol-(3, 4, 5)-trimethyläther	689
7. Substituierte vierwertige Phenole	689
Apiol, 1 ² -Propenylphentretol, 3, 4-methylen-2, 5-dimethyläther, Petersiliencampher	689
Isoapiol, 1 ¹ -Propenylphentretolmethylenmethyläther	691
Dillölapiol, 1-Allyl-5, 6-dimethoxy-3, 4-methylenedioxybenzol	693
Dillölisapiol, Tetraoxy-1-propenyl-(1)-benzol	693
1-Allyl-2, 3, 4, 5-tetramethoxybenzol	694
Iretol, 1, 2, 3, 5-Phentretol-2-methyläther	694
Antiarol, 1, 2, 3, 5-Tetraoxybenzol-1, 2, 3-trimethyläther	695
8. Naphthochinone. Lapachol, Iuglon	695
Lapachol, Oxyamylennaphthalinchinon, Grönhartin, Taigusäure	695
Lomatiol, α -Oxylapachol	697
Iuglon, 5- α -Oxynaphthochinon	699
α -Hydrojuglon, 1, 4, 5-Naphthentriol	700
β -Hydrojuglon, 1, 4, 5-Naphthentriol	700
9. Phenole unbekannter Zusammensetzung	701
Panicol	702
Cynanchol	702
Paracotol	702
Urushiol, Urushinsäure, Urushin	702
Pratol	703
Pratensol	703
Phenol C ₁₅ H ₁₀ O ₆	703
Olenitol	704
Aloesoltetrachlorderivat	704
Urugol	704
Alkohole der aromatischen Reihe. Von Dr. phil. et med. Ludwig Pincussohn-Berlin.	
Benzylalkohol (Phenmethylol)	705
Phenyläthylalkohol, Benzylcarbinol, Phenäthylol	719
Xylalalkohol	719
Phenylpropylalkohol, Phenpropylol	720
p-Cuminalkohol (4-Methoxyäthylphenmethyl)	720
Phellylalkohol (Cerin)	721
Sycocerylalkohol	722
Lactucerol	722
Quebrachol	723
Cupreol	723
Cinchol	724
Cholestol	724
Illicylalkohol	725
Mochylalkohol	725

	Seite
Styron, Zimtalkohol, Phenpropenylol	726
Lupeol	727
Alstol	729
Alstonin, Isoalstonin	730
o-Oxybenzylalkohol, Phenylmethylol, Saligenin	730
Vanillylalkohol, 3, 4-Phendiolmethylol, 3-methyläther	734
Piperonylalkohol, 3, 4-Phendiolmethylol, methylenäther	735
Coniferylalkohol, 3, 4-Phendiolpropenylol, 3-methyläther	735
Cubebin, 3, 4-Phendiolpropenylol, 3, 4-methylenäther	736
Syringin, Methoxyconiferin	737
Syringenin, Oxyconiferylalkohol-dimethyläther	737
Hydrovanilloin, Diphenyldiol-(3, 4)-äthandiol, 3-dimethyläther	738
Masopin	738
Alcornol	738
Echicerin	739
Echitin	740
Echitein	740
Echiterin	741
Icacin	741
Euphorbon	741
Brein	743
Angelicin	743
Urson	744
Paltreubin	745
Phasol	745
Vitin	746
Rhamnol	747
Casimirol	747
Arnidiol	748
Friedelin	749
Onocol (Onocerin)	749
Alkohol aus Insektenpulver	749
Alkohol aus Dacryodes hexandra	750
Castorin	750
Ambrain	751

Aldehyde und Ketone der aliphatischen Reihe. Von Dr. phil. Albrecht Thiele-Berlin.

A. Aldehyde	752
Formaldehyd, Ameisensäurealdehyd	752
Acetaldehyd, Essigsäurealdehyd	765
n-Butyraldehyd	771
Isovaleraldehyd	772
n-Caprinsäurealdehyd	774
Önanthaldehyd, Önanthol	774
n-Octylaldehyd	775
n-Nonylaldehyd	775
n-Decylaldehyd	776
n-Laurinaldehyd	777
Myristinaldehyd	777
α , β -Hexylenaldehyd (Blätteraldehyd)	777
Citral, Geranial	778
Citronellal	781
Aldehydalkohol	782
Cimicinaldehyd	783
B. Ketone	783
Aceton, Dimethylketon	783
Methyläthylketon, Butanon	797
Methylpropylketon, Pentanon	799
Methylisopropylketon, Methylbutanon	800
Methyl-n-amylketon, 2-Heptanon	801
Äthyl-n-amylketon, 3-Octanon	802
Methyl-n-heptylketon, 2-Nonanon	803
Methyl-n-nonylketon, 2-Undecanon	803
Methylheptenon	804
Diacetyl	806

	Seite
Aldehyde und Ketone der aromatischen Reihe. Von Dr. phil. E. Witte - Berlin-Südende.	
A. Aldehyde	808
Benzaldehyd, Bittermandelöl	808
p-Cuminaldehyd, Cuminol, 4-Methoxyethylphenethylal	821
Tetrahydrocuminaldehyd, Phellanchal	823
Perillaaldehyd, 1-Methyl-4-isopropenylhexen-1-al-1 ¹	824
Salicylaldehyd, o-Oxybenzaldehyd, 2-Phenolmethylal	825
m-Oxybenzaldehyd	830
p-Oxybenzaldehyd, 4-Phenolmethylal	830
Anisaldehyd, p-Methoxybenzaldehyd	833
p-Methoxysalicylaldehyd	836
Protocatechualdehyd, 3, 4-Dioxybenzaldehyd	837
Vanillin, Protocatechualdehyd-3-methyläther	837
Pipernonal, Heliotropin, Protocatechualdehydmethylenäther	842
Asarylaldehyd, 2, 4, 5-Trimethoxybenzaldehyd	844
Hydrozimaldehyd	845
Zimaldehyd, Phenpropenylal	846
o-Methoxyzimaldehyd, β -Methyläthercumaraldehyd	851
p-Methoxyzimaldehyd	852
Furfural	852
2-Methyl-5-methylfuran, symmetrisches Methylfurfural	858
Dimethylfurfural	860
Aldehyd aus dem Lemongrasöl	860
Aldehyd aus dem Gingergrasöl	860
Rhinacanthin	860
Ostruthin	861
Aldehyd aus dem falschen Campherholzöl	861
B. Ketone	862
Acetophenon, Methylphenylketon, Acetylbenzol, Methylbenzoyl	862
Acetotoluol	867
o-Oxyacetophenon	867
o-Oxyacetophenonmethyläther	868
m-Oxyacetophenon	869
p-Oxyacetophenon	869
Resacetophenon, 2, 4-Dioxyacetophenon	870
Paeonol, Resacetophenon-4-methyläther	870
Acetobrenzcatechin, 3, 4-Dioxyacetophenon	871
Acetovanillin, Acetobrenzcatechin-3-methyläther	872
Phloracetophenon, 2, 4, 6-Trioxycetophenon	873
Phloracetophenondimethyläther-(4, 6)	873
Naringenin, 2, 4, 6-Trioxy-4-oxystyrylketon	874
Eriodictyol, 2, 4, 6-Trioxy-3, 4-dioxystyrylketon	874
Homoeioidictyol, 2, 4, 6-Trioxyphenyl-3-methoxy-4-oxystyrylketon	875
Hesperitin, 2, 4, 6-Trioxyphenyl-3-oxo-4-methoxystyrylketon	876
Irigenin	877
Benzylacetophenon	877
Phloretin	877
Prunetin	878
Benzophenon	879
Cotoin, 2, 4, 6-Trioxybenzophenon-4-methyläther	880
Verbindung von Cotoin mit Phenylcumalin	881
Verbindung von Cotoin mit Oxyphenylcumalin	881
Hydrocotoin, 4, 6-Dimethoxy-2-oxybenzophenon	881
Protocotoin, Piperonylphloroglucintrimethyläther	882
Methylhydrocotoin, Benzoylphloroglucintrimethyläther	883
i-Benzoylhydrocotoin	884
Methylprotocotoin, Oxyleucotin, Piperonylphloroglucintrimethyläther	884
Anisketon, p-Methoxyphenylacetone	885
Iron, 3, 3, 5-Trimethylcyclohexen-(1')-4'-butenylon	885
Isoiron	886
Jonon, 3, 5, 5-Trimethylcyclohexen-(1)-4'-butenylon	887
Jasmon	887
Santalol	888
Tuberol	888
Muskon	888

	Seite
Cyclopentanon, Adipinketon	889
α -Acetylfuran, Methyl- α -furylketon	890
Filixsäuregruppe inkl. Cosin	890
Filicinsäure, 1, 1-Dimethylcyclohexantrion-(2, 4, 6)	890
Methylfilicinsäure	892
Filicinsäurebutanon	893
Aspidinol	894
Aspidin	895
Aspidinin	896
Flavaspidin, Phloraspin	896
Flavaspidsäure	896
Albaspidin, Methylenlisilicinsäurebutanon	898
Filixsäure	898
Filmaron	900
Kosin	901
Protokosin	902
Kosidin	903
Kosotoxin	903
Verbindung ($C_{19}H_{12}O_{10}$) _x	904
C. Chinone	904
p-Chinon, p-Benzochinon	904
Thymochinon	908
Tectochinon	910
Embeliasäure	911

Säuren der aliphatischen Reihe.

1. Gesättigte Fettsäuren der Reihe $C_nH_{2n}O_2$. Von Dr. phil. Ernst Schmitz-Frankfurt a. M.	912
Ameisensäure, Methansäure	912
Blausäure, Cyanwasserstoff, Formonitril	922
Essigsäure, Äthansäure	930
Propionsäure, Propansäure	951
Buttersäure, Butansäure	958
Isobuttersäure, Methylpropansäure	968
Normalvaleriansäure, Pentansäure	973
Isovaleriansäure	977
Methyläthyllessigsäure, 2-Methylbutansäure	983
Normalcapronsäure, Hexansäure	986
Isobutyllessigsäure	989
Caprylsäure, Octansäure	991
Pelargonsäure, Nonansäure	994
Caprinsäure, Decansäure	995
Laurinsäure	997
Myristinsäure	999
Isocetinsäure	1003
Lactarsäure	1003
Palmitinsäure	1003
Heptadecylsäure, Margarinsäure, Daturinsäure	1008
Stearinsäure	1008
Neurostearinsäure	1015
Cerebrinsäure	1016
Arachinsäure	1016
Behensäure	1017
Carnaubasäure	1018
Lignocerinsäure	1019
Gingkosäure	1019
Cerosinsäure	1019
Hyänasäure	1019
Cerotinsäure	1020
Melissinsäure	1020
Psyllasäure	1022
2. Ungesättigte Säuren der aliphatischen Reihe. Von Dr. phil. Ernst Schmitz-Frankfurt a. M.	1023
Säuren der Reihe $C_nH_{2n-2}O_2$	1023
α -Crotonsäure, 2-Butansäure	1023

	Seite
Isocrotonsäure, β -Crotonsäure	1026
Methacrylsäure, 2-Methylpropensäure, α -Methylacrylsäure	1028
Angelicasäure, α -Methylisocrotonsäure	1030
Tiglinsäure, α -Methylcrotonsäure	1031
Seneciosäure	1033
Säure $C_6H_{10}O_2$ aus Crotonöl	1033
Säure $C_{10}H_{18}O_2$ aus Bourbongeraniumöl	1033
Cascarillsäure	1033
Säure $C_{12}H_{22}O_2$ aus Hefefett	1034
Säure $C_{12}H_{22}O_2$ aus Cochenillefett	1034
Säure $C_{14}H_{26}O_2$ aus Cochenillefett	1034
Cimicinsäure	1034
Säure $C_{15}H_{28}O_2$ aus Eriodictyon glutinosum Benth.	1035
Säure $C_{16}H_{30}O_2$ aus Dorschleberöl	1035
Physetölsäure	1035
Hypogäasäure	1036
Lycopodiumsäure, Tanacetumölsäure	1036
Asellinsäure	1037
Ölsäure, Oleinsäure, Elainsäure	1037
Rapinsäure	1041
Petroselinsäure	1042
Säure $C_{18}H_{34}O_2$ aus Hefenfett	1042
Jecorinsäure $C_{18}H_{34}O_2$	1042
Döglingsäure	1042
Jecoleinsäure	1043
Gadoleinsäure	1043
Erucasäure	1043
Ungesättigte Säuren der Reihe $C_nH_{2n-4}O_4$	1045
Sorbinsäure	1045
Linolsäure	1047
Telfairiasäure	1048
Elaeostearinsäure	1048
Hirseölsäure	1049
Ungesättigte Säuren der Reihe $C_nH_{2n-6}O_2$	1049
Linolensäure	1049
Ungesättigte Säuren der Reihe $C_nH_{2n-4}O_2$ der Propiolsäurereihe	1051
Tairinsäure	1051
Ungesättigte Säuren der Reihe $C_nH_{2n-8}O_2$	1052
Isansäure	1052
3. Oxyssäuren und Polycarbonsäuren der aliphatischen Reihe. Von Dr. phil.	
Albrecht Thiele - Berlin	1053
A. Oxy-carbonsäuren (Oxyfettsäuren)	1053
Glykolsäure	1053
Gewöhnliche Gärungsmilchsäure, α -Oxypropionsäure, i-Athylidenmilchsäure	1057
Fleischmilchsäure, d-Athylidenmilchsäure, Paramilchsäure	1067
l-Athylidenmilchsäure	1072
β -Oxybuttersäure	1073
γ -Oxyvaleriansäureanhydrid, γ -Valerolacton	1076
Sabininsäure, 1, 2-Oxylaurinsäure	1076
Oxymyristinsäure	1077
Oxypentadecylsäure	1077
Juniperinsäure, 1, 6-Oxypalmitinsäure	1078
Oxymargarinsäure	1078
Parasalinsäure, Oxyhydrosalinsäureanhydrid	1078
Ricinolsäure	1079
9, 10-Dioxystearinsäure	1080
Dioxystearinsäure (vom Schmelzp. 141—143°)	1081
Trioxystearinsäure	1082
Glyoxylsäure	1082
Brenztraubensäure, Pyruvinsäure	1085
Acetessigsäure, 3-Butanonsäure, Diacetsäure	1088
B. Zweibasische Säuren (Dicarbonsäuren). Von Dr. phil. Albrecht Thiele-Berlin	1092
Kohlendioxyd, Anhydrid der Kohlensäure	1092
Kohlenoxyd	1107

	Seite
Oxalsäure (Athandisäure)	1114
Oxalursäure	1123
Malonsäure (Propandisäure)	1124
Gewöhnliche Bernsteinsäure (Butandisäure)	1127
Glutarsäure, normale Brenzweinsäure	1136
Adipinsäure.	1138
Azelainsäure	1140
Sebacinsäure	1142
Thapsiasäure, Tetradekamethylendicarbonsäure	1143
Fumarsäure (Trans-Butendisäure)	1144
Muconsäure	1147
C. Drei- und mehrwertige zweibasische Säuren (Oxydicarbonsäuren). Von	
Dr. phil. Albrecht Thiele-Berlin	1149
Gewöhnliche Äpfelsäure, l-Äpfelsäure, Oxybernsteinsäure	1149
d-Äpfelsäure	1153
Crassulaceen-Äpfelsäure	1154
Inaktive Äpfelsäure (i-Säure)	1154
α -Oxyglutarsäure	1156
Mesoxalsäure, Dioxymalonsäure	1156
Gewöhnliche Weinsäure, d-Weinsäure	1158
Linksweinsäure (l-Säure)	1165
Traubensäure, Paraweinsäure (r-Säure)	1165
Inaktive Weinsäure, Mesoweinsäure (i-Säure).	1168
D. Dreibasische Säuren, Tricarbonsäuren. Von Dr. phil. Albrecht Thiele-Berlin	1170
Tricarballylsäure	1170
Aconitsäure.	1171
E. Vier- und mehrwertige dreibasische Säuren (Oxytricarbonsäuren). Von	
Dr. phil. Albrecht Thiele-Berlin	1174
Citronensäure (Oxytricarballylsäure)	1174
Oxycitronensäure	1181
Atripasäure.	1182
Säuren der aromatischen Reihe. Von Dr. phil. Max Dohrn und Dr. phil. Albrecht Thiele-Berlin.	
A. Gesättigte, einbasische Säuren	1183
Dihydrobenzoesäuren	1183
Sedanolsäure, 2-Pentylol-(2 ¹)-cyclohexen-(2)-carbonsäure-(1)	1184
Sedanolid	1184
Sedanonsäure, 2-Pentanoylcyclohexen-(6)-carbonsäure-(1)	1185
Benzoessäure	1185
p-Toluylsäure, 4-Methylbenzoesäure	1211
o-Toluylsäure, 2-Methylbenzoesäure	1214
m-Toluylsäure, 3-Methylbenzoesäure	1214
Cuminsäure, p-Isopropylbenzoesäure	1214
Phenyllessigsäure, α -Toluylsäure	1216
Phenacetursäure	1218
Phenyllessigsäurenitril, Benzylcyanid	1220
Phenylpropionsäuren	1222
α -Phenylpropionsäure, Hydratropasäure	1226
B. Ungesättigte, einwertige, einbasische Säuren. Von Dr. phil. Max Dohrn und Dr. phil. Albrecht Thiele-Berlin	1228
Atropasäure, α -Phenylacrylsäure	1228
Isoatropasäuren	1229
Zimtsäure, β -Phenylacrylsäure	1230
I. Isozimtsäure	1238
II. Isozimtsäure	1238
III. Allozimtsäure	1239
C. Gesättigte, zweiwertige, einbasische Säuren (Oxysäuren). Von Dr. phil. Max Dohrn und Dr. phil. Albrecht Thiele-Berlin	1241
Salicylsäure, o-Oxybenzoesäure	1241
p-Oxybenzoesäure	1266
Anissäure, Methyläther-p-oxybenzoesäure	1268
p-Oxyphenyllessigsäure	1272

	Seite
o-Hydrocumarsäure, Melilotsäure	1274
Hydrocumarin, Melilotin	1274
p-Hydrocumarsäure, p-Oxyphenylpropionsäure	1275
D. Ungesättigte, zweiwertige, einbasische Säuren (Oxysäuren). Von Dr. phil. Max Dohrn und Dr. phil. Albrecht Thiele - Berlin	1277
o-Cumarsäure, o-Oxyzimtsäure	1277
Cumarin	1278
Cumaron	1282
p-Cumarsäure, p-Oxyzimtsäure	1285
p-Methoxyzimtsäureäthylester	1286
E. Einbasische Alkohol- und Ketonsäuren. Von Dr. phil. Max Dohrn und Dr. phil. Albrecht Thiele - Berlin	1287
Phenylglykolsäure, Mandelsäure	1287
Mandelsäurenitril	1289
Isatin, Anhydrid der o-Aminobenzoylameisensäure	1291
Benzoylessigsäure	1295
F. Gesättigte drei- und mehrwertige einbasische Säuren. Von Dr. phil. Max Dohrn und Dr. phil. Albrecht Thiele - Berlin	1297
Protocatechusäure, 3, 4-Dioxybenzoesäure	1297
Vanillinsäure, 3-Methylätherprotocatechusäure	1299
Veratumsäure, Dimethylätherprotocatechusäure	1300
Piperonylsäure, Methylenätherprotocatechusäure	1302
Homogentisinsäure, Hydrochinonessigsäure	1303
α -Homopiperonylsäure	1305
3, 4-Dioxyphenylpropionsäure, Hydrokaffeesäure	1306
Shikimisäure, 3, 5, 6-Trioxycyclohexen-1-carbonsäure	1306
Asaronsäure, 2, 4, 6-Trimethoxybenzoesäure	1307
Yangonasäure	1307
Apiolsäure, 2, 5-Dimethoxy, 3, 4-methylendioxybenzoesäure	1308
2, 3, 4, 5-Tetramethoxybenzoesäure	1309
Chinasäure, Hexahydrotetraoxybenzoesäure	1309
G. Ungesättigte drei- und mehrwertige einbasische Säuren. Von Dr. phil. Max Dohrn und Dr. phil. Albrecht Thiele - Berlin	1312
Kaffeesäure, 3, 4-Dioxyzimtsäure	1312
Ferulasäure, 3-Methyläthersäure	1312
Isoferulasäure, Hesperitinsäure, 4-Methyläthersäure	1313
Umbelliferon, 8-oxycumarin	1314
Umbelliferon-7-methyläther	1314
Piperinsäure	1315
Methysticinsäure	1316
Plumeriasäure	1316
Daphnetin, 3, 4-Dioxycumarin, Anhydrid der Daphnitinsäure oder 2, 3, 4-Trioxyzimtsäure	1316
Äsculetin, 4, 5-Dioxycumarin, Anhydrid der Äsculetinsäure oder 2, 4, 5-Trioxyzimtsäure	1318
Limettin, Citraptin, 4, 6-Dimethoxycumarin (Citronenölcampher)	1320
Bergapten	1321
Sinapinsäure, 3, 5-Dimethoxy-4-oxyzimtsäure	1321
H. Einbasische Aldehydocarbonsäuren. Von Dr. phil. Max Dohrn und Dr. phil. Albrecht Thiele - Berlin	1323
Opiansäure, 5, 6-Dimethoxy-2-aldehydbenzoesäure	1323
J. Zwei- und mehrbasische Säuren. Von Dr. phil. Max Dohrn und Dr. phil. Albrecht Thiel - Berlin	1326
Hemipinsäure, 5, 6-Dimethoxy-1, 2-benzoldicarbonensäure	1326
m-Hemipinsäure, 4, 5-Dimethoxy-1, 2-benzoldicarbonensäure	1328
Hydrastsäure, Methylen-4, 5-dioxy-1, 2-dicarbonensäure	1329
α -Trimellitsäure, 1, 2, 4-Benzoltricarbonensäure	1329
Pyromellitsäure, 1, 2, 4, 5-Benzoltetricarbonensäure	1330
Rhizocholsäure, Benzolpenticarbonensäure	1331
Mellitsäure, Benzolhexicarbonensäure, Phenhexamethylsäure	1332
K. Pyroncarbonsäuren. Von Dr. phil. Max Dohrn und Dr. phil. Albrecht Thiele - Berlin	1335
Cumalinsäure, α -(1, 6)-Pyron-3-carbonsäure	1335
Chelidonsäure, Jervasäure, γ -(1, 4)-Pyron-2, 6-dicarbonensäure	1336
Mekonsäure, 3-Oxy- γ -(1, 4)-pyron-2, 6-dicarbonensäure	1337

	Seite
L. Chinolincarbonsäuren. Von Dr. phil. Max Dohrn u. Dr. phil. Albrecht Thiele-Berlin	1340
Kynurensäure, γ -Oxy- β -chinolincarbonsäure	1340
M. Aromatische Säuren komplizierterer Konstitution. Bearbeitet von Dr. phil. Max Dohrn und Dr. phil. Albrecht Thiele - Berlin	1343
Anemonsäure	1343
Anemonin	1343
Isanemonsäure.	1344
Anemoninsäure	1344
Cantharidin	1344
Santonin	1348
N. Säuren unbekannter Konstitution. Von Dr. phil. Max Dohrn und Dr. phil. Albrecht Thiele - Berlin	1360
I. Säuren aus tierischen Stoffen	1360
Axinsäure.	1360
Carminsäure	1360
Cocerinsäure	1363
Gallaktinsäure.	1363
Lanocerinsäure	1363
Lanopalminsäure	1364
II. Säuren aus pflanzlichen Stoffen	1364
Adhatodinsäure	1364
Asculinsäure	1364
Alantolacton, Helenin	1364
Amygdalinsäure	1365
Anacardsäure	1365
Anagyrsäure	1365
Aristotelsäure	1365
Aromadendrinsäure	1366
Boheasäure	1366
Caparrapinsäure	1366
Capsuläscinsäure.	1366
Ceropinsäure	1366
Chekensäure	1367
Chinovasäure	1367
Colombosäure	1367
Corticinsäure	1368
Crescentiasäure	1368
Cubebensäure	1368
Cyclopsäure	1368
Drimyssäure	1368
Eriodictyonsäure	1369
Eudesmiasäure	1369
Globulariasäure	1369
Hesperinsäure	1369
Ipecacuanhasäure	1370
Isoalantolacton	1370
Japansäure	1370
Kaffeelsäure	1371
Laminariasäure	1371
Larixinsäure	1371
Leptotrichunsäure	1371
Luteinsäure	1371
Marrubiensäure	1372
Myriogynesäure	1372
Myrrholsäure	1372
Onocerinsäure	1372
Opheliasäure	1373
Oxycerotinsäure	1373
Phellonsäure	1373
Phaseolunatinsäure	1374
Phloionsäure	1374
Phytolaccasäure	1374
Pipitzahoinsäure, Perezon	1374

	Seite
Podophyllsäure	1375
Proteasäure	1375
Quercetinsäure	1375
Säure $C_{16}H_{30}O_3$	1376
Säure $C_{21}H_{42}O_3$	1376
Säure aus Quittensamen	1376
Solanthsäure	1376
Suberinsäure	1376
Turmerinsäure.	1376
III. Säuren aus anorganischen Stoffen	1377
Georetinsäure	1377
Graphitsäure	1377
Heterocyclische Verbindungen. Von Dr. phil. Karl Kautzsch - Berlin	1378
Pyrrol, Imidol, Pentazodiën	1379
Pyrrolin, α , β -Dihydropyrrol	1401
Pyrrolidin, Tetrahydropyrrol, Tetramethylenimin, Pentazan	1406
Pyridin und Pyridinbasen	1414
Methylpyridin (Methylpyridylhydroxyd oder Methylpyridyl-Ammoniumhydroxyd)	1429
Piperidin, Hexahydropyridin, Pentamethylenimid	1431
Chinolin	1462
Isochinolin	1482
Beziehungen der heterocyclischen Verbindungen zu Naturprodukten	1488

Kohlenstoff.

Von
Albrecht Thiele-Berlin.

Kohlenstoff.

C.

Atomgewicht 12,00.

Vorkommen: Kohlenstoff findet sich in der Natur sowohl in reinem Zustande als auch durch Beimengungen verunreinigt. In reiner Form nur krystallinisch als Diamant und als Graphit (metallischer Kohlenstoff: 99—90% C); als letzter viel häufiger, ein Bestandteil ältester Gebirgsformationen; in Meteorsteinen kommen beide Modifikationen vor. Amorpher Kohlenstoff, verunreinigt mit anderen Elementen (Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Mineralsubstanzen), ist als Hauptbestandteil der Zersetzungsprodukte organischer Materie, Überreste uralter Vegetation, auf der Erde weit verbreitet (Kohle); Anthrazit 94% C, Steinkohle 86% C, Braunkohle 66% C, Torf 55% C. Im dampfförmigen Zustande über der Chromosphäre der Sonne¹).

Bildung: Die natürliche Kohle, welche in den verschiedenen geologischen Formationen vorkommt als Anthrazit, Steinkohle, Braunkohle, Torf, entstammt der vorweltlichen Flora und Fauna, aus Pflanzen- und Tierstoffen gebildet bei mangelndem Zutritt von Luft und Wasser im Boden unter Abspaltung flüchtiger Zersetzungsprodukte (Kohlensäure, Wasser, Sumpfgas) und dadurch bewirkter Anreicherung von Kohlenstoff (Verkohlung); Theorie der fossilen Kohlenbildung²). Künstlicher, amorpher Kohlenstoff (Koks, Gaskohle, Holzkohle, Tierkohle, Glanzkohle, Ruß) bildet sich bei der trocknen Destillation oder unvollständigen Verbrennung von Tier- und Pflanzenstoffen (Steinkohle, Holz, Knochen, Blut), Ruß bildet sich bei der unvollständigen Verbrennung kohlenstoffreicher, organischer Körper, wobei sich die entstehenden Kohlenwasserstoffe schon bei verhältnismäßig niedriger Temperatur in C-ärmere Kohlenwasserstoffe und Kohle (Ruß) zerlegen. Amorpher Kohlenstoff bildet sich ferner aus Kohlenwasserstoffen durch Einwirkung der Elektrizität³); aus Leuchtgas über rotglühendes Fe₂O₃, PbCl₂ und andere Verbindungen geleitet⁴); aus Acetylen oder Carbiden⁵); aus Diamant bei der unvollständigen Verbrennung in Sauerstoff oder Luft⁶) oder durch Kathodenstrahlen im hohen Vakuum⁷); aus CO durch Dissoziation: $2\text{CO} = \text{CO}_2 + \text{C}$ in der Glühhitze (über 1000°)⁸)

¹) Lockyer, Jahresber. d. Chemie **1878**, 185. — Trowbridge u. Hutchins, Jahresber. d. Chemie **1878**, 343.

²) Stein, Geolog. Centralbl. **1**, 607 [1901]. — Hoffmann, Zeitschr. f. angew. Chemie **15**, 821 [1902]. — Stremme, Chem.-Ztg. **28**, 865 [1904]. — Hinrichs, Chem.-Ztg. **28**, 593 [1904]. — Donath u. Bräunlich, Chem.-Ztg. **28**, 180, 953 [1904]. — Stahl, Chem.-Ztg. **29**, 665 [1905]. — Donath, Zeitschr. f. angew. Chemie **19**, 657 [1906]. — Potonié, Berichte d. Deutsch. pharmaz. Gesellschaft **17**, 180 [1907]. — Kraemer, Chem.-Ztg. **31**, 675 [1907].

³) Machtoif, D. R. P. 207 520 [1907].

⁴) Gore, Jahresber. d. Chemie **1884**, 366; Chem. News **50**, 125 [1884].

⁵) Frank, Zeitschr. f. angew. Chemie **18**, 1733 [1905]. — Donath, Chem. Centralbl. **1906**, II, 1585.

⁶) Berthelot, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **135**, 1018 [1902].

⁷) Parsons u. Swinton, Proc. Roy. Soc. **80** A, 184 [1908].

⁸) Koenig, Zeitschr. f. Elektrochemie **12**, 441 [1906]. — Claire-Deville, Jahresber. d. Chemie **1864**, 128; Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **59**, 873 [1864].

oder durch den Induktionsfunken¹⁾; aus CS₂ beim Durchleiten durch glühende Röhren²⁾; aus CO₂ oder Carbonaten durch Reduktion³⁾.

Über die Bildung des Graphits in der Natur⁴⁾, in Hochöfen⁵⁾; Graphit aus Diamant im elektrischen Ofen⁶⁾; aus Kohle oder aus Carbiden im elektrischen Ofen⁷⁾; aus Acetylen bei 780° oder bei 400–500° bei Gegenwart von Kupferpulver⁸⁾ oder durch wässriges H₂O₂ bei 150° unter Druck⁹⁾; aus Carbonaten durch Magnesium¹⁰⁾. Modifikationen des Graphits, aufblähende (Graphite), nicht aufblähende (Graphitite)¹¹⁾. Über die Bildung des Diamanten in der Natur¹²⁾; Bildung von künstlichen Diamanten vgl. Darstellung.

Darstellung: Zur Darstellung von reinem, amorphem Kohlenstoff wird Ruß in bedeckten Tiegeln geglüht¹³⁾, „Verkohlung“ im Gegensatz zur „trocknen Destillation“, bei welcher die flüchtigen Destillationsprodukte gesammelt werden; fernere Darstellung durch Verkohlen von Zucker im Porzellantiegel¹⁴⁾; aus Acetylen oder Metallcarbiden¹⁴⁾; beim Überleiten von CCl₄ über Natrium auf einer Kalkschicht¹⁵⁾; durch Zersetzung von CS₄ (verunreinigt)¹⁶⁾; durch Elektrolyse von Schwefelsäure zwischen zwei Kohlenelektroden¹⁷⁾. Amorpher, bei niedriger Temperatur und gewöhnlichem Druck hergestellter Kohlenstoff ist stets verunreinigt mit Wasserstoff, Asche¹⁶⁾. Darstellung der künstlichen Kohlen: 1. Koks (bis 99% C, entspricht dem Anthrazit), Destillationsrückstand der Steinkohlen, „Verkokung“¹⁸⁾; 2. Gaskohle (Retortenkohle) findet sich in den oberen Wölbungen der Retorten der Gasanstalten; 3. Holzkohle durch trockne Destillation des Holzes¹⁹⁾; 4. Tierkohle durch Verkohlung von Tiersubstanzen (Knochen, Blut, einzelner Weichteile)²⁰⁾, Reinigung²¹⁾; 5. Glanzkohle durch Verkohlung schmelzender Substanzen (Zucker, Leim, Stärke); 6. Ruß (bis 99% C) durch unvollständige Verbrennung von harzreichem Holz (Kienruß), Kolophonium, Naphtalin, Teerölen, Campher und andere Substanzen (Lampenschwarz, Ölschwarz).

¹⁾ Claire-Deville, Jahresber. d. Chemie **1865**, 59; Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **60**, 884 [1865].

²⁾ Sidot, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **70**, 605 [1870].

³⁾ Dragendorf, Jahresber. d. Chemie **1861**, 111. — Keßler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **2**, 369 [1869]. — Winkler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 2642 [1890]. — Brunner, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **38**, 1432 [1905]. — Phipson, Chem. News **93**, 119 [1906].

⁴⁾ Wagner, Jahresber. d. Chemie **1870**, 1268. — Kretschmer, Chem. Centralbl. **1902**, II, 910. — Weinschenk, Zeitschr. f. prakt. Geol. **1903**, 16.

⁵⁾ Wagner, Jahresber. d. Chemie **1870**, 1110. — Neumann, Stahl u. Eisen **29**, 906 [1909].

⁶⁾ Vogel u. Tamman, Zeitschr. f. physikal. Chemie **69**, 598 [1909]. — Despretz, Jahresber. d. Chemie **1849**, 35; Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **29**, 709 [1849]. — Bettendorf, Jahresber. d. Chemie **1870**, 287. — Moissan, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **119**, 976 [1894]; Annales de Chim. et de Phys. [7] **8**, 466 [1896].

⁷⁾ Acheson, Elektrochem. Zeitschr. **6**, 226 [1900]. — Fitzgerald, Journ. Soc. Chem. Ind. **20**, 444 [1901]; Chem. Centralbl. **1903**, I, 6. — Rudolphs u. Hårdén, D. R. P. 123 692 [1900]. — Ditz, Chem.-Ztg. **28**, 167 [1904].

⁸⁾ Erdmann u. Köthner, Zeitschr. f. anorgan. Chemie **18**, 48 [1898]. — Frank, Zeitschr. f. angew. Chemie **18**, 1733 [1905].

⁹⁾ Bergmann, D. R. P. 96 427 [1897].

¹⁰⁾ Ellis, Chem. News **98**, 309 [1908].

¹¹⁾ Moissan, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **120**, 17 [1895]. — Jaczewsky, Zeitschr. f. Krystallographie **38**, 197 [1903]. — Dagegen Weinschenk, Zeitschr. f. Krystallographie **28**, 291 [1897].

¹²⁾ Werth, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **116**, 323 [1893]. — Moissan, Annales de Chim. et de Phys. [7] **8**, 466 [1896]. — Friedländer, Chem. Centralbl. **1898**, II, 225. — Williams, Chem. Centralbl. **1905**, I, 1610.

¹³⁾ Berzelius, Lehrbuch **1**, 273.

¹⁴⁾ Frank, D. R. P. 112 416 [1899]; 174 846 [1904]. — Morani, D. R. P. 141 884 [1901]. — Frank, Zeitschr. f. angew. Chemie **18**, 1733 [1905]. — Donath, Chem. Centralbl. **1906**, II, 1585.

¹⁵⁾ Porcher, Jahresber. d. Chemie **1881**, 198; Chem. News **44**, 203 [1881].

¹⁶⁾ Moissan, Annales de Chim. et de Phys. [7] **8**, 289 [1896].

¹⁷⁾ Coehn, Zeitschr. f. Elektrochemie **2**, 541, 616 [1895/96]. — Vogel, Zeitschr. f. Elektrochemie **2**, 581 [1895/96].

¹⁸⁾ Fischer, Handb. d. chem. Technol. **1**. Leipzig 1900.

¹⁹⁾ Fischer, Handb. d. chem. Technol. **2**. Leipzig 1902. — Waißbein, Zeitschr. f. angew. Chemie **1899**, 153.

²⁰⁾ Takahashi, Pharmaz. Centralhalle **47**, 707 [1906].

²¹⁾ Banfi, D. R. P. 186 034 [1904]. — Hoppe, D. R. P. 195 188 [1906].

Graphit wird dargestellt durch Krystallisation des amorphen Kohlenstoffs aus geschmolzenen Metallen¹⁾, aus Acetylen bei 780°²⁾ oder durch H₂O₂ bei 150° unter Druck³⁾, aus Carbiden⁴⁾ im elektrischen Ofen; technische Darstellung aus Carbiden⁵⁾; Reinigung⁶⁾. Der Diamant wird dargestellt aus Kohle in geschmolzenen Metallen bei schneller Abkühlung⁷⁾, aus Graphit⁸⁾, aus Acetylen⁹⁾.

Nachweis: Der Kohlenstoffgehalt einer Substanz wird durch Verkohlung derselben beim Erhitzen für sich auf Platinblech oder durch Erwärmen mit konz. H₂SO₄ im Reagensrohr nachgewiesen oder durch Oxydation mittels CuO zu CO₂. Nachweis des Graphits durch Oxydation zu Graphitsäure mittels KClO₃ und HNO₃¹⁰⁾. Identifizierung des Diamanten¹¹⁾.

Bestimmung: Die quantitative Bestimmung des Kohlenstoffs neben Wasserstoff oder anderen Elementen (N, Halogen, S, P) oder anorganischen Substanzen erfolgt durch völlige Oxydation mittels CuO in der Hitze zu CO₂ und Absorption derselben durch Alkali¹²⁾. Vereinfachte Elementaranalyse nach Dennstedt¹³⁾. Bestimmung mittels Alkalipersulfaten¹⁴⁾; durch Glühen mittels Elektrizität¹⁵⁾; gasanalytische Bestimmung durch Verbrennung im Vakuum¹⁶⁾. Bestimmung des C in schwer verbrennlichen oder explosiven Substanzen durch Oxydation mittels Na₂O₂¹⁷⁾, in Cyaniden¹⁸⁾, in Feuerungsmaterialien¹⁹⁾, in Böden²⁰⁾, im H₂O²¹⁾. Bestimmung des Gesamtkohlenstoffs im Harn erfolgt entweder auf nassem Wege a) durch Wägen, b) durch Titration des gebildeten, in Baryt aufgefangenen CO₂²²⁾, oder

1) Moissan, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **119**, 1245 [1894].

2) Erdmann u. Köthner, Zeitschr. f. anorgan. Chemie **18**, 48 [1898].

3) Bergmann, D. R. P. 96 427 [1897].

4) Acheson, Elektrochem. Zeitschr. **6**, 226 [1900]. — Fitzgerald, Journ. Soc. Chem. Ind. **20**, 444 [1901]; Chem. Centralbl. **1903**, I, 6; Zeitschr. f. angewandte Chemie **18**, 1733 [1905].

5) Donath, Stahl u. Eisen **26**, 1249 [1906].

6) Winkler, Jahresber. d. Chemie **1866**, 111. — Löwe, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **114**, 6 [1860]. — Stingl, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **6**, 391 [1873]. — Langbein, D. R. P. 109 533 [1898]; 125 304 [1900].

7) Moissan, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **118**, 320 [1894]; **123**, 206 [1896]; **140**, 185, 277 [1905]. — Majorana, Atti della R. Accad. dei Lincei Roma [5] **6**, II, 141 [1897]. — Ludwig, Chem.-Ztg. **25**, 979 [1901]; **26**, 677 [1902]. — Kossel, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **123**, 113 [1896]. — Borchers, Zeitschr. f. Elektrochemie **3**, 393 [1896/97]. — Hoyer mann, Chem.-Ztg. **26**, 481 [1902]. — Dagegen: Combes, Moniteur scient. [4] **17**, 785 [1903]; **19**, 492 [1905].

8) Crookes, Proc. Roy. Soc. **76** A, 458 [1905]; Chem. News **92**, 135, 147, 159 [1905].

9) Rousseau, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **117**, 164 [1893].

10) Moissan, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **119**, 976 [1894]; **121**, 538 [1895]. — Staudenmaier, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 1481 [1898]; **32**, 1394 [1899].

11) Moissan, Annales de Chim. et de Phys. [7] **8**, 466 [1896].

12) Abderhaldens Handb. d. biochem. Arbeitsmethoden. Berlin-Wien 1910. **1**, 295 ff. — Liebig, Poggend. Annalen d. Physik **21**, 1 [1831]. — Pregl, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **38**, 1434 [1905].

13) Dennstedt, Anleitung zur vereinfachten Elementaranalyse. Hamburg 1906. — Abderhaldens Handb. d. biochem. Arbeitsmethoden. Berlin-Wien 1910. **1**, 324.

14) Brunner, Schweiz. Wochenschr. f. Pharmazie **35**, 280 [1897].

15) Carrasco u. Plancher, Atti della R. Accad. dei Lincei Roma [5] **14**, II, 613 [1905]. — Morse u. Gray, Amer. Chem. Journ. **35**, 451 [1906].

16) Mörrner, Zeitschr. f. analyt. Chemie **37**, 1 [1898]. — Klingemann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **275**, 92 [1893].

17) v. Konek, Zeitschr. f. angew. Chemie **17**, 888 [1904].

18) Muller, Bulletin de la Soc. chim. [3] **33**, 951 [1905].

19) Parr, Journ. Amer. Chem. Soc. **26**, 294 [1904].

20) Pettit u. Schaub, Journ. Amer. Chem. Soc. **26**, 1640 [1904]. — Hall, Miller u. Marmu, Journ. Chem. Soc. **89**, 595 [1906].

21) Popowsky, Archiv f. Hyg. **65**, 1 [1908].

22) Neubauer-Huppert, Analyse des Harns. Wiesbaden 1910. S. 506 ff. — Brunner, Jahresber. d. Chemie **1855**, 773. — Messinger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 2910 [1888]; **23**, 2756 [1890]. — Fritsch, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **294**, 79 [1896]. — Schulz, Centralbl. f. inn. Medizin **18**, 353, 377 [1897]. — Pettenkofer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie, Suppl. **2**, 23, 36 [1862]. — Ogata, Archiv f. Hyg. **14**, 364 [1892]. — McFarlane u. Gregory, Chem. News **94**, 133 [1906]. — Pouget u. Chouchak, Bulletin de la Soc. chim. [4] **3**, 75 [1908]. — Warburg, Zeitschr. f. physiol. Chemie **61**, 261 [1909].

durch die Elementaranalyse¹⁾ oder mittels der calorimetrischen Bombe gasanalytisch oder gewichtsanalytisch²⁾. Bestimmung von Graphit durch Verbrennung mit Fe_2O_3 ³⁾.

Physiologische Eigenschaften: Assimilation des Kohlenstoffs durch Pflanzen und Mikroben siehe unter „Kohlendioxid“. — Der im Harn ausgeschiedene Kohlenstoff ist über 50% „dysoxydabel“; das Verhältnis des Gesamtkohlenstoffs zum Gesamtstickstoff im Harn ist wesentlich von der Art der Ernährung, nicht von Ruhe und Arbeit abhängig⁴⁾, im Hunger scheiden Herbivoren und Carnivoren in demselben Verhältnis N und C aus (Spiro); bei Fleischnahrung ist der Quotient C : N am niedrigsten, bei Kohlehydratnahrung am höchsten; über das Verhältnis von C : N beim Hungern, bei Fett- oder Kohlehydratnahrung bei Menschen und Säugetieren⁵⁾, bei anormalen Zuständen⁶⁾. — Über die Verwandlung von Kohlenstoff in Körpersubstanz⁷⁾. Übereinstimmung des Lungenpigments mit Rußkohle⁸⁾. Über die paralyisierende Wirkung des Kohlenstoffs⁹⁾. Erzeugung typischer Epithelwucherungen nach Injektion von Ruß in Paraffin¹⁰⁾. Ruß verursacht den Hodenkrebs der Schornsteinfeger (Carcinom asbolicum). Die Kohle (Carbo animalis, weniger Carbo vegetabilis) wirkt als Antidot weniger chemisch als physikalisch, indem sie frisch geblüht Gase, auch gelöste vegetabilische oder mineralische (Arsen, Sublimat) Gifte zu resorbieren vermag¹¹⁾. Trypsin wird durch Tierkohle fixiert¹²⁾; Absorption von Albumosen¹³⁾ oder Kohlehydraten¹⁴⁾ durch Tierkohle. Infolge ihrer antiseptischen Wirkung, welche nach Stenhouse auf einer raschen Oxydation der organischen Substanz durch den in den Poren verdichteten Sauerstoff beruht, findet die Tierkohle Verwendung zur Desinfektion¹⁵⁾, Absorption schädlicher Gase, überreichender Ausdünstungen, Gifte; die Holzkohle als Streupulver, zur Absorption flüchtiger Fäulnisprodukte, zur Reinigung von Trinkwasser. Für Bakterien sind Kohlenfilter durchlässig¹⁶⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Die drei allotropen Modifikationen des Kohlenstoffs (amorpher Kohlenstoff, Graphit, Diamant) zeigen physikalisch große Verschiedenheiten, sie stimmen aber darin überein, daß sie bei höchsten Temperaturen nicht flüchtig sind und wesentlich dieselben chemischen Produkte bilden, z. B. beim Erhitzen mit Sauerstoff CO_2 ;

1) Steyrer, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **2**, 312 [1902]. — Spiro, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **10**, 277 [1907]; **11**, 144 [1907]. — Magnus - Alsleben, Zeitschr. f. klin. Medizin **68** [1909]. — Mancini, Biochem. Zeitschr. **26**, 151 [1910]. — Desgrez, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **49**, 1077 [1897]. — Richardson, Malys Jahresber. d. Tierchemie **31**, 703 [1902]. — Gailhat, Bulletin de la Soc. chim. [4] **1**, 1016 [1907].

2) Zuntz u. Frenzel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 380 [1897]. — Tangl, Archiv f. Physiol. **1899**, Suppl. 251. — Kellner, Landw. Versuchsstationen **47**, 275 [1896]. — Hempel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 202 [1897]; Zeitschr. f. angew. Chemie **1896**, 350. — Grafe, Zeitschr. f. physikal. Chemie **65**, 15 [1910]. — Fries, Journ. Amer. Chem. Soc. **31**, 272 [1909].

3) Browne, Chem. News **98**, 51 [1908].

4) Richardson, Malys Jahresber. d. Tierchemie **31**, 703 [1902]. — Langstein u. Steinitz, Jahrb. f. Kinderheilk. **61**, 94 [1905]. — Spiro, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **10**, 277 [1907]; **11**, 144 [1907].

5) Rubner u. Heubner, Zeitschr. f. Biol. **38**, 315 [1899]; Berl. klin. Wochenschr. **1899**, Nr. 1. — Kellner (bei Spiro), Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **10**, 277 [1907]. — Spiro, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **11**, 144 [1907]. — Tangl, Archiv f. Physiol. **1899**, Suppl. 251. — Meißl, Zeitschr. f. Biol. **22**, 63 [1896]. — v. Oordt, Zeitschr. f. Biol. **43**, 46 [1903].

6) Magnus - Alsleben, Zeitschr. f. klin. Medizin **68**, 358 [1909].

7) Atwater, Woods u. Benedict, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **8**, 61 [1898].

8) Wiesner, Monatshefte f. Chemie **13**, 371 [1892].

9) Curci, Terapia moderna **1891**, Gennajo, S. 33.

10) Benthin, Zeitschr. f. Krebsforschung **10** [1911]. — Meyer, Ziegler's Beiträge z. pathol. Anat. **46**, 437 [1909].

11) Husemann, Realenzyklopädie der Pharmazie **1**, 412 [1886]. — Kobert, Lehrbuch der Intoxikationen. Stuttgart 1902. **1**, 74.

12) Hedin, Zeitschr. f. physiol. Chemie **50**, 497 [1907]. — Dreyer u. Douglas, Proc. Roy. Soc. **82**, B, 168 [1910].

13) Michaelis u. Rona, Biochem. Zeitschr. **15**, 196 [1908].

14) Rona u. Michaelis, Biochem. Zeitschr. **16**, 489 [1909]. — Herzog, Zeitschr. f. physiol. Chemie **60**, 79 [1909].

15) Stenhouse, Jahresber. d. Chemie **1854**, 298; **1873**, 217; Annalen d. Chemie u. Pharmazie **90**, 186 [1854]; Journ. f. prakt. Chemie **62**, 90 [1854]. — Stanford, Journ. Chem. Soc. [2] **11**, 14 [1873].

16) Lafar, Handb. d. techn. Mykologie. Jena 1904/06. **3**, 368.

Entzündung und Verbrennung in Sauerstoff¹⁾; jede C-Modifikation geht bei hinreichender Temperaturerhöhung in Graphit über (Moissan). Über die Beziehungen der Modifikationen zueinander²⁾.

Amorpher Kohlenstoff. Schwarze, undurchsichtige, nicht flüchtige Masse vom Schmelzpt. 3600°³⁾. Siedep. wahrscheinlich gegen 7000°⁴⁾. Spez. Gewicht 1,57 (Holzkohle), bis 1,88 (Gaskohle). Spez. Wärme⁴⁾. Verbrennungswärme⁵⁾ (für reinen C zu CO₂) = 969,8 Cal.; 976,5 Cal. Verbrennungstemperatur 1678°. Spektrum⁶⁾. Leitet die Elektrizität gut, die Leitfähigkeit nimmt mit steigender Temperatur zu. Über das asymmetrische C-Atom⁷⁾. Über die basischen Eigenschaften des Kohlenstoffs⁸⁾. Löslich in schmelzendem Eisen. Verbrennt an der Luft leichter als Diamant oder Graphit zu CO₂; im elektrischen Ofen verflüchtigt sich amorpher Kohlenstoff ohne zu schmelzen und geht bei der Kondensation der Dämpfe in Graphit über; Beschaffenheit des verflüchtigten Kohlenstoffs⁹⁾. Unter dem Einfluß von H₂O verbrennt C zu H₂ + CO; CO-Bildung aus C¹⁰⁾. Mit anderen Elementen vereinigt sich C direkt erst bei hoher Temperatur, nur Fluor verbindet sich mit Ruß direkt C + 2 F₂ = CF₄; direkte Vereinigung von C mit H¹¹⁾, mit Cl¹²⁾, nicht mit N¹³⁾ bei hohen Temperaturen oder im elektrischen Lichtbogen. SO₂ und glühende Kohle verbinden sich zu CO₂ + S. Einwirkung von Cl und H₂O-Dampf auf glühende Kohle¹⁴⁾. Verhalten im elektrischen Ofen gegen geschmolzene Metalle¹⁵⁾. KMnO₄ oxydiert Kohlenstoff zu Mellitsäure, KClO₃ + rauchende HNO₃ zu humusartigen Substanzen. Einwirkung von H₂SO₄ auf C¹⁶⁾. Bei höherer Temperatur wirkt Kohle auf sauerstoffhaltige Körper reduzierend, so auf Metalloxyde. Die Existenz der zahllosen Kohlenstoffverbindungen, welche die organische Natur und die Synthese hervorbringt, beruht auf der fast unbegrenzten Verkettungsfähigkeit des Kohlenstoffs. — Darstellung von Metallcarbiden: CaC₂¹⁷⁾; Al₄C₃¹⁸⁾, SiC¹⁹⁾.

Natürliche und künstliche Kohlen. Der Anthrazit, die C-reichste Kohle, glas- bis halbm metallisch glänzend, verbrennt mit schwacher Flamme unter geringer Rauchentwicklung. Verbrennungswärme 8200 Cal. Die Steinkohle dient nicht nur zu Heizungs- und Beleuchtungszwecken, sie ist für die organische Chemie auch deshalb von größter Bedeutung, weil aus dem Steinkohlenteer fast sämtliche organische Verbindungen ihren Ursprung ableiten;

1) Moissan, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **135**, 921 [1902].

2) Moissan, Le four électrique. Paris 1897 u. 1900; Revue génér. de Chimie pure et appl. [7] **8**, 157 [1905]. — Schenck u. Heller, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **38**, 2139 [1905].

3) Despretz, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **29**, 709 [1849]; **30**, 367 [1850]. — Violle, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **120**, 868 [1895].

4) Dewar, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **5**, 814 [1872].

5) Ostwald, Lehrbuch **2**, I, 172.

6) De Gramont, Bulletin de la Soc. chim. [3] **19**, 548 [1898]. — Herbert, Chem. Centralbl. **1902**, II, 628.

7) van't Hoff, Die Lagerung der Atome im Raum. Braunschweig 1894. — Mohr, Journ. f. prakt. Chemie [2] **68**, 369 [1903].

8) Walden, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 2018 [1902]. — Gomberg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 1847 [1907].

9) Berthelot, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **137**, 589 [1903].

10) Ernst, Journ. f. prakt. Chemie [2] **48**, 31 [1893]. — Dixon, Journ. Chem. Soc. **75**, 630 [1899]. — Baker, Chem. Centralbl. **1899**, II, 86.

11) Bone u. Jerdan, Chem. News **74**, 268 [1896]; Journ. Chem. Soc. **71**, 41 [1897]; **79**, 1042 [1901]. — Bone u. Coward, Journ. Chem. Soc. **93**, 1975 [1908]. — Pring u. Hutton, Journ. Chem. Soc. **89**, 1591 [1906]. — Pring, Journ. Chem. Soc. **97**, 498 [1910].

12) v. Bolton, Zeitschr. f. Elektrochemie **8**, 165 [1902]; **9**, 209 [1903]. — Lorenz, Zeitschr. f. Elektrochemie **8**, 203 [1902]; Zeitschr. f. angew. Chemie **6**, 313 [1893]; Annalen d. Chemie u. Pharmazie **247**, 226 [1888].

13) Berthelot, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **144**, 354 [1907].

14) Lorenz, Zeitschr. f. anorgan. Chemie **10**, 74 [1895]. — Naumann, Zeitschr. f. angew. Chemie **1897**, 197; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 347 [1897].

15) Moissan, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **123**, 16 [1896].

16) Berthelot, Annales de Chim. et de Phys. [7] **14**, 206 [1898]. — Verneuil, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **118**, 195 [1894]. — Giraud, Bulletin de la Soc. chim. [3] **11**, 389 [1894].

17) Moissan, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **126**, 302 [1898]; **127**, 915 [1899]. — Wolff, D. R. P. 105 631 [1898].

18) Moissan, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **125**, 839 [1897]. — Bullier, D. R. P. 118 177 [1899].

19) Acheson, D. R. P. 76 629 [1882]; Journ. Soc. Chem. Ind. **16**, 863 [1897].

Teerfarbstoffe¹⁾; Verarbeitung des Steinkohlenteers²⁾. Über die Autoxydation der Steinkohle³⁾. Verbrennungswärme 8000 Cal. Koks bildet eine blasige, metallglänzende Kohle. Leitet Wärme und Elektrizität gut. Absorbiert Gase⁴⁾. Als Füllmaterial bei der intermittierenden Filtration⁵⁾. Gaskohle. Spez. Gewicht 2,356. Spez. Wärme 0,2036. Die Tierkohle und Holzkohle zeichnen sich durch ihre Absorptionsvermögen für Gase, Riechstoffe, Farbstoffe (Wein)⁶⁾, Bitterstoffe, Kohlenhydrate, Glykoside, Alkaloide, Mineralsalze in gelöster Form aus; diese Fähigkeit beruht auf ihrer enormen Oberflächenentwicklung, bedingt durch die ursprünglich zellige Natur des Stammaterials, d. h. die absorbierten Substanzen werden an der Oberfläche abgelagert ohne zersetzt zu werden Frisch geglühte Holzkohle absorbiert ihr mehrfaches Vol. Luft, sie nimmt Sauerstoff leichter auf als Stickstoff oder Wasserstoff; Luftabsorptionsvermögen verschiedener Pflanzenkohlen⁷⁾; Absorption von CO₂ durch Kohle⁸⁾; Absorption von Radiumemanation⁹⁾. Tierkohle vereinigt sich leichter als Holzkohle mit Sauerstoff; der absorbierte Sauerstoff wirkt oxydierend, die Kohle selbst wird nicht oxydiert¹⁰⁾, Anwendung als Desinfektionsmittel. Durch Gärung oder Erhitzen bei Luftabschluß können die absorbierten Bestandteile entfernt werden (Wiederbelebung der Kohle)¹¹⁾. Durch Behandlung mit Säuren oder Alkalien wird das Absorptionsvermögen nicht geändert¹²⁾. Bei niedriger Temperatur (Abkühlung in flüssiger Luft) vergrößert sich das Absorptionsvermögen¹³⁾; Anwendung bei der Vakuumdestillation¹⁴⁾. Holzkohle wird durch HNO₃ zu Mellitsäure oxydiert¹⁵⁾. Alkohol zerfällt beim Überleiten über ausgeglühte Holzkohle in H₂ und Aldehyd; H₂O₂ unter O-Entwicklung; Jodsäure unter Jodabscheidung; Oxalsäure unter CO₂-Abspaltung¹⁶⁾; bei 350° zersetzt Tierkohle Alkohol zu CH₂O + CH₄ und in CH₂:CH₂ + H₂O¹⁷⁾. Reduzierende Wirkung der Knochenkohle¹⁸⁾. Einwirkung der Tierkohle auf Salze¹⁹⁾. Selbsterhitzung der Knochenkohle in den Zuckerraffinerien bei der Regenerationsgärung²⁰⁾. Ruß findet Verwendung zu Druckerschwärze, Firnissen, Tusche usw.

Graphit. Eisengrauer, metallisch glänzender Körper. Spez. Gewicht 2,2 (natürlicher); 2—2,5 (künstlicher); die künstlichen Graphite sind kristallinisch und amorph. Entzündungstemperatur im Sauerstoff 660°. Härte 1/2—1. Spez. Wärme 0,2019²¹⁾; 18° bis —78° = 0,1341. Verbrennungswärme (für 1 g) = 7796,6 cal. Leitet die Elektrizität gut. Graphite enthalten 4,5—72% Asche²²⁾, außerdem noch flüchtige Substanzen. Wird von Säuren und Basen nicht angegriffen. Oxydationsmittel oxydieren zu CO₂ und CO; KClO₃ + HNO₃ zu Graphitsäure²³⁾,

1) Schultz, Chemie des Steinkohlenteers. Braunschweig 1900.

2) Lunge, Industrie des Steinkohlenteers. Braunschweig 1900.

3) Habermann, Chem. Centralbl. **1906**, II, 270. — Stoklasa, Ernest u. Chocensky, Berichte d. Deutsch. botan. Gesellschaft **25**, 38 [1907]. — Dennstedt u. Bünz, Zeitschr. f. angew. Chemie **21**, 1825 [1908]. — Mohr, Wochenschr. f. Brauerei **26**, 561 [1909].

4) Craig, Chem. News **90**, 109 [1904].

5) Dibdin, The purification of sewage and water. 1903.

6) Fineschi, Stazioni agrar. sperim. ital. **40**, 545 [1907].

7) Piutti u. Magli, Gazzetta chimica ital. **40**, I, 569 [1910]. — Rosenthaler u. Türk, Archiv d. Pharmazie **244**, 517, 535 [1906].

8) Geddes, Annalen d. Physik [4] **29**, 797 [1909].

9) Boyle, Journ. of physical. Chemistry **12**, 484 [1908].

10) Crace - Calvert, Journ. Chem. Soc. [2] **5**, 293 [1867]; Journ. f. prakt. Chemie **101**, 397 [1867]; Bulletin de la Soc. chim. [2] **9**, 49 [1868]. — Dennstedt u. Haßler, D. R. P. 203848 [1907]. — Dupony, Pharmaz. Centralhalle **38**, 705 [1897].

11) Lux, D. R. P. 92 922 [1894].

12) Pelet - Jolivet u. Mazzoli, Bulletin de la Soc. chim. [4] **5**, 1011 [1909].

13) Dewar, Chem. News **97**, 4, 16 [1908]; Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **139**, 261 [1904].

14) Wohl u. Losanitsch, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **38**, 4149 [1905].

15) Dickson u. Easterfield, Proc. Chem. Soc. **1897/98**, Nr. 197, 163.

16) Lemoine, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **144**, 357 [1907].

17) Senderens, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **144**, 381 [1907].

18) Heintz, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **187**, 227 [1877].

19) Liebermann, Malys Jahresber. d. Tierchemie **7**, 75 [1878].

20) Wehmer, Chem.-Ztg. **22**, 1079 [1898].

21) Regnaud, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **141**, 119 [1867]; Annales de Chim. et de Phys. [3] **1**, 202 [1841].

22) Schöffel, Jahresber. d. Chemie **1866**, 912. — Maine, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **14**, 1091 [1842].

23) Brodie, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **114**, 6 [1860]. — Moissan, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **121**, 538 [1895]. — Staudenmaier, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 1394, 2824 [1899].

Graphitoxide¹⁾, Mellitsäure²⁾. Verbrennt im Sauerstoffstrom schwerer als Diamant. Verwendung in der Bleistiftfabrikation, in der Galvanoplastik, zu Schmelztiegeln, Ofenschwärze.

Diamant. Regulär krystallinischer Kohlenstoff in reinem Zustande. Farblos bis schwarz. Spez. Gewicht 3,5. Härte 10. Spez. Wärme 8° — 98° = 0,1469; 15° — 1040° = 0,336. Ausdehnungskoeffizient bei -42° = 0. Verbrennungswärme (für 1 g zu CO_2) = 7833,3 cal. Molekulargewicht³⁾. Brechungskoeffizient 2,487. Optische Eigenschaften⁴⁾. Leitet Elektrizität nicht, Wärme schlecht. Wird durch Reiben positiv elektrisch. Verbrennt bei Weißglut zu CO_2 . Wird durch $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$ bei 180 — 230° zu CO_2 oxydiert; Sodaschmelze führt in CO über. Verwendung als Edelstein.

1) Berthelot, Jahresber. d. Chemie **1870**, 978; Annales de Chim. et de Phys. [4] **19**, 399 [1870]. — Hyde, Journ. Soc. Chem. Ind. **23**, 300 [1904]. — Charpy, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **148**, 920 [1909].

2) Hübener, Chem. Centralbl. **1890**, I, 822. — Luzi, Chem. Centralbl. **1892**, I, 290.

3) Kolbe, Journ. f. prakt. Chemie [2] **7**, 119 [1873].

4) Brewster, Jahresber. d. Chemie **1852**, 160.

Kohlenwasserstoffe. Natürliche Bitumina (Das Erdöl und seine Verwandten).

Von

Fritz Baum-Berlin.

Einleitung.

Außer den Terpenkohlenwasserstoffen, die in den ätherischen Ölen, Harzen und Kautschukarten weit verbreitet sind und in einem besonderen Abschnitt dieses Handbuches behandelt werden, sind im Pflanzenreiche nur vereinzelt paraffin- oder polymethylenartige Kohlenwasserstoffe aufgefunden worden. Im rezenten Tierreich ist ein Vorkommen von Kohlenwasserstoffen wohl nicht bekannt. Nur sekundär kommt es durch Fermentwirkung von Bakterien bei biologischen Prozessen der Ernährung zur Bildung von Methan, vorwiegend aus Cellulose, ein Vorgang, der auch beim Modern von Pflanzenresten in der sog. Sumpfgasgärung sich vielerorts in bedeutendem Umfang abspielt.

Um so größer und verschiedenartiger ist der Reichtum an Kohlenwasserstoffen, die sich in den natürlichen Bituminas, dem Erdöl mit seinen Verwandten, dem Erdgas, dem Erdteer, Bergteer oder Maltha, dem Erdwachs (Ozokerit), dem Erdpech und dem Asphalt, vorfinden. Das Vorkommen solcher Bitumina, teils in fester, teils in flüssiger oder gasförmiger Form wird zwar schon in den ältesten Aufzeichnungen verschiedener Kulturvölker erwähnt, und viele Fundorte waren längst bekannt und sind auch in sehr bescheidenem Maße schon in alter Zeit bis in die jüngste Gegenwart ausgebeutet worden¹⁾, doch erst die moderne Petroleumindustrie, die durch die glückliche Einführung der Erdbohrung auf Erdölbrunnen von dem Amerikaner Drake im Jahre 1859 ins Leben gerufen wurde, hat die ungeheuren Vorräte an Erdöl, die im Erdinnern vorkommen, kennen gelehrt. Die gewaltige Entwicklung, die sie genommen hat, ist nicht nur technisch-ökonomisch von größter Bedeutung geworden, sondern ist auch der Erweiterung und Vertiefung unserer Kenntnisse von den geologischen Verhältnissen des Erdöls in hohem Maße zugute gekommen, so daß wir heute mit Gewißheit annehmen dürfen, das Erdöl, zu dem die anderen, angeführten Bitumina in naher genetischer Beziehung stehen, sei vorwiegend tierischen Ursprungs, und die reichen Erdölvorkommen seien ebenso die Massengräber einer sehr reichen, marinen Fauna — ein Umstand, der speziell dem Biochemiker ein besonderes Interesse abzugewinnen geeignet ist. Eine große Anzahl der verschiedenartigen Bestandteile, wenn auch noch lange nicht alle, die das komplizierte Gemenge der verschiedenen Erdöle ausmachen, sind durch eingehende Untersuchungen, namentlich noch in den letzten Jahren, genau bestimmt worden; von grundlegender Bedeutung sind aber auch die von Carl Engler und seiner Schule ausgeführten Versuche über die Druckdestillation von Fetten aller Art und von Kohlenwasserstoffen, die den chemischen Vorgang bei der Entstehung des Erdöls aufzuklären vermögen und für das Verständnis der Bildung scheinbar so grundverschiedener Petroleumarten, wie des pennsylvanischen auf der einen, des kaukasischen auf der anderen Seite, durch verwandte Prozesse eine befriedigende und einfache Grundlage bieten²⁾. Der systematischen Beschreibung der einzelnen in der Natur aufgefundenen Kohlenwasserstoffe mit ihren Derivaten ist eine solche des Erdöls und

¹⁾ S. die ausführliche Darstellung der Geschichte des Erdöls mit reicher Literaturangabe in dem Kapitel „Geschichte“ in Hans Höfer, „Das Erdöl und seine Verwandten“. 2. Aufl. Braunschweig 1906.

²⁾ S. unter „Bildung des Erdöls“.

seiner Verwandten vorangeschickt. Derselben liegt die klassische Darstellung dieses Gegenstands in dem Werke von Hans Höfer „Das Erdöl und seine Verwandten“¹⁾ zugrunde. Ihr schließt sich die Darstellung der neuen Ansichten über die Entstehung des Erdöls und der sie begründenden experimentellen Arbeiten an.

Die natürlichen Bitumina.

Einteilung der Bitumina: Die bituminösen Körper können eingeteilt werden in:

I. Gase: 1. Erdgas (natürliche Brenngase, Naturgas).

II. Flüssigkeiten (Erdöle): 2. Erdöl oder Rohöl (flüssig, ziemlich flüchtig, wasserklar oder gefärbt); 3. Erdteer, Bergteer oder Maltha (zähflüssig, braunschwarz).

III. Feste Körper: 4. Erdwachs (knetbar bis starr, gelb bis braun); 5. Erdpech (knetbar, in sehr dünnen Lagen braun); 6. Asphalt (spröde, schwarz).

Die nach dem Erdöl genannten, schwereren Glieder sind meist durch partielle Verdunstung, teils durch chemische Umänderung aus den leichteren entstanden. Es kommen noch Gemenge 1. mit Mineralkohle: a) mit Braunkohle, Dysodil, Jet; b) mit Schwarzkohle: Cannel-, Boghead-, Plattelkohle, Torbanit und 2. Gemenge mit anorganischen Massen (Gesteinen) vor: a) Bituminöse Gesteine bei geringem Bitumengehalt; b) Ölsteine, z. B. Ölschiefer, Ölsandstein (mit Erdöl oder Erdteer); c) Asphaltgesteine, z. B. Asphaltkalk, Asphalt sand (mit Asphalt, zum Teil auch Erdteer). — Verschiedenartige Namen dieser Bitumina²⁾.

Erdgas.

Brennbare Erdgase sind fast stetige Begleiter des Erdöls; im Erdinneren unter hohem Druck darin gelöst, veranlassen sie bei der Erbohrung einer Quelle die Öl springbrunnen. Gasausbrüche ohne oder mit nur wenig Erdöl sind seit alters bei Baku (die ewigen Feuer) bekannt; in Pennsylvanien sind Erdgasquellen von sehr großer Ergiebigkeit erbohrt, die umfangreiche, industrielle Verwertung finden. Der Druck, unter welchem die Gase den bereits in Ausbeute begriffenen Bohrlöchern entströmen, ist an einzelnen Stellen zu ca. 25 bis 30 Atmosphären, bis zu 100 Atmosphären gemessen worden. Die Gase bestehen vorwiegend aus Methan und seinen nächsten Homologen. Daneben findet sich in abwechselnder Menge Äthylen, Wasserstoff, Kohlensäure und Stickstoff; Sauerstoff und Kohlenoxyd finden sich nicht oder in nur ganz geringer Menge. In der Zusammensetzung nahestehend, doch mitunter auch sehr erheblich abweichend, sind die Gase der sog. Schlammvulkane oder Salsen, bei denen Eruptionen, die mit vulkanischen Vorgängen aber nichts zu tun haben, aus sandigem und lehmigem Boden erfolgen. — Analysen von Erdgasen³⁾. Über ein Erdgas (Nowowosensk, Gouvernement Ssamara) mit bis 40% Stickstoff neben 5,3% Methan⁴⁾. Über einen gewaltigen, seit drei Jahren brennenden Gasausbruch bei Louisiana⁵⁾.

Das Erdöl.

Vorkommen: Die bedeutendsten Vorkommen sind die Vereinigten Staaten von Nordamerika (Öldistrikt von Pennsylvania; Ohio, Kalifornien, Kansas, Texas, Louisiana) und Rußland (Kaukasus: Baku auf der Halbinsel Apscheron, Terekgebiet bei Grosnyj u. a.; Turkestan: Insel Tscheleken am östlichen Ufer des Kaspischen Meeres u. a.); ferner Galizien (am Nordabhang der Karpathen: Boryslaw, Schornika u. a.); Rumänien (Bustenari), die Sundainseln, Sumatra, Java, Borneo, und Indien (Burma, Erdölquellen von Rangun am Irawaddy). In Deutschland findet es sich in Pechelbronn im Elsaß, in Oelheim bei Peine (Pr. Hannover), in Wietze-Steinförde (in der Lüneburger Heide) und Tegernsee (Bayern). Ferner in Kanada, Mexiko, Japan (Provinz Echigo) und Norditalien; außerdem noch in unbedeutendem Vorkommen anderwärts.

¹⁾ Braunschweig 1906. 2. Aufl.

²⁾ Höfer, Das Erdöl und seine Verwandten. Braunschweig 1906. 2. Aufl. S. 2.

³⁾ Höfer, Das Erdöl und seine Verwandten. Braunschweig 1906. 2. Aufl. S. 101—103.

⁴⁾ B. Doss, Rigasche Industrie-Ztg. **35**, 81 [1909]; Zeitschr. f. angew. Chemie **23**, 1301 [1910].

⁵⁾ Ubbelohde, Zeitschr. f. angew. Chemie **22**, 781 [1909].

Weltproduktion an Petroleum in Barrels im Jahr 1908 (und 1907)¹⁾: Vereinigte Staaten von Nordamerika 179 722 479 (166 095 325); Rußland 62 186 447 (61 850 734); Galizien 12 612 295 (8 445 841); Sumatra, Java, Borneo 8 752 107 (8 377 099); Rumänien 8 252 157 (8 118 207); Indien 5 047 038 (4 344 962); Mexiko 3 481 410 (1 000 000); Japan 2 070 929 (2 010 633); Peru 1 011 180 (741 226); Deutschland 1 009 278 (756 872); Kanada 527 987 (788 872); Italien 60 000 (59 875); andere Länder 30 000 (30 000). Gesamtproduktion 284 614 022 (262 629 621) Barrels. (1 Barrel = 42 Gallonen = 159 l.)

Physikalische und chemische Eigenschaften: Das Erdöl ist ölig, dünn bis dickflüssig, meist braun bis schwarz, seltener wasserhell oder gelb, in verschiedenem Grade durchsichtig. Der Erdteer ist zähflüssig, klebrig, läßt sich zu Fäden ziehen und ist schwarz oder braunschwarz. Beide fühlen sich fettig an und haben Fettglanz. Die Dichte des Erdöls liegt zwischen 0,73 und 0,97, die des Erdteers zwischen 0,9 und 1,016. Das Öl aus größerer Tiefe hat in der Regel ein geringeres spez. Gewicht als das aus den oberen Schichten. Der Ausdehnungskoeffizient ist bei pennsylvanischem Öl 0,000840, bei russischem Öl 0,000817; er fällt mit steigendem spez. Gewicht²⁾. Die Viscosität einzelner Fraktionen nimmt mit der Dichte zu. Verschiedene Erdöle zeigen untereinander, auch in den gleichen Fraktionen, nicht dieselbe Viscosität. An der Luft verflüchtigt sich das Erdöl teilweise, wird dadurch dichter, weniger beweglich und endlich zähflüssig oder fest; es verflüchtigt sich um so leichter, je reicher es an Wasserstoff und je ärmer an Kohlenstoff ist.

Chemische Zusammensetzung: Die Erdöle sind Gemische verschiedener Kohlenwasserstoffe, in denen entweder die Methan- oder Naphthenreihe vorherrscht; daneben finden sich noch Glieder der Olefinreihe und der aromatischen Kohlenwasserstoffe, sowie vereinzelte Glieder der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-2} bis C_nH_{2n-12} , die mehr oder weniger gesättigt sind (z. T. doppelte Polymethylenringe).

Je nach dem Vorwiegen der Methane oder der Naphthene kann man unterscheiden:

1. Methanöle mit mehr als zwei Drittel Methanen; dazu gehören die Erdöle von Tegernsee und Pennsylvanien, von Galizien, Pechelbronn, Anapa (Westkaukasus), Zarskiji Kolodzi (Gouv. Tiflis), Kuba (Gouv. Baku), von Kanada, Ohio.

2. Naphthenöle mit mehr als zwei Drittel Naphthenen, z. B. Bakuöl (Balackani bei Surackany, Bibi Eybat); Erdöl von Oberitalien (Velleja, Salso maggiore, Ozzano-Taro), von Wietze, Borneo, Java, Japan.

3. Naphthamethanöle.

Die paraffinreichen (leichten) Öle liefern vorwiegend reiche Ausbeute an Leuchtöl neben Benzin und Paraffin; die schweren russischen Öle liefern weniger Leuchtöl, vorwiegend wertvolle Schmieröle, kein Paraffin.

Die genetischen Beziehungen zwischen dem Vorkommen von Paraffinen, Olefinen, Polyolefinen und Schmierölen in den verschiedenen Erdölarten siehe weiter unten bei Bildung.

Zur Unterscheidung dieser verschiedenen Ölarten kann man sich eines Gemisches aus gleichen Teilen Äthylalkohol und Chloroform bedienen; Methanöle brauchen davon mehr als Naphthenöle bis zur Erzielung einer klaren Lösung. Die verbrauchte Anzahl Kubikzentimeter auf 4 g Öl dient zur Charakterisierung verschiedener Erdölarten (Riche und Halphen)³⁾. Elementaranalysen zahlreicher Erdöle⁴⁾. Durch Verdampfen von Rohöl bei gewöhnlicher Temperatur können direkt feste Paraffine abgeschieden werden, sie sind also nicht etwa Produkte einer destruktiven Destillation⁵⁾. Über ein sehr paraffinreiches Erdöl in Belle-Isle (Mississippi-delta), welches nach 24 Stunden bei 20° an der Luft erstarrt⁶⁾. Neben den Kohlenwasserstoffen enthalten die Erdöle in geringer Menge Sauerstoffverbindungen (Erdölsäuren), Stickstoff, Schwefel und anorganische Beimengungen.

1) Zit. nach Ref. Zeitschr. f. angew. Chemie **23**, 1302 [1910].

2) Iron Age **38**, Nr. 7. — Singer, Chem. Revue üb. d. Fett- u. Harzind. **3**, 265 [1896].

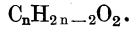
3) Charitschkoff, Chem.-Ztg. **1896**, 21. — Cecchi Mengarini, Gazzetta chimica ital. **29**, I [1898].

4) Höfer, Das Erdöl und seine Verwandten. Braunschweig 1906. 2. Aufl. S. 55—56.

5) Ch. F. Mabery u. O. J. Sieplein, Amer. Chem. Journ. **33**, 251 [1905].

6) Ubbelohde, Zeitschr. f. angew. Chemie **22**, 781 [1909].

Die Naphthensäuren des Erdöls.¹⁾



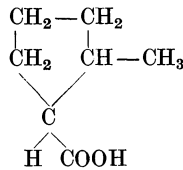
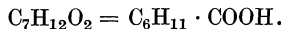
Die Naphthensäuren kommen fertiggebildet im Erdöl vor und werden ihm bei der Raffination der Destillate mit Ätzkali entzogen. Beim Neutralisieren mittels Mineralsäuren scheidet sich das Gemisch der Naphthensäuren als ölige, unangenehm und charakteristisch riechende Flüssigkeit von hellgelber bis dunkelbrauner Farbe aus. Sie läßt sich im Vakuum destillieren und bildet Ester, Chloride, Amide und Salze; letztere sind meist pflaster- bis salbenartig. Es sind verschiedene Naphthensäuren isoliert worden²⁾. Die Anwesenheit einer Carboxylgruppe ist für die Heptanaphthencarbonsäure $C_7H_{13} \cdot COOH$ durch Reduktion mit Jodwasserstoff zum Octonaphthen C_8H_{16} nachgewiesen worden³⁾. Die durch Hydrierung der Benzoesäure erhaltene Säure $C_7H_{12}O_2$ ist völlig verschieden von der isomeren Hexanaphthencarbonsäure; dies spricht dafür, daß den Naphthenen ein besonderer, vom Hexahydrobenzol verschiedener Hexamethylentypus zugrunde liegt.

Nachweis der Naphthensäuren (und Naphthenkohlenwasserstoffen) durch die in Benzin löslichen, grünen Kupfersalze⁴⁾.

Hexanaphthencarbonsäure (o-Methylpentamethylencarbonsäure).

Mol.-Gewicht 128.

Zusammensetzung: 65,7% C, 9,4% H, 24,9% O.



Aus der Fraktion 166,5—167,5 der Methyl ester von Rohsäuren aus Bakuer Erdöl durch Verseifen gewonnen⁵⁾. Dicke, farblose, nach Baldrian riechende, ölige Flüssigkeit; erstarrt in Eis nicht. Siedep. 215—217° (korr.)⁵⁾; 215—216° bei 746 mm⁶⁾. Spez. Gew. 0,95025 bei 18,4°⁵⁾; 0,9712 bei 0°⁶⁾. In Wasser sehr schwer löslich. — Calciumsalz krystallisiert mit 4 H₂O. In kaltem Wasser ziemlich, in Alkohol leicht löslich. — Bariumsalz, glänzende Blätter; sehr leicht in Alkohol, schwer in kaltem Wasser löslich.

Methylester $C_8H_{14}O_2 = C_6H_{11} \cdot COOCH_3$. Farblose Flüssigkeit, riecht anfangs angenehm, wirkt aber auf die Dauer ekelregend. Siedep. 165,5—167,5° (korr.)⁵⁾, 164—165°⁶⁾. Spez. Gew. 0,90547 bei 18,4°⁵⁾; 0,92297 bei 0°⁶⁾.

Chlorid $C_6H_{11} \cdot COCl$. Siedep. 167—169°⁵⁾.

Amid $C_6H_{11} \cdot CONH_2$. Schmelzp. 123,5°⁵⁾. Ist in Wasser ziemlich leicht löslich, sehr leicht in Alkohol.

Amin $C_6H_{11} \cdot NH_2$. Aus dem Amid durch Brom und Kalilauge⁶⁾. Farblose, an der Luft stark rauchende Flüssigkeit, die stark nach Ammoniak riecht, sich in kaltem Wasser etwas leichter als in heißem löst. Siedep. 121—122° bei 734 mm.

Hexahydrobenzoesäure⁷⁾⁸⁾⁹⁾ hat den Schmelzp. 28°⁷⁾ bzw. 30,5—31°⁹⁾; Siedep. 232—233°.

1) Vgl. Wischin, Die Naphtene. Braunschweig 1900. S. 28.

2) Markownikoff u. Oglobin, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **15**, 345 [1883].

3) Aschan, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 687 [1890]; **24**, 1864, 2617, 2710 [1891]; **25**, 370, 886, 3661 [1892]; Annalen d. Chemie u. Pharmazie **271**, 231 [1892].

4) Charitschkoff, Chem. Revue über d. Fett- u. Harzind. **16**, 110 [1909].

5) Aschan, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 867 [1890].

6) Markownikoff, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **31**, 241 [1899]; Annalen d. Chemie u. Pharmazie **307**, 367 [1899].

7) Aschan, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 1864, 2617 [1891]; **25**, 886 [1892]; Annalen d. Chemie u. Pharmazie **271**, 261 [1892].

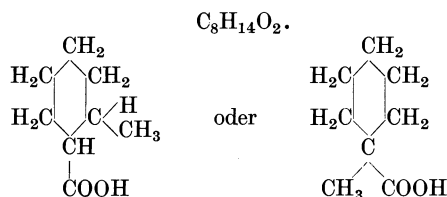
8) Perkin jun. u. Haworth, Journ. Chem. Soc. **65**, 103 [1894].

9) Bucherer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 1230 [1894].

α -Octonaphthensäure (Heptamethylencarbonsäure, Heptanaphthencarbonsäure, 1,2-Dimethylcyclohexansäure).

Mol.-Gewicht 142.

Zusammensetzung: 67,6% C, 9,9% H, 22,5% O.



Aus der bei 238° siedenden Fraktion der rohen Petrolsäuren aus der kaukasischen Naphtha durch Esterifizieren und Fraktionieren der Ester¹⁾. Farblose, ölige Flüssigkeit von fettsäureähnlichem Geruch. In kaltem Wasser nur sehr wenig löslich, etwas löslicher in heißem Wasser. Erstarrt nicht bei -20°. Siedep. 237—238° (i. D.)¹⁾; 237—239° (i. D.)²⁾. Spez. Gew. 1,0020 bei 0°; 0,98805 bei 20°¹⁾; 0,9982 bei 0°; 0,9830 bei 20°²⁾. Brechungsindex $n_D = 1,4486$, Molekular-Refraktion 38,7²⁾.

Methylester $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_2 = \text{C}_7\text{H}_{13} \cdot \text{COOCH}_3$. Siedep. 189—190° (korr.)¹⁾; 190—192° (i. D.). Spez. Gew. 0,9357 bei 18°²⁾.

Chlorid $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{OCl} = \text{C}_7\text{H}_{13} \cdot \text{COCl}$. Siedep. 193—195°.

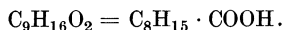
Amid $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{ON} = \text{C}_7\text{H}_{13} \cdot \text{CONH}_2$. Schmelzp. 128—129°, aus heißem Wasser¹⁾. Schmelzp. 133°. Silberglänzende Platten oder Nadeln aus Ligroinäther. Siedep. 250° unter teilweiser Zersetzung²⁾.

Nitril $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{N} = \text{C}_7\text{H}_{13} \cdot \text{CN}$. Siedep. 199—201°; Brechungsindex $n_D = 1,4452$ ²⁾.

Nononaphthensäure (Octonaphthencarbonsäure).

Mol.-Gewicht 156.

Zusammensetzung: 69,3 C, 10,2% H, 20,5% O.



Aus den Abfallaugen des Bakuer Petroleums³⁾4). Farblose Flüssigkeit. Siedep. 251 bis 253° (korr.). Spez. Gew. 0,9893 bei 0°; 0,9795 bei 20°. Brechungsindex $n_D = 1,453$, Molekular-Refraktion 43,0.

Methylester $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2 = \text{C}_8\text{H}_{15} \cdot \text{COO} \cdot \text{CH}_3$. Siedep. 211—213° (korr.). Spez. Gew. 0,9352 bei 18,4°.

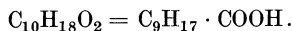
Chlorid $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{OCl} = \text{C}_8\text{H}_{15} \cdot \text{COCl}$. Flüssigkeit vom Siedep. 206—209°.

Amid $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{ON} = \text{C}_8\text{H}_{15}\text{CONH}_2$. Krystalle. Schmelzp. 128—130°.

Dekanaphthensäure (Nononaphthencarbonsäure).

Mol.-Gewicht 170.

Zusammensetzung: 70,5% C, 10,6% H, 18,9% O.



Aus kaukasischem Petroleum isoliert³⁾.

Methylester $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2 = \text{C}_9\text{H}_{17} \cdot \text{CO} \cdot \text{OCH}_3$. Flüssigkeit vom Siedep. 220—225°.

Amid $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{ON} = \text{C}_9\text{H}_{17} \cdot \text{CONH}_2$. Dünne, kurze, flache Prismen aus Wasser. Schmelzp. 101—105°. Schwer in kaltem Wasser löslich, viel leichter in heißem; leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol.

¹⁾ Markownikoff, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **19**, 156 [1887]; **25**, 646 [1893].

²⁾ Aschan, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 2710 [1891].

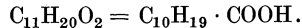
³⁾ Markownikoff, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **19**, 156 [1887].

⁴⁾ Aschan, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 2723 [1891].

Undekanaphthensäure.

Mol.-Gewicht 184.

Zusammensetzung: 71,8% C, 10,9% H, 17,3% O.



Aus Erdöl isoliert¹⁾²⁾³⁾. Ölige Flüssigkeit. Erstarrt nicht bei -80° . Siedep. 258 bis 261° bei 741 mm. Spez. Gew. 0,982 bei 0° ; 0,969 bei 23° .

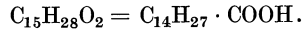
Äthylester $C_{13}H_{24}O_2 = C_{10}H_{19} \cdot COO \cdot C_2H_5$. Flüssigkeit vom Siedep. $236-240^\circ$ bei 739 mm; spez. Gew. 0,939 bei 0° ; 0,919 bei 27° .

Amid $C_{11}H_{21}ON = C_{10}H_{19} \cdot CONH_2$. Krystalle vom Schmelzpt. $126-129^\circ$.

Pentadekanaphthensäure.

Mol.-Gewicht 240.

Zusammensetzung: 75,0% C, 11,7% H, 13,3% O.



Aus Erdöl isoliert⁴⁾. Siedep. $300-310^\circ$; $240-250^\circ$ bei 140 mm.

Methylester. Siedep. $280-290^\circ$.

Stickstoffhaltige Verbindungen des Petroleums:⁵⁾ Im kalifornischen Petroleum, ebenso im japanischen sind bis über 2% Stickstoff gefunden worden; die Bestimmung muß durch Verbrennung mit Kupferoxyd erfolgen. Isolierung geschieht durch Ausschütteln mit verdünnter Schwefelsäure, Fällung mit Alkali und fraktionierte Destillation im Vakuum. Es wurden die Fraktion Siedep. $130-140^\circ = C_{12}H_{17}N$; Siedep. $197-199^\circ = C_{19}H_{29}N$; Siedep. $270-275^\circ = C_{17}H_{21}N$ erhalten, wahrscheinlich Verbindungen mit einem Tetrahydropyridin- oder Tetrahydrochinolinring. Es sind schwache Basen mit hoher Dichte, durchdringendem Nicotingeruch und bilden keine gut definierten Salze.

Eine große Zahl Untersuchungen über den Stickstoffgehalt im Erdöl findet sich zusammengestellt bei Höfer⁶⁾. Das Vorkommen desselben ist für die Frage der Entstehung des Erdöls aus tierischen Resten von Interesse. Auch für den Stickstoffgehalt der Kohlen nimmt man jetzt allgemein an, daß er von eingeschlossenen tierischen Resten herrührt⁷⁾.

Schwefelhaltige Körper des Petroleums: Siehe über den Schwefelgehalt⁸⁾. Aus Ohioöl und kanadischem Öl sind durch Extraktion mit konz. Schwefelsäure und Fällen daraus mit Wasser schwefelhaltige Körper⁹⁾ isoliert worden, die nach erfolgter Fraktionierung des auf diese Weise abgeschiedenen Gemenges derselben mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen und anderen Verbindungen durch Fällen der alkoholischen Lösungen mit Quecksilberchlorid isoliert und dann durch Schwefelwasserstoff in Freiheit gesetzt wurden.

Es wurden isoliert: Siedep. $71-73^\circ$ bei 50 mm = $C_7H_{14}S$; Siedep. $79-81^\circ = C_8H_{16}S$; Siedep. $97-98^\circ$ bei 50 mm = $C_8H_{16}S$; Siedep. $110-112^\circ$ bei 50 mm = $C_9H_{18}S$; Siedep. 114 bis 116° bei 50 mm = $C_{10}H_{20}S$; Siedep. $129-131^\circ$ bei 50 mm = $C_{11}H_{22}S$; Siedep. $168-170^\circ$ bei 50 mm = $C_{14}H_{28}S$; Siedep. $198-200^\circ$ bei 50 mm = $C_{18}H_{36}S$.

Auch der Schwefelgehalt ist für den tierischen Ursprung des Erdöls (Eiweißschwefel) von Interesse; zum Teil ist er auch wohl anorganischen Ursprungs, durch Reduktion der Sulfate des Meerwassers entstanden. — Erdöl löst Jod und Schwefel, auch die festen Bitumina. Durch Verdunstung an der Luft ohne Sauerstoffaufnahme geht es allmählich in Erdteer über, schließlich, wenn es reichlich paraffinhaltig war, in Ozokerit (Erdwachs). — Gleichzeitige Sauerstoffaufnahme führt unter Wasserabspaltung zu äthylenartigen Verbindungen vom Typus C_nH_{2n} usw. oder zur Bildung von Naphthensäuren, zur Verharzung. Beide

1) Hell u. Medinger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **7**, 1217 [1874]; **10**, 451 [1877].

2) Markownikoff, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **15**, 345 [1883]; **19**, 156 [1887].

3) Zaloziecki, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 1808 [1891].

4) Krämer u. Böttcher, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 598 [1887].

5) Ch. Mabery u. S. Takano, Journ. Soc. Chem. Ind. **19**, 502—508 [1900]; Chem. Centralbl. **1900**, II, 453.

6) Höfer, Das Erdöl und seine Verwandten. Braunschweig 1906. 2. Aufl. S. 78.

7) Höfer, Das Erdöl und seine Verwandten. Braunschweig 1906. 2. Aufl. S. 180.

8) Höfer, Das Erdöl und seine Verwandten. Braunschweig 1906. 2. Aufl. S. 80.

9) Ch. Mabery u. W. O. Quayle, Journ. Soc. Chem. Ind. **19**, 502—508 [1900]; Chem. Centralbl. **1900**, II, 453.

Prozesse allein oder in Verbindung mit Verdunstung lassen als Endprodukt den Asphalt entstehen, dessen Zusammensetzung bezüglich Sauerstoffgehalt zwischen 23 und 1% schwanken kann. Chemisch-technische Untersuchung¹⁾.

Übersicht der Erdölfractionen (aus amerikanischem Erdöl)²⁾:

I. Leichtflüssige Öle (Essenzen), bis 150° C. (Vorwiegend die Glieder C₅H₁₂ bis C₈H₁₈ umfassend.)

1. Rhigolen, Siedep. 18,3° C, Dichte 0,600; als Anaestheticum verwendet.
2. Petroleumäther (Keroselen, Sheerwoodöl): Siedep. 40—70°, Dichte 0,65 bis 0,66. Verwendung: Lösungsmittel für Harze, Kautschuk und Öle; zur Lokalanästhesie und zur Kälteerzeugung; zur Entfesselung von Spiritus. Leitfähigkeit³⁾.
3. Gasolin, Siedep. 70—80°; Dichte 0,66—0,69. Zur Extraktion von Ölen, zur Wollentfettung, zur Gascarburiierung usw.
4. C - Petroleum naphtha (Petroleumbenzin, Fleckwasser, Safetyöl, Dauforthoil): Siedep. 80—100°; Dichte 0,69—0,70. Verwendung: ähnlich wie 3; als Fleckwasser.
5. B - Petroleum naphtha (Ligroine). Siedep. 80—120°; Dichte 0,71—0,73. Verwendung: Zum Brennen in Ligroinlampen, zur Bereitung von Leuchtgas, in der Malerei statt Terpentinöl (rascher trocknend), als Lösungsmittel, zur Knochenfettextraktion.
6. A - Petroleum naphtha (Benzinputzöl). Siedep. 120—150°; Dichte 0,73—0,75. Verwendung: Zum Putzen von Maschinenteilen, als Surrogat des Terpentinöls, zum Verdünnen von Ölfarben, Lacken, zum Carburiieren des Leuchtgases. C-, B- und A-Naphtha zusammengefaßt finden als Motorenbenzin in großem Maße Verwendung.

II. Das Leuchtöl (Petroleum, Kerosin, Kerosen). Siedep. 150—300°, bei Naphthenölen bis 270°; Dichte 753—0,864. (In den Methanölen sind die Reihen C₇H₁₆ bis C₁₆H₃₄ enthalten.) Unterscheidung von Petroleumsorten verschiedener Herkunft⁴⁾.

III. Aus den Rückständen des Leuchtöls, Siedep. über 300°, Dichte verschieden, über 0,83, werden Schmieröle von 0,775—0,859 und Paraffinöle von 0,859—0,959 Dichte gewonnen nebst Koks. Aus dem Paraffinöl wird das Paraffin und aus manchen Sorten Erdölrückständen das Vaseline gewonnen.

Paraffine sind weiße, wachsähnliche, zum Teil krystallinische, geruch- und geschmacklose, sich etwas fettig anfühlende Körper; spez. Gew. 0,869—0,943, Schmelzpunkt zwischen 38 bis 61°. Bei tagelangem Erhitzen nehmen sie Sauerstoff auf und werden braun. Sind in Wasser unlöslich; leicht löslich in Äther, Erd-, Terpentin- und Olivenöl, Photogen, Benzol und Chloroform. In kaltem Alkohol schwer löslich. (Quantitative Bestimmung durch Äther-Alkoholmischung bei —20°⁵⁾). Mit Fetten zusammengeschmolzen scheiden sie sich beim Abkühlen wieder von ihnen ab. Mit Wachs, Stearin und Palmitinsäure und mit Harz lassen sie sich homogen verschmelzen.

Zusammensetzung des käuflichen Paraffins⁶⁾: Es wurden die Paraffine C₂₃H₄₈ bis C₂₆H₅₀ und C₂₈H₆₀ und C₂₉H₆₂ isoliert. Dichte bei —188° 0,9770, Ausdehnungskoeffizient zwischen —188° und +17°: 3567 · 10⁻⁷). Brechungsexponenten der festen, aus pennsylvanischem Petroleum isolierten Kohlenwasserstoffe⁸⁾. Dielektrizitätskonstanten von Paraffinen⁹⁾. Löslichkeit von Paraffin des Handels in verschiedenen Lösungsmitteln¹⁰⁾; in Silicium-

¹⁾ Höfer, Das Erdöl und seine Verwandten. Braunschweig 1906. 2. Aufl. S. 86. — D. Holde, Untersuchung der Mineralöle und Fette. Berlin 1905. 2. Aufl.

²⁾ Nomenklatur der Derivate des russischen Erdöls, wie sie neuerdings von der russischen Regierung nach Einvernehmen mit der Kaiserl. Technischen Gesellschaft in Baku aufgestellt worden ist, s. bei Holde, Untersuchung der Mineralöle und Fette. 1905. 2. Aufl. S. 6.

³⁾ George Jaffé, Chem. Centralbl. **1909**, I, 1085. — Caec. Böhm, Wendt u. E. v. Schweidler, Chem. Centralbl. **1909**, II, 96.

⁴⁾ F. Schwarz, Mitt. des Kgl. Material-Prüfungsamts **27**, 25 [1909].

⁵⁾ D. Holde, Untersuchung der Mineralöle und Fette. Berlin 1906. 2. Aufl. S. 21.

⁶⁾ Mabery, Amer. Chem. Journ. **33** [1905].

⁷⁾ Dewar, Chem. News **91**, 216 [1905]; Chem. Centralbl. **1905**, I, 1689.

⁸⁾ Mabery, Amer. Chem. Journ. **28**, 165 [1905]. — Mabery, Shepered, Amer. Chem. Journ. **29**, 274 [1906].

⁹⁾ W. G. Hormell, Philos. Mag. [6] **3**, 52.

¹⁰⁾ Pawlewski u. Filemonowicz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 2973 [1888].

chloroform und Siliciumtetrachlorid¹⁾. Einwirkung von Chlor auf erhitztes Paraffin²⁾; von Chromsäure³⁾; von Salpeter-Schwefelsäure⁴⁾. Verhalten beim Erhitzen an der Luft⁵⁾, bei der Erhitzung unter hohem Druck⁶⁾.

Vaselin⁷⁾ (Mineralfett, *Adeps mineralis*) ist eine salbenartige Mischung von Paraffin mit flüchtigen Ölen, die sich in ihrer Zusammensetzung mehr der Äthylen- als der Methanreihe nähern. Es dient als Salbenkörper, zur Bereitung von Pomaden, Schinken, Golderems, als Schutzüberzug für Metalle und Legierungen, zum Einölen von Maschinen, des Leders und als Wasserfett.

Vasogen und Vasol sind Gemenge von Paraffinöl und Ammoniumoleat, Naphthalan ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen und Seife. Sie dienen als Grundsubstanzen für die Herstellung von Salben.

Zusammensetzung der käuflichen Vaseline⁸⁾: Enthält hochsiedende flüssige Kohlenwasserstoffe der Reihen C_nH_{2n} , C_nH_{2n-2} und C_nH_{2n-4} und so viel feste Paraffinkohlenwasserstoffe, daß diese eine Emulsion in den flüssigen Kohlenwasserstoffen, worin sie zum Teil gelöst sind, bilden.

Physiologische Eigenschaften: Rohpetroleum. Bei den Berufsarbeitern in den Erdöldistrikten Rußlands und Pennsylvaniens treten gelegentlich Hautkrankheiten auf; nach Lewin geht der Entzündungsprozeß von den Haarfollikeln und Talgdrüsen aus⁹⁾. Eine besondere Erkrankung zeigt sich auch bei den Arbeitern der Paraffin- und Braunkohlenindustrie, der sog. Paraffin- oder Schornsteinfegerkrebs¹⁰⁾. Wirkung bei innerlicher Einnahme⁹⁾.

Raffinierte Erdölfraktionen: **Pentan** ruft an Kaninchen bei der Einatmung schwache Narkose, mit Muskelzittern verbunden, hervor. Bei Hunden und Katzen kann nur unvollständige Anästhesie hervorgerufen werden, es wird mitunter sogar die Reflexerregbarkeit erhöht¹¹⁾.

Benzin, hauptsächlich aus **Hexan** und **Heptan** bestehend, bewirkt lokale Reizung des Intestinaltractus und Lähmung des Zentralnervensystems, Nierenreizung, Cyanose. Sowohl durch Einatmen der Dämpfe als auch durch innerliche Einnahme kommen Vergiftungserscheinungen akuter Art zustande, die besonders bei kleinen Kindern öfters rasch einen letalen Verlauf genommen haben, häufig aber wieder in Genesung auslaufen. Ausführlichere Beschreibung und Literaturzusammenstellung¹²⁾. Chronische Vergiftungen verraten sich durch nervöse Erscheinungen, Parästhesie, Parese, allgemeine physische Depression, Gliederschmerzen, Magen- und Darmstörungen¹³⁾.

Petroleum. Einreibungen damit, als Volksmittel vielfach z. B. gegen Krätze angewendet, rufen regelmäßig Ödeme, Hautentzündung, *Dermatitis petrolica*, selbst Albuminurie hervor. Vaselin hat früher bei Verwendung als Salbengrundlage auch zu *Dermatitis* Veranlassung gegeben; durch sorgfältige Reinigung gelang es, weniger reizende Sorten zu fabrizieren¹⁴⁾. Wirkung von innerlich genommenem Paraffin oder Paraffinöl (langdauernde Somnolenz)¹⁴⁾.

Bei Einspritzung von Paraffinum liquidum, das als Vehikel zur intramuskulären Einspritzung für Hydrargyrum salicylicum oft benutzt wird, können Lungenembolien vorkommen, falls ein Blutgefäß angestochen wird¹⁴⁾. Bei innerlicher Darreichung von Paraffinum liquidum und von Vaselin tritt bei Katzen, Kaninchen und Hunden Durchfall, häufig Appetitlosigkeit und nach erfolgter Resorption Somnolenz ein. Die Empfindlichkeit der Versuchstiere

1) Ruff u. Albert, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **38**, 2222 [1905].

2) Bolley, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **106**, 230 [1858].

3) Gill u. Mensel, Zeitschr. f. Chemie **1869**, 65.

4) Champion u. Pellet, Jahresber. d. Chemie **1872**, 352. — Bouchet, Bulletin de la Soc. chim. **23**, 111 [1875].

5) Bolley u. Tuchschnid, Zeitschr. f. Chemie **1868**, 500.

6) Thorpe u. Joung, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **165**, 1 [1873].

7) R. Wagner, Dinglers Polytechn. Journ. **223**, 515. — Moß, Jahrb. f. reine Chemie **1876**, 471. — Miller, Deutsche Industrie-Ztg. **1875**, 18. — C. Engler u. M. Böhm, Dinglers Polytechn. Journ. **262**, 468.

8) Mabery, Amer. Chem. Journ. **33**, [1905].

9) Kobert, Lehrbuch der Intoxikationen. 1906. 2. Aufl. **2**, 668.

10) Kobert, Lehrbuch der Intoxikationen. 1906. 2. Aufl. **2**, 670.

11) Elfstrand, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **43**, 435 [1900].

12) Kobert, Lehrbuch der Intoxikationen. 1906. 2. Aufl. **2**, 924—925.

13) Wichern, Fabriksfeuerwehr **16**, 10 [1909]; Chem.-Ztg. Rep. **1909**, 357.

14) Kobert, Lehrbuch der Intoxikationen. 1906. 2. Aufl. **2**, 669.

gegen diese Behandlung sinkt in der angegebenen Reihenfolge¹⁾. Wiederholte äußerliche Einreibungen bewirkten bei einem Kaninchen den Tod.

Erdwachs (Ozokerit).²⁾ Der Ozokerit (von $\zeta\zeta\omega$, riechen und $\kappa\epsilon\theta\omicron\varsigma$, das Wachs) wird bergmännisch in Boryslaw (Galizien) gewonnen. Seine Konsistenz schwankt von der salbenartigen Beschaffenheit des Kendebal, welcher eine Mischung von Erdöl mit Erdwachs ist, bis zum Marmorwachs (Borylsawit), das hart und spröde ist. Weiche Sorten haben flachmuscheligen, harte einen körnigen Bruch. Die Farbe variiert von Hellgelb, Braun, Grau bis Schwarz und hängt vom Gehalt an Oxydationsprodukten ab. Der Geruch wird durch flüchtige Kohlenwasserstoffe bedingt und nimmt mit diesen ab; harte Sorten sind geruchlos. Die Dichte schwankt zwischen 0,845—0,930³⁾; für gute Sorten ist sie 0,93—0,94²⁾. Der Schmelzpunkt variiert gleichfalls mit der Zusammensetzung. Marmorwachs schmilzt zwischen 85° bis über 100°; grobkörniges Hartwachs zwischen 75° und 89°; mindere Sorten schließlich schon bei 50°. Das Erdwachs besteht vorwiegend aus festen Gliedern der Methanreihe; flüssige und gasförmige treten zurück. Ungesättigte und aromatische Kohlenwasserstoffe sind im Erdwachs nachgewiesen; selten fehlen harzartige, sauerstoffhaltige Körper.

Das Erdwachs ist leicht löslich in Erdöl, Benzin, Benzol, Terpentinöl und Schwefelkohlenstoff, schwerer in Äther und Äthylalkohol. Es wird in der Wärme von Salpetersäure, auch von Schwefelsäure unter Oxydation angegriffen. Auch an der Luft kann Sauerstoffaufnahme und dadurch Nachdunkeln erfolgen. Zugleich kann durch Entweichen leichtflüchtiger Bestandteile der Geruch verloren gehen, das Gewicht abnehmen und der Schmelzpunkt steigen.

Hauptsächlich dient der Ozokerit zur Ceresinerzeugung. Ferner findet er für sich oder mit Asphalt u. dgl. vermischt als Isoliermittel (für Kabel) und Imprägnierungsmittel Verwendung. Mit dem Ozokerit sind folgende Organolithe verwandt: 1. Hartit, C_5H_8 oder C_6H_{10} , von Glognitz, Köflach, Voitsberg (Österreich). 2. Fichtelit, $C_{15}H_{12}$ oder $C_{15}H_{28}$, im Torf von Redwitz (Bayern). 3. Könleinit (und Scheererit) C_5H_4 (?) in Uznach (Schweiz) und Redwitz (Bayern). 4. Hattchettin, dem Ozokerit sehr nahestehend, in Böhmen. 5. Elaterit, C_nH_{2n} , elastisch wie Kautschuk, als Überzug auf Blei-, Quarz-, und Kalkspatgängen Englands und Frankreichs.

Asphalt. Reiner Asphalt ist von dunkelbrauner bis tiefschwarzer Farbe, undurchsichtig, bei gewöhnlicher Temperatur fest und zerreiblich. Er wird durch Erwärmen knetbar und schmilzt zwischen 110—140°. Er ist leicht entzündlich, mit helleuchtender Flamme verbrennend. Die Dichte liegt bei ca. 1,0, kann aber durch unorganische Beimengung beträchtlich steigen. Die Härte verschiedener Sorten beträgt 1—2, 2, 3 und 3—4°. Er besitzt einen sehr großen elektrischen und thermischen Leitungswiderstand (Isoliermittel) und wird von Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien nicht angegriffen und nicht gelöst. In Alkohol sind verschiedene Sorten Asphalt teilweise bis zu einigen Prozent, in Äther teilweise ca. zur Hälfte, in Chloroform, Petroleum, Terpentinöl und Schwefelkohlenstoff vollkommen löslich. Asphaltlösungen geben beim Verdunsten glänzende, schwarze Lacke. Durch Belichtung kann die Löslichkeit des Asphalts stark vermindert oder ganz aufgehoben werden, durch Polymerisationsprozesse. Die Veränderung erstreckt sich besonders auf die nur in Chloroform und Terpentinöl löslichen Anteile. Man benutzt dieses Verhalten zum sog. „Asphaltdruck“⁴⁾.

Über die Zusammensetzung des Asphalts herrscht noch große Unsicherheit. Nach den grundlegenden Untersuchungen von R. Kayser⁴⁾ kommen im Asphalt geschwefelte Kohlenwasserstoffe vor (der Schwefelgehalt ist früher meist übersehen worden)⁵⁾. Sauerstoff findet sich nicht oder in Spuren. Nach Clifford Richardson⁶⁾ ist der Schwefelgehalt für die physikalischen Eigenschaften direkt bestimmend, da spröder Asphalt 8—10%, harter 4—6,5%, weicher nie mehr als 2,3% Schwefel enthält; der Sauerstoff soll nur von unlöslichen, anorganischen Beimengungen herrühren. Das Asphaltmineral Grahamit weist jedoch 14,68% Sauerstoff auf⁷⁾. Auch geologische Gründe sprechen dafür, daß der Sauerstoff neben dem Schwefel an der Konstitution des Asphalts teilnimmt. Analysen s. Höfer, S. 112. Über die

1) Kobert, Lehrbuch der Intoxikationen. 1906. 2. Aufl. 2, 671.

2) J. Muck, Der Erdwachsbau in Boryslaw. Berlin 1903.

3) M. Reicher, Über das Harz des galizischen Erdwachses. Inaug.-Diss. Bern 1888.

4) R. Kayser, Untersuchungen über natürliche Asphalte mit Berücksichtigung ihrer photochemischen Eigenschaften. Nürnberg 1879.

5) Terreil, Jahresber. d. Chemie 1864, 868. — Helm, Archiv d. Pharmazie 8, [1877]; 10, [1878]. — Delachanal, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. 97, 491 [1883].

6) Clifford Richardson, Journ. Soc. Chem. Ind. 1898, 13.

7) Hite, Wagners Jahresh. 1898, 1205.

Natur der Kohlenstoffverbindungen ist noch sehr wenig bekannt, vermutlich sind es größtenteils ungesättigte Kohlenwasserstoffe mit offener Kette und wahrscheinlich auch Naphthene.

Die Zerlegung des Asphalts in seine Bestandteile ist durch fraktionierte Destillation und durch fraktionierte Lösung versucht worden. Auf ersterem Wege kommt Kayser¹⁾ zu der Ansicht, daß der Asphalt von Pechelbronn eine Lösung eines festen, geschwefelten Kohlenwasserstoffs (Asphalten) in einem flüssigen Kohlenwasserstoff (Petrolen) darstellt. Man hat ferner den Asphalt getrennt in Petrolen, den in Petroläther (bzw. in Petroläther, Äthyläther oder Aceton) löslichen Teil, und Asphalten, den in Chloroform und Schwefelkohlenstoff löslichen Teil²⁾. Nach einer etwas abweichenden Methode wurden schwefelfreier Kohlenwasserstoff $C_{26}H_{30}$ (Asphaltogen) sowie $C_{26}H_{36}O_2$, $C_{26}H_{36}O_4$ und $C_{26}H_{20}O_{12}$ isoliert³⁾.

Asphalt kommt als oberflächliche Ansammlung vor, [Pechsee von Trinidad, die Asphaltvorkommen bei Cavitambo (Peru) und Sota de La Marina (Mexiko)]; als reiner, harter Asphalt, in Gängen auftretend (Albertit, Uintahit, Wurtzelit) oder in Lagern: in Selenitza (Albanien), Guaracaro (Trinidad) und in Kurdistan. Im Toten Meer erscheinen von Zeit zu Zeit Klumpen reinen Asphalts auf der Wasserfläche, wo sie erhärten. Es ist noch unentschieden, ob sie aus der Tiefe emporgetrieben werden oder von mit heißen Quellen aufsteigendem flüssigen Asphalt herrühren. In den Asphaltgesteinen bildet der Asphalt Imprägnierungen von Sandgestein.

Verwendung: Reiner Asphalt wird in der Elektrotechnik zur Isolierung von Kabeln, als Isolieranstrich und Kitt, ferner zur Erzeugung von Kohlen verwendet, ferner in der Gummi-, Firnis-, Lack- und Farbenfabrikation und in der Reproduktionstechnik. Ausgedehnte Verwendung finden „Asphaltsteine“, besonders „Asphaltkalk“ als Stampf- oder Gußasphalt für Straßenpflasterung, Fußbodenbelag, Dichtung von Steinzeugrohren bei der Kanalisation u. a. m. Außer dem „natürlichen Asphalt“ werden große Mengen künstlicher Asphalt aus den pechartigen Rückständen der Petroleum- und Steinkohlenteerdestillation durch Behandeln mit Säure und heißer Luft oder durch Lösen in hochsiedenden Destillaten hergestellt.

Bildung des Erdöls:⁴⁾ Die durchschlagenden geologischen Gründe, welche die Möglichkeit einer Entstehung des Erdöls aus anorganischen Verbindungen nach der Mendelejeff-Berthelotschen Hypothese ausschließen, auch nachdem dieselbe durch die Untersuchungen Moissans über die Metallcarbide, sowie die Kohlenwasserstoffsynthesen von Sabatier und Senderens neue experimentelle Stützpunkte gewonnen hat, sind von H. Höfer⁵⁾ in überzeugender Weise kritisch zusammengestellt. Von großer Bedeutung für die organische Abstammung des Erdöls ist neuerdings das Studium seiner optischen Aktivität geworden. Dasselbe erklärt sich am ungezwungensten durch die Annahme pflanzlicher und tierischer Reste als Muttersubstanzen, die auch das Vorkommen pyridinartiger oder nahe verwandter stickstoffhaltiger Basen in sämtlichen untersuchten Erdölen zu begründen vermag. Als Rohmaterialien des Erdöls kommen hauptsächlich tierische Reste in Betracht, da im allgemeinen ein genetischer Zusammenhang zwischen den massenhaften, notorisch fossilen Pflanzenresten (Steinkohle, Braunkohle usw.) und dem Erdöl nicht besteht, sondern Petroleum und Kohle vollkommen unabhängig voneinander vorkommen. Von einer fauligen Gärung abgesehen, bei der zum Teil Methan entsteht, können aber Pflanzenreste nur unter gleichzeitiger Bildung eines kohligten Rückstands in Kohlenwasserstoffe übergehen, und es müßten daher in den Petroleumlagerstätten sich kohlige Reste finden, was nirgends der Fall ist⁶⁾. Der im Erdöl vorkommende sog. „Molekularkohlenstoff“ ist nach Marcusson kolloidaler Asphalt⁷⁾. Neben den tierischen Resten dürfte noch nach den Untersuchungen von G. Krämer und Spilker über Diatomeenschlamm⁸⁾ und von Potonié über den Schlamm von Myxocystis

1) R. Kayser, Untersuchungen über natürliche Asphalte mit Berücksichtigung ihrer photochemischen Eigenschaften. Nürnberg 1879.

2) Richardson, Journ. Soc. Chem. Ind. 1898, 13.

3) Endemann, Journ. Soc. Chem. Ind. 15, 871 [1896]; 16, 191 [1897].

4) Die nachfolgende Darstellung ist geschöpft aus „Die neueren Ansichten über die Entstehung des Erdöls“ von Carl Engler. Berlin 1907; s. auch Zeitschr. f. angew. Chemie 21, 1585 [1908] und: „Über Naphthenbildung“. VI. Schlußfolgerungen auf die mögliche Bildung der Kohlenwasserstoffe und auf die Erhaltung der optischen Aktivität des Erdöls. Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft 43, 405 [1910]. — Die Entstehung des Erdöls. Fortschritte der naturwiss. Forschung. Herausgegeben von Emil Abderhalden 1910, Bd. I.

5) Höfer, Das Erdöl und seine Verwandten. Braunschweig 1906. 2. Aufl. S. 168.

6) Höfer, Das Erdöl und seine Verwandten. Braunschweig 1906. 2. Aufl. S. 181.

7) Marcusson, Chem.-Ztg. 31, 421 [1907].

8) Krämer u. Spilker, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft 24, 2785 [1891]. — Höfer, Das Erdöl und seine Verwandten. Braunschweig 1906. 2. Aufl. S. 184.

flos aquae (Wasserblüte), der schon mit 20% Fett angereichert ist¹⁾, auch noch eine Mikroflora für die Petroleumbildung in Betracht kommen, da sich Algen und ähnliche pflanzliche Gebilde wie die Tierleiber der Makro- und Mikrofauna ohne die Bildung kohligter oder huminartiger Stoffe zersetzen und so unter Hinterlassung von Pflanzenfett, Wachs usw. das Rohmaterial für das Erdöl geliefert haben können¹⁾).

Dagegen betont Hans Höfer, der zuerst aus geologischen Gründen sich für den nur animalischen Ursprung des Erdöls ausgesprochen hat²⁾, denselben aufs neue³⁾, da die Beteiligung von Diatomeen wegen des Fehlens ihres Panzerskeletts in den Lagerstätten ausgeschlossen erscheint (Foraminiferenkieselschalen finden sich daselbst vor).

Zu einem großen Prozentsatz mag das Erdöl aus dem Fett unfossilisierbarer tierischer Organismen, die gegenwärtig die Meere reich bevölkern, früher vielleicht in noch größeren Quantitäten vorgeherrscht haben, herkommen (Zincken 1883). Nach R. Leuckart können zu solchen unfossilisierbaren Tierformen gezählt werden: Infusorien mit Einschluß der Nektitruken, Aktinien, weiche Polypen, Medusen, Würmer mit Einschluß der Gephyreen, Nacktschnecken, schalenlose Cephalopoden, möglicherweise kleine Krebse mit weichen Schalen, wie Daphniaden, Zyklopen (bzw. Cladoceren und Copepoden), die in ungeheurer Menge die Meere bewohnen⁴⁾. —

Die Bildung des Erdöls verläuft in mehreren Phasen. In der ersten Phase der Umwandlung „verschwinden“ nach Engler die notorisch leichter zersetzlichen Nichtfettstoffe, die Proteinstoffe, Zellsubstanz, Zucker, Gummi usw. durch fermentative Zersetzung unter Spaltung in Wasser, Gase (Kohlensäure, Sumpfgas, Stickstoff usw.), während die Fettstoffe, feste und flüssige, inklusive der Fettwaxse und Wachse, zurückbleiben. Nach Neuberg⁵⁾ mischen sich diesen Fettresten die durch Zersetzung und Fäulnis von Eiweiß aus den Amino-fettsäuren gebildeten Fettsäuren bei, können aber nach Engler quantitativ nur einen sehr geringen Teil ausmachen.

Die weiteren Metamorphosen bei der natürlichen Bildung des Erdöls aus Fettresten sind die Verseifung, die wohl zum Teil schon neben der ersten Phase verläuft, und die darauffolgende Umwandlung der Fettsäuren in Erdöl. Die Verseifung⁶⁾ kann im Anschluß an die reichliche Fermentwirkung, durch die die stickstoffhaltige Substanz und andere Nichtfettstoffe der tierischen und pflanzlichen Reste der Hauptsache nach beseitigt werden, gleichfalls fermentativ, oder auch durch Wasser allein erfolgen. (Hammeltalg und Schweineschmalz können durch kaltes Wasser zu freier Säure verseift werden.) Eine weitgehende Spaltung hochmolekularer Fettsäuren durch Fermentwirkung erscheint aber, wenn nicht ausgeschlossen, so doch sehr wenig wahrscheinlich⁷⁾. Auf die Verseifung dürfte die Abspaltung von Kohlensäure aus den Säuren oder Estern, von Wasser aus Alkoholen, Oxy-säuren usw. folgen, unter Zurücklassung von hochmolekularen, noch mit sauerstoffhaltigen Resten vermischten Kohlenwasserstoffgemischen (Ozokerit, Seeschlickbitumen). Dann erst folgt in einer weiteren Phase die Bildung des flüssigen Kohlenwasserstoffgemischs des Erdöls in einer gewaltsamen Reaktion unter Zersplitterung der hochmolekularen Zwischenprodukte in leicht flüchtige bis gasige Produkte. Ihre Bildung kann nur auf die gleichzeitige Wirkung von Druck und Wärme zurückgeführt werden, da sich nur unter diesen Bedingungen Fettstoffe so umsetzen, daß sich vorwiegend Kohlenwasserstoffe und wenig oder keine kohligen Rückstände bilden⁸⁾. Der in unendlich langen Zeitperioden erfolgende, natürliche Bildungs-

1) Engler, Die neueren Ansichten über die Entstehung des Erdöls. Berlin 1907. S. 10. — Höfer, Das Erdöl und seine Verwandten. Braunschweig 1906. 2. Aufl. S. 209.

2) Höfer, Das Erdöl und seine Verwandten. Braunschweig 1906. 2. Aufl. S. 195.

3) Höfer, Österr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenwesen **57**, 331 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, II, 745.

4) Höfer, Das Erdöl und seine Verwandten. Braunschweig 1906. 2. Aufl. S. 188.

5) Neuberg, Biochem. Zeitschr. **1**, 368 [1907].

6) Ob auch die Wachsester dabei ganz oder teilweise hydrolytisch gespalten werden, bleibt vorerst dahingestellt; s. dazu: Krämer, Chem.-Ztg. **1907**, 677.

7) Über Bildung von Kohlenwasserstoffen durch Fermentwirkung s. Oliviero, Bildung von Cinnamen aus Zimtsäure durch *Penicilium glaucum* und *Aspergillus niger*; bestätigt durch Versuche von Ripke (Engler, Neuere Anschauungen usw. S. 15). — Nach Weinlandt entstehen ohne bakterielle Mitwirkung aus dem im Brei der Puppen von *Calliphora* enthaltenem Fette unter Abspaltung von Kohlensäure und Wasserstoff wahrscheinlich Kohlenwasserstoffe (Zeitschr. f. Biol. **48**, 87 [1906]; nach Engler, Neuere Anschauungen usw. S. 15).

8) Über die Möglichkeit der Bildung des Petroleums aus Kalkseifen s. A. Künkler u. H. Schwedehelm, Seifensieder-Ztg. **35**, 165, 1285 [1907]; Chem. Centralbl. **1908**, I, 1322; **1909**, I, 371. Aus Öl- und Fettsubstanz bei gewöhnlichem Druck s. A. Künkler, Seifensieder-Ztg. **37**, 291 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, I, 2031.

prozeß kann auch bei nur wenig gesteigerter Temperatur verlaufen, indem die Temperaturwirkung durch Zeit, sowie durch sehr hohe Druckwirkungen (geologisch durch Faltungen, Werfungen usw. bedingt) kompensiert wird. (Bei der Druckdestillation hochmolekularer Fette und Kohlenwasserstoffe entstehen durch richtige Regulierung von Druck und Temperatur beliebige Spaltungsprodukte; bei mäßiger Temperatur und Druck entstehen Mittelöle, bei hoher Temperatur und hohem Druck leichte flüchtige Produkte.)

Auf das Stadium des gewaltsamen Abbaus unter Bildung ungesättigter Verbindungen folgt ein zweites langsames Stadium des Aufbaus durch Polymerisation eines Teils der ungesättigten Produkte unter Bildung wieder höher molekularer Produkte, von Schmierölen. Bei den in der Erdkruste mit der Zeit verlaufenden Temperaturschwankungen können diese Umwandlungsphasen in- und übereinandergreifen, einzelne Stoffe schon in Endprodukte umgewandelt sein, während andere, die Äthylene z. B., noch in Zwischenstufen vorliegen, schließlich andere noch gar nicht verändert sind (Wachsester), so daß die Erdöllager als noch in steter, langsamer Umwandlung begriffen angesehen werden können.

Die Selbstpolymerisation der bei der Zersetzung hochmolekularer Verbindungen durch Druckdestillation entstehenden ungesättigten Restspaltstücke ist an den künstlichen Druckdestillaten von Tran, sowie an den Destillaten hochsiedender Teile von Erdöl, Braunkohlenteeröl u. a. experimentell nachgewiesen¹⁾, ebenso die Bildung von Schmierölen in künstlichen Petroleumdestillaten²⁾. Sie läßt sich bei frisch destillierten Mineralschmierölen scharf an dem allmählichen Zuwachs der Zähigkeit bei längerem Aufbewahren erkennen³⁾. Von den einzelnen Kohlenwasserstoffgruppen sind hochmolekulare Paraffine als die ersten Umwandlungsprodukte der zunächst gebildeten Bitumina anzusehen. Diese zerfallen beim Erhitzen unter Druck, wie zuerst Thorpe und Joung⁴⁾ gezeigt haben, in kohlenstoffärmere, teils gasförmige Glieder der Methanreihe und in Olefine. Die Möglichkeit, daß die schweren Erdöle durch Polymerisation solcher ungesättigter Kohlenwasserstoffe entstanden seien, hat zuerst Le Bel (1871) ausgesprochen. Über die Bildung der Naphthene und der in ihrer Konstitution noch sehr wenig erforschten Schmieröle herrschte lange Zeit Unsicherheit. Eine künstliche Bildung von Schmierölen ist zuerst durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf die ungesättigten Teile niedriger siedender Fraktionen von schottischen Schieferölen⁵⁾ festgestellt worden; bei der Einwirkung auf ein einfaches Olefin (Amylen) wurde außerdem die Bildung von Naphthenen⁶⁾ konstatiert. Die Frage, wie die in den russischen Erdölen z. B. in so überwiegender Menge vorhandenen Naphthene, die ja Derivate verschiedengliedriger Ringmethylene sind, sich ebenso wie die Paraffine der amerikanischen Erdöle aus tierischen oder pflanzlichen Fett- und Wachsstoffen gebildet haben können, ist erst in jüngster Zeit durch Versuche von C. Engler in befriedigender Weise gelöst worden⁷⁾. Diese Versuche zeigen, daß sowohl die Produkte der Druckerhitzung einfacher Olefine (Amylen, Hexylen), wie der aus ihnen durch Einwirkung von Aluminiumchlorid gewonnenen künstlichen Schmieröle dieselben sind, wie bei der Druckerhitzung eines natürlichen Schmieröls, nämlich: in den niedriger siedenden Fraktionen nur Paraffine, mit steigendem Siedepunkt mehr und mehr Naphthene, bis letztere überwiegen. Da die Olefine bei der Druckerhitzung von Fettresten und von Paraffinen in erheblicher Menge entstehen, so kann auch auf dem Umwege über sie die Bildung der Naphthene und Schmieröle aus Fettstoffen bei der Petroleumbildung erfolgt sein. Wesentlich ist dabei nur, daß die Naphthene erst bei höherer Temperatur durch Zerfall von Schmierölen entstehen, die sich ihrerseits aus den ersten ungesättigten Spaltungsprodukten hochmolekularer Paraffine durch Selbstpolymerisation bilden. Diese Selbstpolymerisation verläuft schon an sich von selbst, wenn auch sehr langsam, und wird durch Temperatur und Drucksteigerung befördert. Sie ist immer von der Bildung niedriger Paraffine begleitet. Steigt die Temperatur noch höher, dann erfolgt ein neuer Zerfall der bereits gebildeten hochmolekularen Polyolefine

1) Engler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 2358 [1897]. — A. Kronstein, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 4150, 4153 [1902].

2) Engler u. Singer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 1449 [1893].

3) Ubbelohde, zit. nach Engler, Neuere Ansichten usw. S. 21.

4) Thorpe u. Joung, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **165**, 1 [1872].

5) Fr. Heusler, Zeitschr. f. angew. Chemie **1896**, 288, 318; vgl. Über die Einwirkung von AlCl_3 auf Petroleum: Abel, Engl. Patent [1878] 4769; Journ. Soc. Chem. Ind. **1878**, 411.

6) Aschan, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **324**, 1 [1902].

7) Engler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 4610 [1909]; **43**, 405 [1910]. — Engler u. Routala, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 4613, 4620 [1909]; **43**, 388 [1910]. — Engler u. Halmai, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **43**, 397 [1910].

(der Schmieröle), wobei sich nun Naphthene, noch wasserstoffärmere Polyolefine (Schmieröle) und gleichfalls die niederen, gasförmigen und flüssigen Paraffine bilden.

Für Erdöle, welche gleichzeitig reich an Schmierölen und Naphtenen sind (Baku, Wietze), wird man ein gewaltsames Stadium während des Umwandlungsprozesses anzunehmen haben, bei paraffinreichen Ölen (Pennsylvanien, Tegernsee, Elsaß) hat man es entweder mit einer jüngeren Bildung zu tun, oder aber mit einem zwar sehr alten, aber wenig gewaltsamen Abbau der Ausgangsmaterialien, wobei die Bildung von Olefinen fast ganz oder größtenteils unterblieb. Daraus erklärt sich, daß man paraffinreiche Öle mit nur sehr wenig Naphthenen und Schmierölen findet, aber keine naphthenreichen Öle ohne relativ erhebliche Mengen von Paraffinkohlenwasserstoffen in den leichtest flüchtigen Fraktionen. Denn diese bilden sich stets mit den Naphthenen, das Umgekehrte aber findet nicht statt. Mitteltypen des Erdöls (galizische und rumänische) können entweder unter besonderen mittleren Bedingungen von Temperatur, Druck und Zeit entstanden sein, oder es kann ein ursprünglich rein paraffinreiches Öl nachträglich einer erhöhten Temperatur ausgesetzt worden sein. Die Naphthenbildung ist nicht reversibel. Ganz langsamer Abbau bei verhältnismäßig niedriger Temperatur führt also zu vorwiegend paraffinreichen Ölen, wobei je nach dem Zersetzungsstadium die ursprünglichen hochmolekularen Paraffine teilweise schon in leichte Paraffine und Olefine (die weiter Naphthene und Schmieröle bilden) gespalten sein können. Ist im Ausgangsmaterial ein Fettsäureglycerid vorhanden, so treten Olefine eventuell auch als Primärprodukte auf.

Die Bildung der aromatischen Kohlenwasserstoffe, von Benzol und seinen Homologen, die nach neueren Beobachtungen in einzelnen Erdölen reichlich vertreten sind, kann auf Eiweißstoffe, auf Harze oder auch auf die Naphthene (z. B. Dehydrierung derselben durch Schwefel) zurückgehen.

Der Ursprung der optisch-aktiven Bestandteile des Erdöls. Spaltprodukte des Eiweiß, Reste von Harzen, Balsamen, Terpenen, Gerbsäuren u. a. können nur in untergeordnetem Maße daran beteiligt sein, Harze und Terpene schon deswegen, weil man nur Rechtsdrehung beobachtet, diese aber sowohl gleich zahlreich in rechts- wie linksdrehenden Repräsentanten vorkommen.

Für die Beimischung einer einheitlichen, sehr stark drehenden Substanz in geringer Menge spricht, daß die Siedetemperaturen der optisch aktiven Fraktionen von Erdölen verschiedener Provenienz sich in ihrem Maximum durchwegs in einer Höhenlage bewegen.

Maxima des Drehungsvermögens.

Erdöl von	Fraktionen	Saccharim.-Grade bei 200 mm
Wietze (Hannover)	235—275° bei 12 mm	+ 10,4°
Baku (Bibi Eybat)	230—278° „ 12—13 mm	+ 17,0°
Galizien (Schodnica)	260—285° „ 12 mm	+ 22,8° (25)
Rumänien (Campina)	250—270° „ 12 „	+ 22,0°
Java (Koeti IV)	282—286° „ 17 „	+ 14,3°
Pennsylvanien	255—297° „ 14 „	+ 1,0°

Fast alle Öle zeigen erst in den Fraktionen über 200 oder 250° (bei 1 Atm.) einen nachweisbaren Gehalt an optisch-aktiven Bestandteilen, der bis zu dem Maximum, das für Öle verschiedener Gebiete sehr wechselt, meist langsam zunimmt, dann aber rasch sinkt. In einem einzelnen Fall (Pechelbronner Öl) sind zwei Maxima, ein unteres niedriges und ein oberes, mit dem der übrigen Öle übereinstimmendes, mit dazwischenliegenden inaktiven Fraktionen beobachtet worden. Unter gewöhnlichem Druck destilliert, geht durch Racemisierung seine Gesamtaktivität erheblich zurück, die beiden Maxima, nach unten verschoben, bleiben erhalten. Java-Erdöle zeigen in ihren unteren Fraktionen Linksdrehung (unter 190° bis —4,8°), diese werden dann inaktiv und zuletzt stark rechtsdrehend, wobei ebenfalls das Maximum mit dem der übrigen Erdöle zusammenfällt.

Nachdem Marcusson zuerst die Bildung rechtsdrehender Öle bei der Destillation von Wollfettabfällen und Cholesterin nachgewiesen¹⁾ und auf die Ähnlichkeit ihres optischen Verhaltens mit den von Engler und Kintzi erhaltenen optisch-aktiven Fraktionen des galizischen Erdöls aufmerksam gemacht hat²⁾, haben weitere³⁾ Versuche ergeben, daß bei

¹⁾ Marcusson, *Mitteil. d. Techn. Versuchsanstalt Berlin* **22**, 96 [1904]; *Chem. Centrallbl.* **1904**, II, 962.

²⁾ Marcusson, *Chem. Revue üb. d. Fett- u. Harzind.* **12**, 1 [1905].

³⁾ Engler, *Neuere Ansichten usw.* S. 47.

der Destillation von Cholesterin sehr verschiedenartige Produkte erhalten werden können. Im Vakuum geht es fast unzersetzt über und bleibt linksdrehend. Bei gewöhnlichem Druck rasch destilliert, gibt es ein im ganzen rechtsdrehendes oder schwach linksdrehendes Destillat, das im Vakuum in leichter siedende linksdrehende, in später destillierende inaktive, zuletzt in hochsiedende stark rechtsdrehende Fraktionen zerlegt werden kann. Langsame oder wiederholte Destillation bei gewöhnlichem Druck ergab einmal ein Öl von $+112^\circ$, in einem zweiten Fall $+128^\circ$ (200 mm Sacch.-Grad), dessen niedrigste Fraktion Siedep.₁₅ = $100-193^\circ -1,2^\circ$, dessen höchste Fraktion Siedep.₁₅ = $280-288^\circ +164^\circ$ (200 mm Sacch.-Grad) zeigten.

Durch Zusatz von Cholesterindestillat aktivierte Kunstrohölle zeigen die optischen Maxima in der Fraktion zwischen etwa $250-290^\circ$ bei 14 mm geradeso wie die natürlichen Rohölle. Das Verhalten der Erdöle von Java entspricht dem eines Cholesterindestillats; die linksdrehenden und die folgenden optisch-inaktiven Fraktionen desselben lassen sich wie die Cholesterindestillate durch wiederholtes Destillieren oder längeres Erhitzen auf höhere Temperatur in rechtsdrehende Produkte verwandeln. Es läßt dies auf einen nicht so weit vorgeschrittenen Umwandlungsprozeß dieses Erdöls schließen. Alle angeführten Tatsachen finden ihre Erklärung am besten durch die Annahme, daß Cholesterine (und ebenso Phytosterine) vorwiegend die optisch-aktiven Bestandteile des Erdöls geliefert haben, besonders wegen der Änderung der optischen Drehung, die auf gewaltsame Prozesse bei der Bildung des Erdöls schließen lassen. Wie widerstandsfähig dieser optisch-aktive Bestandteil des Erdöls ist, lehrt die Beobachtung, daß ein natürliches Schmieröl bei wiederholtem stundenlangen Erhitzen auf 400° nur sehr langsam ein wenig an optischer Aktivität einbüßte¹⁾.

Engler faßt seine Ansichten über die Erdölbildung in folgenden Sätzen zusammen²⁾:

I. Das Petroleum ist in der Hauptsache aus den Fettstoffen (feste und flüssige Fette, Fettwaxse und Wachse) untergegangener tierischer und pflanzlicher Lebewesen entstanden, nachdem die übrigen organischen Bestandteile derselben durch Fäulnis und Verwesung sich zersetzt hatten. Indirekt können daran auch — doch nur in geringem Maße — die Eiweißstoffe durch Abspaltung von Fettsäuren beteiligt sein.

II. Die Umwandlung der Fettstoffe in Petroleum hat sich unter sehr verschiedenen Bedingungen des Drucks, der Temperatur und in langen Zeitperioden von verschiedener Dauer vollzogen.

III. Die Verschiedenheit der natürlichen Erdöle ist in der Hauptsache durch die verschiedenen Bildungsbedingungen (Druck, Temperatur, Zeit) verursacht und erst in zweiter Linie durch die Natur der Fettstoffe verschiedener Abstammung.

IV. Insoweit es sich um gewöhnliche Fette (Glyceride) handelt, bestand der erste Vorgang des Abbaues wahrscheinlich in der Abspaltung des Glycerins durch Wirkung von Wasser oder von Fermenten, oder von beiden, und also der Ausscheidung freier Fettsäuren. Der Abbau der Wachse kann auch — muß aber nicht — ohne vorherige Verseifung vor sich gegangen sein.

V. Die Möglichkeit der Bildung weiterer Abbau-Zwischenprodukte durch Abspaltung von Kohlensäure und Wasser ist zuzugeben.

VI. Die endgültige Umwandlung dieser Fett-, Wachs- usw. Reste in Erdöl vollzog sich in zwei Stadien: 1. primär: in einer wahrscheinlich langsam verlaufenden gewaltsamen Zersetzung derselben entweder nach Analogie der Druckdestillation oder unter Wärmedruckwirkung ohne Destillation in gesättigte und ungesättigte Spaltstücke (Kohlenwasserstoffe). 2. sekundär: in einem darauf ganz allmählich vor sich gehenden Wiederaufbau komplexer Molekeln (Schmieröle) durch Polymerisation und Addition, sowie der Bildung von Naphthenen durch Umlagerung aus ungesättigten Spaltstücken der primären Zersetzung, eventuell auch noch der Bildung asphaltartiger Produkte durch Anlagerung von Sauerstoff und von Schwefel.

VII. Die optische Aktivität der Erdöle ist auf die Beimischung relativ ganz geringer Mengen einer stark aktiven Ölfraction zurückzuführen, deren Hauptbestandteil wahrscheinlich aus Cholesterinen (inkl. Phytosterinen) entstanden ist. Geringe Beimischung aktiver Substanzen stammen vielleicht auch von Spaltprodukten der Proteine, von Harzen, Gerbsäuren usw.

¹⁾ Engler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **43**, 411 [1910].

²⁾ Engler, Neuere Ansichten usw. S. 67.

Grenzkohlenwasserstoffe (Paraffine, Methankohlenwasserstoffe).

Vorkommen: Außer in den verschiedenen Erdölsorten, von denen manche, wie das pennsylvanische Erdöl, vorwiegend aus Paraffinkohlenwasserstoffen bestehen, während auch in den sehr naphthenreichen, z. B. russischen Ölen, wenigstens in den niedrigsiedenden Fraktionen reichlich Paraffine vorhanden sind, finden sich reichliche Paraffinkohlenwasserstoffmengen im Braunkohlenteer (in der Provinz Sachsen gewonnen) und in den Destillationsprodukten bituminöser Schiefer (Schottland, Hessen) vor, die zu einem größeren Teil wenigstens nicht erst bei der Destillation entstanden, sondern schon im Ausgangsmaterial vorgebildet sind. Eine besondere Rolle spielt noch das Methan, daß sich durch bakterielle Fäulnisprozesse aus Pflanzenresten, besonders aus Cellulose, aber auch aus anderen Stoffen in der Natur in bedeutendem Umfange bildet, und auch regelmäßig durch ähnliche Prozesse bei den biologischen Vorgängen der Ernährung im Tierreich auftritt. Sonst trifft man Paraffine im rezenten Tierleben nicht, im Pflanzenleben vereinzelt als mehr untergeordnete Bestandteile mancher ätherischen Öle an.

Physiologisch von besonderem Interesse ist die unter bestimmten Bedingungen zutage tretende Fähigkeit des tierischen Organismus, sowie von tierischen und pflanzlichen Mikroorganismen, Methyl- oder Äthylgruppen zu bilden, wie dies durch die Bildung von Alkylderivaten des Arsens, Tellurs und Selens in die Erscheinung tritt.

Physiologische Eigenschaften: Die Kohlenwasserstoffgruppe ruft als wirksamer Bestandteil in zahllosen Verbindungen der Fettreihe eine narkotische Wirkung, d. i. eine Verminderung der Funktionen des Großhirns, hervor. Dieser Grundcharakter der Wirkung kommt auch den gasförmigen und flüssigen Kohlenwasserstoffen und besonders ihren Halogenderivaten zu. Tetrachlorkohlenstoff CCl_4 ruft wie das Perchloräthyl C_2Cl_4 , neben der Narkose durch direkte Erregung des „Kraмпfzentrum“ Konvulsionen hervor. Die Wirkung hängt von der Flüchtigkeit ab¹⁾. Über die Wirkung siehe auch beim Kapitel Erdöl²⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Die Anfangsglieder der Methanreihe sind bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig, von den Pentanen an flüssig, ungefähr von den Hexadekanen an fest. Der Schmelzpunkt steigt allmählich, der Siedepunkt viel rascher an; die höheren Homologen sieden nur noch unter vermindertem Druck unzersetzt. Die normalen Kohlenwasserstoffe sieden am höchsten, der Siedepunkt liegt um so niedriger, je verzweigter die Kohlenstoffkette ist. Die Differenz für eine Methylengruppe CH_2 beträgt anfangs 30° , bei den höheren Gliedern $25\text{—}13^\circ$ ³⁾. Die Paraffine besitzen unter den Kohlenwasserstoffen mit gleicher Kohlenstoffzahl das größte Molekularvolumen, also das niedrigste spez. Gewicht. Dies bietet ein sehr wichtiges Unterscheidungsmerkmal von den in ihrem chemischen Verhalten sonst sehr wenig abweichenden, naphthenartigen Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n} .

Die Paraffine sind farblos, mit Wasser nicht mischbar; in Alkohol und Äther lösen sich die mittleren Glieder leicht, die höheren nur schwer auf. (Paraffinbestimmungsmethode nach Holde mit einer Alkohol-Äthermischung bei -20° ⁴⁾). Sie sind chemisch sehr widerstandsfähig. Nur Chlor wirkt in der Kälte, besonders im Sonnenlicht ein und bildet namentlich bei den ersten Gliedern ein Gemenge verschiedener Substitutionsprodukte; Anwesenheit von Jod begünstigt die Chlorierung. Von Brom und von konz. Schwefelsäure werden sie (zum Unterschied von den ungesättigten Kohlenwasserstoffen) nicht angegriffen. Rauchende Salpetersäure sowie Chromsäure greifen in der Kälte fast gar nicht an, beim Erhitzen verbrennen sie meist zu Kohlendioxyd und Wasser. Durch Erhitzen mit Salpetersäure vom spez. Gew. 1,075 auf $130\text{—}140^\circ$ entstehen

Nitroderivate.⁵⁾ Aus mittleren normalen Paraffinen entstehen durch längeres Kochen

1) Schmiedeberg, Grundriß der Arzneimittellehre. Leipzig 1895. 3. Aufl.

2) Siehe S. 15.

3) Formeln zur Berechnung der Siedepunkte homologer Paraffine, Alkohole, Aldehyde und Ketone hat Ramage (Chem. Centralbl. 1904, I, 1514) aufgestellt.

4) D. Holde, Untersuchung der Mineralöle und Fette. 1905. 2. Aufl. S. 21.

5) Konowaloff, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft 25, 472 [1893]; 26, 86 [1894]. — Markownikoff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft 33, 1907 [1900].

mit Salpetersäure oder Salpeterschwefelsäure 1-Nitro- und 1-1-Dinitroderivate¹⁾. Isoparaffine geben hauptsächlich tertiäre Nitroverbindungen²⁾.

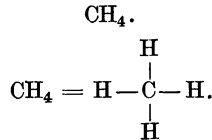
Die Mononitroderivate sind echte Nitrokörper $C_nH_{2n+1} \cdot NO_2$, ihre Salze aber Isonitrokörper $C_nH_{2n} \cdot NO \cdot OH$ ³⁾. Bei vorsichtiger Neutralisation ist die freie Isonitroverbindung vorübergehend beständig; Zersetzung derselben durch überschüssige Säure⁴⁾. Anderweitige Isomerisation der Nitroverbindungen⁵⁾. Mit Zinnchlorür und Chlorwasserstoff werden Nitroparaffine zu β -Alkylhydroxylaminen $R \cdot NH \cdot OH$ ⁶⁾, durch starke Salzsäure zu Aldoximinen $R \cdot CH = N \cdot OH$ reduziert⁷⁾. Aus den Grenzkohlenwasserstoffen bilden sich durch Einwirkung rauchender Schwefelsäure beim Siedepunkt der Kohlenwasserstoffe

Sulfonsäuren $C_nH_{2n+1} \cdot SO_2 \cdot OH$ ⁸⁾.

Methan (Sumpfgas, Grubengas, Methylwasserstoff, Formen).

Mol.-Gewicht 16.

Zusammensetzung: 75,00% C, 25,00% H.



Vorkommen: Als Sumpfgas zuerst beobachtet von Volta (1778)⁹⁾¹⁰⁾. In den meisten Roherdölen und den sie beim Ausströmen begleitenden Gasen. Entströmt häufig für sich und mit anderen Homologen und anderen Gasen der Erde als Erdgas (siehe dieses). In den Exhalationen des Mont Pelée (5,5%)¹¹⁾. In den Gasen der sog. Salsen oder Schlammvulkane. Im Grubengas, das mit Luft gemischt, die schlagenden Wetter in (Kohlen-) Bergwerken verursacht¹²⁾. Im sog. Knistersalz von Wieliczka. Biologisch bei fermentativer (bakterieller) Zersetzung von Kohlehydraten. (Im Darmgas des Menschen, von Ommi- und Herbivoren, im Pansen der Wiederkäuer, im Sumpfgas.)

Bildung: Aus den Elementen: a) direkt. Durch direkte Vereinigung von Kohlenstoff und Wasserstoff bei 1200°¹³⁾¹⁴⁾ und beim Überspringen der elektrischen Lichtbogen zwischen Kohlenstippen in einer Wasserstoffatmosphäre¹⁴⁾. Aus Kohlenstoff und Wasserstoff¹⁵⁾. Aus Kohlenstoff und Wasserstoff (oder Wasserdampf) bei Gegenwart von Co, Ni und Fe¹⁶⁾. Aus Kohlenstoff (0,03 g reine Zuckerkohle) in einem trocknen Wasserstoffstrom bei 1150° bei Anwendung praktisch bleifreier Porzellanröhren innerhalb 17—25 Stunden in einer Ausbeute von 95%¹⁷⁾; b) indirekt. Beim Durchschlagen elektrischer Funken durch ein Gemisch

1) Worstall, Amer. Chem. Journ. **20**, 202 [1898].

2) Konowalow, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **31**, 57 [1899]; Chem. Centralbl. **1899**, I, 1063.

3) Hantzsch u. Veit, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 607 [1899].

4) Nef, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **280**, 267 [1894]. — V. Meyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 203 [1895].

5) Bamberger u. Rüst, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 45 [1902].

6) Hoffmann u. V. Meyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 3528 [1891]. — Kirpal, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 1714 [1892].

7) Konowalow, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **30**, 960 [1898]; Chem. Centralbl. **1899**, I, 597.

8) Worstall, Amer. Chem. Journ. **20**, 664 [1898].

9) Lettere del Sign. Alessandro Volta sull'aria infiammabile nativa delle paludi. Milano 1777. — Hoppe-Seyler, Zeitschr. f. physiol. Chemie **10**, 201 [1886].

10) Bunsen, Gasometrische Methoden. Braunschweig 1871. S. 157.

11) Moissan, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **135**, 1085 [1903]; Bulletin de la Soc. chim. [3] **29**, 437 [1903].

12) Hoppe-Seyler, Zeitschr. f. physiol. Chemie **10**, 203 [1886].

13) Bone u. Jerdan, Journ. Chem. Soc. **71**, 42 [1897].

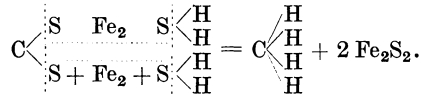
14) Bone u. Jerdan, Journ. Chem. Soc. **79**, 1044 [1901].

15) Berthelot, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **144**, 53 [1907].

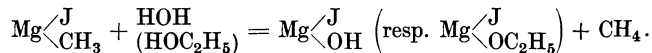
16) M. Meyer, V. Altmeyer u. J. Jacoby, Journ. f. Gasbel. **52**, 166, 194, 238, 282, 305, 326 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, I, 1853.

17) W. A. Bone u. H. F. Coward, Sitzungsber. d. Chem. Soc. London v. 2. Juni 1910; Chem.-Ztg. **1910**, 751; Journ. Chem. Soc. **97**, 1219—25 [1910].

von Kohlenoxyd und Wasserstoff¹⁾. Bildung beim Durchleiten eines Gemenges von reinem Co und der 3fachen Menge Wasserstoff durch erhitzte Porzellanröhren zwischen 400—1250° (Optimum bei 1000°)²⁾. — Beim Überleiten eines Gemisches von Wasserstoff und Kohlenoxyd oder Kohlensäure über reduziertes Nickel oder Kobalt bei 250 bzw. 300°³⁾. Bei der Zersetzung von Aluminiumcarbid⁴⁾, Berylliumcarbid⁵⁾, Thoriumcarbid⁶⁾, von Uraniumcarbid und Mangancarbid⁷⁾, z. B. Al_4C_3 (Aluminiumcarbid) + $6 \text{H}_2\text{O} = 2 \text{Al}_2\text{O}_3 + 4 \text{CH}_4$. Aus Schwefelkohlenstoff und Wasserdampf oder Schwefelwasserstoff beim Überleiten des Gemisches über rotglühendes Eisen⁸⁾



Aus Schwefelkohlenstoff beim Erhitzen mit Phosphoniumjodid PH_4J auf 120—140°⁹⁾. — Durch Reduktion. Aus Chloroform CHCl_3 oder Kohlenstofftetrachlorid CCl_4 beim Durchleiten durch ein glühendes Rohr in Gegenwart von überflüssigem Wasserstoff oder beim Erhitzen mit Kupfer, Jodkalium und Wasser im Rohr¹⁰⁾. Bei der Einwirkung von Kaliumamalgam auf eine Lösung von Chloroform in Alkohol¹¹⁾. Aus Äthylen beim Überleiten über hoch erhitztes, fein verteiltes Nickel¹²⁾; aus Äthylen und Wasserstoff durch reduziertes Nickel oder Nickeloxyd unter hohem Druck und Temperaturen von 130—140°¹³⁾. Durch Belichtung von Aceton in wässriger Lösung unter Luftabschluß¹⁴⁾. — Durch pyrogene Zersetzung. Bei der pyrogenen Zersetzung von Äthylalkohol¹⁵⁾¹⁶⁾, Acetaldehyd, Paraldehyd und ähnlichen Verbindungen¹⁶⁾. — Bei der trocknen Destillation von Holz, Steinkohlen (im Leuchtgas), Braunkohlen und anderen Stoffen neben anderen gasförmigen Zersetzungsprodukten derselben. Bei der trocknen Destillation von Bariumformiat neben C_2H_4 und C_3H_6 ¹⁷⁾. Aus Acetaten beim Glühen mit Baryt¹⁸⁾, mit einem Gemenge von Natriumcarbonat und pulverigem gelochten Kalk¹⁹⁾. Durch Fäulnisprozesse (siehe unter Sumpfgasgärung). — Aus Halogen- und Metallalkylen. Aus verkupferten Zinkgranalien, Methyljodid und Methylalkohol²⁰⁾²¹⁾. Aus Zinkmethyl²²⁾²³⁾ oder Jod (Brom-, Chlor-)methylmagnesium²⁴⁾ bei der Zersetzung mit Wasser oder Alkohol.



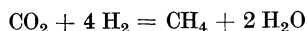
- 1) Brodie, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **169**, 270 [1873].
 2) Gautier, *Compt. rend. de l'Acad. des Sc.* **150**, 1564 [1910].
 3) Sabatier u. Senderens, *Compt. rend. de l'Acad. des Sc.* **134**, 514, 689 [1902]. — Georg Orlow, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **42**, 893 [1909]. — Herbert G. Elworthy u. E. Henry Williamson, *D. R. P.* 161 666, *Chem. Centralbl.* **1905**, II, 1000; *D. R. P.* 183 412, *Chem. Centralbl.* **1907**, II, 870; *D. R. P.* 190 207, *Chem. Centralbl.* **1908**, I, 187; *D. R. P.* 191 026, *Chem. Centralbl.* **1908**, I, 689.
 4) Moissan, *Bulletin de la Soc. chim.* [3] **11**, 1012 [1894]; **15**, 1285 [1896]. — Moissan u. Chavanne, *Compt. rend. de l'Acad. des Sc.* **140**, 407 [1905].
 5) Lebeau, *Compt. rend. de l'Acad. des Sc.* **121**, 498 [1895].
 6) Moissan u. Étard, *Annales de Chim. et de Phys.* [7] **12**, 429 [1897]. — Moissan, *Bulletin de la Soc. chim.* [3] **17**, 15 [1897].
 7) Moissan, *Compt. rend. de l'Acad. des Sc.* **122**, 423 [1896].
 8) Berthelot, *Annales de Chim. et de Phys.* [3] **53**, 69 [1858].
 9) Jahn, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **13**, 127 [1880].
 10) Berthelot, *Jahresber. d. Chemie* **1857**, 267.
 11) Gerhardt-Regnault, *Traité de chimie organique* **1**, 603.
 12) Sabatier u. Senderens, *Compt. rend. de l'Acad. des Sc.* **124**, 617 [1897].
 13) Ipatiew, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **42**, 2090 [1909].
 14) Ciamician u. Silber, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **36**, 1582 [1903].
 15) Ipatiew, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **34**, 3575 [1901]; **35**, 1408 [1902]; **36**, 1992 [1903].
 16) Ehrenfeld, *Journ. f. prakt. Chemie* [2] **67**, 58 [1903].
 17) Berthelot, *Jahresber. d. Chemie* **1857**, 426.
 18) Dumas, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **33**, 181 [1841].
 19) Schorlemmer, *Chem. News* **29**, 7 [1873].
 20) Gladstone u. Tribe, *Journ. Chem. Soc.* **45**, 154 [1884].
 21) Wright, *Journ. Chem. Soc.* **47**, 200 [1885].
 22) Frankland, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **71**, 213 [1849]; **85**, 329 [1853]; **99**, 342 [1856].
 23) Ladenburg u. Krügel, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **32**, 1820 [1899].
 24) Tissier u. Grignard, *Compt. rend. de l'Acad. des Sc.* **132**, 835 [1901].

Aus Jodmethylmagnesium und Anilin (sowie anderen primären und sekundären Aminen)¹⁾. Kaliumhydrür KH setzt sich mit Chlormethyl zu CH_4 und KCl um²⁾. Aus Chlormethyl und Natriumammonium in flüssigem Ammoniak³⁾. Aus Calciumhydrür⁴⁾. Aus Natriummethylarsinat $\text{CH}_3 \cdot \text{AsO}_3\text{Na}$ und Natronhydroxyd bei 250—280°⁵⁾. — Bildet sich beim Erhitzen von Tetramethylphosphoniumhydroxyd neben $\text{P}(\text{CH}_3)_3\text{O}$. Bildung aus Azomethan $\text{CH}_3\text{N}:\text{NCH}_3$ siehe dieses. — Bildung bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Olefine⁶⁾, beim Erhitzen derselben (Amylen, Hexylen) unter Druck⁷⁾, beim Erhitzen natürlicher⁸⁾ und künstlicher⁹⁾ Schmieröle unter Druck.

Darstellung:¹⁰⁾¹¹⁾¹²⁾¹³⁾¹⁴⁾ Am bequemsten bereitet man das Methan zurzeit mit Hilfe von Jodmethylmagnesium¹¹⁾¹²⁾. Diffusion¹⁵⁾, durch Quarz bei 1300°¹⁶⁾. Man benutzt diese Reaktion auch zur Bestimmung des aktiven Wasserstoffs in Hydroxylgruppen durch Methanentwicklung aus MgJCH_3 in einer Lösung in Amyläther¹⁷⁾.

Sumpfungsgärung: Tritt durch bakterielle Fäulnisvorgänge in faulenden Pflanzenresten (in Sümpfen) und ebenso sekundär im Verdauungstractus vom Menschen und von Tieren ein. Die Hauptquelle für die Sumpfungsgärung bildet die Cellulose; sie zerfällt dabei vorwiegend unter Bildung von flüchtigen Säuren (Essigsäure und Isobuttersäure), daneben in ein Gemisch von Methan und Kohlensäure. Außer der Cellulose kommen als Quelle der Methanbildung bei der Fäulnis noch Eiweißstoffe (gekochtes Hühnereiweiß, Gelatine, faulende Wolle, Peptone), Furfurol liefernde Substanzen wie Gummi arabicum, ferner Essigsäure, Buttersäure, Milchsäure und Milchzucker in Betracht¹⁸⁾, auch Lecithin. Methan tritt regelmäßig in den Enddarmgasen bei Omnivoren und Herbivoren auf, auch bei reiner Fleischnahrung. Ferner bildet es sich regelmäßig im Vormagen (Pansen) der Wiederkäuer, bei der Aufschließung der cellulosehaltigen Nahrung; beim Ochsen gehen durch diese Gasbildung ca. 10% ihres Energieinhalts verloren. Im Darmgas des Menschen finden sich normalerweise ca. 30% Methan, im Gase aus dem Pansen der Wiederkäuer (neben ca. 60% CO_2) 20—30% Methan. (Nach Oppenheimer, Handbuch der Biochemie des Menschen und der Tiere, III. Band, 2. Hälfte [1909]; S. 46, 136, 140, 142 und 162)¹⁹⁾.

Nach M. L. Söhngen²⁰⁾ können die Salze der Fettsäuren mit einer geraden Anzahl von Kohlenstoffatomen, sowie auch die ameisensauren Salze einer Methangärung unterliegen; nebenbei entsteht noch Kohlensäure resp. deren Kalksalz. Bei der Gärung reiner Cellulose werden noch erhebliche Mengen Wasserstoffgas absorbiert; auch bei der Methanbildung aus den fettsauren Salzen kann dies eintreten. Bei Anwesenheit von Wasserstoff wird selbst Kohlensäure nach der einfachen Gleichung



-
- 1) Houben, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **38**, 3017 [1905].
 2) Moissan, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **134**, I, 391 [1902].
 3) Lebeau, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **140**, 1042 [1905].
 4) M. Mayer u. V. Altmeyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 3074 [1908].
 5) Anger, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **146**, 1280 [1908].
 6) Engler u. Routala, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 4614 [1909].
 7) Engler u. Routala, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 4622, 4628 [1909].
 8) Engler u. Routala, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **43**, 388 [1910].
 9) Engler, Halmai, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **43**, 397 [1910].
 10) Schorlemmer. Chem. News **29**, 7 [1873].
 11) Gladstone u. Triebe, Journ. Chem. Soc. **45**, 154 [1884].
 12) Wrigt, Journ. Chem. Soc. **47**, 200 [1885].
 13) Frankland, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **71**, 213 [1849]; **85**, 329 [1853]; **99**, 342 [1856].
 14) Ladenburg u. Krügel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 1820 [1899].
 15) Kassner, Archiv d. Pharmazie **244**, 63 [1906].
 16) Berthelot, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **140**, 821, 905 [1905].
 17) Tschugaeff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 3912 [1902]. — Zerewitinoff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 2031 [1907]; **41**, 2235, 2237 [1908]. (Unterscheidung primärer, sekundärer und tertiärer Amine).
 18) W. Omelianski, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenkde. **15**, II, 673—687; Chem. Centralbl. **1906**, I, 1034.
 19) Weitere Literaturzusammenstellung s. noch bei Czapek, Biochemie der Pflanzen. 1905. 2. Aufl. **1**, 290, 291.
 20) M. L. Söhngen, Sur le rôle du méthane dans la vie organique. Recueil des travaux chim. des Bays-Bas **29**, 239 [1910].

in Methan und Wasser umgewandelt. Die Gärungserreger sind zwei verschiedene Mikroben, die im Schlamm enthalten sind, eine Sarcine und ein Stäbchenbacterium. Die beiden Formen können dadurch getrennt werden, daß die Stäbchen beim Trocknen bei 40° zugrunde gehen, die Sarcinen nicht. Das durch diese Bakterien bei den verschiedensten Anlässen gebildete Methan wird jedoch nie oder in den seltensten Fällen frei in der Natur gefunden. Das liegt daran, daß es selbst wieder für verschiedene Arten von Mikroben als Energiequelle dienen kann. Besonders an den Wasserpflanzen sitzen Mikroben — ein besonderer ist der *Bacillus methanicus* — die sich von Methan nähren können; es kann ihnen als einzige Nahrungs- und Energiequelle dienen: Die von ihnen verbrauchten Mengen Methan sind sehr erhebliche.

Farb- und geruchloses Gas. Spez. Gew. 0,559. Verflüssigung des Methans¹⁾. Siedep. —155 bis —160°²⁾; Siedep. —130,9° bei 6,7 Atm.; —113,4° bei 16,4 Atm., —98,2° bei 24,9 Atm.; —73,5° bei 56,8 Atm.; Siedep.₇₄₉ = —152,5°³⁾. Weiße Nadeln; Schmelzp. —184°. Siedep.₇₆₀ = —164°⁴⁾, Siedep.₇₅₁ = —162°⁵⁾. Spez. Gew. (flüssig) 0,415 bei —164°⁶⁾. Schmelzp. 89° (in abs. Maß), Siedep. 113° (in abs. Maß bei 760 mm)⁷⁾. Kritischer Druck 54,9 Atm.; kritische Temperatur —81,8°; Siedep. —164°; Erstarrp. —185,8°⁸⁾. Dichte: 1 Normalliter bei 0° und 760 mm, auf dem Meeresspiegel und 45. Breitengrad 0,7168 g (nach der Ballonmethode)⁹⁾. (Daraus berechnet. Atomgewicht des C = 12,004.) Dichte¹⁰⁾. Ausdehnungskoeffizient¹¹⁾. Konstanten¹²⁾. 1 Vol. Wasser löst bei t° = (0,05449 — 0,0011807 t + 0,000010278 t²) Vol. Methan¹³⁾. 1 Vol. abs. Alkohol löst bei t° = 0,522586 — 0,0028655 t + 0,0000142 t² Vol. Methan¹³⁾. Löslichkeit in Wasser¹⁴⁾. Löslichkeit in Methylalkohol, bzw. Aceton¹⁵⁾. Brennt mit blasser Flamme; Leuchtkraft derselben¹⁶⁾. Verbrennungswärme 211,930 Cal. für 1 Gramm. bei 18°¹⁷⁾; 213,5 Cal. bei konstantem Druck¹⁸⁾. Molekulare Zersetzungswärme¹⁹⁾. Thermochemie²⁰⁾. Molekulares Brechungsvermögen 10,36²¹⁾. Lichtdispersion²²⁾. Dielektrizitätskonstante²³⁾. Ionisierungskurve²⁴⁾. Kathodengefälle und Spektrum²⁵⁾. Glimmlichtspektrum²⁶⁾. Dichte und Absorption ultravioletter Strahlen²⁷⁾. Molekularzustand in flüssigem Sauerstoff²⁸⁾. Kolloidale Lösung von Kalium und Natrium in Methan²⁹⁾; Erstarrungspunkt von Methanlösungen in verschiedenen Flüssigkeiten³⁰⁾. Okklusion in Metallen, Entstehung dabei durch sekundäre Reaktion³¹⁾.

1) Cailletet, Jahresber. d. Chemie **1877**, 221.

2) Wroblewski, Jahresber. d. Chemie **1884**, 197.

3) Ladenburg u. Krügel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 1820 [1899].

4) Moissan, Bulletin de la Soc. chim. [3] **11**, 1012 [1894]; **15**, 1285 [1895].

5) Ladenburg u. Krügel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 638 [1900].

6) Olszewski, Jahresber. d. Chemie **1887**, 72.

7) H. Erdmann, Chem.-Ztg. **31**, 1075 [1907].

8) K. Olszewski, Chem. Centralbl. **1908**, II, 1328.

9) G. Baume u. F. L. Perrot, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **148**, 39 [1909]. — Ph. A. Guye, Memoires de la sociétés de la physique et d'histoire naturelle de Genève **35**, 547—694 [1909]; Bulletin de la Soc. chim. [3] **40**, 339 [1909].

10) Leduc, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **140**, 642 [1905].

11) Leduc, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **148**, 1173 [1909].

12) Nernst, Chem. Centralbl. **1906**, II, 399.

13) Bunsen, Gasometrische Methoden. S. 157.

14) Winkler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 1417 [1901]; Zeitschr. f. physikal. Chemie **55**, 344 [1906].

15) Levi, Gazzetta chimica ital. **31**, II, 525 [1901].

16) Wright, Journ. Chem. Soc. **47**, 200 [1885].

17) Thomson, Thermochemische Untersuchungen **4**, 49 [1889].

18) Berthelot u. Matignon, Bulletin de la Soc. chim. [3] **11**, 739 [1894].

19) Mixter, Chem. Centralbl. **1901**, II, 1250.

20) H. Stanley u. Redgrove, Chem. News **95**, 301 [1872].

21) Kanonnikow, Journ. f. prakt. Chemie [2] **31**, 361 [1885].

22) Stanislas Loria, Chem. Centralbl. **1909**, I, 1085.

23) J. Amar, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **144**, 482 [1907].

24) Bragg u. Cooke, Philos. Mag. [6] **14**, 425 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, II, 1396.

25) Gehlhoff, Annalen d. Physik [4] **24**, 553 [1909].

26) Himstedt u. H. v. Dechend, Physikal. Zeitschr. **9**, 852 [1908].

27) Eva v. Bahr, Annalen d. Physik [4] **29**, 780 [1909].

28) Hunter, Chem. Centralbl. **1906**, II, 485.

29) The Svedberg, Chem. Centralbl. **1908**, I, 88.

30) P. Falciola, Atti della R. Accad. dei Lincei Roma [5] **17**, 324 [1908].

31) B. Delachanal, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **148**, 561 [1909].

Ist chemisch sehr indifferent. Bleibt beim Durchleiten durch ein bis zum Erweichen erhitztes Kaliglasrohr bis auf eine geringe Bildung von Naphthalin unverändert. Thermische Zersetzung¹⁾. Gleichgewicht $\text{CH}_4 \rightleftharpoons \text{C} + 2\text{H}_2$ in Gegenwart von Ni und $\text{Co}^2)$. Berechnung³⁾. Der Funken eines kräftigen Induktionsapparates verwandelt Methan in Kohlenstoff, Wasserstoff und etwas Acetylen⁴⁾. Wirkung des elektrischen Lichtbogens auf Methan⁵⁾. Bildet mit Luft ein explosives Gemisch. Methanknallgas⁶⁾. Explosionsgrenze mit Luft⁷⁾. Entzündungstemperatur⁸⁾. Explosionsgeschwindigkeit⁹⁾. Einfluß von Wasserstoff auf die Entzündlichkeit des Grubengases¹⁰⁾. Oxydiert sich mit Sauerstoff bei 300—500° allmählich zu Wasser, Kohlenoxyd und Kohlendioxyd, wobei als Zwischenprodukt Formaldehyd auftritt¹¹⁾. Oxydation mit Luft bei gewöhnlicher Temperatur zu Formaldehyd mittels Rinde¹²⁾. Oxydation durch Mikroorganismen¹³⁾. Beim Erhitzen mit Wasserdampf auf 954—1054° entstehen Kohlenoxyd und Wasserstoff¹⁴⁾. Zersetzung durch Magnesium¹⁵⁾ und Aluminium¹⁶⁾ beim Glühen. Zersetzung durch Magnesium¹⁷⁾. Konz. Schwefelsäure absorbiert Methan sehr langsam¹⁸⁾. Trocknes Chlor reagiert im Dunkeln nicht mit Methan; im Sonnenlicht explodiert das Gemisch der beiden Gase; im diffusen Licht wird Methan durch Chlor substituiert. Einwirkung der dunkeln elektrischen Entladung in Gegenwart von Nickel¹⁹⁾; auf feuchtes Methan²⁰⁾; auf Methan und Acetylen²¹⁾; auf Methan und Benzol²²⁾.

Bestimmung: In Wasserstoff- (und Äthan-, Äthylen-) Luftgemisch durch fraktionierte Verbrennung mit Palladium(asbest)²³⁾; mit CuO ²⁴⁾. Verbrennungstemperatur von Methan bei Gegenwart von Palladiumasbest²⁵⁾. Unvollständige Verbrennung bei der gewöhnlichen Elementaranalyse, Bedingungen vollständiger Verbrennung²⁶⁾. Methan als Fehlerquelle bei

- 1) Bone u. Coward, Journ. Chem. Soc. **93**, 1197 [1908].
- 2) Mayer u. Altmeyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 2134 [1906].
- 3) H. v. Wartenberg, Zeitschr. f. physikal. Chemie **61**, 366 [1908]; **63**, 269 [1908].
- 4) Berthelot, Annales d. Chemie u. Pharmazie **123**, 211 [1862].
- 5) Bone u. Jerdan, Journ. Chem. Soc. **71**, 59 [1897].
- 6) W. Mistelli, Journ. f. Gasbel. **48**, 802 [1905]; Chem. Centralbl. **1905**, II, 1075.
- 7) Nic. Teclu, Journ. f. prakt. Chemie [2] **75**, 212 [1907].
- 8) Dixon u. Coward, Journ. Chem. Soc. **95**, 514 [1909].
- 9) Emich, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 2462 [1909].
- 10) L. Volf, Osterr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenwesen **56**, 323 [1908]; Chem. Centralbl. **1908**, II, 455.
- 11) Bone u. Wheeler, Journ. Chem. Soc. **81**, 541 [1902]; **83**, 1074 [1903]. — Bone u. Drugman, Journ. Chem. Soc. **89**, 676 [1906].
- 12) Sauerstoff- und Stickstoffindustrie, Hausmann & Co., D. R. P. 214 155; Chem. Centralbl. **1909**, II, 1510.
- 13) H. Kaserer, Zeitschr. f. landw. Versuchswesen in Österreich **8**, 789—794 [1905]; Chem. Centralbl. **1905**, II, 980. — N. L. Söhngen, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenkde. **15**, II, 513—517 [1906]; Chem. Centralbl. **1906**, I, 949; **1906**, II, 622. Siehe auch oben bei Sumpfgasgärung S. 25.
- 14) Lang, Zeitschr. f. physikal. Chemie **2**, 166 [1888].
- 15) Kusnezow u. Lidow, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **37**, 940 [1905]; Chem. Centralbl. **1906**, I, 330.
- 16) M. Kusnezow, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 2871 [1907].
- 17) Novák, Zeitschr. f. physikal. Chemie **73**, 513 [1910].
- 18) Worstall, Amer. Chem. Soc. **21**, 246 [1899].
- 19) Berthelot, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **126**, 568 [1898].
- 20) W. Loeb, Zeitschr. f. Elektrochemie **12**, 282 [1906]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 87 [1908].
- 21) Losanitsch, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 4656 [1907].
- 22) Losanitsch, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 2683 [1908].
- 23) K. Charitschkow, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **34**, 710—716 [1902]; Chem. Centralbl. **1903**, I, 195. — V. Marci, L'industria chimica **6**, 285—289 [1904]; Chem. Centralbl. **1904**, II, 1337. — F. Richardt, Inaug.-Diss. Karlsruhe. I. Teil; Journ. f. Gasbel. **47**, 566—570 [1904]; Chem. Centralbl. **1904**, II, 365. — W. Misteli, Journ. f. Gasbel. **48**, 802 [1905]; Chem. Centralbl. **1905**, II, 1075. — Nesmjelow, Zeitschr. f. analyt. Chemie **48**, 232 [1909].
- 24) Jäger, Journ. f. Gasbel. **1898**, 764. — G. v. Knorre, Chem.-Ztg. **33**, 717 [1909].
- 25) Haas, Chem. Centralbl. **1906**, II, 68.
- 26) Dennstedt u. Hassler, Journ. f. Gasbel. **49**, 45—47 [1906]; Chem. Centralbl. **1906**, I, 868.

der Stickstoffbestimmung¹⁾. Eudiometrische Methanbestimmung²⁾. Fortlaufende Analyse in Gasmischen³⁾. Gehalt der Bunsenflamme an Methan⁴⁾, in den Explosionsgasen von Sprengstoffen⁵⁾. Bestimmung nach der Verbrennung durch elektrometrische Kohlensäurebestimmung⁶⁾.

Hydrat $\text{CH}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ 7).

Methylfluorid CH_3F . Durch Erhitzen von methylschwefelsaurem Kalium und Kaliumfluorid⁸⁾. Aus Tetramethylammoniumfluorid durch Erhitzen⁹⁾. Aus Methylchlorid und Silberfluorid¹⁰⁾¹¹⁾. Wirkt narkotisch und gleichzeitig durch den Fluorgehalt giftig¹²⁾. Gas. Kritischer Zustand 44,9° und 47 123 mm⁹⁾. Tension des flüssigen Methylfluorids: 11 365 mm bei -5°; 14 696 mm bei 0°; 20 091 mm bei 10°; 46 010 mm bei 45°. Ätzt Glas nicht. 1 Vol. Wasser löst bei 15° 1²/₃ Vol. Methylfluorid. Chlor erzeugt im Sonnenlicht Fluorchlormethylen CH_2FCl , das durch Wasser langsam in Chlorwasserstoffsäure und Flußsäure zerlegt wird⁹⁾.

Methylenfluorid CH_2F_2 . Aus Methylenchlorid und Fluorsilber bei 180°¹¹⁾¹³⁾. Gas. Alkoholisches Kali bildet Fluorkalium und Formaldehyd.

Fluoroform CHF_3 . Aus Jodoform und Chloroform durch Silberfluorid¹¹⁾¹⁴⁾. Wirkt wie das Chloroform, hat aber durch den Fluorgehalt schädliche Nachwirkungen¹²⁾. Gas. Verflüssigt sich bei 20° und 40 Atm. Druck.

Fluorkohlenstoff CFl_4 . Durch direkte Einwirkung von Fluor auf fein verteilten Kohlenstoff, Methan, Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff¹⁵⁾. Aus Tetrachlorkohlenstoff und Silberfluorid¹¹⁾¹⁵⁾. Gas. Verflüssigt sich bei -15° oder bei +10° und 5 Atm. Druck. Wenig löslich in Wasser. Greift Glas in der Hitze an.

Methylchlorid (Chlormethyl, Methylium chloratum).

Mol.-Gewicht 50,35.

Zusammensetzung: 23,8% C, 5,9% H, 70,3% Cl.

CH_3Cl .

Bildung: Durch Chlorieren von Methan¹⁶⁾. Durch Erhitzen von Methylalkohol, Kochsalz und Schwefelsäure¹⁷⁾. Durch Einwirken von Zink auf Monochlormethyläther¹⁸⁾. Durch Spaltung zahlreicher, die Methoxylgruppe enthaltender Verbindungen beim Erhitzen mit konz. Salzsäure unter Druck. Durch trockne Destillation von salzsaurem Trimethylamin $\text{N} \cdot (\text{CH}_3)_3 \cdot \text{HCl}$ (aus Rübenschlempe) bei 325—350°¹⁹⁾.

Darstellung: Man löst geschmolzenes Chlorzink in der doppelten Menge Methylalkohol und leitet in die kochende Lösung trockne Chlorwasserstoffsäure ein²⁰⁾. Aus Dimethylsulfat

1) H. G. Denham, Journ. Soc. Chem. Ind. **24**, 1202.

2) N. Grehan, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **143**, 813 [1907]; **144**, 555 [1907]; **145**, 622 [1908]; **146**, 1199 [1908].

3) A. Koepsel, Zeitschr. f. chem. App.-Kunde **3**, 377 [1908]; Chem. Centralbl. **1908**, II, 1289; **1909**, II, 148; Verhandl. d. Deutsch. physikal. Gesellschaft **11**, 237 [1909].

4) Lacy, Zeitschr. f. physikal. Chemie **64**, 633 [1908].

5) Poppenberg u. Stephan, Zeitschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen **4**, 281 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, I, 1507.

6) G. Bodländer, Zeitschr. f. Elektrochemie **11**, 185 [1905].

7) De Forcrand, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **135**, 959 [1902].

8) Dumas u. Peligot, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **15**, 59 [1835].

9) Collie, Journ. Chem. Soc. **55**, 110 [1889].

10) Moissan u. Meslans, Jahresber. d. Chemie **1888**, 931.

11) Chabrié, Bulletin de la Soc. chim. [3] **7**, 22 [1892].

12) C. Binz, Verhandl. d. internat. med. Kongr. zu Berlin **2**, 63.

13) Moissan, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, Ref. 461 [1891].

14) Meslans, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, Ref. 377 [1890]; Annales de Chim. et de Phys. [7] **1**, 395 [1894].

15) Moissan, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, Ref. 272, 426 [1891].

16) Berthelot, Annales de Chim. et de Phys. [3] **52**, 97 [1858].

17) Dumas u. Peligot, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **15**, 17 [1835].

18) Fileti u. De Gaspari, Gazzetta chimica ital. **27**, II, 293 [1897].

19) Vincent, Jahresber. d. Chemie **1878**, 1135.

20) Groves, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **174**, 378 [1874].

und Kaliumchlorid) (bequeme Arbeitsmethode¹⁾). Aus aromatischen Dimethylsäureamiden, z. B. $C_6H_5 \cdot CON(CH_3)_2$ durch Erhitzen mit Phosphorpentachlorid²⁾. Kommt als Flüssigkeit komprimiert in eisernen Flaschen in den Handel.

Physiologische Eigenschaften: Man benutzt die durch die starke Verdunstungskälte hervorgerufene Kälteanästhesie in der kleinen Chirurgie; gewöhnlich verwendet man eine Mischung mit Äthylchlorid. Es kommt zu diesem Zweck in kleinen Metallzylindern mit Druckverschluß in den Handel. Eine gesättigte Lösung von Chlormethyl in Chloroform, sog. Compound-liquid-Richardson, ist als Ersatz für Chloroform in der Narkose vorgeschlagen worden. Chlormethyl besitzt den vierten Teil der narkotischen Wirkung des Chloroforms³⁾. Zur Prüfung auf seine Reinheit für medizinische Zwecke leitet man etwas Gas in kaltes Wasser und prüft auf neutrale Reaktion, Abwesenheit von Salzsäure (mit Silbernitrat) und von Chlor (mit Jodkaliumstärkekleisterpapier).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farbloses, ätherisch riechendes Gas. Schmelzp. $-103,6^\circ$ ⁴⁾; $-91,5^\circ$ ⁵⁾. Siedep. $-23,73^\circ$ ⁶⁾; -21° ⁷⁾. Spez. Gew. 0,99145 bei $-23,7^\circ$; 0,95231 bei 0° ; 0,91969 bei $17,9^\circ$; 0,87886 bei 39° ⁸⁾. Gewicht eines Normalliters bei 0° und 760 mm, unter 45° Breite am Meeresspiegel: 2,3045 g ⁹⁾; Gewicht eines Liters bei 0° und 547,4 mm: 1,6495 g, bei 0° und 341,45 mm: 1,0228 g ¹⁰⁾. Verflüssigung ¹¹⁾; kritisches Volumen ¹²⁾; kritische Konstanten $T_c = 143,2^\circ$; $p_c = 65,85$ Atm. ¹³⁾. Kompressibilität ⁹⁾ ¹³⁾. Kompressibilitäts-Koeffizient bei 0° zwischen 0 bis 1 Atm.: $+0,02215$ ¹⁰⁾. Ausdehnungskoeffizienten (Berechnung) ¹⁴⁾. Verbrennungswärme für 1 Mol. bei 18° : 164,770 Cal. ¹⁵⁾. Verdampfungswärme 96,9 Cal. ¹⁶⁾. Löslichkeit: 1 Vol. Wasser löst 4 Volumteile, 1 Vol. abs. Alkohol löst 35 Volumteile, 1 Vol. Eisessig löst 40 Volumteile gasförmiges Chlormethyl ¹⁷⁾. Molekulare Erhöhung der kritischen Temperatur durch Auflösung fremder Substanzen ¹⁷⁾. Starke dissoziierende Wirkung als Lösungsmittel ¹⁸⁾. Erstarrungskurve des binären gasförmigen Systems Chlormethyl-Methyläther ⁵⁾. Spezifische magnetische Empfindlichkeit ¹⁹⁾. Eignet sich wegen des niedrigen Siedepunkts bequem zur Erzielung bestimmter, niedriger Außentemperaturen durch Verdampfen unter vermindertem Druck bei genauen kryoskopischen Messungen (Verwendungsbereich bis -22° , Äther bis 0°) ²⁰⁾. Methylchlorid gibt mit Chlor im Sonnenlicht Methylenchlorid, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff. Zur vollständigen Chlorierung leitet man die Dämpfe von Chlor und Chlormethyl bei $250-350^\circ$ über Tierkohle. Unter gleichen Bedingungen entsteht mit Brom Methylenbromid, Bromoform und Tetrabromkohlenstoff ²¹⁾. Mit Wasserstoff über fein verteiltes, auf 210° erhitztes Nickel geleitet, zerfällt Chlormethyl in Kohlenstoff, Wasserstoff und Chlorwasserstoff ²²⁾. Einwirkung von Natriumammonium ²³⁾ (Methanbildung); von

1) Weinland u. Schmid, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **38**, 2327 [1905].

2) E. Merck, D. R. P. 168 728; Chem. Centralbl. **1906**, I, 1469.

3) Kionka, zit. nach Kobert, Lehrbuch der Intoxikationen. 1906. 2. Aufl. **2**, 897.

4) Ladenburg u. Krügel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 1821 [1899].

5) Baume, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **148**, 1322 [1909].

6) Regnault, Annales d. Chemie u. Pharmazie **33**, 328 [1840].

7) Berthelot, Annales de Chim. et de Phys. [3] **52**, 97 [1858].

8) Vincent u. Delachanal, Bulletin de la Soc. chim. **31**, 11 [1879].

9) G. Baume, Journ. de Chim. phys. **6**, 1—91 [1908]; Chem. Centralbl. **1908**, I, 1142.

10) Ph. Guye, Memoires de la société de physique et d'histoire naturelle de Genève **35**, 547 bis 694 [1908]; Chem. Centralbl. **1909**, I, 977.

11) Caubet, Chem. Centralbl. **1900**, II, 465.

12) Centnerzwer, Zeitschr. f. physikal. Chemie **49**, 199 [1904].

13) Ph. Guye, Memoires de la société de physique et d'histoire naturelle de Genève **35**, 547 bis 694 [1908]; Chem. Centralbl. **1909**, I, 713.

14) Leduc, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **148**, 1173 [1909].

15) Thomson, Thermochemische Untersuchungen **4**, 89 [1889].

16) Chappius, Annales de Chim. et de Phys. [6] **15**, 517 [1888].

17) Centnerzwer, Zeitschr. f. physikal. Chemie **61**, 356 [1907].

18) Timmermans, Bulletin de la Soc. chim. de Belg. **20**, 305 [1907]; Chem. Centralbl. **1907**, I, 1006.

19) Pascal, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **148**, 413 [1909].

20) Giran, Bulletin de la Soc. chim. [4] **1**, 290 [1907].

21) Damoiseau, Jahresber. d. Chemie **1881**, 376.

22) Sabatier u. Mailhe, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **138**, 407 [1904].

23) Lebeau, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **140**, 1042 [1905].

Kaliumhydrür KH (Methanbildung¹⁾). Einwirkung von Ammoniak²⁾. Reaktionsgeschwindigkeit bei der Bildung von Thiosulfatester³⁾.

Hydrat $\text{CH}_3\text{Cl} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$. Entsteht aus Wasser und Chlormethyl unter Druck bei niedrigerer Temperatur, reguläre Krystalle⁴⁾.

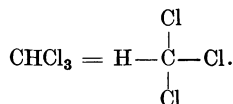
Methylenchlorid CH_2Cl_2 . Aus Methylechlorid und Chlor⁵⁾. Aus Methylenjodid und Chlor⁶⁾. Aus Chloroform durch Reduktion mit Zink und alkoholischem Ammoniak⁷⁾. Darstellung: Man chloriert unter Wasser befindliches Methylenjodid⁸⁾. Auf mit dem 2—3fachen Volumen Alkohol versetztes Chloroform läßt man Zink und Salzsäure einwirken⁹⁾. Flüssigkeit. Siedep. $41,6^\circ$ (korr.); spez. Gew. 1,37777 bei $0-4^\circ$ ¹⁰⁾. Verbrennungswärme für 1 Mol. bei konstantem Druck 106,8 Cal.¹¹⁾. Mit überschüssigem Wasserstoff über fein verteiltes Nickel bei 200° geleitet, zerfällt es in Kohlenstoff und Chlorwasserstoff¹²⁾. Einwirkung von Natriumacetat¹³⁾. Mit Einfach- und Dreifach-Chlorjod entstehen bei $100-220^\circ$ Chloroform und Hexachlorbenzol¹⁴⁾. Mit Bromjod bei $110-180^\circ$ Jodoform, Chlordijodmethan und Dichlordijodmethan. Einwirkung von Dreifach-Bromjod¹⁵⁾. Beim Erhitzen mit Jod auf 200° entsteht Dijodmethan. Einwirkung von Kaliumjodid und Alkohol bei $180-200^\circ$ ¹⁴⁾. Langes Erhitzen mit Wasser zersetzt Methylenchlorid in Kohlenoxyd, Salzsäure, Chloroform und Ameisensäure¹⁵⁾. Mit methylalkoholischem Ammoniak bildet sich Hexamethylentetramin. Verwendung: Methylenchlorid (Methylenum chloratum, Methylenum bichloratum) ist wiederholt, zuletzt von Eichholz und Genther, als Ersatz des Chloroforms empfohlen worden. Soll so schnell, aber weniger nachhaltig wie Chloroform wirken, auf Puls und Respiration aber nicht so gefährlich wie dieses¹⁶⁾. Ein als „Englisches Methylenchlorid“, „Methylenchlorid-Richardson“ anempfohlenes Präparat erwies sich als eine Mischung von 1 Vol. Methylalkohol und 4 Vol. Chloroform.

Hydrat $\text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$. Aus Methylenchlorid und Wasser bei niedrigerer Temperatur. Reguläre Krystalle, bis $+2^\circ$ unter Atmosphärendruck beständig¹⁷⁾.

Chloroform (Trichlormethan).

Mol.-Gewicht 119,1.

Zusammensetzung 10,1 C, 0,8% H, 89,1% Cl.



Bildung: Bei der Einwirkung von Chlorkalk auf Aceton¹⁸⁾ und Äthylalkohol¹⁹⁾, nicht auf Methylalkohol²⁰⁾. Beim Erwärmen von Chloral $\text{CCl}_3 \cdot \text{CHO}$ mit Alkalien unter gleichzeitiger Bildung von Ameisensäure¹⁸⁾. Beim Kochen von Trichloressigsäure $\text{CCl}_3 \cdot \text{COOH}$ mit

1) Moissan, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **134**, I, 391 [1902].

2) Dubowski, Chem. Centralbl. **1899**, I, 1066.

3) Slator, Journ. Chem. Soc. **85**, 1286 [1904].

4) Villard, Annales de Chim. et de Phys. [7] **11**, 377 [1896].

5) Regnault, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **33**, 328 [1840].

6) Butlerow, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **111**, 251 [1859].

7) Perkin, Zeitschr. f. Chemie **1868**, 714.

8) Butlerow, Zeitschr. f. Chemie **1869**, 276.

9) Greene, Jahresber. d. Chemie **1879**, 490.

10) Thorpe, Journ. Chem. Soc. **37**, 195 [1880].

11) Berthelot u. Ogier, Bulletin de la Soc. chim. **36**, 68 [1881].

12) Sabatier u. Mailhe, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **138**, 407 [1904].

13) Arnold, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **240**, 204 [1887].

14) Höland, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **240**, 231 [1887].

15) André, Jahresber. d. Chemie **1886**, 627.

16) Villard, Annales de Chim. et de Phys. [7] **11**, 377 [1896].

17) Eichholz u. Geuther, Deutsche Medicinal-Ztg. **1887**, 749.

18) Liebig, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **1**, 199 [1832].

19) Soubeiran, Annales de Chim. et de Phys. [2] **48**, 131.

20) Bělohoubek, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **165**, 349 [1873].

Ammoniak¹⁾. Durch Elektrolyse einer verdünnten, alkoholischen Chlorkaliumlösung²⁾. Bildung aus Jodoform und Chlorsilber bei gelindem Erwärmen und Verreiben mit wässrigem Alkohol³⁾.

Darstellung: Wenig Alkohol wird mit einem Gemisch aus Chlorkalk, Ätzkalk und Wasser verrieben, dann abdestilliert. Das gebildete Chloroform scheidet sich als schwere Schicht ab, wird abgetrennt, mit konz. Schwefelsäure wiederholt gewaschen und fraktioniert destilliert⁴⁾. Man fügt allmählich zu einem Chlorkalkbrei Aceton⁵⁾. Man unterwirft mit Chlor behandelten, damit möglichst gesättigten Alkohol der gleichzeitigen Einwirkung von Chlorkalk und Alkalien unter Erwärmen und nach dem Gegenstromprinzip⁶⁾.

Zur Gewinnung eines für officinelle Zwecke geeigneten Chloroforms, das von den nach obigem Verfahren häufig vorhandenen Verunreinigungen frei ist, behandelt man wasserfreies Chloral mit der dreifachen Menge Natronlauge vom spez. Gew. 1,1. Oder man reinigt das Chloroform über die Doppelverbindung mit o-Kresotid oder Tetrasalicylid⁷⁾. In einem 150—200 ccm fassenden Zylinder mit aufgesetztem Rückflußkühler werden 100 ccm Wasser, 20 g Kochsalz und 4 ccm Aceton mittels einer zylindrischen Platinanode und einer drahtförmigen Platinkathode mit 6 oder weniger Ampere elektrolysiert. Nach 8—10 Ampèrestunden scheidet sich Chloroform am Boden des Gefäßes ab, ein Teil wird durch Aceton in Lösung gehalten. Während der Elektrolyse muß das sich bildende Alkali durch Durchleiten eines langsamen Chlorstroms dauernd neutralisiert werden⁸⁾. Darstellung durch Elektrolyse einer wässrig-alkoholischen Chlorcalciumlösung⁹⁾.

Physiologische Eigenschaften: Durch Einatmen mit Luft verdünnter Chloroformdämpfe wird zuerst allmähliches Erschlaffen der Gefäßgebiete (zentrale Lähmung der Gefäßnervensprünge), dann vollständiges Schwinden der Empfindungen, des Bewußtseins, der willkürlichen und reflektorischen Bewegungen herbeigeführt, während die Atmung und die Herzkontraktionen (bei Verminderung der Funktionsfähigkeit der motorischen Herzganglien) sich verlangsamen, aber regelmäßig und genügend kräftig bleiben. An zahlreichen Tierarten, auch an Affen, ist sicher festgestellt, daß bei einer regelrecht bis zum Tod fortgeführten Narkose die Respiration vor der Herztätigkeit zum Stillstand kommt. [Pariser (1855), englische (1864) Kommission, indische „Hyderabad Chloroform-Commissionen“ (1889, 1890).] Durch zu starke Dosierung (besonders bei forcierter Atmung) kann jedoch plötzlicher Herzstillstand infolge starken Sinkens des Blutdrucks (durch Lähmung des Herzens und Verminderung des zentralen Gefäßnerventonus) verursacht werden. Am besten hilft dann noch abwechselnde Entleerung und Füllung des Herzens durch länger fortgesetzten, rhythmisch ausgeübten Druck auf den Brustkorb. Auch bei normaler Narkose kann bei Menschen der Tod durch primären Stillstand des Herzens eintreten, wenn die Muskulatur des letzteren durch Verfettung, Dilatation oder andere Veränderungen geschwächt ist¹⁰⁾. Eine eingehende Besprechung der akuten, der protrahiert akuten und chronischen Vergiftung bei der Inhalation von Chloroform, sowie der Vergiftung bei innerlicher Einnahme findet sich in K o b e r t, „Lehrbuch der Intoxikationen, 2. Aufl., II. Band (1906), S. 896ff., ebendort ein ausführliches Literaturverzeichnis. Erste Versuche am Tier¹¹⁾. Erste Versuche am Menschen¹²⁾. Statistik: Bei 163 493 Narkosefällen im Jahre 1890—1894 wurden insgesamt 61 Todesfälle gezählt (1 : 2655). Bei reinem Chloroform kam 1 Todesfall auf 2655 Narkosen, bei Chloroform mit Äther 1 auf 8014, bei Billroth-Mischung 1 auf 4890, bei Bromäther 1 auf 3662, bei Äther allein 1 auf 26 268¹³⁾.

1) Dumas, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **32**, 113 [1839].

2) Chem. Fabrik vorm. Schering, D. R. P. 29 771; Friedländer, Fortschritte der Teerfabrikation **1**, 576.

3) Oechsner de Coninck, Bulletin de la Soc. chim. [4] **5**, 626 [1909].

4) Goldberg, Journ. f. prakt. Chemie [2] **24**, 114 [1881].

5) Orndorff u. Jessel, Amer. Chem. Journ. **10**, 365 [1888].

6) Besson, D. R. P. 129 237; Chem. Centralbl. **1902**, I, 789.

7) Anschütz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 3512 [1892]; D. R. P. 70 614, Friedländer, Fortschritte der Teerfabrikation **3**, 825.

8) Teeple, Journ. Amer. Chem. Soc. **26**, 536 [1904].

9) Trecheinski, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **38**, 734 [1906]; Chem. Centralbl. **1907**, I, 13.

10) Zit. nach Schmiedeberg, Grundriß der Arzneimittellehre. 1895. 3. Aufl. S. 22ff.

11) Flourens, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **8**, 342 [1847].

12) Simpson, Account on a new anaesthetic agent as a substitute for sulfuric ether. Communication to the medico-chir. Soc. of Edinburgh. 15. Nov. 1847.

13) Gurlt, Chirurgenkongreß 1894.

Über Verteilung des Chloroforms in den einzelnen Stadien der Narkose in den verschiedenen Organen, über Übergang von Mutter auf Foetus usw., Einfluß auf Blutdruck, Zusammensetzung der Blutgase siehe die Arbeiten von Tissot und Mitarbeitern¹⁾, Nicloux und Mitarbeitern²⁾, Frisson³⁾; ferner die Gießener Dissertationen A. Guntrow [1904], Schneider [1905], Günther, Hölscher [1906], Möller, Sturhan, Dunker [1907] und die Utrechter Dissertation G. A. van Berg [1904].

Inspiriertes und expiriertes Chloroform⁴⁾, Absorption in den späteren Stadien der Anästhesie⁵⁾. Bei der Anästhesierung des Hundes werden ca. 50% des vom Blut und von den Geweben fixierten Chloroforms zersetzt (Zersetzung des Chloroforms durch Blut s. unten bei physikalisch-chemische Eigenschaften)⁶⁾. Die anästhesierende und die tödliche Dosis des Chloroforms im Blute⁷⁾. Maximalaufnahme durch das Blut während der Anästhesie⁷⁾. Beteiligung der Paralyse der Vasoconstrictoren der Gefäße der Eingeweide und der Nieren an der Blutdruckerniedrigung bei der Chloroforminhalation⁸⁾. Einwirkung auf die Leber⁹⁾¹⁰⁾, auf den Herzmuskel¹¹⁾. Absorption des Chloroforms durch die Haut¹²⁾. Mehrtägige Hyperleukocytose bei gesunden Kaninchen nach überstandener Narkose¹³⁾. Einwirkung auf die Froshhaut¹⁴⁾. Ausscheidung durch die Nieren¹⁵⁾¹⁶⁾. Über Chloroformanästhesie¹⁷⁾. Vergleich der Äther- und Chloroformanästhesie: Die absolute Äthermenge im Blut ist größer als die Chloroformmenge. Ausscheidung des Äthers erfolgt rascher. Äther verteilt sich zwischen Plasma und Blutkörperchen, sowie zwischen Gehirn und Medulla gleich; von Chloroform sind in den Blutkörperchen 7—8mal größere Mengen als im Plasma, in der Medulla 1,5mal mehr als im Gehirn¹⁸⁾. Acetonurie bei Chloroformanästhesie¹⁹⁾. Blutdruck und Respiration bei der akuten Chloroformvergiftung²⁰⁾. Reaktionszeit bei der Gehörreizung in der Chloroformnarkose²¹⁾. Einfluß auf die intravitale Methylenblaufärbung²²⁾. Einfluß von flüssigem und dampfförmigem Chloroform auf die Keimfähigkeit von getrocknetem Samen²³⁾. Wachstumsförderung (bei Erbse) durch Behandeln des Nährbodens mit Chloroform zwecks Sterilisierung (wahrscheinlich hervorgerufen durch die Reizwirkung zurückgebliebener Reste oder deren Zersetzungsprodukte auf die junge Pflanze)²⁴⁾. Einfluß auf die Enzyme des Hefesafts²⁵⁾. Über entgegengesetzte Beeinflussung des Tierorganismus durch Chloroform und durch Cocain oder Strychnin und umgekehrt, über Anwendung dieser entgegengesetzten Wirkungen bei toxischer Wirkung des Chloroforms bzw. Cocains²⁶⁾. Anwendung des Chloroforms zur Darstellung von Lymphe (Chloroformwasser [1 : 200] vermag in 1—6 Stunden ohne Beeinträchtigung der spezifischen

1) Tissot und Mitarbeiter, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **140**, 384, 459, 681, 806 [1905]; Compt. rend. de la Soc. de Biol. **60**, 195—206, 238—269 [1905].

2) Nicloux u. Mitarbeiter, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **60**, 88—96, 144—148, 193—195, 206—209, 243—250, 373—375 [1905]; **62**, 1153; **63**, 220, 391; Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **142**, 302—305 [1906].

3) Frisson, Thèse Paris 1907.

4) A. J. Waller u. B. J. Collingwood, Journ. of Physiol. **32**, 24 [1907].

5) B. J. Collingwood, Journ. of Physiol. **32**, 28 [1907].

6) Nicloux, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **150**, 1260 [1910].

7) J. A. Buckmaster u. Gardner, Proc. Roy. Soc. **78**, 414 [1907]; **79**, 309, 555 [1907].

8) Embley u. Martin, Journ. of Physiol. **32**, 147 [1907].

9) Doyon u. Billet, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **140**, 1276 [1905].

10) H. G. Weller, Journ. of biol. Chemistry **5**, 129 [1908].

11) A. Bornstein, Archiv f. Anat. u. Physiol., Physiol. Abt. **1907**, 383.

12) Schwenkenbecher, Archiv f. Anat. u. Physiol., Physiol. Abt. **1904**, 121.

13) A. Perrucci, Arch. di Farmacol. **5**, 479 [1906].

14) Alcock, Chem. Centralbl. **1906**, II, 897.

15) Vitali, Chem. Centralbl. **1899**, II, 61.

16) Nicloux, Journ. de Pharm. et de Chim. [6] **24**, 64 [1906]. Im Hundeharn 6—8 mg Chloroform in 100 ccm nach der Narkose.

17) Bergmann, Skand. Archiv f. Physiol. **17**, 60 [1905].

18) Nicloux, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **142**, 163, 303 [1906]; **144**, 341 [1907].

19) Baldwin, Chem. Centralbl. **1906**, I, 862.

20) Polimanti, Archive di Farmacol. sperim. **6**, 251 [1907].

21) C. A. Herter u. Richards, Amer. Journ. of Physiol. **12**, 207 [1905].

22) Archetti, Chem. Centralbl. **1902**, II, 258.

23) Becquerel, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **140**, 1049 [1905].

24) Nobbe u. Richter, Landw. Versuchsstationen **60**, 433 [1904].

25) F. Duhaček, Biochem. Zeitschr. **18**, 391 [1909].

26) J. Dogiel, Archiv f. d. ges. Physiol. **127**, 357—442 [1909].

Wirkung die Bakterien zu töten, wozu bei der Einwirkung von Glycerin einige Wochen erforderlich sind)¹⁾; als Gegenmittel nach Einatmung nitroser Dämpfe²⁾. Es fällt Hämoglobinlösungen beim Schütteln bei 50—55°³⁾, dabei erleidet das Hämoglobin eine Veränderung seines spektralen Verhaltens⁴⁾. Koaguliert Eiweiß⁵⁾⁶⁾. Besitzt größere Löslichkeit in Serum, Hämoglobininlösung⁷⁾ und in Blut⁸⁾ als in Wasser. Wird durch Zusatz von Lecithin (und umgekehrt) zur Aufnahme von Lab und Trypsin befähigt⁹⁾.

Zersetzlichkeit des Chloroforms. Für die Anwendung des Chloroforms zur Narkose sind die Verunreinigungen, die dem Chloroform von der Darstellung her beigemischt sind, aber auch in ganz reinen Präparaten durch die leichte Zersetzlichkeit durch Licht und Luft sich bilden (Bildung von Phosgen COCl_2), sehr zu beachten. Ganz reines Chloroform ruft in anästhesierenden Dosen keine oder fast gar keine Wirkung auf den Blutdruck, das Herz und das Gefäßsystem hervor. Diese gewöhnlich auftretenden Erscheinungen können zum scharfen biologischen Nachweis von Verunreinigungen durch eingetretene Zersetzung dienen¹⁰⁾. Nachweis organischer Verunreinigungen, die von der Fabrikation herkommen, durch Schütteln mit konz. Schwefelsäure; Färbung nach 4—5stündigem, eventuell bis 12stündigem Stehen zeigt solche an. Die Verfärbung tritt schon nach wenigen Minuten ein mit Formaldehydschwefelsäure¹¹⁾. Zersetzung durch Gasflammen¹²⁾, Demonstration derselben¹³⁾, Zerfall durch Licht und Luft¹⁴⁾, Zerfall in pflanzlichen Ölen¹⁵⁾. Zur Konservierung setzt man dem Chloroform etwas Alkohol (ca. 1%) zu¹⁶⁾¹⁷⁾. Auch Terpentinöl, Walrat, Menthol, Terpentinöl, Citronellol, Geraniol, Methyl- und Amylsalicylat, Guajacol, Thymol, Safrol, Jonon und Methylproteocatechualdehyd in Mengen von 2—40/100 konservieren das Chloroform in diffusum Licht in ungefärbten Gläsern. Prüfung auf beginnende Zersetzung (Säurebildung) durch ein mit Kongorot gefärbtes Stückchen Holundermark, welches dauernd im Chloroform liegen bleibt¹⁸⁾. Reaktion des alkoholhaltigen Chloroforms mit Ätzkali¹⁹⁾²⁰⁾. Trocknes Präparat zur Herstellung von Chloroform²¹⁾. Bereitung von Chloroformwasser²²⁾.

Bestimmung des Chloroforms: Durch Reduktion von Fehlingscher Lösung²³⁾. Durch Abspaltung von Chlorkalium mit alkoholischer Kalilauge im Rohr bei 100°²⁴⁾. Bestimmung in Blut und Organen²⁵⁾²⁶⁾: Das Chloroform wird unter Zusatz von Alkohol und einer organischen Säure [Oxalsäure²⁵⁾ oder Weinsäure²⁶⁾] abdestilliert und unter Einhaltung bestimmter Versuchsbedingungen durch $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ stündiges Erhitzen unter Rückfluß²⁶⁾ oder längeres Stehenlassen²⁵⁾ das Chlor durch alkoholisches Kali quantitativ abgespalten. Bestimmung²⁷⁾

- 1) Green, Proc. Roy. Soc. **72**, 1 [1903].
- 2) Seyffert, Chem. Centralbl. **1904**, I, 472.
- 3) Formánek, Zeitschr. f. physiol. Chemie **29**, 416 [1900].
- 4) Fr. Krüger, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **3**, 67 [1902].
- 5) E. Salkowski, Chem. Centralbl. **1901**, I, 333.
- 6) Loew u. Aso, Bull. Coll. Agric. Tokio; Chem. Centralbl. **1902**, II, 388.
- 7) B. Moore u. H. E. Roaf, Proc. Roy. Soc. **73**, 382 [1904]; **77**, 86—102 [1906].
- 8) A. D. Waller, Proc. Roy. Soc. **74**, 55 [1905].
- 9) E. Reiß, Berl. klin. Wochenschr. **1904**, Nr. 45; Chem. Centralbl. **1905**, I, 1001.
- 10) Joh. Feigel u. H. Meier, Biochem. Zeitschr. **1**, 317 [1906].
- 11) Stadelmeyer, Pharmaz. Post **43**, 418 [1910]. — Linke, Apoth.-Ztg. **25**, 426 [1910].
- 12) Schomburg, Chem. Centralbl. **1898**, II, 1012.
- 13) Gerlinger, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **47**, 438 [1902].
- 14) Schorl u. Van den Berg, Pharmac. Weekblad **43**, 8 [1905]; Chem. Centralbl. **1905**, II, 1623; **1906**, I, 442.
- 15) Popow, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **38**, 1114 [1907]; Chem. Centralbl. **1907**, I, 843.
- 16) Masson, Chem. Centralbl. **1899**, II, 88.
- 17) Adrian, Apoth.-Ztg. **18**, 430 [1903]; Chem. Centralbl. **1903**, II, 306.
- 18) Breteau u. Woog, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **143**, 1193 [1906].
- 19) Van der Harst, Pharmac. Weekblad **43**, 1306 [1906]; Chem. Centralbl. **1907**, I, 368.
- 20) F. Stengel, Zeitschr. d. allg. österr. Apoth.-Vereins **46**, 279 [1907]; Chem. Centralbl. **1908**, I, 262.
- 21) Liebreich, Chem. Centralbl. **1906**, II, 1789.
- 22) Mansier, Chem. Centralbl. **1898**, II, 372.
- 23) Baudrimont, Zeitschr. f. Chemie **1869**, 728.
- 24) Saint-Martin, Zeitschr. f. analyt. Chemie **30**, 497 [1891].
- 25) Tissot u. Masson, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **60**, 238 [1905].
- 26) Nicloux, Bulletin de la Soc. chim. [3] **35**, 321 [1906]; Compt. rend. de la Soc. de Biol. **60**, 238 [1906]; **63**, 391 [1907].
- 27) Coutelle, Chem. Centralbl. **1906**, I, 821.

in der Luft¹⁾). Bestimmung in Leichteilen²⁾). Gerichtliche Ermittlung³⁾). Bestimmung in Pastillen⁴⁾). Hemmender Einfluß eines Chloroformzusatzes auf die Nylander-Reaktion des Harns⁵⁾). Bestimmung des Alkoholgehalts⁶⁾). Nachweis des Alkohols nach Überführung in Aldehyd durch die Reaktion von Simon - Rimini (Blaufärbung mit Nitroprussidnatrium und Dimethylaminlösung)⁷⁾).

Farbenreaktion. Erhitzt man eine alkoholische Thymollösung unter Zusatz von wenig Pottasche (wasserfrei) mit 1 Tropfen Chloroform kurze Zeit zum Sieden, fügt nach dem Abkühlen 1 ccm konz. Schwefelsäure hinzu und erhitzt aufs neue, so tritt prachttvolle Violettfärbung ein, mit charakteristischem, dem Oxyhämoglobin ähnlichem Absorptionsspektrum. Ähnlich reagieren Bromoform und Jodoform⁸⁾). Farbenreaktion mit Resorcin und Natronlauge⁹⁾). Nachweis durch die Isonitrilreaktion siehe S. 36. Apparate zur Extraktion von Lösungen mit Chloroform¹⁰⁾).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Ätherisch riechende, süßlich schmeckende Flüssigkeit, deren Dämpfe stark betäubend wirken. Schmelzp. — 70°¹¹⁾, — 62,2°¹²⁾, — 63,2°¹³⁾. Siedep. 61,2° bei 760 mm¹⁴⁾; 60,6° bei 754,3 mm; 62,2° bei 759,6 mm¹²⁾; 60,4° bei 755,0 mm¹³⁾. Spez. Gew. 1,52 637 bei 0°/4°¹⁵⁾, 1,52 635 bei 0°/4°¹⁴⁾; 1,48 069 bei 25°¹⁶⁾; 1,5039 bei 11,8°/4°; 1,4081° bei 60,9°/4°¹⁷⁾. 1000 ccm Wasser von 22° lösen 4,2 ccm Chloroform, 1000 ccm Chloroform nehmen 1,52 ccm Wasser auf¹⁸⁾. Löslichkeit in Wasser und Tension des mit Wasser gesättigten Chloroforms¹⁹⁾. Absorptionskoeffizient des Chloroformdampfes für Wasser²⁰⁾. Oberflächenspannung an der Grenzfläche Chloroform-Wasser²¹⁾. Ausdehnungskoeffizient²²⁾. Ausdehnungskoeffizient unter Druck²³⁾. Capillaritätskonstante beim Siedep. $a^2 = 3,150$ ²⁴⁾. Gestiegene Viscosität einer Aceton-Chloroformmischung als Zeichen der Bildung molekularer Verbindungen ($\text{CHCl}_3 + \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \rightleftharpoons \text{CH}_3 \cdot \text{COCH}_3 \cdot \text{CHCl}_3$)²⁵⁾. Binnendruck 1680²⁶⁾. Kompressibilität²⁷⁾²⁸⁾. Innere Reibung²⁹⁾. Molekulare Attraktion³⁰⁾. Wärmekapazität³¹⁾ des Dampfes³²⁾. Lösungs- und Mischungswärme für verschiedene Flüssigkeiten³³⁾. Kontrak-

- 1) Harcourt, Chem. Centralbl. **1899**, II, 1140; **1900**, I, 229.
- 2) Seyda, Chem. Centralbl. **1897**, II, 815.
- 3) Kippenberger, Chem. Centralbl. **1900**, I, 879.
- 4) Douzard, Amer. Journ. of Pharmacy **80**, 511 [1908]; Chem. Centralbl. **1909**, I, 46.
- 5) H. Bechold, Zeitschr. f. physiol. Chemie **46**, 371 [1905].
- 6) Nicloux, Chem. Centralbl. **1906**, II, 362.
- 7) Rusconi, Arch. de Pharmacol. experim. **8**, 157 [1909].
- 8) Dupouy, Chem. Centralbl. **1903**, II, 603.
- 9) Schwarz, Zeitschr. f. analyt. Chemie **27**, 668 [1888].
- 10) Lentz, Chem. Centralbl. **1901**, II, 1245. — Baum, Chem. Centralbl. **1905**, I, 317. — Winter, Chem. Centralbl. **1905**, I, 417.
- 11) Berthelot, Bulletin de la Soc. chim. **29**, 3 [1878].
- 12) Carrara u. Coppadoro, Gazzetta chimica ital. **33**, I, 329 [1903].
- 13) Archibald u. McIntosh, Journ. Amer. Chem. Soc. **26**, 305 [1904].
- 14) J. Timmermans, Bulletin de la Soc. chim. Belg. **24**, 244—269 [1910]. Chem. Centralbl. **1910**, II, 442.
- 15) Thorpe, Journ. Chem. Soc. **37**, 196 [1880].
- 16) Linebarger, Amer. Chem. Journ. **18**, 442 [1896].
- 17) R. Schiff, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **220**, 95 [1883].
- 18) Herz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 2670 [1898].
- 19) Rex, Zeitschr. f. physikal. Chemie **55**, 355 [1906].
- 20) Winkler, Zeitschr. f. physikal. Chemie **55**, 344 [1906].
- 21) G. Antonow, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **39**, 342 [1907]; Chem. Centralbl. **1907**, II, 1295.
- 22) Thorpe, Journ. Chem. Soc. **37**, 196 [1880].
- 23) Grimaldi, Gazzetta chimica ital. **17**, 19 [1887].
- 24) R. Schiff, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **223**, 72 [1884].
- 25) D. E. Tsakalotos, Bulletin de la Soc. chim. [4] **3**, 234 [1908].
- 26) Chr. Winther, Zeitschr. f. physikal. Chemie **60**, 756 [1907].
- 27) Richards u. Stull, Chem. Centralbl. **1904**, I, 1638; **1904**, II, 635.
- 28) A. Ritzel, Zeitschr. f. physikal. Chemie **60**, 319 [1907].
- 29) Beck, Zeitschr. f. physikal. Chemie **48**, 641 [1904]. — Beck u. Ebbinghaus, Zeitschr. f. physikal. Chemie **58**, 409 [1907].
- 30) J. E. Mills, Journ. of phys. Chemistry **13**, 512 [1906]; Chem. Centralbl. **1909**, II, 2113.
- 31) Timofejew, Chem. Centralbl. **1905**, II, 429.
- 32) Dalton, Philos. Mag. [6] **13**, 536 [1907].
- 33) Timofejew, Chem. Centralbl. **1905**, II, 432.

tion¹⁾ und Temperaturerhöhung²⁾ beim Mischen mit trockenem Äther (Maximalkontraktion entsprechend der Bildung der Verbindung $\text{CHCl}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ 1,4% bei 20—22°¹⁾; Temperatursteigerung bei 15° 12—15°, vermutliche Konstitution der Verbindung: $(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot (\text{CCl}_3) \cdot \text{O}^{\text{IV}} \cdot (\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{H}^2$). Molekulare Konstitution von Acetonchloroformgemischen aus dem Partialdruck der reinen Flüssigkeit bestimmt. Dichtenkurve der Mischung³⁾. Messung des Partialdampfdrucks von Acetonchloroformgemisch⁴⁾. Verhalten des Chloroforms bei Verwendung zu ebullioskopischen Bestimmungen⁵⁾. Verdampfungsgeschwindigkeit des Chloroforms aus stark gealtertem Chloroformgel des Myricylalkohols⁶⁾. Elektrische Wanderung und elektrolytische Zersetzung des Chloroforms⁷⁾. Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck 89,2 Cal.⁸⁾. Verbrennungswärme als Dampf bei 18° 107,030 Cal.⁹⁾. Kryoskopisches Verhalten in Anilin- und Dimethylanilinlösung¹⁰⁾, in flüssiger Blausäure¹¹⁾. Einfluß von Alkohol und Chloräthyl auf den Siedepunkt¹²⁾. Molekulares Brechungsvermögen 39,59¹³⁾. Brechungsexponent $n_D^{50} = 1,4466$ ¹⁴⁾, $n = 1,4490$ ¹⁵⁾, Absorptionsspektrum¹⁵⁾¹⁶⁾ und Dielektrizitätskonstante¹⁷⁾¹⁸⁾. Einwirkung des Chloroforms auf die Drehung von gelöstem Äthyltartrat¹⁹⁾. Spezifische molekulare Ionisierung, durch α -, β - und γ -Strahlen²⁰⁾. Ionisierung durch γ -Strahlen und durch Röntgenstrahlen²¹⁾. Einwirkung auf die n- und n_1 -Strahlung²²⁾. Ionisierung durch sekundäre γ -Strahlen²³⁾. Einwirkung von gelösten Oleaten auf das Induktionsvermögen²⁴⁾. Chemische Konstanten des Chloroforms²⁵⁾.

Beim Durchleiten von Chloroformdämpfen durch ein rotglühendes, mit Asbest gefülltes Rohr entstehen Perchlorbenzol C_6Cl_6 , Perchloräthan C_2Cl_6 und wenig Perchloräthylen C_2Cl_4 ²⁶⁾. Reaktion bei Gegenwart von etwas Jod²⁷⁾. Wird Chloroform mit überschüssigem Wasserstoff bei 210° über feinverteiltes Nickel geleitet, so zerfällt es in Kohlenstoff und Salzsäure²⁸⁾. Reduktionsmittel, Zink und Schwefelsäure, liefern Methylenchlorid, Alkohol und Zinkstaub Methan, Kaliumamalgam bildet Acetylen. Einwirkung von Natrium bei Gegenwart von wenig Alkohol²⁹⁾. Einwirkung von Ozon bei niedriger Temperatur³⁰⁾: Bildung einer blauen Lösung, die sich schon nach $\frac{1}{4}$ Stunde unter Bildung von COCl_2 , HCl und O_2 entfärbt. Einwirkung von Chlor³¹⁾. Brom führt bei 225—275° Chloroform in Bromtrichlormethan, Dibromdichlor-

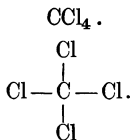
- 1) Georgijewsky, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **34**, physikal. Teil, 565 [1902].
- 2) Rosenthaler, Archiv d. Pharmazie **244**, 24 [1906]; Pharmaz. Centralhalle **48**, 557 [1907].
- 3) Doležalek, Zeitschr. f. physikal. Chemie **64**, 727 [1908].
- 4) Rosanoff u. Easley, Journ. Amer. Chem. Soc. **31**, 953 [1909].
- 5) E. Beckmann, Zeitschr. f. physikal. Chemie **63**, 177 [1908].
- 6) Fischer u. Bobertag, Biochem. Zeitschr. **18**, 58 [1909].
- 7) F. Botazzi, Atti della R. Accad. dei Lincei Roma [5] **18**, II, 133 [1909].
- 8) Berthelot, Annales de Chim. et de Phys. [6] **28**, 134 [1893].
- 9) Thomsen, Thermochemische Untersuchungen **4**, 108 [1889].
- 10) Ampola u. Rimatori, Gazzetta chimica ital. **27**, I, 37, 54 [1897].
- 11) Lespieau, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **140**, 855 [1905].
- 12) J. Wade u. H. Finnmore, Journ. Chem. Soc. **85**, 938 [1904].
- 13) Kanonikow, Journ. f. prakt. Chemie [2] **31**, 352 [1885].
- 14) Beithien u. Hennieke, Pharmaz. Centralhalle **48**, 1005 [1907].
- 15) v. Kazay, Pharmaz. Post **40**, 531 [1906]; Chem. Centralbl. **1907**, II, 773.
- 16) Spring, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **16**, 1 [1897].
- 17) Drude, Zeitschr. f. physikal. Chemie **23**, 309 [1897].
- 18) Gorke, Köppe u. Staiger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 1156 [1908].
- 19) Patterson, Proc. Chem. Soc. **21**, 78 [1904]; Journ. Chem. Soc. **87**, 313 [1905].
- 20) Kleeman, Proc. Roy. Soc. **79**, Ser. A, 220 [1907].
- 21) Eve, Chem. Centralbl. **1904**, II, 1586.
- 22) J. Becquerel, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **138**, 1159 [1904]. — Meyer, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **138**, 1335 [1904].
- 23) Kleeman, Chem. Centralbl. **1909**, II, 1196.
- 24) Kahlenberg u. Anthony, Chem. Centralbl. **1906**, II, 1818.
- 25) Nernst, Chem. Centralbl. **1906**, II, 399.
- 26) Ramsey u. Joung, Jahresber. d. Chemie **1886**, 628.
- 27) Besson, Bulletin de la Soc. chim. [3] **9**, 175 [1893].
- 28) Sabatier u. Mailhe, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **138**, 407 [1904].
- 29) Hardy, Annales de Chim. et de Phys. [3] **65**, 340 [1862].
- 30) Erdmann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **362**, 133 [1908]; Chem. Centralbl. **1908**, I, 1089. — Harries, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **343**, 311—375 [1906]; Chem. Centralbl. **1905**, II, 542.
- 31) Mouneyrat, Bulletin de la Soc. chim. [3] **19**, 262 [1898].

methan und Tribromchlormethan über¹⁾. Schwefelsäureanhydrid bildet Kohlenoxyd, Chlorsulfonsäure $\text{SO}_2 \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ und Pyrosulfurylchlorid $\text{Cl} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{SO}_2 \text{Cl}$ ²⁾. Pyroschwefelsäure oxydiert zu Carbonylchlorid COCl_2 , desgleichen Chromsäure³⁾. Bei längerem Erhitzen mit rauchender Salpetersäure entstehen geringe Mengen Chlorpikrin⁴⁾. Bei der Einwirkung von wässriger oder alkoholischer Kalilauge entsteht Ameisensäure und Salzsäure⁵⁾, daneben entweicht etwas Kohlenoxyd^{5) 6)}. Bildung von Äthylen dabei⁷⁾. Auch im Blut geht Chloroform teilweise in Kohlenoxyd über⁸⁾. Lösungen von der Alkalinität des Blutes sowie Blut zersetzen Chloroform fast ausschließlich nach der Gleichung $\text{CHCl}_3 + 3 \text{KOH} = 3 \text{KCl} + \text{CO} + 2 \text{H}_2\text{O}$ unter Kohlenoxydentwicklung⁹⁾. Auch Hefezellen zersetzen das zur Sterilisation zugesetzte Chloroform unter Kohlenoxydbildung¹⁰⁾. Mit Natriumäthylat entsteht Orthoameisensäureäthylester¹¹⁾. Wässriges Ammoniak, auch Wasser allein, bildet bei 220–225° Ameisensäure, Kohlensäure und Salzsäure¹²⁾; alkoholisches Ammoniak, besonders in Gegenwart von etwas Kali, erzeugt Blausäure und Salzsäure¹³⁾. Phenole geben mit Chloroform und Kalilauge Aldehyde¹⁴⁾. Mit primären Basen (Anilin) und alkoholischem Kali bildet Chloroform beim Erwärmen Isonitrile $\text{R} \cdot \text{N} = \text{C}$ von charakteristischem, durchdringendem üblen Geruch (Nachweis des Chloroforms)¹⁵⁾. Einwirkung von Natriumammonium¹⁶⁾, von amalgamiertem Aluminiumpulver bei 70°¹⁷⁾, von Arsen¹⁸⁾. Acetylnitrat $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{ONO}_2$ bildet Chlorpikrin $\text{CCl}_3 \cdot \text{NO}_2$ ¹⁹⁾. Beständigkeit gegen Bleinitrat²⁰⁾. Mit Wasser bildet Chloroform ein Hydrat $\text{CHCl}_3 + 18 \text{H}_2\text{O}$, das bei 1,6° schmilzt und dabei in die Komponenten zerfällt²¹⁾. Hydrat²²⁾ und Thiohydrat²³⁾.

Tetrachlorkohlenstoff.

Mol.-Gewicht 153,4.

Zusammensetzung: 7,8% C, 192,2% Cl.



Bildung: Durch Einwirken von Chlor auf Methan²⁴⁾, sowie von Chlor²⁵⁾ oder Chlorjod²⁶⁾ auf Chloroform. Aus Schwefelkohlenstoff und Chlor²⁷⁾, besonders bei Gegenwart von Alu-

- 1) Besson, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, Ref. 188 [1892].
- 2) Armstrong, Zeitschr. f. Chemie **1870**, 247.
- 3) Emmerling u. Lengyel, Annalen d. Chemie u. Pharmazie, Suppl. **7**, 101 [1869].
- 4) Mills, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **160**, 117 [1871].
- 5) Geuther, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **123**, 121 [1862].
- 6) Desgrèz, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **125**, 780 [1897]. — Thiele u. Dent, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **302**, 273 [1898].
- 7) G. Mossler, Monatshefte f. Chemie **29**, 573 [1908].
- 8) Desgrèz u. Nicloux, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **126**, 758 [1898].
- 9) Nicloux, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **150**, 1777 [1910].
- 10) Bouchard, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **150**, 1780 [1910].
- 11) Coutelle u. Guthzeit, Journ. f. prakt. Chemie **73**, 49 [1906].
- 12) André, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **102**, 553 [1886]. — Heintz, Poggend. Annalen **98**, 266 [1856].
- 13) A. W. Hofmann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **144**, 116 [1867].
- 14) Reimer u. Tiemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **9**, 1268 [1876].
- 15) A. W. Hofmann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **128**, 151 [1863]; **146**, 107 [1868].
- 16) Chablay, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **140**, 1262 [1905].
- 17) Hoffmann u. Seiler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **38**, 3058 [1905].
- 18) Auger, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **145**, 808 [1907].
- 19) Pictet u. Khotinsky, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 1163 [1907].
- 20) Oechsner de Coninck, Revue génér. du Chimie pure et appl. **12**, 20 [1909].
- 21) Chancel u. Parmantier, Zeitschr. f. analyt. Chemie **25**, 118 [1886].
- 22) Villard, Chem. Centralbl. **1897**, II, 242.
- 23) Forcrand, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **135**, 1344 [1903].
- 24) Dumas, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **33**, 187 [1840].
- 25) Regnault, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **33**, 332 [1840].
- 26) Friedel u. Silva, Bulletin de la Soc. chim. **17**, 537 [1872].
- 27) Kolbe, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **45**, [1843]; **54**, 156 [1845].

miniumchlorid. Bei allmählichem Zusatz von Perchlormethylformiat $\text{Cl} \cdot \text{COO} \cdot \text{CCl}_3$ zu Aluminiumchlorid¹⁾.

Darstellung: Man leitet Chlor und Schwefelkohlenstoff über erhitztes Aluminiumchlorid²⁾ oder Antimonpentachlorid³⁾. Durch Behandeln von Schwefelkohlenstoff und Schwefelchlorür mit Eisenpulver⁴⁾. Auch Manganochlorid kann zur Chlorübertragung verwendet werden (Coté, Pierron, 1902) und an Stelle von Schwefelkohlenstoff ein zur Rotglut erhitztes Gemisch aus Holzkohle und Schwefel mit Chlor behandelt werden (Combes 1904). Das Überleiten von Schwefelchlorür S_2Cl_2 über glühende Kohle kann vorteilhaft bei Anwesenheit einer Kontaktsubstanz, Jod oder eines Chlorids von Arsen, Antimon oder Phosphor, oder des Chlorids eines Metalles, das mehrere Oxydationsstufen bildet, erfolgen⁵⁾. Über Befreiung des Tetrachlorkohlenstoffs von Schwefelkohlenstoff⁶⁾, über Bestimmung von Schwefelkohlenstoff in Tetrachlorid: Überführung in xanthogensaures Kali durch alkoholisches Kali, Titration der Ver-

bindung $\begin{array}{l} \text{SH} \\ \diagup \\ \text{C}=\text{S} \\ \diagdown \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$ nach dem Ansäuern mit $\frac{1}{10}$ Jodlösung⁷⁾.

Physiologische Eigenschaften: Wirkt anästhetisch⁸⁾. Die anästhetische Wirkung ist halb so groß wie die des Chloroforms⁹⁾. Er wirkt direkt auch erregend auf das „Krampfzentrum“ (von Ley 1899)¹⁰⁾. Er besitzt keimtötende Wirkung, während Benzin eine solche bactericide Wirkung entgegen der gewöhnlich gemachten Annahme nicht besitzt; es kommt dies für die Verwendung zur Entfettung von Kleidern und Gebrauchsgegenständen in chemischen Putzereien und Wäschereien in Betracht¹¹⁾. Eine vergleichende Prüfung über die schädliche (narkotische) Wirkung beim Arbeiten mit Tetrachlorkohlenstoff und Benzin fällt zugunsten des Tetrachlorkohlenstoffs aus¹²⁾. Die narkotische Wirkung des letzteren ist aber noch größer als die von Acetylentetrachlorid¹³⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farblose Flüssigkeit. Erstarrt bei $-19,5^\circ$ bei 210 Atm., bei 0° bei 620 Atm., bei $19,5^\circ$ bei 1160 Atm. Druck¹⁴⁾. Abhängigkeit des Schmelzpunkts vom Druck¹⁵⁾. Siedep. $75,6-75,7^\circ$ bei 753,7 mm¹⁶⁾, $76,7^\circ$ bei 754 mm¹⁷⁾, $76,75^\circ$ bei 760 mm¹⁸⁾. Spez. Gew. 1,6084 bei $9,5/4^\circ$; 1,4802 bei $75,6/4^{16}$; 1,63195 bei $0/4^\circ$; 1,59742 bei 25^{17} ; 1,63255 bei $0/4^{18}$. Kritische Temperatur $285,3^{19}$; ²⁰⁾; ²¹⁾. Löslichkeit in Wasser, Tension des mit Wasser gesättigten Tetrachlorkohlenstoffs²²⁾. Ausdehnungskoeffizient²³⁾. Capillaritätskonstante beim Siedep. $a^2 = 2,756^{24)}$. Oberflächenenergie²⁵⁾. Molekularattraktion²⁷⁾.

1) Mouneyrat, Bulletin de la Soc. chim. [3] **19**, 262 [1898].

2) Kolbe, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **45**, [1843]; **54**, 156 [1845].

3) Hofmann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **115**, 264 [1860].

4) Müller u. Dubois, D. R. P. 72 999; Friedländer, Fortschritte der Teerfarbenfabrikation **3**, 8.

5) A. Ch. Combes u. P. R. Combes, D. R. P. 204 492; Chem. Centralbl. **1909**, I, 326.

6) Schmitz u. Dumont, Chem.-Ztg. **21**, 511 [1897].

7) Gastine, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **98**, 1588 [1884]. — Radcliff, Journ. Soc. Chem. Ind. **28**, 229 [1909].

8) J. H. Simpson, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **65**, 122 [1848].

9) Kionka, zit. nach Kobert, Intoxikationen. 2. Aufl. **2**, 897. [1906].

10) Schmiedeberg, Arzneimittellehre. 1895. 3. Aufl. S. 17.

11) F. J. Farrel u. F. Howless, Journ. Soc. Deyers and Colours **24**, 109 [1908].

12) Chemische Fabrik Griebheim, Chem. Centralbl. **1906**, I, 1279. — Vgl. auch Wichern, Fabriksfeuerwehr **16**, 10 [1909]; Chem.-Ztg. Rep. **1910**, 357.

13) Konsortium für elektrochemische Industrie, Chem. Centralbl. **1908**, II, 292.

14) Amagat, Jahresber. d. Chemie **1887**, 150.

15) Tammann, Annalen d. Physik **66**, 489.

16) R. Schiff, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **220**, 95 [1883].

17) Linebarger, Amer. Chem. Journ. **18**, 441 [1896].

18) J. Timmermans, Bulletin de la Soc. chim. Belg. **24**, 244 [1910].

19) Pawlewsky, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 2633 [1883].

20) Vespignani, Gazzetta chimica ital. **33**, 73 [1903].

21) Morgan u. Higgins, Journ. Amer. Chem. Soc. **30**, 1055 [1908]; Zeitschr. f. physikal. Chemie **64**, 170 [1908].

22) Rex, Zeitschr. f. physikal. Chemie **55**, 355 [1906].

23) Thorpe, Journ. Chem. Soc. **37**, 199 [1880].

24) R. Schiff, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **223**, 72 [1884].

25) Whittaker, Proc. Roy. Soc., Ser. A., **81**, 21 [1908].

26) Renard u. Guye, Journ. de Chim. phys. **5**, 81 [1907]; Chem. Centralbl. **1907**, I, 1478.

27) J. E. Mills, Journ. of phys. Chemistry **13**, 512 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, II, 2113.

Binnendruck¹⁾. Kompressibilität²⁾. Capillarität und Molekulargewicht³⁾. Kritische Temperatur und Dielektrizitätskonstante⁴⁾. Partialdampfdruck des Gemisches mit Benzol⁵⁾. Konstitution des Benzoldampfgemisches⁶⁾. Siedepunkt im Gemisch mit Alkoholen und anderen Verbindungspaaren⁷⁾. Wärmekapazität⁸⁾. Molekulare Lösungs- und Mischungswärme mit verschiedenen Flüssigkeiten⁹⁾. Verbrennungswärme als Dampf bei 18° 75,930 Cal.¹⁰⁾. Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck 37,3 Cal.¹¹⁾. Brechungsindex $n_D = 1,4630$ bei 20°¹²⁾. Absorptionsspektrum¹³⁾. Dielektrizitätskonstante¹⁴⁾¹⁵⁾. Einfluß auf die magnetische Drehung der elektrischen Entladung¹⁶⁾. Ionisation durch Radiumstrahlen¹⁷⁾. Dielektrizitätskonstanten und Farbenintensität der Lösung¹⁸⁾. Spezifische molekulare Ionisation durch α -, β - und γ -Strahlen¹⁹⁾. Ionisation durch X-Strahlen²⁰⁾; durch sekundäre γ -Strahlen²¹⁾. Ionenbeweglichkeit im Wasserstoffstrom. Einfluß der Diffusion²²⁾. Einfluß gelöster Oleate auf das Induktionsvermögen²³⁾. Chemische Konstanten²⁴⁾.

Beim Durchleiten durch ein rotglühendes Rohr bildet sich neben Chlor Perchloräthan C_2Cl_6 und Perchloräthylen C_2Cl_4 . Pyrogenes Verhalten²⁵⁾. Zersetzung in elektrischen Lichtbogen²⁶⁾. Mit Kupferpulver bei 120°, mit molekularem Silber²⁷⁾ bei 200° entsteht Perchlormethan. Magnesium- und Aluminiumoxyd geben beim Glühen im Chlorkohlenstoffstrom die entsprechenden Metallchloride²⁸⁾. Verhalten von geglühtem Titanoxyd TiO_2 und Nioboxyd Nb_2O_5 ²⁹⁾. Verflüchtigung von Phosphorsäure, Vanadinsäure und Borsäure im Tetrachlorkohlenstoffstrom³⁰⁾. Wasserstoff reduziert Tetrachlorkohlenstoff beim gemeinsamen Durchleiten durch ein rotglühendes, mit Bimssteinstücken gefülltes Rohr zu Chloroform, Dichlormethan, Perchloräthylen und Perchloräthan³¹⁾. Mit überschüssigem Wasserstoff über feinverteiltes Nickel bei 270° geleitet, zerfällt Tetrakohlenstoff in Salzsäure und Perchloräthan, das weiterhin in C_2Cl_4 und HCl, letzteres schließlich in Kohlenstoff und HCl zerfallen kann³²⁾. Reduktion durch gasförmigen Wasserstoff in Gegenwart vom kolloidalen Platin³³⁾. Jod-

- 1) Winther, Zeitschr. f. physikal. Chemie **60**, 590 [1907].
 2) Richards u. Stull, Journ. Amer. Chem. Soc. **26**, 399 [1903]; Zeitschr. f. physikal. Chemie **49**, 1 [1904].
 3) Dutoit u. Mojoin, Zeitschr. f. physikal. Chemie **65**, 129, 257 [1909].
 4) Happel, Physikal. Zeitschr. **10**, 687 [1909].
 5) Rosanoff u. Easley, Journ. Amer. Chem. Soc. **31**, 953 [1909].
 6) Doležalek, Zeitschr. f. physikal. Chemie **64**, 727 [1908].
 7) Holley u. Weaver, Journ. Amer. Chem. Soc. **27**, 1049 [1905].
 8) Timofejew, Chem. Centralbl. **1905**, II, 429.
 9) Timofejew, Chem. Centralbl. **1905**, II, 432.
 10) Thomsen, Thermochemische Untersuchungen **2**, 339 [1890].
 11) Berthelot, Annales de Chim. et de Phys. [6] **28**, 133 [1893].
 12) Beitthien u. Hennicke, Pharmaz. Centralhalle **48**, 1005 [1907].
 13) Spring, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **16**, 1 [1897].
 14) Drude, Zeitschr. f. physikal. Chemie **23**, 309 [1897].
 15) Veley, Philos. Mag. [6] **11**, 73 [1905]; Chem. Centralbl. **1906**, I, 430.
 16) Mallik, Philos. Mag. [6] **16**, 531 [1908].
 17) Jaffée, Annalen d. Physik [4] **25**, 257 [1908]; Chem. Centralbl. **1908**, I, 918.
 18) Gorke, Köppe u. Staiger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 1156 [1908].
 19) Kleeman, Proc. Roy. Soc. **79**, Ser. A., 220 [1907].
 20) Eve, Chem. Centralbl. **1904**, II, 1586. — Crowther, Proc. Roy. Soc. **82**, 358 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, II, 1379.
 21) Kleeman, Proc. Roy. Soc., Ser. A, **82**, 358 [1909].
 22) Welling, Chem. Centralbl. **1900**, II, 1521.
 23) Kahlenberg u. Anthony, Chem. Centralbl. **1906**, II, 1818.
 24) Nernst, Chem. Centralbl. **1906**, II, 399.
 25) Loeb, Chem. Centralbl. **1901**, I, 1042.
 26) Schall, Zeitschr. f. physikal.-chem. Unterricht **21**, 385 [1908]; Chem. Centralbl. **1909**, I, 717.
 27) Goldschmidt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 928 [1881].
 28) L. Meyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 682 [1887].
 29) Hall u. Smith, Proc. Amer. Philos. Soc. **44**, 177 [1905]; Chem. Centralbl. **1905**, II, 1162.
 30) Jannasch u. Jilke, Journ. f. prakt. Chemie [2] **80**, 113 [1909]. — Jannasch u. Harwood, Journ. f. prakt. Chemie [2] **80**, 127 [1909].
 31) Besson, Bulletin de la Soc. chim. [3] **11**, 917 [1894].
 32) Sabatier u. Mailhe, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **138**, 407 [1904].
 33) Fokin, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **40**, 276 [1908]; Chem. Centralbl. **1908**, II, 1996.

wasserstoffsäure reduziert bei 130° zu Jodoform¹⁾; Natriumamalgam reduziert in alkoholischer Lösung zu Chloroform usw. Beim Erhitzen mit alkoholischem Kali, auch schon mit Wasser allein bei 250°, entsteht Kohlensäure; mit wenig Wasser entsteht Kohlenoxychlorid als Zwischenprodukt²⁾. Bildung von Kohlenoxydchlorid erfolgt durch Pyroschwefelsäure³⁾ oder Schwefelsäurehydrid⁴⁾. Darstellung von Kohlenoxychlorid aus CCl₄ und rauchender Schwefelsäure⁵⁾. Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid⁶⁾. Beim Erhitzen mit Schwefel auf 220° entstehen Schwefelkohlenstoff und Schwefelchlorür⁷⁾. Einwirkung von Natriumammonium⁸⁾. Einwirkung von Arsen⁹⁾. Primäre Amine, z. B. Anilin, geben beim Erhitzen mit Tetrachlorkohlenstoff und alkoholischem Kali, wie mit Chloroform, Isonitrile¹⁰⁾. Mit Phenolen bilden sich bei Einwirkung von Natronlauge Oxysäuren¹¹⁾. Tetrachlorkohlenstoff bildet gemischte Hydrate mit Schwefelwasserstoff, Selenwasserstoff, Acetylen, Äthylen, Kohlensäure und schwefeliger Säure, z. B. CCl₄ · 2 H₂S + 23 H₂O¹²⁾¹³⁾.

Anwendung: Wegen seines großen Lösungsvermögens ist Tetrachlorkohlenstoff in der Analyse vielfach zur Verwendung vorgeschlagen worden; zur raschen Bestimmung von Fetten in Nahrungs- und Genußmitteln¹⁴⁾; zum Nachweis von Farbstoff in Teigwaren¹⁵⁾; zum Extrahieren von Bitumen aus Asphalt (wobei sich ein etwas abweichendes Verhalten von dem sonst angewandten Schwefelkohlenstoff zeigt)¹⁶⁾; zur Lösung und fraktionierten Fällung (mittels Alkohol) von Paraffin und zur Bestimmung der Jodzahl im Paraffin¹⁷⁾. In der letzten Zeit ist der Tetrachlorkohlenstoff vielfach in der Technik an Stelle von Benzin zur Extraktion von Pflanzenfett und Knochenfett verwendet worden, ebenso in der Lack- und Firnisfabrikation. Über die Vorzüge gegenüber Benzin [Unentflammbarkeit, Geruchlosigkeit, geringere Giftigkeit (betäubende Wirkung), Verwendbarkeit für feuchtes Material]¹⁸⁾¹⁹⁾. Über Nachteile dem Benzin gegenüber [höherer Preis, Angriff der Eisenapparatur, größerer Wärmeverbrauch]²⁰⁾. Erforderliche Menge CCl₄ als Zusatz zu Naphthenölen verschiedener Dichte, um bei Verwendung der letzteren Feuers- und Explosionsgefahr auszuschließen²¹⁾. Das Lösungsvermögen für Harze ist beim Tetrachlorkohlenstoff an sich nicht sehr bedeutend, aber in Veroindung mit auch nur geringen Mengen anderer Lösungsmittel, wie Terpentinöl oder Spiritus, vermag er fast alle Harze leicht zu lösen und schnell zu klären. Er ist mit trocknenden und nichttrocknenden Ölen, mit Kienöl, mit Firnissen, Anstrichfarben und fetten Lacken mischbar, ebenso mit Benzin, Alkohol, Äther und Benzoldestillaten²²⁾. Anwendung bei der Acetylierung der Cellulose²³⁾. Mischbarmachen mit Wasser²⁴⁾.

Methylbromid CH₃Br.

- 1) Walfisz, Bulletin de la Soc. chim. [3] **7**, 256 [1892].
- 2) Goldschmidt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 928 [1881].
- 3) Emmerling u. Lengyel, Annalen d. Chemie u. Pharmazie, Suppl. **7**, 101 [1869].
- 4) Schützenberger, Zeitschr. f. Chemie **1869**, 631.
- 5) H. Erdmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 1993 [1893].
- 6) Gustavson, Zeitschr. f. Chemie **1871**, 615.
- 7) Klason, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 2363 [1887].
- 8) Chablay, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **140**, 1262 [1905].
- 9) Auger, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **145**, 808 [1907].
- 10) Krafft u. Merz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **8**, 1298 [1875].
- 11) Tiemann u. Reimer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **9**, 2185 [1876].
- 12) Forcrand, Annales de Chim. et de Phys. [5] **28**, 19 [1883].
- 13) Forcrand u. Thomas, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **125**, 109 [1897].
- 14) Bryant, Journ. Amer. Chem. Soc. **26**, 568 [1904].
- 15) Piutti u. Ventivoglio, Chem. Centralbl. **1906**, II, 1629. — Vetere, Chem. Centralbl. **1907**, I, 1359.
- 16) Richardson u. Forrest, Journ. Soc. Chem. Ind. **24**, 310 [1905].
- 17) Graefe, Chem. Revue üb. d. Fett- u. Harzind. **13**, 30 [1906].
- 18) Brücke, Chem. Revue üb. d. Fett- u. Harzind. **12**, 100, 299 [1905]. — Bianchini, Stazione sperimentale agraria italiana **37**, 171 [1904].
- 19) Andrée, Seifensieder-Ztg. **32**, 498 [1905]; Chem. Centralbl. **1905**, II, 364. — Chemische Fabrik Griebheim, Chem. Centralbl. **1907**, I, 1711.
- 20) Hirsch, Seifensieder-Ztg. **32**, 799 [1905]; Chem. Centralbl. **1905**, II, 1470. — Stern, Chem. Revue üb. d. Fett- u. Harzind. **12**, 236 [1905].
- 21) E. A. Barrier, Journ. of Industrie and Engineer. Chemie **2**, 16 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, II, 47.
- 22) Andrée, Seifensieder-Ztg. **32**, 498 [1905]; Chem. Centralbl. **1905**, 364.
- 23) Lederer, D. R. P. 200 916; Chem. Centralbl. **1908**, II, 738.
- 24) Stockhausen, Chem. Centralbl. **1906**, II, 731.

Bildung: Aus Methylalkohol, Brom und gelbem Phosphor¹⁾. Aus methoxylhaltigen Substanzen beim Erhitzen mit Bromwasserstoffeessig unter Rückfluß²⁾. Durch Erhitzen von Kakodylsäure ($\text{CH}_3)_2\text{AsO} \cdot \text{OH}$ mit Bromwasserstoff³⁾.

Darstellung: Aus Methylalkohol, Brom und rotem Phosphor⁴⁾.

Physiologische Eigenschaften: Verursacht Trunkenheit, Verlangsamung der Atmung und der Reflexe, zuletzt jedoch epileptiforme Krämpfe. (Ähnlich dem Bromäthylen.) Nach Sistierung der Einatmung dauert die Giftwirkung fort, die Nachwirkung kann letal werden⁵⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Siedep. $4,5^\circ$ bei $757,6$ mm⁴⁾. Bei -84° noch vollkommen flüssig, erstarrt in flüssiger Luft zu einer weißen krystallinischen Masse. Spez. Gew. $1,732$ bei 0° . — Bildet ein krystallisiertes Hydrat $\text{CH}_3\text{Br} + 20 \text{H}_2\text{O}$ (?), das nur in der Kälte beständig ist⁶⁾. Einwirkung von Ammoniak⁷⁾. Reaktionsgeschwindigkeit bei der Bildung von Thiosulfatester⁸⁾. Totale Ionisation durch α -Uranstrahlen $1,02$ (Luft $1,00$)⁹⁾. Spezifische molekulare Ionisation durch α -, β und γ -Strahlen¹⁰⁾. Ionisation durch sekundäre γ -Strahlen¹¹⁾.

Methylenbromid CH_2Br_2 . **Bildung:** Aus mit Wasser überschichtetem Methylenjodid und Brom¹²⁾. Aus Brom und Bromoform bei 250° ¹³⁾. Beim Eintragen von Trioxymethylen in Aluminiumbromid, das auf 100° erhitzt ist¹⁴⁾. — **Darstellung**¹²⁾. — **Physikalische und chemische Eigenschaften:** Flüssigkeit. Siedep. $96,5$ — $97,5^\circ$ (korr.); $98,5^\circ$ bei 756 mm. Spez. Gew. $2,541$ bei 0° ¹⁴⁾; $2,4930$ bei 0° ¹⁵⁾; $2,4985$ bei 15° ¹⁶⁾; $2,47745$ bei 25° ¹⁶⁾. Phosphor-pentachlorid bewirkt Bildung von Methylenchlorid, jedoch nicht der Verbindung CH_2BrCl ; bei 120 — 190° entstehen Tetrachlor- und Tetrabromkohlenstoff¹⁷⁾. Einwirkung von Wasser und überschüssigem Bleioxyd¹⁸⁾.

Bromoform.



Bildung: Aus Kalilauge und Bromal $\text{CBr}_3 \cdot \text{CHO}$ ¹⁹⁾. Aus Tribrombrenztraubensäure $\text{CBr}_3 \cdot \text{C}(\text{OH})_2 \cdot \text{COOH}$ und Wasser oder Ammoniak²⁰⁾. Aus Brom und alkoholischer Kalilauge²¹⁾. Bei der Elektrolyse einer Kaliumbromidlösung und Alkohol²²⁾ oder Aceton²³⁾. Aus Chloroform und Aluminiumbromid²⁴⁾. Aus Brom und alkalischer Äpfel- oder Citronensäure²⁵⁾. Bei der Darstellung von Brom aus den Mutterlaugen der Salinen als Verunreinigung²⁶⁾.

1) Pierre, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **56**, 146 [1845].

2) R. Störmer, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **41**, 321 [1908].

3) Bunsen, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **46**, 44 [1843].

4) W. Steinkopf u. W. Frommel, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **38**, 1865 [1905].

5) A. Jaquet, *Deutsches Archiv f. klin. Medizin* **71**, 370 [1901].

6) Merrill, *Journ. f. prakt. Chemie* [2] **18**, 293 [1878].

7) Dubowsky, *Chem. Centralbl.* **1899**, I, 1066.

8) Slator, *Journ. Chem. Soc.* **85**, 1286 [1904].

9) Laby, *Proc. Roy. Soc., Ser. A*, **79**, 209 [1907].

10) Kleeman, *Proc. Roy. Soc., Ser. A*, **79**, 220 [1907].

11) Kleeman, *Proc. Roy. Soc., Ser. A*, **82**, 358 [1909].

12) Butlerow, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **111**, 251 [1859].

13) Steiner, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **7**, 507 [1874].

14) Gustavson, *Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft* **23**, 255 [1891].

15) Henry, *Annales de Chim. et de Phys.* [5] **30**, 268 [1883].

16) Perkin, *Journ. Chem. Soc.* **45**, 520 [1884].

17) Höland, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **240**, 229 [1887].

18) Eltekow, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **6**, 558 [1873].

19) Loewig, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **3**, 295 [1832].

20) Richter-Anschütz, *Lehrbuch der organischen Chemie*, I, **1895**.

21) Dumas, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **16**, 165 [1835].

22) Chem. Fabrik vorm. Schering, D. R. P. 29 771; Friedländer, *Fortschritte der Teerfarbenfabrikation* **1**, 576.

23) P. Conghlin, *Amer. Chem. Journ.* **27**, 63 [1902]. — Elbs u. Herz, *Zeitschr. f. Elektrochemie* **4**, 113 [1897].

24) G. Pouret, *Chem. Centralbl.* **1900**, I, 1201; **1901**, I, 666.

25) Cahours, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **64**, 351 [1847].

26) Hermann, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **95**, 211 [1855].

Darstellung: Man sättigt Kalkmilch mit Brom, fügt Äthylalkohol hinzu und destilliert ab¹⁾. Darstellung durch Elektrolyse²⁾: Eine Lösung aus 75 ccm Wasser, 25 g Bromkalium und 10 ccm Aceton werden mit 3,8 Ampère auf 1 qcm bei einer genau eingehaltenen Temperatur von 25° unter Anwendung eines Diaphragmas elektrolysiert. (Ausbeute quantitativ.) Mit Alkohol erhält man nun eine geringe Menge CHBr_3 ²⁾. Darstellung ohne Diaphragma³⁾. Elektrolytische Darstellung aus wässrig-alkoholischer Bromcalciumlösung⁴⁾.

Physiologische Eigenschaften: Wirkung ähnelt der des Chloroforms. Seit etwa 25 Jahren als innerliches Mittel gegen Keuchhusten der Kinder empfohlen. Beschreibung von 24 Vergiftungsfällen, darunter drei letalen, bei Bromformeinnahme⁵⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Flüssigkeit. Erstarrt bei 2,5°⁶⁾. Schmelzpt. 7,6°⁷⁾; 9°⁸⁾; 7,8°⁹⁾. Siedep. 151,2 (korr.)⁶⁾; 150,5°¹⁰⁾; 146°⁸⁾. 120,3° (korr.) bei 330 mm⁹⁾; 68,2° bei 54,46 mm; 61,8° bei 37,88 mm; 54,6° bei 25,24 mm; 50,6° bei 20,8 mm; 46° bei 15,14 mm¹⁰⁾; 40—47° bei 10—12 mm¹¹⁾. Spez. Gew. 2,83 413 bei 0°/4°⁶⁾; 2,775 bei 14,5¹²⁾; 2,9045 bei 15°; 2,88421 bei 25°⁹⁾; 2,8899 bei 20°/4°¹¹⁾. Ausdehnungskoeffizient⁶⁾. Kryoskopisches Verhalten in Anilin- und Dimethylanilinlösung¹³⁾. Als kryoskopisches Lösungsmittel für Schwefel¹⁴⁾¹⁵⁾; für Wasserstoffhydrosulfid¹⁶⁾. Dielektrizitätskonstante¹⁷⁾. Kompressibilität¹⁸⁾. Turbulente Reibung¹⁹⁾. Minimal siedepunkte der Flüssigkeitspaare im Gemisch mit Alkoholen u. a.²⁰⁾. Einfluß auf die Drehung von Äthyltartrat¹¹⁾. Bildet mit alkoholischem Kali Kohlenoxyd und Äthylen²¹⁾. Ebenso mit wässriger Kalilauge²²⁾. Silberpulver führt Bromoform beim Erhitzen in Bromsilber und Acetylen über. Mit Zinnchlorid findet fast kein Umsatz statt²³⁾. Pyrogene, elektrische Zersetzung²⁴⁾. Zersetzung durch Sonnenlicht und Luft²⁵⁾. Durch Gasglühlicht²⁶⁾. Beständigkeit des Bromoforms²⁷⁾ gegen Bleinitrat. Einwirkung von Aluminiumbromid²⁸⁾.

Analyse: Nachweis und Bestimmung²⁹⁾. Toxikologischer Nachweis³⁰⁾. Farbenreaktion beim Erhitzen mit Phenolen (Thymol) in Gegenwart wasserfreier Pottasche in alkoholischer Lösung, sodann mit Schwefelsäure, Violettfärbung mit charakteristischem Absorptionsspektrum zwischen *D* und *Rot* (für die Trihalogenderivate des Methans charakteristisch)³¹⁾.

- 1) Günther, Jahresber. d. Chemie **1887**, 741.
- 2) P. Conghlin, Amer. Chem. Journ. **27**, 63 [1902]. — Elbs u. Herz, Zeitschr. f. Elektrochemie **4**, 113 [1897].
- 3) Müller u. Loebe, Zeitschr. f. Elektrochemie **10**, 409 [1904].
- 4) Trechinski, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **38**, 734 [1906]; Chem. Centralbl. **1907**, I, 13.
- 5) Kobert, Lehrbuch der Intoxikationen. 2. Aufl. **2**, 914. [1906].
- 6) Thorpe, Journ. Chem. Soc. **37**, 201 [1880].
- 7) Steudel, Poggend. Annalen [N. F.] **16**, 373.
- 8) Wolff u. Schwabe, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **291**, 241 [1896].
- 9) Perkin, Journ. Chem. Soc. **45**, 533 [1884].
- 10) Kahlbaum, Siedetemperatur und Druck. S. 96.
- 11) Th. St. Patterson u. D. Thomson, Journ. Chem. Soc. **93**, 355 [1908].
- 12) Schmidt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 194 [1877].
- 13) Ampola u. Rimatori, Gazzetta chimica ital. **27**, I, 39, 58 [1897].
- 14) Paternò, Atti della R. Accad. dei Lincei Roma [5] **17**, II, 627 [1908].
- 15) Bruni u. Amadori, Atti della R. Accad. dei Lincei Roma [5] **18**, I, 138 [1909].
- 16) Bruni u. Borgo, Atti della R. Accad. dei Lincei Roma [5] **18**, I, 353 [1909].
- 17) Drude, Zeitschr. f. physikal. Chemie **23**, 309 [1897].
- 18) Richards u. Stull, Journ. Amer. Chem. Soc. **26**, 399 [1904].
- 19) Bose u. Rauert, Physikal. Zeitschr. **10**, 406 [1909].
- 20) Holley u. Weaver, Journ. Chem. Soc. **27**, 1049 [1905].
- 21) Hermann u. Long, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **194**, 23 [1878].
- 22) Desgrez, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **125**, 780 [1897].
- 23) Gustavson, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **23**, 255 [1891].
- 24) Loebe u. Joist, Zeitschr. f. Elektrochemie **11**, 938 [1905].
- 25) Schorl u. van den Berg, Pharmac. Weekblad **43**, 2, 8 [1906]; Chem. Centralbl. **1906**, I, 441, 442.
- 26) Schorl u. van den Berg, Pharmac. Weekblad **43**, 47 [1906]; Chem. Centralbl. **1906**, I, 696.
- 27) Oechsner de Coninck, Revue génér. de Chimie pure et appl. **12**, 20 [1909].
- 28) Pouret, Chem. Centralbl. **1901**, I, 661.
- 29) Richaud, Chem. Centralbl. **1899**, I, 860.
- 30) Vitali, Chem. Centralbl. **1901**, I, 1067.
- 31) Dupouy, Chem. Centralbl. **1903**, II, 603.

Tetrabromkohlenstoff CBr_4 . Bildung: Durch Oxydation von Alkohol mit Brom¹⁾. Aus Bromoform oder Brompikrin und Bromjod oder Antimonpentabromid bei 150°. Aus Brom und Schwefelkohlenstoff in Gegenwart von Aluminiumchlorid²⁾. Aus Bromoform, Brom und verdünnter Kalilauge im Sonnenlicht³⁾. Desgleichen durch Einwirkung von Hypobromid auf Alkohole, Phenole, Zucker, ungesättigte Säuren, Alkaloide usw.⁴⁾. Aus Tetrajodkohlenstoff und Brom⁵⁾. Aus verdünnten alkalischen Lösungen von Aceton oder Ketosäuren durch Brom⁶⁾. Aus Aluminiumbromid und Tetrachlorkohlenstoff bei 100°⁷⁾. Bei der Darstellung von Brom als unvermeidliche Beimengung⁸⁾.

Darstellung: 2 T. Schwefelkohlenstoff, 3 T. Jod und 14 T. Brom werden 4 Tage auf 150° erhitzt⁹⁾¹⁰⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Tafeln, trotz der ganz symmetrischen Struktur des Moleküls nicht regulär¹¹⁾. Schmelzp. 92,5°. Siedep. 189,5° (bei geringer Zersetzung). Ausdehnung bei der polymorphen Umwandlung¹²⁾. Fängt schon bei gewöhnlicher Temperatur zu sublimieren an. Bei 350° tritt allmählicher Zerfall in Brom, Perbromäthylen C_2Br_4 und endlich in Perbrombenzol¹³⁾ ein. Alkoholische Lösungen zerfallen beim Kochen in Aldehyd, Bromal und Bromwasserstoffsäure. Alkoholisches Kali wirkt rasch verseifend. Natriumamalgam reduziert in wässrig-alkoholischer Lösung zu Bromoform und Methylenbromid. Mit Zinnchlorid tritt bei 130° allmählich Austausch des Halogens ein¹⁴⁾.

Chlorbrommethan CH_2ClBr ¹⁵⁾. Bleibt bei -55° flüssig, siedet bei 68—69°; spez. Gew. 1,9907 bei 19° (Henry), 1,90 bei 15° (Besson).

Chlordibrommethan CHClBr_2 ¹⁶⁾. Erstarrt bei -22°; siedet bei 118—120° unter 730 mm Druck (geringe Zersetzung); spez. Gew. 1,9254 bei 15°.

Chlortribrommethan CClBr_3 ¹⁷⁾. Blätter. Schmelzp. 55°, Siedep. 160°; spez. Gew. 2,71 bei 15°.

Dichlorbrommethan CHCl_2Br ¹⁸⁾. Flüssigkeit. Siedep. 91—92°; spez. Gew. 1,9254 bei 15°.

Dichlordibrommethan CCl_2Br_2 . Schmelzp. 38°; Siedep. 150,2°¹⁹⁾ (korr.). Schmelzp. 22°; Siedep. 135°; spez. Gew. 2,71²⁰⁾.

Trichlorbrommethan CCl_3Br ²¹⁾. Flüssigkeit, vom Geruch des Tetrachlorkohlenstoffs. Siedep. 104,07° (korr.); Schmelzp. -21°²⁰⁾; spez. Gew. 2,05 496 bei 0°/4°.

1) Schäffer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **4**, 366 [1871].

2) Mouneyrat, Bulletin de la Soc. chim. [3] **19**, 262 [1898].

3) Habermann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **167**, 174 [1873].

4) Collie, Journ. Chem. Soc. **65**, 264 [1894].

5) Gustavson, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **172**, 176 [1873].

6) Wallach, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **275**, 149 [1893]. — v. Bartal, Chem.-Ztg. **29**, 377 [1905]. — Höchster Farbwerke, D. R. P. 76 362; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, Ref. 930 [1894].

7) Gustavson, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **13**, 286 [1881].

8) Hamilton, Journ. Chem. Soc. **39**, 48 [1881].

9) Höland, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **240**, 238 [1887].

10) Bolas u. Groves, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **156**, 60 [1870].

11) Le Bell, Bulletin de la Soc. chim. [3] **3**, 790 [1890].

12) Steinmetz, Zeitschr. f. physikal. Chemie **52**, 449 [1905].

13) Wahl, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 2239 [1878].

14) Gustavson, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **13**, 286 [1881].

15) Besson, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft [2] **25**, 15 [1892]. — Henry, Journ. f. prakt. Chemie [2] **32**, 431 [1885].

16) Jacobsen u. Neumeister, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 601 [1882]. — Besson, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft [2] **25**, 15 [1892]. — Levy u. Zedlicka, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **249**, 74 [1888].

17) Besson, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, Ref. 188 [1892].

18) Jacobsen u. Neumeister, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 601 [1882]. — Arnhold, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **240**, 207 [1887].

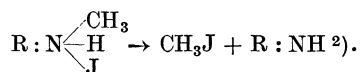
19) Arnhold, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **240**, 208 [1887].

20) Besson, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, Ref. 188 [1892].

21) Löw, Zeitschr. f. Chemie **1869**, 624. — Paternò, Jahresber. f. Chemie **1871**, 259. — Friedel u. Silva, Bulletin de la Soc. chim. **17**, 538 [1873]. — Hoff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 678 [1877]. — Thorpe, Journ. Chem. Soc. **37**, 203 [1880].

Methyljodid CH_3J . Mol.-Gewicht 142. Zusammensetzung: 8,5% C, 2,1% H, 89,4% J.

Bildung: Aus Methylalkohol, Jod und Phosphor. Aus methoxyhaltigen Verbindungen beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure vom spez. Gew. 1,70¹⁾ (Nachweis der Methoxygruppe¹⁾). Beim Erhitzen der Jodhydrate am Stickstoff methylierter Basen auf 200—300°.



Bildung bei der Elektrolyse von Essigsäure in Gegenwart von Jod³⁾.

Darstellung: In einen Brei von 1 Gwt rotem Phosphor und 5 Gwt Methylalkohol trägt man allmählich 10 Gwt Jod ein⁴⁾. Bei Verwendung gelben Phosphors trägt man diesen unter Kühlung in ein Gemenge von Methylalkohol und Jod ein, zu dem man später noch mehr Jod fügt⁵⁾. Man läßt zu einer Lösung eines Jodids (Kaliumjodid, Magnesiumjodid) Dimethylsulfat zutropfen, unter mäßiger Erwärmung; sehr bequeme Methode⁶⁾, auch geeignet zur Regeneration aus Jodmagnesiumlösungen bei der Barbier-Grignardschen Synthese.

Physiologische Eigenschaften: Wird neuerdings als ableitendes Mittel empfohlen (Garnier)⁷⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farblose Flüssigkeit, von eigenartigem Geruch, die sich beim Aufbewahren durch Jodabscheidung rötlich färbt. Schmelzp. —63,4°⁸⁾; —64,4°⁹⁾. Siedep. 43° bei 758,5 mm⁸⁾; 42,8°, 42,3° (korr.), 42,1 bis 42,14°¹⁰⁾. Spez. Gew. 2,3346 bei 0°; 2,28517 bei 15°; 2,25288 bei 25°¹¹⁾; 2,27899 bei 20°/4°¹⁰⁾. Ausdehnung $V = 1 + 0,0011440 t + 0,0000040465 t^2 + 0,00000027393 t^3$ ¹²⁾. Spezifische Zähigkeit¹³⁾. Brechung und Dispersion¹⁴⁾. Ionisation durch X-Strahlen¹⁵⁾. Spezifische molekulare Ionisation durch α -, β - und γ -Strahlen¹⁶⁾. Ionisation durch sekundäre $\bar{\gamma}$ -Strahlen¹⁷⁾. 1 Vol. Jodmethyl löst sich in 12,5 T. Wasser von 15°¹⁸⁾. Löslichkeit in Wasser und Tension des mit Wasser gesättigten Jodmethyls¹⁹⁾. Minimalsiedepunkte binärer Gemische mit Alkoholen u. a. Verbindungen²⁰⁾. Einfluß auf die Rotation von Äthyltartrat²¹⁾. Zerfällt beim Erhitzen mit dem mehrfachen Volumen Wasser auf 109° in Methylalkohol und Jodwasserstoffsäure²²⁾. Über abnormale Säurebildung bei der Einwirkung auf Metallsalze²³⁾. Liefert beim Überleiten eines Gemischs mit überschüssigem Wasserstoff über feinverteiltes Nickel bei 360° Methan neben etwas Äthylen²⁴⁾. Pyrogener Zerfall beim Erhitzen für sich und in Gegenwart von Zink und von Bariumsuperoxyd²⁵⁾. Bildung von Jodmethylmagnesium und von Jod-

1) Zeisel, Monatshefte f. Chemie **6**, 989 [1885]; **7**, 406 [1886]; Bericht üb. d. VII. internat. Kongreß f. angew. Chemie, Wien, **2**, 63 [1898].

2) Herzig u. Meyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 319 [1894]; Monatshefte f. Chemie **15**, 613 [1894]; **16**, 599 [1895]; **18**, 379 [1897].

3) Kauffler u. Herzog, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 3858 [1909].

4) Beilstein, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **126**, 250 [1863].

5) Jpatjew, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **27**, 364 [1895].

6) Weinland u. Schmid, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **38**, 2327 [1905]; D. R. P. 175 209; Chem. Centralbl. **1906**, II, 1589.

7) Garnier, Pharmaz. Ztg. **48**, 324 [1909].

8) Carrara u. Coppadoro, Gazzetta chimica ital. **33**, I, 329 [1903].

9) Guttman, Journ. Chem. Soc. **87**, 1073 [1905].

10) Patterson u. Thomson, Journ. Chem. Soc. **93**, 355 [1908].

11) Perkin, Journ. f. prakt. Chemie [2] **31**, 500 [1885].

12) Dobriner, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **243**, 23 [1888].

13) Pribram u. Handl, Monatshefte f. Chemie **2**, 644 [1881].

14) Erfle, Annalen d. Physik [4] **24**, 672 [1907].

15) Crowther, Proc. Roy. Soc., Ser. A, **82**, 358 [1909]; Proc. Cambridge Philos. Soc. **15**, 34, 38 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, I, 1378, 1379; Proc. Roy. Soc. **82**, 103 [1909].

16) Kleeman, Proc. Roy. Soc., Ser. A, **79**, 220 [1907].

17) Kleeman, Proc. Roy. Soc., Ser. A, **82**, 358 [1909].

18) Bardy u. Bordet, Annales de Chim. et de Phys. [5] **16**, 569 [1871].

19) Rex, Zeitschr. f. physikal. Chemie **55**, 355 [1906].

20) Holley u. Weaver, Journ. of Amer. Chem. Soc. **27**, 1049 [1905].

21) Patterson u. Thomson, Journ. Chem. Soc. **93**, 355 [1908].

22) Niederist, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **196**, 350 [1879].

23) Wegscheider u. Franke, Monatshefte f. Chemie **28**, 79 [1907].

24) Sabatier u. Mailhe, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **138**, 407 [1904].

25) Zelda Kahan, Proc. Chem. Soc. **23**, 307 [1907]; Journ. Chem. Soc. **93**, 132 [1908].

methylzink s. S. 54. Einwirkung auf Ammoniak¹⁾, auf Jodstickstoff²⁾, auf Arsen³⁾, auf Natriumsulfantimoniat⁴⁾, auf Magnesium⁵⁾, auf Magnesium bei Gegenwart von Dimethylanilin⁶⁾, auf Aluminium⁷⁾. Verbindung mit Bleiacetat⁸⁾. Liefert beim Erwärmen mit einer konz. Cyankaliumlösung auf dem Wasserbad 95% Methylcyanid und nur Spuren des Isonitrils⁹⁾. Reaktionsgeschwindigkeit bei der Bildung des Thiosulfatesters¹⁰⁾. Mit Wasser bildet Methyljodid ein Hydrat $\text{CH}_3\text{J} \cdot \text{H}_2\text{O}$, das bis $+5^\circ$ beständig ist¹¹⁾. Verbindung mit Pyridin¹²⁾.

Methyljodidchlorid $\text{CH}_3\text{J} \cdot \text{Cl}_2$. Aus Methyljodid und Chlor bei sehr niedriger Temperatur. Zersetzungsp. -28° unter Bildung von CH_3Cl und Chlorjod ClJ . Mit Jodwasserstoff entsteht bei -60° Jodmethyl¹³⁾¹⁴⁾.

Methyljodidbromid $\text{CH}_3\text{J} \cdot \text{Br}_2$. Stark glänzende, orangegelbe Blättchen. Zersetzungsp. -45° ¹³⁾¹⁴⁾. Aus einer Auflösung von Jod in überschüssigem Jodmethyl scheiden sich im Äther-Kohlensäuregemisch braune, goldglänzende Krystalle des Trijodids $\text{CH}_3\text{J} \cdot \text{J}_2$. Schwärzen sich bei höherer Temperatur unter Jodausscheidung¹⁴⁾.

Methylenjodid $\text{C}_2\text{H}_2\text{J}_2$. Bild ung: Beim Kochen von Jodoform mit Natriumalkoholat¹⁵⁾. Beim Erhitzen von Jodoform für sich oder mit Jod gemischt¹⁶⁾. Beim Erhitzen von Chloroform oder Jodoform mit Jodwasserstoffsäure¹⁷⁾. Aus in Äther gelöstem Diazomethan und Jod¹⁸⁾.

Darstellung: In ein siedendes Gemisch von Jodoform und der vierfachen Menge Jodwasserstoff trägt man allmählich Phosphor ein¹⁹⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Flüssigkeit. Erstarrt bei 0° zu Blättern, die bei 4° schmelzen. Siedep. 180° (unter geringer Zersetzung). Siedep. $151-153^\circ$ bei 330 mm. Spez. Gew. 3,28 528 bei 15° ; 3,3394 bei $12,2^\circ$; 3,3326 bei 15° ; 3,26 555 bei 25° ²⁰⁾; 3,2445 bei 92° ²¹⁾. Magnetisches Drehungsvermögen²¹⁾ 18,68 bei $12,2^\circ$; Dispersion²²⁾. Gibt beim Erhitzen mit feinverteiltem Silber oder für sich allein Kohlenstoff, Methan, Äthylen usw.²³⁾, jedoch kein Methylen. Mit Wasser und Kupfer gibt es bei 100° gleichfalls Äthylen und Homologe²⁴⁾. Brom und Chlor bewirken Umsetzung in Methylenbromid bzw. -chlorid. Umsetzung mit Natriumisobutylat²⁵⁾. Zinkäthyl liefert Butan²⁶⁾. Silberacetat liefert Methylenacetat; Silberoxalat dagegen Trioxymethylen. Quecksilber wird unter Bildung von $\text{CH}_2\text{J} \cdot \text{HgJ}$ addiert. Addiert sich zu organischen Basen unter Bildung zusammengesetzter Jodide, z. B. $\text{CH}_2\text{J} \cdot \text{N}(\text{R})_3 \cdot \text{J}$. Methylenjodid ist ein gutes Lösungsmittel für Phosphor; es löst bei gewöhnlicher Temperatur mehr, als sein eigenes Gewicht an Phosphor. Es wird zur spezifischen Gewichtsbestimmung nach der Schwebemethode, besonders bei Mineralien, verwendet, indem man durch Mischen mit Chloroform oder mit Alkohol eine Mischung von gleichem spez. Gewicht herstellt, in der das zu untersuchende Objekt schwebt.

1) Dubowsky, Chem. Centralbl. **1899**, I, 1066.

2) Silberrad u. Smart, Proc. Chem. Soc. **22**, 15 [1906].

3) Auger, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **145**, 808 [1907].

4) Bror Holmberg, Zeitschr. f. anorgan. Chemie **56**, 385 [1908].

5) Spencer u. Creadson, Proc. Chem. Soc. **93**, 1821 [1908].

6) Tschelinzeff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 4539 [1904]; **38**, 3664 [1905].

7) Spencer u. Wallace, Proc. Chem. Soc. **24**, 194 [1908]; Journ. Chem. Soc. **93**, 1827 [1908].

8) White u. Nelson, Chem. Centralbl. **1906**, I, 1410.

9) Auger, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **145**, 1287 [1908].

10) Slator, Journ. Chem. Soc. **85**, 1286 [1904].

11) Villard, Annales de Chim. et de Phys. [7] **11**, 386 [1897].

12) Aten, Chem. Centralbl. **1906**, I, 1410.

13) Thiele u. Peter, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **38**, 2842 [1905].

14) Thiele u. Peter, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **369**, 119 [1909].

15) Bulterow, Annales de Chim. et de Phys. [3] **53**, 313 [1858].

16) Hofmann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **115**, 267 [1860].

17) Lieben, Zeitschr. f. Chemie **1868**, 712.

18) Pechmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 1889 [1894].

19) Baeyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **5**, 1095 [1872].

20) Perkin, Journ. f. prakt. Chemie [2] **31**, 505 [1885].

21) Perkin, Journ. Chem. Soc. **69**, 1237 [1896].

22) Madan, Proc. Chem. Soc., Nr. 193.

23) Sudborough, Chem. Centralbl. **1897**, II, 180.

24) Butlerow, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **120**, 356 [1861].

25) Gorbow u. Keßler, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **19**, 454 [1887].

26) Lwow, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **4**, 479 [1871].

Jodoform.

Mol.-Gewicht 394.

Zusammensetzung: 3,0% C, 0,3% H, 96,7% J.



Bildung: Entsteht, wenn man Alkali und Jod auf Alkohol¹⁾²⁾, Aceton, Aldehyd, Isopropylalkohol, Milchsäure und ähnliche Verbindungen³⁾ einwirken läßt (Methylalkohol, Äthyläther, Essigsäure, normaler Propylalkohol liefern die Reaktion nicht). Bei der Elektrolyse einer verdünnten alkoholischen Kaliumjodidlösung unter Durchleiten von Kohlensäure⁴⁾. Aus Chloroform und krystallisiertem Jodcalcium bei 100°⁵⁾. Aus Acetylenquecksilberchlorid $\text{Hg} \cdot \text{C}_2\text{H}_2 \cdot \text{Cl}_2$, Jod und Natronlauge⁶⁾. Über Bildung aus Kohlensäure, Jod, Ammoniak, Ätznatron und Natriumhypochlorit⁷⁾, bedingt durch Verunreinigung des angewandten Ammoniaks⁸⁾.

Darstellung: Zu einer gelinde erwärmten Lösung von Alkalicarbonat in verdünntem Alkohol fügt man allmählich Jod hinzu; Jodoform scheidet sich aus. Durch Einleiten eines Chlorstroms kann man das gleichzeitig gebildete Jodat und Jodid wieder nutzbar machen⁹⁾. An Stelle des Alkohols kann Aceton¹⁰⁾ verwendet werden. Man versetzt eine schwach alkalische Lösung von Jodkalium und Aceton in Wasser allmählich mit einer Lösung von unterchlorigsaurem Natron, wodurch sofort Jodoformbildung eintritt. $\text{KJ} + \text{NaClO} = \text{KCl} + \text{NaJO}$; $\text{C}_2\text{H}_6\text{O} + 3 \text{NaJO} = \text{CHJ}_3 + \text{CH}_3 \cdot \text{COONa} + 2 \text{NaOH}$. Sehr reines Jodoform wird elektrolytisch gewonnen¹¹⁾. Über elektrolytische Darstellung¹²⁾¹³⁾, aus Aceton¹⁴⁾. Elektrolytische Darstellung aus Aceton¹⁵⁾: In einer ziemlich tiefen Krystallisierschale werden 25—30 g Jodkalium, 200—250 ccm Wasser und 2 ccm Aceton bei einer Dichte von 1—6 Ampère pro Quadratdezimeter und bei einer Temperatur von 25° oder weniger unter Rühren oder mit rotierender Anode (Platin) elektrolysiert, bei 3—12 Volt Spannung. Ohne Diaphragma 50% Stromausbeute, bei Neutralisation des gebildeten KOH durch Kohlensäure, Salzsäure, Jodwasserstoffsäure oder Jod steigt die Stromausbeute auf 89—96%, Ausbeute an Jodoform bei Anwendung einer rotierenden Anode und von Jod als Neutralisationsmittel 3,34 g pro Ampèrestunde. (Nach dem Verfahren von Elbs und Herz¹²⁾ aus Alkohol 1,43 g und nach Abbot¹⁴⁾ aus Aceton 1,46 g¹⁵⁾. Reaktionsvorgang bei der Bildung¹⁶⁾¹⁷⁾.

Physiologische Eigenschaften: Zur Wunddesinfektion in hervorragender Weise geeignet und verwendet. Dabei können heftige Vergiftungserscheinungen auftreten. Ein seltener Fall ist das Jodoformekzem; bei Tieren kann ein akuter, meist exzitativer Jodoformismus beobachtet werden, beim Menschen zeigt sich nach Einbringung zu großer Dosen in Wunden, seröse Höhlen oder Gelenke ein subakuter, mehr depressiver Jodoformismus (teils katatonische Psychose, teils Paranoia). Bei Vergiftung durch innerliche Einnahme zu großer Dosen zeigen sich heftige Darmreizungen und Geruch des Atems nach Jodoform. Das Zustandekommen der Jodoformwirkung beruht auf Abspaltung von Jod, die durch Berührung mit dem lebenden Gewebe, besonders mit Fett, aber auch durch bakterielle Einwirkung erfolgt. Die Zellen des Hodens, der Dickdarmschleimhaut und der Prostata wirken energisch zerlegend. Pathologisch-anatomisch zeigen sich dieselben Wirkungen wie die des freien Jods (Verfettung, Blutaustritt). Die Ausscheidung durch den Harn erfolgt als Jodid, als Jodat, als Jodglucuronsäure und als

1) Serullas, *Annales de Chim. et de Phys.* [2] **20**, 165 [1821]; **22**, 172 [1823]; **25**, 311 [1824].

2) Bouchardt, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **22**, 225 [1837].

3) Lieben, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie, Suppl.* **7**, 218, 377 [1870].

4) Chem. Fabrik vorm. Schering, D. R. P. 29 771. — Friedländer, *Fortschritte der Teerfarbenfabrikation* **1**, 576.

5) Spindler, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **231**, 263 [1885].

6) Le Comte, *Journ. de Pharm. et de Chim.* [6] **16**, 297 [1902].

7) Guerin, *Journ. de Pharm. et de Chim.* [6] **29**, 54 [1909].

8) A. Labat, *Journ. de Pharm. et de Chim.* [6] **30**, 107 [1909].

9) Rother, *Jahresber. d. Chemie* **1874**, 317.

10) Suilliot u. Raynaud, *Bulletin de la Soc. chim.* [3] **1**, 3 [1889].

11) Chem. Fabrik vorm. Schering D. R. P. 29 771. — Friedländer, *Fortschritte der Teerfarbenfabrikation* **1**, 576.

12) Elbs u. Herz, *Zeitschr. f. Elektrochemie* **4**, 118 [1897].

13) Förster u. Mewes, *Chem. Centralbl.* **1898**, I, 31.

14) Abbot, *Journ. of physical Chemistry* **7**, 84 [1903].

15) Teeple, *Amer. Chem. Journ.* **26**, 170 [1904].

16) Eschbaum, *Chem. Centralbl.* **1897**, I, 688.

17) Dony - Hénault, *Chem. Centralbl.* **1900**, II, 719.

festen Jodeiweißverbindung¹⁾. Verhalten des Jodoforms im Tierkörper, Ausscheidung, letale Dosis, Intoxikation²⁾. Verteilung im Organismus, (gegenüber der gleichmäßigen Verteilung des Jodkaliums erweist sich Jodoform als lipotrop; auffallend hoch ist der Jodgehalt in der Speicheldrüse, relativ gering im Blut.)³⁾ Über desinfizierende Wirkung⁴⁾. Zustandekommen der Wirkung, (reines Jodoform besitzt keine bakterientötende Kraft, die Wirkung kommt durch die den Organen allgemein zukommende spaltende Wirkung auf das Jodoform zustande, die Wirksamkeit der Spaltprodukte tritt jedoch nur bei Sauerstoff-(Luft-)abschluß ein.)⁵⁾ Neue Anwendungsform⁶⁾. Sterilisation mit Paraformaldehyd⁷⁾. Sterile Jodoformgaze des Handels⁸⁾. Herstellung und Gehaltsbestimmung von Jodoformwatte und -gaze⁹⁾. Verfälschung von Jodoformverbandstoffen durch Färbung mit Curcuma⁹⁾. Jodoformium liquidum¹⁰⁾.

Analytisches: Qualitativer Nachweis¹¹⁾. Nachweis im faulen Fleisch¹²⁾. Farbenreaktion¹³⁾. Quantitative Bestimmung¹⁴⁾, im Gase¹⁵⁾. Bestimmung durch Titration¹⁶⁾. Prüfung des Jodoforms¹⁷⁾. Bestimmung des Jods im Jodoform¹⁸⁾: Man erwärmt die ätherisch-alkoholische Lösung mit $\frac{1}{10}$ n-Silbernitratlösung unter Zusatz von 1 cm rauchender Salpetersäure auf dem Wasserbad bis zum Verschwinden des Geruchs nach Stickoxyden und titriert mit Rhodankalium zurück, oder führt die Verseifung durch zweistündiges Erwärmen mit alkoholischer Lauge aus und bestimmt dann das Jodkalium titrimetrisch. Gravimetrisch kann die Jodbestimmung durch einstündiges Erhitzen mit einer 25 proz. wässrigen Silbernitratlösung in einer Druckflasche auf 100° ausgeführt werden. Zur Bestimmung des Jodoforms in Gaze kann man auch dasselbe durch 5stündiges Erhitzen mit Zinkstaub und 25 proz. Schwefelsäure¹⁹⁾ zu Jodzink reduzieren und in der Jodzinklösung das Jod bestimmen, (Abscheidung durch Natriumnitrit, Aufnahme in Chloroform oder Schwefelkohlenstoff und Titrieren mit $\frac{1}{10}$ Thio-sulfatlösung). Untersuchung von Jodgaze²⁰⁾. Veränderung derselben²¹⁾. Grenze der Wahrnehmbarkeit²²⁾ (durch den Geruch: $\frac{1}{100}$ eines Billiontel Gramm).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Gelbe, hexagonale Tafeln²³⁾²⁴⁾, von charakteristischem Geruch. Schmelzp. 119°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Spez. Gew. 4,008 bei 17°²⁵⁾. Spez. Gewicht bei -188° 4,4459. Ausdehnungskoeffizient zwischen -188° und +17° 2930,10⁻⁷²⁶⁾. 1 T. Jodoform löst sich in 67 T. 90,5 proz. Alkohol bei 17—18°; in 9 T. bei

1) Zit. nach Kobert, Lehrbuch der Intoxikationen. 2. Aufl. [1906]. 2, 196. Dasselbst ausführliche Literatur.

2) P. Mulzer, Zeitschr. f. experim. Pathol. u. Ther. 1, 446 [1905].

3) Osw. Loeb, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. 56, 320 [1907].

4) Hesse, Chem. Centralbl. 1897, I, 424. — Grimmusky, Chem. Centralbl. 1897, I, 1097.

5) Heile, Archiv f. klin. Chir. 71, Heft 3; Chem. Centralbl. 1903, II, 1459.

6) Bianchi, Boll. di Chim. e di Farmacol. 44, 702 [1905]; Chem. Centralbl. 1905, II, 1817.

7) Chem. Fabrik vorm. Schering, D. R. P. 95 465; Chem. Centralbl. 1898, I, 646.

8) Anselmino, Pharmaz. Centralhalle 48, 1056 [1907]; Chem. Centralbl. 1908, I, 456.

9) A. W. Gerrard, Pharmaceutical Journal [4] 25, 675 [1907].

10) Pharmaz. Ztg. 51, 313 [1905].

11) Lustgarten, Monatshefte f. Chemie 3, 717 [1882]. — Schmidt, Chem. Centralbl. 1901, I, 1095.

12) Stortenbecker, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas 24, 66 [1905].

13) Dupouy, Chem. Centralbl. 1903, II, 603; vgl. näheres bei Chloroform.

14) Richmond, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft [2] 25, 130 [1892]. — Gresshoff, Zeitschr. f. analyt. Chemie 29, 209 [1890]; 32, 361 [1893].

15) Schacherl, Chem. Centralbl. 1897, I, 568.

16) Stubenrauch, Chem. Centralbl. 1898, II, 1285.

17) Borri, Chem. Centralbl. 1903, II, 632.

18) Game u. Webster, Pharmaceutical Journal [4] 28, 555 [1909]. — Utz, Apoth.-Ztg. 1903, Dezemberheft.

19) Paolini, Moniteur scient. [4] 23, II, 648 [1909]; Chem. Centralbl. 1909, II, 1590.

20) Lehmann, Chem. Centralbl. 1900, I, 693; 1900, II, 397. — Frerichs, Chem. Centralbl. 1900, II, 785; 1901, I, 210. — Utz, Chem. Centralbl. 1900, II, 1182. — Thomann, Chem. Centralbl. 1902, II, 812. — Utz, Pharmaz. Centralhalle 45, 985 [1904]; Chem. Centralbl. 1905, I, 289. — Kremel, Pharmaz. Post 38, 263 [1905]; Chem. Centralbl. 1905, I, 1748.

21) P. Rouvet, Chem. Centralbl. 1899, I, 706.

22) Berthelot, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. 138, 1249 [1904].

23) Rammelsberg u. Kokscharow, Jahresber. d. Chemie 1857, 431.

24) Pope, Journ. Chem. Soc. 75, 46 [1899].

25) Beyerinck, Chem.-Ztg. 21, 853 [1897].

26) Dewar, Chem. Centralbl. 1905, I, 1689.

Siedehitze¹⁾. 100 T. Eisessig lösen 1,307 T. Jodoform bei 15°; 2,109 T. bei 30°²⁾. Löslichkeit in flüssigem Schwefelwasserstoff unter Ionisation³⁾. Verbrennungs- und Bildungswärme⁴⁾. Innere Reibung⁵⁾. Ionisierbarkeit durch Röntgenstrahlen⁶⁾. Einwirkung von Radiumstrahlen⁷⁾⁸⁾. Oxydation durch Radiumbromid⁹⁾. Abspaltung von Jod¹⁰⁾. Zersetzung der Lösung¹¹⁾ in Chloroform¹²⁾¹³⁾. Zersetzung in Pflanzenölen beim Erwärmen auf 50—55°¹⁴⁾. Zersetzung am Licht¹⁵⁾¹⁶⁾; durch Sauerstoff und Licht¹⁷⁾¹⁸⁾¹⁹⁾. Zersetzung beim Erwärmen mit Bleinitratlösung²⁰⁾. Einwirkung von Natriumalkoholat²¹⁾; von Natriumbutylat²²⁾. Gibt mit konz. Silbernitratlösung Silberjodid und Kohlenoxyd²³⁾²⁴⁾. Reaktion mit Silberpulver in ätherischer oder alkoholischer Lösung²⁵⁾. Entwickelt mit Silber, Zink und anderen Metallen Acetylen²⁶⁾. Wird von Eisenfeile und Wasser zu Methylenjodid und Methyljodid reduziert²⁷⁾. Verbindung mit Ammoniak²⁸⁾. Verhalten gegen Quecksilbercyanid²⁹⁾. Gegen Chlor- und Fluorsilber³⁰⁾. Gegen Arsen³¹⁾, gegen Schwefel (Bildung der in langen, hellgelben Prismen vom Schmelzp. 93° krystallisierenden Verbindung $\text{CHJ}_3 \cdot 3 \text{S}_8$, durch Lösen der Komponenten in Schwefelkohlenstoff; an der Luft beständig, im Licht sich rot färbend)³²⁾. Verhalten gegen Quecksilbercyanid²⁹⁾. Bildung fester geruchloser Verbindungen mit Eiweißkörpern³³⁾. Die Bildung von Jodoform aus Aceton und einer alkalischen Jodlösung (Liebensch Reaktion) dient zur quantitativen Bestimmung des Acetons³⁴⁾, z. B. im Holzgeist.

Weitere Kohlenwasserstoffe.

Jodkohlenstoff CJ_4 . Bildung: Aus Tetrachlorkohlenstoff und Aluminiumjodid³⁵⁾ oder krystallisiertem Calciumjodid³⁶⁾ oder Borjodid³⁷⁾. — Physikalische und chemische

- 1) Vulpius, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, Ref. 327 [1893].
- 2) Klobukow, Zeitschr. f. physikal. Chemie **3**, 353 [1889].
- 3) Magri u. Antony, Gazzetta chimica ital. **35**, I, 206 [1905]; Chem. Centralbl. **1905**, I, 1691.
- 4) Berthelot, Chem. Centralbl. **1900**, I, 1192.
- 5) Beck, Zeitschr. f. physikal. Chemie **48**, 641 [1904].
- 6) Eve, Philos. Mgg. **8**, 618 [1904]; Chem. Centralbl. **1904**, II, 1586.
- 7) Jorissen u. Ringer, Chem. Centralbl. **1906**, I, 442; **1907**, II, 287.
- 8) Van Aubel, Physikal. Zeitschr. **5**, 637 [1904].
- 9) Hardy u. Willecock, Chem. Centralbl. **1904**, I, 992.
- 10) Altenberg, Chem. Centralbl. **1901**, II, 1212.
- 11) Bougault, Chem. Centralbl. **1898**, II, 759.
- 12) Jorisson u. Ringer, Chem. Centralbl. **1900**, II, 1007.
- 13) Jorisson u. Ringer, Chem. Centralbl. **1906**, I, 442; **1906**, II, 223.
- 14) Popoff, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **38**, 1114 [1906]; Chem. Centralbl. **1907**, I, 843.
- 15) Daccomo, Gazzetta chimica ital. **16**, 251 [1886].
- 16) Kremers u. Kocke, Chem. Centralbl. **1898**, II, 1280. — Fleury, Chem. Centralbl. **1897**, II, 613.
- 17) Van Aubel, Physikal. Zeitschr. **5**, 637 [1904].
- 18) Schorl u. van den Berg, Chem. Centralbl. **1905**, II, 1718; **1906**, I, 442, 696.
- 19) Hardy u. Willecock, Proc. Roy. Soc. **72**, 200 [1903].
- 20) Oechsner de Coninck, Revue général de Chimie pure et appliqué **12**, 20 [1909].
- 21) Butlerow, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **114**, 204 [1860].
- 22) Gorbow u. Kessler, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **19**, 448 [1887].
- 23) Greshoff, Recueil d. travaux chim. des Pays-Bas **7**, 342 [1888].
- 24) v. Stubenrauch, Chem. Centralbl. **1898**, II, 1285.
- 25) Fleury, Chem. Centralbl. **1897**, II, 613.
- 26) Cazeneuve, Bulletin de la Soc. chim. **41**, 107 [1884].
- 27) Cazeneuve, Jahresber. d. Chemie **1884**, 569.
- 28) Chablay, Chem. Centralbl. **1905**, II, 25.
- 29) Longi u. Mazzolino, Gazzetta chimica ital. **26**, I, 274 [1896].
- 30) Oechsner de Coninck, Chem. Centralbl. **1909**, I, 831.
- 31) Auger, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **145**, 808 [1907].
- 32) Auger, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **146**, 477 [1908].
- 33) Knoll & Co., D. R. P. 95 580; Chem. Centralbl. **1898**, I, 812.
- 34) Krämer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **13**, 1000 [1880]. — Vignon u. Arachequenne, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **110**, 534, 642 [1890]. — Vgl. dazu auch Messinger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 3366 [1888]. — Vincent u. Dellechanal, Bulletin de la Soc. chim. [3] **3**, 681 [1890].
- 35) Gustavson, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **172**, 173 [1874].
- 36) Spindler, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **231**, 264 [1885].
- 37) Moissan, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, Ref. 733 [1891].

Eigenschaften: Dunkelrote, reguläre Oktaeder. Spez. Gew. 4,32 bei 20°. Zersetzt sich beim Erhitzen an der Luft oder im Sonnenlicht. Mit Silber entsteht Jod und Tetraiodäthylen. Jodwasserstoffsäure oder kochendes Wasser führt es in Jodoform über.

Chlorjodmethan CH_2ClJ ¹⁾). Ölige Flüssigkeit. Siedep. 109°; spez. Gew. 2,447 bei 11°, 2,444 bei 14,5°, 2,49 bei 20°.

Dichlorjodmethan $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{J}$ ²⁾). Flüssigkeit. Siedep. 131°; spez. Gew. 2,454 bei 0°.

Dichlordijodmethan CCl_2J_2 ³⁾). Schmelzp. 85° (unter Zersetzung). Zersetzt sich beim Lösen in Alkohol.

Trichlorjodmethan CCl_3J ⁴⁾). Schmelzp. -19°; Siedep. ca. 42°, unter teilweisem Zerfall in C_2Cl_6 und Jod; spez. Gew. 2,36 bei 17°.

Bromjodmethan CH_2BrJ ⁵⁾). Flüssigkeit. Siedep. 138—140°; spez. Gew. 2,926 bei 17°.

Nitromethan $\text{CH}_3\text{O}_2\text{N} = \text{CH}_3 \cdot \text{NO}_2$. Bildung: Durch Umsetzung von Methyljodid mit Silbernitrit ⁶⁾ 7). Durch Kochen von chloressigsäurem Kalium mit Kaliumnitrit ⁸⁾. — Darstellung: Aus chloressigsaurem Natrium und Natriumnitrit ⁹⁾, s. ferner Auger ¹⁰⁾. Öl. Siedep. 101 — 101,5° bei 764,7 mm ¹¹⁾. Spez. Gew. 1,1441 bei 15° ¹²⁾; 1,1330 bei 25° ¹²⁾; 1,0236 bei 101°/4° ¹¹⁾. Eigenschaften ¹³⁾. Siedekonstanten ¹⁴⁾. Assoziationsfaktor ¹⁵⁾. Brechungsvermögen ¹⁶⁾. Absorptionsspektrum ¹⁷⁾. Spektrum im Ultraviolett ¹⁸⁾. Spezifische Wärme 28,75 Cal. ¹⁹⁾. Lösungswärme ²⁰⁾. Neutralisationswärme 7,0 Cal. ¹⁹⁾. Thermochemie ²¹⁾. Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck 169,8 Cal. Verhalten als Lösungsmittel ²²⁾, als Ionisierungsmittel ²³⁾; als Lösungsmittel für Nitro- und Acetylcellulose ²⁴⁾. Einwirkung der dunklen elektrischen Entladung in Gegenwart von Stickstoff ²⁵⁾. Dichte, Ausdehnungskoeffizient, Oberflächenspannung ²⁶⁾. Mit alkoholischer Natronlauge erhält man das Natriumsalz $\text{CH}_2\text{Na} \cdot (\text{NO}_2) \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, das in doppelter Umsetzung mit den Salzen der Schwermetalle die Nitromethansalze der letzteren liefert ²⁷⁾. Quecksilbersalz als Initialzündler ²⁸⁾. Nitromethan ²⁹⁾ in der Wärme mit alkoholischem Kali, oder Natriumnitromethan mit Hydroxylaminchlorhydrat ³⁰⁾, geben **Methazonsäure** $\text{CH}_2 : \text{N}(\text{O}) \cdot \text{CH} : \text{N}(\text{O})\text{OH}$. Schmelzp. 79°.

1) Sakurai, Journ. Chem. Soc. **41**, 362 [1882]; **47**, 198 [1885].

2) Schlagdenhauffen, Jahresber. d. Chemie **1856**, 576. — Höland, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **240**, 234 [1887]. — Borodin, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **126**, 239 [1863].

3) Höland, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **240**, 233 [1887].

4) Besson, Bulletin de la Soc. chim. [3] **9**, 179 [1892].

5) Henry, Journ. f. prakt. Chemie [2] **32**, 341 [1885].

6) V. Meyer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **171**, 32 [1873].

7) Bewald, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **24**, 126 [1892].

8) Preibisch, Journ. f. prakt. Chemie [2] **8**, 316 [1873].

9) W. Steinkopf u. G. Kirchhoff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 3439 [1909]. — Wahl, Bulletin de la Soc. chim. [4] **5**, 180 [1909].

10) Auger, Chem. Centralbl. **1900**, I, 1263. — Walden, Chem. Centralbl. **1907**, II, 975.

11) R. Schiff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 567 [1886].

12) Perkin, Journ. Chem. Soc. **55**, 687 [1889].

13) Hantzsch, Chem. Centralbl. **1899**, I, 869.

14) Walden, Chem. Centralbl. **1906**, I, 1649. — Ley u. Hantzsch, Chem. Centralbl. **1906**, II, 1389.

15) Carrara u. Ferrari, Chem. Centralbl. **1906**, II, 224.

16) Brühl, Zeitschr. f. physikal. Chemie **16**, 214 [1895].

17) Baley u. Desch, Chem. Centralbl. **1908**, II, 1995.

18) Hedley, Chem. Centralbl. **1908**, I, 1887.

19) Berthelot u. Matignon, Annales de Chim. et de Phys. [6] **30**, 567 [1893].

20) Brunner, Chem. Centralbl. **1903**, II, 1164.

21) Swietoslawski, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **41**, 920 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, II, 2144.

22) Walden, Zeitschr. f. physikal. Chemie **58**, 479 [1907].

23) Walden, Chem. Centralbl. **1906**, I, 539.

24) E. Fischer, D. R. P. 201 907; Chem. Centralbl. **1908**, II, 1398.

25) Berthelot, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **126**, 787 [1898].

26) Walden, Chem. Centralbl. **1909**, I, 818.

27) Preibisch, Journ. f. prakt. Chemie [2] **8**, 316 [1873].

28) Wöhler u. Matter, Chem. Centralbl. **1907**, II, 1997.

29) Lecco, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **9**, 705 [1876].

30) Schultze, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 2228 [1896]. — Scholl, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 867 [1901].

Beim Kochen mit überschüssiger Lauge geht das Nitromethan¹⁾ (resp. die zuerst gebildete Methazonsäure) in Nitroessigsäure $\text{CH}_2(\text{NO}_2) \cdot \text{COOH}$ über. Verhalten gegen konz. Salzsäure²⁾ und gegen Chlorwasserstoffgas³⁾. Rauchende Schwefelsäure zersetzt zu Hydroxylamin und Kohlenoxyd⁴⁾. Bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure entsteht Methylamin und β -Methylhydroxylamin $\text{CH}_3\text{NH} \cdot \text{OH}$. Reduktion⁵⁾. Mit aromatischen Aldehyden finden vielfache Kondensationen statt⁶⁾⁷⁾⁸⁾⁹⁾. Absorption von 2 Molekülen Stickoxyd bei Gegenwart von 2 Molekülen Natriumäthylat, Bildung von Nitromethylisonitramin $\text{CH}_2(\text{NO}_2) \cdot \text{N}_2\text{O}_2\text{H}$ ¹⁰⁾¹¹⁾. Mit Bromcyan und Äther bildet sich Bromnitromethan¹²⁾. Einwirkung von Zinkmethyl¹³⁾.

Trichlornitromethan, Chlorpikrin $\text{CO}_2\text{NCl}_3 = \text{CCl}_3 \cdot \text{NO}_2$. Bildung: Bei der Destillation von Nitrokörpern mit Chlorkalk¹⁴⁾. Aus Alkohol und Salpetersäure¹⁵⁾. Aus Chloral¹⁶⁾. — Darstellung: Chlorkalk wird mit Wasser zum Brei verrieben und mit einer 30° warmen Lösung von $\frac{1}{10}$ seines Gewichtes an Pikrinsäure versetzt. Nachdem die erste, lebhaftere Reaktion beendet ist, destilliert man das Chlorpikrin ab¹⁷⁾. Flüssigkeit, von heftigem, zu Tränen reizendem Geruch. Schmelzp. -64° ¹⁸⁾; $-69,2^\circ$ ¹⁹⁾. Siedep. $111,91^\circ$ ²⁰⁾; Siedep. $112,8^\circ$ bei 743 mm²¹⁾. Spez. Gew. 1,69 225 bei $0/4^\circ$ ²⁰⁾. Brechungsvermögen²²⁾. Fast unlöslich in Wasser. Einwirkung von salzsaurem Zinnchlorür²³⁾. Gibt mit Natriumalkoholat Orthokohlensäureester²⁴⁾ und mit Ammoniak Guanidin²⁵⁾. Mit Alkalidisulfit gibt es Formyltrisulfosäure²⁶⁾.

Brompikrin $\text{CBr}_3(\text{NO}_2)$. Bildet sich analog dem Chlorpikrin²⁷⁾²⁸⁾. Aus Nitromethan, Brom und Kalilauge²⁹⁾. Kann unter stark vermindertem Druck unzersetzt destilliert werden. Flüssigkeit. Schmelzp. $+10^\circ$. Verunreinigung mit Dibromdinitromethan $\text{C}(\text{NO}_2)_2\text{Br}_2$ ³⁰⁾.

Dinitromethan $\text{CH}_2\text{O}_4\text{N}_2 = \text{CH}_2(\text{NO}_2)_2$. Darstellung aus Dibromdinitromethan, Kalilauge und arseniger Säure³¹⁾. Bei -15° flüssig, sehr unbeständig. Leitfähigkeit³²⁾.

Trinitromethan, Nitroform $\text{CHO}_6\text{N}_3 = \text{CH}(\text{NO}_2)_3$. Aus Trinitroacetonitril $\text{C}(\text{NO}_2)_3 \cdot \text{CN}$ und Wasser³³⁾. $\text{C}(\text{NO}_2)_3 \cdot \text{CN} + 2 \text{H}_2\text{O} = (\text{NO}_2)_2 \cdot \text{C} = \text{NOONH}_4$ (Isonitroformammonium) $+ \text{CO}_2$. Farblose Krystalle, Schmelzp. 15° , in wasserfreien Lösungsmitteln farblos, die sich in Wasser mit gelber Farbe lösen. Die Salze sind gelb gefärbt, entsprechen wahrscheinlich dem Isonitroform $(\text{NO}_2)_2\text{C} = \text{NOOH}$. Nitroform ist eine starke einbasische (Pseudo- [?]) Säure,

- 1) Steinkopf, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 3927 [1909].
- 2) V. Meyer u. Locher, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **180**, 164 [1875].
- 3) Pfungst, Journ. f. prakt. Chemie [2] **34**, 35 [1886].
- 4) Preibisch, Journ. f. prakt. Chemie [2] **8**, 316 [1873].
- 5) Pierron, Chem. Centralbl. **1899**, II, 700. — Bevad, Chem. Centralbl. **1900**, II, 945.
- 6) Thiele, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 1293 [1899].
- 7) Posner, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 656 [1898].
- 8) Priebis, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **225**, 321 [1884].
- 9) Bouveault u. Wahl, Chem. Centralbl. **1902**, II, 449. — Gabriel, Chem. Centralbl. **1903**, I, 710. — Knoevenagel u. Walter, Chem. Centralbl. **1905**, I, 251.
- 10) Traube, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **300**, 107 [1898].
- 11) Scholle, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 2416 [1896].
- 12) Hantzsch u. Hillard, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 2065 [1898].
- 13) Stenhouse, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **66**, 241 [1848].
- 14) Kekulé, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **101**, 212 [1857].
- 15) Kekulé, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **106**, 144 [1858].
- 16) Hofmann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **139**, 111 [1866].
- 17) Haase, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 1053 [1893].
- 18) Schneider, Zeitschr. f. physikal. Chemie **19**, 158 [1896].
- 19) Thorpe, Journ. Chem. Soc. **37**, 198 [1880].
- 20) Cossa, Jahresber. d. Chemie **1872**, 298.
- 21) Brühl, Zeitschr. f. physikal. Chemie **16**, 214 [1895].
- 22) Raschig, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 3326 [1885].
- 23) Bassett, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **132**, 54 [1864].
- 24) Hofmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **1**, 145 [1868].
- 25) Geisse, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **109**, 284 [1859].
- 26) Stenhouse, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **91**, 307 [1854].
- 27) Groves u. Bolas, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **155**, 253 [1870].
- 28) Meyer u. Tscherniak, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **180**, 122 [1875].
- 29) Scholl u. Brenneisen, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 654 [1898].
- 30) Duden, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 3004 [1893]. — Villiers, Bulletin de la Soc. chim. **41**, 282 [1909].
- 31) Hantzsch u. Veit, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 610, 624 [1899].
- 32) Schischkow, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **103**, 364 [1852].
- 33) Hantzsch u. Rinckenberger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 631 [1899].

besitzt auch in wässriger Lösung wahrscheinlich die Isoform. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Explodiert heftig beim Erhitzen. Das Kaliumsalz explodiert frisch bereitet bei 97—99° und zersetzt sich beim Aufheben auch in trockner Luft von selbst. Nitroformammonium, gelbe Nadeln, verpuffen bei 200°. Das Silbersalz ist in Wasser und in Äther leicht löslich, zersetzlich.

Bromnitroform, Bromtrinitromethan $C(NO_2)_3Br$. Aus Nitroform und Brom im Sonnenlicht¹⁾, rascher aus der wässrigen Lösung des Quecksilbersalzes von Nitroform durch Eintragen von Brom. Krystalle; Schmelzp. 12°; spez. Gew. 2,8. Mit Wasserdämpfen unzersetzt flüchtig.

Tetranitromethan, Nitrokohlenstoff $C(NO_2)_4$. Aus Nitroform durch Erwärmen mit einem Gemenge von rauchender Salpetersäure und konz. Schwefelsäure²⁾. Krystalle; Schmelzp. 13°, Siedep. 126°. Sehr beständig, explodiert nicht beim Erhitzen, sondern destilliert.

Azomethan³⁾ $C_2H_6N_2 = CH_3N : NCH_3$ (41,38% C, 10,34% H, 48,28% N). Darstellung aus Hydrazomethan-bis-hydrochlorid $CH_3NH \cdot NHCH_3$, 2HCl und Kaliumchromat³⁾. Farbloses Gas, auch in dicker Schicht. Siedep. 1,5° bei 751 mm, 1,8° bei 756 mm; sehr leicht löslich in Wasser mit neutraler Reaktion; erinnert im Geruch an niedere, ungesättigte Kohlenwasserstoffe. Als Flüssigkeit deutlich, aber sehr schwach gelblich gefärbt. Farbe verschwindet bei -78°, dicht darunter erstarrt das Azomethan zu farblosen Blättern, die in Kohlensäure-Äthergemisch ganz langsam wieder schmelzen. Mit Wasser nicht vollständig, mit organischen Lösungsmitteln vollständig mischbar. Das Gas ist explosiv, verbrennt mit stark leuchtender Flamme. Mit Kohlensäure genügend verdünnt, zerfällt es beim Erhitzen ohne Explosion wesentlich in Stickstoff und Äthan. In untergeordneter Menge bildet sich Äthylen und Methan. Letztere und Wasserstoff treten sehr reichlich auf bei der Explosion durch den elektrischen Funken.

Diazomethan, **Azimethylen** $CH_2N_2 = CH \begin{matrix} \diagup N \\ \parallel \\ \diagdown N \end{matrix}$ ⁴⁾. Aus Nitrosomethylurethan und Alkalien, über methylazosaures Alkali⁵⁾ $CH_3N \begin{matrix} \diagup NO \\ \parallel \\ \diagdown CO_2C_2H_5 \end{matrix} \rightarrow CH_3 \cdot N = N \cdot OK \rightarrow CH_2 \begin{matrix} \diagup N \\ \parallel \\ \diagdown N \end{matrix}$.

Bei gewöhnlicher Temperatur ein farb- und geruchloses, sehr giftiges Gas, das die Augen, Haut und Lungen stark angreift. Sehr reaktionsfähig; besonders geeignet zu Methylierungen.

Methylsulfosäure $CH_4O_3S = CH_3 \cdot SO_2 \cdot OH$ ⁶⁾. Aus Trichlormethylsulfosäurechlorid (aus Schwefelkohlenstoff und feuchtem Chlor): $CCl_3 \cdot SO_2Cl$ (Schmelzp. 135°, Siedep. 170°) über die Trichlormethylsulfosäure $CCl_3 \cdot SO_3H + H_2O$, die durch Reduktion mit Natriumamalgam die Chloratome schrittweise gegen Wasserstoff austauscht. $CS_2 \rightarrow CCl_3 \cdot SO_2Cl \rightarrow CCl_3 \cdot SO_3H \rightarrow CH_3 \cdot SO_3H$. Aus Methylrhodanid und Chlorkalk⁷⁾. Sirup, zersetzt sich oberhalb 130°.

Methylsulfochlorid $CH_3 \cdot SO_2Cl$ ⁸⁾. Siedep. 160°; spez. Gew. 1,51⁹⁾.

Alkylverbindungen der Metalloide und der Metalle.

Von diesen eigentümlichen Kohlenwasserstoffderivaten beanspruchen besonders solche des Tellurs, Selens und Arsens ein biochemisches Interesse wegen ihrer leichten Bildung durch bestimmte biologische Prozesse. Insbesondere sind solche als Ursache der namentlich früher des öfteren beobachteten Vergiftungsfälle bei Benutzung arsenikhaltiger Farbstoffe (besonders bei Tapeten) erkannt worden. Das Wichtigste über das physiologische Verhalten dieser Verbindungen sei hier zusammenfassend vorausgeschickt.

1) Schischkow, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **119**, 247 [1862].

2) Schischkow, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **119**, 248 [1862].

3) J. Thiele, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 2575 [1909].

4) v. Pechmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 1888 [1894]; **28**, 856 [1895]; **31**, 2640 [1898].

5) Hantzsch u. Lehmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 897 [1902].

6) Kolbe, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **54**, 174 [1845].

7) Coninck, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **126**, 838 [1898].

8) Carius, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **114**, 142 [1859].

9) Mac Gowan, Journ. f. prakt. Chemie [2] **39**, 281 [1889].

Der tierische Organismus besitzt in ausgesprochener Weise die Fähigkeit, Selen- oder Tellurverbindungen in flüchtige, riechende Körper zu verwandeln¹⁾²⁾³⁾⁴⁾⁵⁾⁶⁾⁷⁾. Beim Arbeiten mit Tellurverbindungen (Fr. Wöhler) nimmt der Atem und mitunter der Schweiß wochenlang starken Geruch nach Knoblauch an; nach Einnehmen von tellurigsäurem Kali tritt der Geruch schon in der ersten Minute auf²⁾. Der Geruch wird durch das Auftreten von Tellurmethyl, bei mit selenigsäurem Natron vergifteten Tieren durch Selenmethyl hervorgerufen⁴⁾. Die Tellurmethylbildung tritt auch bei Kaltblütern und Wirbellosen ein⁴⁾. Im Pflanzenkörper ist eine solche Bildung nicht wahrgenommen worden, dagegen bei Mikroorganismen⁸⁾. Letztere bilden aber nicht Methyl-, sondern Äthyl-derivate⁹⁾. (Nachweis: Auffangen der Athemluft bzw. der Pilzgase in konz. Jodjodkaliumlösung; Nachweis von Selen resp. Tellur in derselben; die alkalisch gemachte Jodlösung entwickelt mit Schwefelnatrium den charakteristischen Geruch nach Schwefelmethyl, bzw. den nicht zu verkennenden Geruch nach Schwefeläthyl.)⁹⁾¹⁰⁾

Diese Methyl- und Äthylsynthesen verlaufen unter gleichzeitiger Reduktion der entsprechenden Sauerstoffverbindungen bis zum Element; beide Prozesse stehen in Beziehung zueinander, doch ist die Bildung des Tellurmethyls nicht von der Abscheidung des Tellurs als solchem abhängig (Hofmeister). Die reduzierende Eigenschaft der Zellen (bei Tieren und Mikroorganismen) ist durch eine Substanz bedingt, die auch losgelöst von der Zelle ihre Wirkung entfalten kann. Im Gegensatz dazu erscheint das Methylierungs- und Äthylierungsvermögen mit der Lebenstätigkeit der Zelle zusammenzuhängen, ein rein vitaler Prozeß zu sein¹¹⁾.

Tetraäthylphosphonium $(C_2H_5)_4P \cdot OH$ hat weder ganz die Wirkung des Phosphors noch die der typischen Ammoniumbasen. Giftigkeit ist gering. Bei Fröschen curareartige Lähmung, bei Warmblütern zentrale Lähmung¹²⁾¹³⁾.

Die Phosphine besitzen nach Tappeiner für Amöben stark deletäre Wirkung, nicht aber für Hefepilze und Bakterien¹³⁾.

Selendimethyl $C_2H_6Se = Se(CH_3)_2$ ¹⁴⁾. Aus Natriumselenid und methylschwefelsäurem Kalium. Höchst unangenehm riechende Flüssigkeit. Siedep. 58,2°. Schwerer als Wasser; darin unlöslich.

Selentrimethyl $C_3H_9Se = Se(CH_3)_3$ ¹⁵⁾. Aus dem Jodid $Se(CH_3)_3J \cdot J_2$, Schmelzp. 39°, das aus Selen und Jodmethyl bei 80° erhalten wird, durch Reduktion mit Schwefelwasserstoff.

Tellurdimethyl $C_2H_6Te = (CH_3)_2Te$. Aus methylschwefelsäurem Barium und Tellurkalium¹⁶⁾. Schweres gelbes Öl, sehr unangenehm riechend; Siedep. 82°. Verbindet sich mit Sauerstoff, Chlor, Jodalkylen u. a. m.

Das **Jodid** $(CH_3)_2TeJ_2$ bildet sich auch leicht aus Tellur und Methyljodid bei 80°¹⁷⁾. Salze¹⁸⁾.

Dimethyltelluroxyd $(CH_3)_2TeO$. Ein krystallinischer, zerfließlicher Körper, der seinen basischen Eigenschaften nach mit CaO oder PbO verglichen werden kann; reagiert stark

1) Chr. Gmelin, Versuche über die Wirkung des Baryts, Strontians usw. Tübingen 1824. S. 43.

2) Hansen, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **86**, 208 [1853].

3) Czapek u. Weil (Se- und Te-Wirkung auf den tierischen Organismus), Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **32**, 438 [1893].

4) Hofmeister (Über Methylierung im Tierkörper), Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **33**, 198 [1894].

5) J. L. Beyer, Archiv f. Physiol. von Du Bois-Reymond **1895**, 225.

6) Mead u. Gies, Amer. Journ. of Physiol. **5**, 104 [1901].

7) Rabuteau, Gazette hebdom. **16**, 241 [1869].

8) A. Maßen, Arbeiten a. d. Kaiserl. Gesundheitsamt **18**, 484 [1902].

9) A. Maßen, Arbeiten a. d. Kaiserl. Gesundheitsamt **18**, 485 [1902].

10) Hofmeister (Über Methylierung im Tierkörper), Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **33**, 198 [1894].

11) A. Maßen, Arbeiten a. d. Kaiserl. Gesundheitsamt **18**, 488 [1902].

12) Lindemann, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **41**, 19 [1902].

13) Kobert, Lehrbuch der Intoxikationen. 2. Aufl. **2**, 319 [1906].

14) Jackson, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **179**, 1 [1875].

15) A. Scott, Proc. Chem. Soc. **20**, 156 [1904].

16) Wöhler u. Dean, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **93**, 233 [1855].

17) Demarcay, Bulletin de la Soc. chim. **40**, 100 [1883].

18) Heeren, Jahresber. d. Chemie **1861**, 566.

alkalisch, verdrängt aus Ammoniumsalzen Ammoniak und neutralisiert Säuren unter Bildung von Salzen.

Trimethyltellurhydroxyd $(\text{CH}_3)_3\text{Te}(\text{OH})$. Aus dem Jodid, aus Tellurdimethyl und Jodmethyl entstehend, und feuchtem Silberoxyd¹⁾.

Methylphosphin $\text{CH}_5\text{P} = \text{CH}_3 \cdot \text{PH}_2$. Aus Jodmethyl und Jodphosphonium PH_4J bei 6stündigem Erhitzen auf 150° bei Gegenwart von Zinkoxyd²⁾. Von gleichzeitig gebildetem Dimethylphosphin wird es durch Wasserdampfdestillation getrennt, da sein Jodhydrat durch Wasser zerlegt wird. Heftig riechendes Gas. Siedep. -14° bei 758,5 mm. Bei leichtem Erwärmen an der Luft selbstentzündlich. Mit konz. Salzsäure, besser noch mit konz. Jodwasserstoffsäure, bildet es leicht Salze, die schon durch Wasser gespalten werden. Durch rauchende Salpetersäure wird es oxydiert zu

Methylphosphinsäure $\text{CH}_5\text{PO}_3 = \text{CH}_3 \cdot \text{PO}(\text{OH})_2$ ³⁾. Bildung⁴⁾. In Wasser leicht lösliche Krystalle. Schmelzp. 105° . — **Chlorid** $\text{CH}_3 \cdot \text{POCl}_2$. Schmelzp. 32° , Siedep. 163° ⁵⁾.

Dimethylphosphin $\text{C}_2\text{H}_7\text{P} = (\text{CH}_3)_2\text{PH}$. Durch Destillation des jodwasserstoffsäuren Salzes mit Kalilauge (s. Methylphosphin). Siedep. 25° . Farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von äußerst starkem, betäubendem Geruch; reagiert neutral, sofort an der Luft sich entzündend⁶⁾, in Wasser unlöslich; rauchende Salpetersäure oxydiert zu

Dimethylphosphinsäure $\text{C}_2\text{H}_7\text{PO}_2 = (\text{CH}_3)_2\text{PO} \cdot \text{OH}$ ⁷⁾. In Wasser sehr leicht lösliche Krystalle. Schmelzp. 76° ; unzersetzt flüchtig. — **Chlorid** $(\text{CH}_3)_2\text{POCl}$. Krystalle. Schmelzp. 66° ; Siedep. 204° ⁸⁾.

Trimethylphosphin $\text{C}_3\text{H}_9\text{P} = (\text{CH}_3)_3\text{P}$. Aus Phosphortrichlorid und Zinkmethyl⁹⁾. Aus Jodphosphonium und Methyläther bei $120-140^\circ$ (1—2 Stunden)¹⁰⁾. In Wasser unlösliche Flüssigkeit von unerträglichem Geruch. Siedep. $40-42^\circ$.

Trimethylphosphinoxid $\text{C}_3\text{H}_9\text{PO} = (\text{CH}_3)_3\text{PO}$. Beim Erhitzen von Tetramethylphosphoniumhydroxyd¹¹⁾ $(\text{CH}_3)_4\text{P} \cdot \text{OH} = (\text{CH}_3)_3\text{PO} + \text{CH}_4$. Zerfließliche Krystalle. Schmelzp. $137-138^\circ$; Siedep. $214-215^\circ$ (korr.).

Tetramethylphosphoniumjodid $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{PJ} = (\text{CH}_3)_4\text{PJ}$. Aus Trimethylphosphin und Jodmethyl¹²⁾. Aus 1 Mol. Jodphosphonium und 3 Mol. Methylalkohol bei 180° , neben $(\text{CH}_3)_3\text{P}$ ¹⁰⁾¹³⁾. Krystalle, in Wasser leicht löslich, gegen Alkali beständig; mit feuchtem Silberoxyd entsteht

Tetramethylphosphoniumhydrat $\text{C}_4\text{H}_{13}\text{OP} = (\text{CH}_3)_4 \cdot \text{P} \cdot \text{OH}$. Stark kaustische Masse; Zerfall in $(\text{CH}_3)_3\text{PO}$: siehe oben.

Methylarsenverbindungen: Monomethylarsin CH_5AsH_2 . Durch Reduktion von Monomethylarsinsäure mit amalgamiertem Zinkstaub, Alkohol und Salzsäure¹⁴⁾. Gas. Siedep. $+2^\circ$.

Methylarsendichlorid $\text{CH}_3\text{AsCl}_2 = \text{CH}_3\text{AsCl}_2$. Aus Kakodyltrichlorid $(\text{CH}_3)_2\text{AsCl}_3$ beim Erwärmen auf $40-50^\circ$: $(\text{CH}_3)_2\text{AsCl}_3 \rightarrow (\text{CH}_3)\text{AsCl}_2 + \text{CH}_3\text{Cl}$ ¹⁵⁾. Aus Kakodylsäure und Salzsäure: $(\text{CH}_3)_2\text{AsO} \cdot \text{OH} + 3 \text{HCl} = \text{CH}_3\text{AsCl}_2 + \text{CH}_3\text{Cl} + 2 \text{H}_2\text{O}$ ¹⁶⁾. Gegen Luft und Wasser beständige Flüssigkeit. Siedep. 130° . Bei -10° bildet es mit Chlor das kristallisierte Tetrachlorid $\text{As}(\text{CH}_3)\text{Cl}_4$, das bereits bei 0° in AsCl_3 und CH_3Cl zerfällt.

Methylarsenoxyd $\text{CH}_3\text{OAs} = \text{CH}_3 \cdot \text{AsO}$. Aus dem Dichlorid durch Pottasche¹⁷⁾. Schmilzt bei 95° .

1) A. Scott, Proc. Chem. Soc. **20**, 156 [1904].

2) Hofmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **4**, 605 [1871].

3) Hofmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **5**, 106 [1872].

4) Michaelis u. Kühne, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 1050, 1054 [1898].

5) Hofmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **6**, 306 [1872].

6) Hofmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **4**, 610 [1871].

7) Hofmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **5**, 109 [1872].

8) Hofmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **6**, 307 [1873].

9) Hofmann u. Cahours, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **104**, 29 [1857].

10) Firemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 1089 [1897]. — S. ferner: Drechsel u. Finkelstein, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **4**, 205, 430 [1871]. — Drechsel, Journ. f. prakt. Chemie [2] **10**, 180 [1874].

11) Hofmann u. Collie, Journ. Chem. Soc. **53**, 636 [1888].

12) Hofmann u. Cahours, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **104**, 31 [1857].

13) Hofmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **4**, 208 [1871].

14) Palmer u. Dehn, Chem. Centralbl. **1901**, II, 1340.

15) Bayer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **107**, 263 [1858].

16) Bunsen, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **46**, 1 [1843].

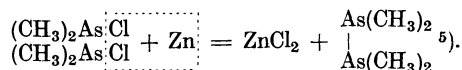
17) Bayer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **107**, 276 [1858].

Methylarsensulfid $\text{As}(\text{CH}_3)\text{S}$. Aus dem Chlorid¹⁾ oder Oxyd mit Schwefelwasserstoff. In Wasser unlöslich, ziemlich leicht in Alkohol und in Äther, sehr leicht in Schwefelkohlenstoff. Schmelzp. 110°.

Monomethylarsinsäure, Methylarsonsäure $\text{CH}_5\text{O}_3\text{As} = \text{CH}_3\text{AsO}(\text{OH})_2$. Aus dem Chlorid durch überschüssiges Silberoxyd oder aus dem Oxyd durch Quecksilberoxyd²⁾; aus Natriumarsenit und Methyljodid in wässrig-alkoholischer Lösung: $\text{Na}_3\text{AsO}_3 + \text{CH}_3\text{J} = \text{Na}_2\text{As}(\text{CH}_3)\text{O}_3 + \text{NaJ}$ ³⁾. In Wasser leicht lösliche Krystalle; starke zweibasische Säure. Bei der Reduktion entsteht Monomethylarsin. Das Natriumsalz findet unter dem Namen Arrhenal medizinische Verwendung.

Dimethylarsenverbindungen: Dimethylarsin, Kakodylwasserstoff $\text{C}_2\text{H}_7\text{As} = (\text{CH}_3)_2\text{AsH}$. Durch Reduktion von Kakodylchlorid mit platinierem Zink, Alkohol und Salzsäure⁴⁾. An der Luft entzündliche Flüssigkeit. Siedep. 36—37°; leicht beweglich, mit starkem Kakodylgeruch.

Dimethylarsen, Kakodyl $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{As}_2 = \begin{matrix} (\text{CH}_3)_2\text{As} \\ | \\ (\text{CH}_3)_2\text{As} \end{matrix}$. Aus Kakodylchlorid und Zink bei 100° in einer Kohlensäureatmosphäre.



Widerlich riechendes Öl. Siedep. 170°. Erstarrt bei -6°. In Wasser wenig löslich, darin untersinkend. Dampfdichte entsprechend der Formel $[\text{As}(\text{CH}_3)_2]_2$. Verhält sich wie ein ein- oder dreiwertiges Radikal (oder Metall). Entzündet sich an der Luft. Verbindet sich direkt mit den Halogenen, mit Schwefel.

Kakodyloxyd, Alkarsin $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{OAs}_2 = \begin{matrix} (\text{CH}_3)_2\text{As} \\ \backslash \\ (\text{CH}_3)_2\text{As} \end{matrix} \text{O}$. Bildet den Hauptbestandteil der „Cadetschen, rauchenden, arsenikalischen Flüssigkeit“, von Cadet im Jahre 1760 zuerst bei der Destillation von Kaliumacetat mit arseniger Säure erhalten. $\text{As}_2\text{O}_3 + 4 \text{K} \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2 = \begin{matrix} (\text{CH}_3)_2\text{As} \\ \backslash \\ (\text{CH}_3)_2\text{As} \end{matrix} \text{O} + 2 \text{K}_2\text{CO}_3 + 2 \text{CO}_2$. Bei der Destillation gleicher Gewichtsteile entsteht außerdem nur noch wenig Kakodyl $[\text{As}(\text{CH}_3)_2]_2$ ⁶⁾. Reindarstellung aus Kakodylchlorid und Kalilauge⁷⁾. In Wasser schwer lösliches Öl von unerträglichem, zu Tränen reizendem Geruch. Erstarrt bei -25°. Siedep. 120°; spez. Gew. 1,462 bei 15°. Die Dampfdichte entspricht der Formel $\text{As}_2(\text{CH}_3)_4\text{O}$. Mit rauchender Salzsäure destilliert, geht Kakodylchlorid über. Durch seinen fürchterlichen Geruch liefert das Kakodyl eine scharfe Reaktion auf Arsen einerseits, auf Essigsäure andererseits.

Kakodylchlorid $\text{C}_2\text{H}_5\text{AsCl} = (\text{CH}_3)_2\text{AsCl}$. Aus Kakodyloxyd und rauchender Salzsäure⁸⁾. Flüssigkeit, in Wasser unlöslich, schwerer als Wasser. Verbindet sich mit Chlor zu $\text{As}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{Cl}_3$, das bei 50° in $\text{As}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_2$ und CH_3Cl zerfällt.

Kakodylsäure $\text{C}_2\text{H}_7\text{O}_2\text{As} = (\text{CH}_3)_2\text{AsO} \cdot \text{OH}$. Durch Oxydation von Kakodyloxyd mit Quecksilberoxyd⁹⁾. Geruchlose, schiefrhombische Säulen. Schmelzp. 200°. In Wasser sehr leicht löslich. Sehr beständig. Nicht giftig¹⁰⁾. Ist einbasisch; die Salze sind in Wasser löslich.

Kakodyltrichlorid $\text{C}_2\text{H}_6\text{Cl}_3\text{As} = (\text{CH}_3)_2\text{AsCl}_3$. Aus Kakodylsäure und Phosphorpentachlorid¹¹⁾. Entsteht auch direkt aus dem Monochlorid $(\text{CH}_3)_2\text{AsCl}$ und Chlor. An der Luft rauchende Krystalle. Zerfall in Monomethylarsenchlorid (s. daselbst).

1) Bayer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **107**, 279 [1858].

2) Bayer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **107**, 281 [1858].

3) G. Meyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 1440 [1883]. — Klinger u. Kreutz, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **249**, 149 [1888].

4) Palmer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 1378 [1894].

5) Bunsen, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **37**, 1 [1841]; **42**, 14 [1842]; **46**, 1 [1843].

6) Bunsen, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **31**, 175 [1839]; **37**, 6 [1841].

7) Bayer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **107**, 282 [1858].

8) Bunsen, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **31**, 175 [1839]; **37**, 6 [1841]. — Bayer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **107**, 282 [1857].

9) Bunsen, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **46**, 2 [1843].

10) Bunsen, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **46**, 7 [1843]. — Marshall u. Greene, Amer. Chem. Journ. **8**, 128 [1886].

11) Bayer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **107**, 263 [1858].

Trimethylarsin $\text{As}(\text{CH}_3)_3$. Aus Zinkmethyl und AsCl_3 ¹⁾. Darstellung aus Tetramethylarsoniumjodid und festem Kali ²⁾. Unangenehm riechende Flüssigkeit; siedet unter 100°; verbindet sich direkt mit Sauerstoff, Schwefel, den Halogenen und mit Jodmethyl.

Tetramethylarsoniumjodid $\text{As}(\text{CH}_3)_4\text{J}$. Aus Methyljodid und Arsenatrium ³⁾. Krystalle. Wird von wässriger Kalilauge nicht angegriffen. Mit feuchtem Silberoxyd liefert es

Tetramethylarsoniumhydroxyd ⁴⁾ $\text{As}(\text{CH}_3)_4 \cdot \text{OH}$. Stark alkalisch reagierende, zerfließliche, krystallinische Masse.

Antimonverbindungen: Trimethylstibin $\text{C}_3\text{H}_9\text{Sb} = \text{Sb}(\text{CH}_3)_3$. Darstellung aus Antimonnatrium und Methyljodid ⁵⁾. Zwiebelartig riechende Flüssigkeit. Siedep. 80,6°; spez. Gewicht 1,523 bei 15°. In Wasser wenig löslich, an der Luft selbstentzündlich. Verbindet sich mit Sauerstoff, Schwefel und den Halogenen. Mit Methyljodid entsteht

Tetramethylstiboniumjodid $(\text{CH}_3)_4\text{SbJ}$ ⁶⁾. Krystallisiert in sechsseitigen, hexagonalen Tafeln. Mit feuchtem Silberoxyd entsteht daraus

Tetramethylstiboniumhydroxyd $(\text{CH}_3)_4\text{Sb} \cdot \text{OH}$. Stark alkalische, zerfließliche, krystallinische Masse, die dem Ätzkali gleicht. Sublimiert zum Teil unzersetzt. Die Salze krystallisieren und wirken nicht brechennerregend.

Tetramethylstibin $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{Sb} = (\text{CH}_3)_4\text{Sb}$. Aus Zinkmethyl und $\text{Sb}(\text{CH}_3)_3\text{J}_2$ ⁷⁾. Siedep. 86—96°; daneben bildet sich noch

Pentamethylstibin $\text{C}_5\text{H}_{15}\text{Sb} = (\text{CH}_3)_5\text{Sb}$. Siedep. 96—100°.

Wismuttrimethyl $\text{Bi}(\text{CH}_3)_3$. Aus Zinkmethyl und Wismuttribromid ⁸⁾. Unangenehm riechende Flüssigkeit, mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Nur im Vakuum unzersetzt destillierbar, an der Luft erhitzt, heftig explodierend. Zerfällt mit konz. Salzsäure in Methan und Wismuttrichlorid. Vermag keine Tetramethylstiboniumverbindung zu geben, entsprechend der mehr metallischen Natur des Wismuts.

Bortrimethyl $\text{C}_3\text{H}_9\text{B} = \text{B}(\text{CH}_3)_3$ ⁹⁾. Aus Zinkmethyl und Borsäuremethylester $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$. Gas. Spez. Gew. 1,9108; an der Luft selbst entzündlich, von äußerst scharfem Geruch. Mit Salzsäure entsteht Methan und Bordimethylchlorid $\text{B}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$.

Siliciumtetramethyl $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{Si} = \text{Si}(\text{CH}_3)_4$. Aus SiCl_4 und $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$ bei 120° ¹⁰⁾. Flüssigkeit; Siedep. 30°; leichter als Wasser.

Zinntetramethyl $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$. Aus Zinnatrium und Jodmethyl neben $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3\text{J}$. Siedep. 170° ¹¹⁾. Farblose, ätherisch riechende Flüssigkeit. Siedep. 78°; spez. Gew. 1,3138 bei 0°; unlöslich in Wasser. Durch Halogene werden die Alkylgruppen schrittweise unter Bildung von $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3\text{J}$, $\text{Sn}(\text{CH}_3)_2\text{J}_2$ usw. losgelöst unter gleichzeitiger Bildung von Halogenalkyl; ebenso wirkt Salzsäure unter Abspaltung von Methan.

Natriummethyl CH_3Na . In freiem Zustand nicht bekannt; bildet sich durch Lösen von Natrium in Zinkmethyl unter Ausscheidung von Zink ¹²⁾.

Magnesiumbrommethyl $\text{Mg}(\text{CH}_3)\text{Br}$ und

Magnesiumjodmethyl $\text{Mg}(\text{CH}_3)\text{J}$ ¹³⁾ entstehen sehr leicht durch Lösen von Magnesium in der ätherischen Lösung von Brommethyl bzw. Jodmethyl. Ungemein reaktionsfähig, zu synthetischen Zwecken bequemer als die Zinkalkyle. Sehr reiche Literatur.

Zinkmethyl $\text{C}_2\text{H}_6\text{Zn} = \text{Zn}(\text{CH}_3)_2$. Bei der Einwirkung von Zink auf Jodmethyl ¹⁴⁾. Zuerst entsteht Methylzinkjodid, das sich beim Erhitzen in Zinkmethyl und Jodzink umsetzt. $\text{CH}_3\text{J} + \text{Zn} = \text{JZnCH}_3$, $2\text{J} \cdot \text{ZnCH}_3 = \text{Zn}(\text{CH}_3)_2 + \text{ZnJ}_2$. Aus Quecksilbermethyl und

1) Hofmann, Jahresber. d. Chemie **1855**, 538.

2) Cahours u. Riche, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **92**, 361 [1854].

3) Cahours u. Riche, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **92**, 361 [1854]. — Cahours, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **122**, 192 [1862].

4) Cahours, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **122**, 192 [1862].

5) Landolt, Jahresber. d. Chemie **1861**, 569.

6) Landolt, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **84**, 44 [1852].

7) Buckton, Jahresber. d. Chemie **1860**, 374.

8) Marquardt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 1523 [1887].

9) Frankland, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **124**, 129 [1862].

10) Friedel u. Crafts, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **136**, 203 [1865].

11) Ladenburg, Annalen d. Chemie u. Pharmazie, Suppl. **8**, 75 [1872]. — Cahours, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **144**, 372 [1867].

12) Wanklyn, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **111**, 234 [1859].

13) Grignard u. Tissier, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **132**, 835 [1899].

14) Frankland, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **85**, 346 [1853]; **111**, 62 [1859].

Zink¹⁾: $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2 + \text{Zn} = \text{Zn}(\text{CH}_3)_2 + \text{Hg}$. Darstellung²⁾³⁾⁴⁾. An der Luft stark rauchende, leicht selbstentzündliche Flüssigkeit. Schmelzpt. -40° ⁵⁾; Siedep. 46° ; spez. Gew. $1,386/10^\circ$. Erstarrt beim Abkühlen. Ruft auf der Haut schmerzhaft Brandwunden hervor. Außerordentlich reaktionsfähig. An der Luft entsteht bei langsamer Oxydation $(\text{CH}_3)_2\text{ZnO}_2$, superoxydartige, leicht explodierbare Verbindung. Mit Wasser oder Alkoholen entsteht Methan, durch Halogene Halogenmethyl, mit den Chloriden der Schwermetalle und der Metalloide die Methylverbindungen der letzteren. Sehr wichtig für Kernsynthesen.

Cadmiummethyl $\text{C}_2\text{H}_6\text{Cd} = \text{Cd}(\text{CH}_3)_2$. Wird in sehr geringer Menge bei $20-25^\circ$ stündigem Erhitzen von Cadmium und Jodmethyl auf 110° gebildet⁶⁾. Sehr unangenehm riechende Flüssigkeit. Siedep. 104° . Erstarrt in der Kältemischung. Steht in seinen Eigenschaften dem Zinkmethyl nahe.

Quecksilbermethyl, Mercurimethyl $\text{C}_2\text{H}_6\text{Hg} = \text{Hg}(\text{CH}_3)_2$. Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf Methyljodid unter Zusatz von Essigester; dieser spielt dabei eine noch nicht aufgeklärte Rolle. $2\text{CH}_3\text{J} + \text{Na}_2\text{Hg} = (\text{CH}_3)_2\text{Hg} + 2\text{NaJ}$ ⁷⁾. Aus Quecksilber und Jodmethyl im Sonnenlicht bildet sich $\text{JHg}(\text{CH}_3)$, Schmelzpt. 143° ⁸⁾. Das Mercurimethyl ist eine farblose, leicht flüchtige Flüssigkeit. Siedep. 95° ; spez. Gew. $3,069$. Von schwachem, eigentümlichem Geruch. Die Dämpfe wirken äußerst giftig. In Wasser wenig löslich; darin und an der Luft erleidet es keine Veränderung. Beim Erhitzen leicht entzündlich.

Aluminiumtrimethyl $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$. Aus Aluminium und Quecksilbermethyl bei 100° ⁹⁾. Farblose, selbstentzündliche Flüssigkeit; Siedep. 130° ; erstarrt bei 0° . Mit Wasser gibt es stürmische Methanbildung.

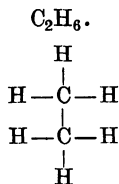
Bleitetramethyl $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$. Aus Zinkmethyl und Chlorblei¹⁰⁾, aus Jodmethyl und Bleinatrium¹¹⁾. Ähnlich dem $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$. Siedep. 110° . Spez. Gew. $2,034$ bei 0° . Dampfdichte $9,59$ (bzw. $9,25$)¹²⁾.

Wolframtetramethyljodid $\text{Wo}(\text{CH}_3)_4\text{J}_2$ ¹³⁾. Aus Wolfram und Methyljodid bei 240° . Destillierbar. Schmelzpt. 110° . Liefert die Base $\text{Wo}(\text{CH}_3)_4\text{OH}$.

Äthan (Äthylwasserstoff, Dimethyl, Methylmethan).

Mol.-Gewicht 30,0.

Zusammensetzung: 80,0% C, 20,0% H.



Vorkommen: Nach Schorlemmer¹⁴⁾ und Chandler¹⁵⁾ findet sich Äthan neben den höheren Gliedern der Methanreihe im pennsylvanischen Rohöl. Das Erdöl von Coli-

1) Frankland u. Duppa, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **130**, 118 [1864].

2) Butlerow, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **144**, 2 [1867]. — Ladenburg, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **173**, 147 [1874].

3) Gladstone u. Tribe, Journ. Chem. Soc. **35**, 569 [1879].

4) Simonowitsch, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **31**, 38 [1899]; Chem. Centralbl. **1899**, I, 1066. — Worobjew, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **31**, 45 [1899]; Chem. Centralbl. **1899**, I, 1067. — Ipatjew, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **27**, 364 [1895].

5) Haase, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 1053 [1893].

6) Löhr, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **261**, 50 [1891].

7) Frankland u. Duppa, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **130**, 105 [1864].

8) Frankland, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **85**, 361 [1853].

9) Buckton u. Odling, Annalen d. Chemie u. Pharmazie, Suppl. **4**, 112 [1866].

10) Cahours, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **122**, 67 [1862].

11) Cahours, Jahresber. d. Chemie **1861**, 552.

12) Butlerow, Jahresber. d. Chemie **1863**, 476.

13) Riche, Jahresber. d. Chemie **1856**, 373. — Cahours, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **122**, 70 [1862]. — Vgl. dagegen Barnett, Amer. Chem. Soc. **21**, 1013 [1899].

14) Schorlemmer, Proc. Manchester Phil. Soc. **1863**; Chem. News **11**, 225 [1865]; Journ. Chem. Soc. **28**, 3011 etc. [1875]; Trans. Roy. Soc. [5] **14**, 168; Annalen d. Chemie u. Pharmazie **127**, 311 [1863].

15) Chandler, Amer. Chimist **1872**, Nr. 11; **1876**, Nr. 77.

bazi¹⁾ (Rumänien) enthält ebenfalls Äthan. Im Erdgas von Pittsburg, East Liberty, Gnapeville und Bloomfield sind 2,94—12,3% Äthan gefunden worden²⁾, in denen von Salsomaggiore³⁾ 14,78 bis 15,6%, von Berekeisk (Kaukasus) 19,92%; selbst bis 29%⁴⁾ sind in Erdgas gefunden worden.

Bildung: Bei der Elektrolyse der Essigsäure oder ihrer Salze⁵⁾. Aus Methyljodid und Zink⁶⁾ oder Natrium⁷⁾. Bei Einwirkung von Wasser auf Zinkäthyl oder beim Erhitzen von Äthyljodid mit Zink und Wasser auf 180°⁸⁾. Beim Erhitzen von Äthyljodid mit Aluminiumchlorid auf 140—150°⁹⁾. Aus Quecksilberäthyl und Vitriolöl¹⁰⁾. Beim Erhitzen von Bariumperoxyd mit Essigsäureanhydrid und Sand¹¹⁾¹²⁾. Aus Acetylen und Wasserstoff beim Überleiten über reduziertes Nickel¹³⁾, Kobalt, Kupfer, Eisen oder Platinschwarz. Aus Äthylen und Palladiumhydrosol¹⁴⁾; aus Azomethan¹⁵⁾. Aus Äthylalkohol beim Überleiten über noch nicht glühende Holzkohle¹⁶⁾. Beim Übergehen des elektrischen Lichtbogens zwischen Kohlenspitzen in einer Wasserstoffatmosphäre¹⁷⁾. Durch elektrolytische Reduktion von Acetylen¹⁸⁾. Aus Äthyljodid und Kaliumhydrid (6 Stunden) bei 180—200°¹⁹⁾. Aus Magnesiumäthyljodid und Wasser²⁰⁾. Aus Jod oder Bromäthylmagnesium und primären Aminen (zur Darstellung geeignet)²¹⁾. Aus Äthyljodid und Natriumammonium in flüssigem NH₃²²⁾.

Darstellung: Durch Zutropfen von Wasser zu gekühltem Zinkäthyl. Durch Aufgießen eines Gemisches von Äthyljodid und Alkohol auf verkupfertes Zink²³⁾²⁴⁾. Aus Äthyljodid, Alkohol und Zinkstaub²⁵⁾. Man leitet ein Gemisch gleicher Raumteile Äthylen und Wasserstoff bei 150° über reduziertes Nickel²⁶⁾. Am einfachsten ist die Darstellung aus Äthylmagnesiumjodid und Wasser, Alkohol oder einem primären Amin.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farb- und geruchloses Gas, das bei 4° unter 46 Atmosphären flüssig wird²⁷⁾. Schmelzp. —171,4°. Siedep. —85,4° bei 749 mm²⁸⁾. Siedep. —93°²⁹⁾; 0° bei 23,8 Atm.; 29° bei 46,7 Atm. Siedep. —89,5° bei 735 mm³⁰⁾. Spez. Gew.

1) Poni, *Intérêts pétrol. Roumains* **3**, No. 54—57 [1902].

2) Höfer, *Das Erdöl*. 1906. 2. Aufl. S. 101.

3) Nazzini u. Salvadori, *Gazzetta chimica ital.* **30** [1900]. — Höfer, *Österr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenwesen* **49**, 145 [1891].

4) Höfer, *Das Erdöl*. 1906. 2. Aufl. S. 148.

5) Kolbe, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **69**, 279 [1849]. — Höfer u. v. Miller, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **28**, 2427 [1895]. — Kaufler u. Herzog, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **42**, 3858 [1909]. — Brown u. Walker, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **261**, 107 [1891]. — Schall, *Zeitschr. f. Elektrochemie* **3**, 86 [1896]. — Kekulé, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **131**, 79 [1864]. — Bourgoïn, *Annales de Chim. et de Phys.* [4] **157** [1868].

6) Frankland, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **71**, 213 [1849].

7) Wanklyn u. Bucheisen, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **116**, 329 [1860].

8) Frankland, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **71**, 203 [1849]; **85**, 360 [1853]; **95**, 53 [1855].

9) Köhnlein, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **16**, 562 [1883].

10) Schorlemmer, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **132**, 234 [1864].

11) Schützenberger, *Zeitschr. f. Chemie* **1865**, 703.

12) Darling, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **150**, 216 [1869].

13) Sabatier u. Sanderens, *Compt. rend. de l'Acad. des Sc.* **128**, 1173 [1899]; **130**, 1761 [1900]; **131**, 40 [1900].

14) Paal u. Hartmann, *Chem. Centralbl.* **1909**, II, 422.

15) Thiele, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **42**, 2575 [1909].

16) Ehrenfeld, *Journ. f. prakt. Chemie* [2] **67**, 59 [1903].

17) Bone u. Jerdan, *Journ. Chem. Soc.* **79**, 1042 [1901].

18) Billitzer, *Monatshefte f. Chemie* **23**, 209 [1902].

19) Moissan, *Compt. rend. de l'Acad. des Sc.* **134**, 389 [1902].

20) Tissier u. Grignard, *Compt. rend. de l'Acad. des Sc.* **132**, 835 [1901].

21) Louis Meunier, *Compt. rend. de l'Acad. des Sc.* **136**, 758 [1903]. — Houben, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **38**, 3017 [1905].

22) Lebeau, *Compt. rend. de l'Acad. des Sc.* **140**, 1042 [1905].

23) Gladstone u. Tribe, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **6**, 203 [1873].

24) Frankland, *Journ. Chem. Soc.* **47**, 236 [1885].

25) Sabanejew, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **9**, 1810 [1876].

26) Sabatier u. Sanderens, *Compt. rend. de l'Acad. des Sc.* **124**, 1360 [1897].

27) Cailletet, *Jahresber. d. Chemie* **1877**, 68.

28) Ladenburg u. Krügel, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **32**, 1821 [1899].

29) Olszewsky, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **27**, 3306 [1894].

30) Hainlen, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **282**, 245 [1894].

(flüssig) 0,446 bei 0°; 0,396 bei 10,5°¹). Spez. Gew. (gasförmig) 1,036. Gewicht eines Liters bei 0° und 760 mm 1,3567 g²). Kritische Konstanten³)⁴)⁵). Dielektrizitätskonstante⁶). Dispersion⁷). Ausdehnungskoeffizient⁸). 100 Raumteile Wasser lösen bei $t^\circ = 9,4556 - 0,35324 t + 0,006278 t^2$ ⁹); 8,71 — 0,33242 t + 0,00603 t²¹⁰). 1 Vol. Alkohol löst 1½ Vol. Äthan¹¹). Thermochemie¹²). Brennt mit blasser Flamme, deren Leuchtkraft halb so groß ist wie die des Äthylens¹³). Molekulare Verbrennungswärme 370,440 Cal.¹⁴); 389,3 Cal.¹⁵) bei konstantem Druck; 372,3 Cal.¹⁶) bei konstantem Druck. Molekularzustand in flüssigem Sauerstoff¹⁷). Wird bei 325° in Gegenwart von reduziertem Nickel in Methan und Kohlenstoff umgewandelt. Zersetzung durch glühendes Magnesium¹⁸), Aluminium¹⁹). Verhalten bei der dunkeln elektrischen Entladung in Gegenwart von Stickstoff²⁰)²¹). Verbrennung mit Sauerstoff²²); in Gegenwart von Palladium²³). Gibt bei der langsamen Oxydation zunächst Acetaldehyd, dann Formaldehyd, Kohlenoxyd, Kohlensäure und Wasser²⁴). Flüssiges Äthan löst leicht Salzsäure, ist gegen Chlor indifferent²⁵). Chlor erzeugt Äthylchlorid und höher chlorierte Derivate²⁶)²⁷). Wird von kalter, konz. Schwefelsäure etwas stärker als Methan absorbiert²⁸). Einwirkung von Ozon²⁹); neben Acetaldehyd und Spuren von Formaldehyd bildet sich Äthylalkohol. Entflammung und Detonation in Gemischen mit Sauerstoff³⁰). Explosive Verbrennung³¹). Gleichgewicht $C_2H_6 \rightleftharpoons C_2H_4 + H_2$ ³²)³³). Thermische Zersetzung³⁴). Bestimmung im Ölgas neben Methan³⁴).

Hydrat des Äthans $C_2H_6 \cdot 7 H_2O$ ³⁵).

-
- 1) Hainlen, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **282**, 245 [1894].
 2) Ph. Guye, *Memoires de la Société de physique et d'histoire naturelle de Genève* **35**, 547, [1909]; *Bulletin de la Soc. chim.* [4] **5**, 339 [1909]. — Beaume u. Perrot, *Compt. rend. de l'Acad. des Sc.* **148**, 39 [1909].
 3) Olszewsky, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **27**, 3306 [1894].
 4) Kuenen, *Chem. Centralbl.* **1897**, II, 540.
 5) Kuenen u. Robson, *Philos. Mag.* [6] **3**, 622 [1902].
 6) Amar, *Compt. rend. de l'Acad. des Sc.* **144**, 482 [1907].
 7) Loria, *Anzeiger d. Akad. d. Wissensch. Krakau* **1909**, 195—207; *Chem. Centralbl.* **1909**, I, 1744.
 8) Leduc, *Compt. rend. de l'Acad. des Sc.* **148**, 1173 [1909].
 9) Schickendantz, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **109**, 116 [1859].
 10) Bunsen, *Gasometrische Methoden.* — Winkler, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **34**, 1419 [1901].
 11) Berthelot, *Jahresber. d. Chemie* **1867**, 344.
 12) Redgrove, *Chem. News* **95**, 301 [1907]. — Thomlinson, *Chem. News* **93**, 37 [1906].
 13) Frankland, *Journ. Chem. Soc.* **47**, 236 [1885].
 14) Thomson, *Thermochemische Untersuchungen* **4**, 51 [1889].
 15) Berthelot, *Annales de Chim. et de Phys.* [5] **23**, 180, 229 [1881].
 16) Berthelot u. Matignon, *Annales de Chim. et de Phys.* [6] **30**, 559 [1893].
 17) Hunter, *Chem. Centralbl.* **1906**, II, 485.
 18) Lidow u. Kusnezow, *Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft* **37**, 940—943 [1905]; *Chem. Centralbl.* **1906**, I, 330.
 19) M. Kusnezow, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **40**, 2871 [1907].
 20) Berthelot, *Compt. rend. de l'Acad. des Sc.* **126**, 569 [1898].
 21) Briner u. Durand, *Journ. de Chimie physique* **7**, 1 [1909].
 22) Bone Drugman u. Andrew, *Journ. Chem. Soc.* **89**, 664, 1616 [1905].
 23) Richardt, *Zeitschr. f. anorgan. Chemie* **38**, 87 [1904]; *Gas* **47**, 593 [1904].
 24) Bone u. Stockings, *Journ. Chem. Soc.* **85**, 696 [1903]. — Armstrong, *Proc. Roy. Soc.* **74**, 86 [1904].
 25) Stock u. Siebert, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **38**, 3842 [1905].
 26) Schorlemmer, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **131**, 76 [1864]; **132**, 234 [1864].
 27) Darling, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **150**, 216 [1869].
 28) Worstall, *Amer. Chem. Soc.* **21**, 249 [1899].
 29) Bone, Drugman u. Andrew, *Journ. Chem. Soc.* **89**, 652, 660, 1614 [1906].
 30) Bone u. Drugman, *Proc. Chem. Soc.* **20**, 127 [1904].
 31) Bone, *Chem. News* **97**, 196 [1908]. — Bowne u. Coward, *Journ. Chem. Soc.* **93**, 1197 [1908].
 32) J. Sand, *Zeitschr. f. physikal. Chemie* **60**, 237 [1907].
 33) v. Wartenberg, *Zeitschr. f. physiol. Chemie* **61**, 366 [1907].
 34) Ed. Graef, *Journ. f. Gasbel.* **46**, 524 [1903].
 35) De Forcrand, *Compt. rend. de l'Acad. des Sc.* **135**, 959 [1902].

Äthylfluorid $C_2H_5Fl = CH_3 \cdot CH_2Fl$. Durch Einwirkung von Fluorsilber auf Äthyljodid¹⁾. Wirkt narkotisch und zugleich durch seinen Fluorgehalt giftig²⁾. — Gas. Verflüssigt sich bei -32° . Spez. Gew. 1,7. Sehr leicht löslich in abs. Alkohol.

Äthylenfluorid $C_2H_4Fl_2 = CH_2Fl \cdot CH_2Fl$. Aus $C_2H_4 \cdot Br_2$ und Fluorsilber³⁾. Gas. **Fluorechlorderivate des Äthans.**⁴⁾

Äthylchlorid (Chloräthyl, Aether chloratus).

Mol.-Gewicht 64,35.

Zusammensetzung: 37,3% C, 7,8% H, 54,9% Cl.



Bildung: Aus Chlorameisensäureäthylester und Aluminiumchlorid. Aus Chlorschwefel oder Metallchloriden wie Antimonchlorid, Zinchlorür, Eisenchlorid, Wismutchlorid und Aluminiumchlorid und Alkohol⁵⁾. Aus Alkohol und Salzsäure⁶⁾. Aus Äthan und Chlor⁷⁾.

Darstellung: In eine durch Eis gekühlte Lösung von geschmolzenem Zinkchlorid in der doppelten Menge 95 proz. Alkohols leitet man gasförmige Salzsäure; dann erwärmt man unter Rückflußkühlung und wäscht das entweichende Äthylchlorid mit Wasser und Schwefelsäure⁸⁾⁹⁾. Äthylalkohol und möglichst konz. wässrige Salzsäure werden unter Druck (bei 40 Atm.) längere Zeit auf 150° erhitzt (Technisches Verfahren). Apparat zur Verflüssigung¹⁰⁾.

Physiologische Eigenschaften: Wird als lokales Anästhesierungsmittel (durch die Erzeugung starker Verdunstungskälte) verwendet. Seit etwa fünfzehn Jahren ist es auch zur allgemeinen Inhalationsnarkose in Anwendung gekommen. Es eignet sich zu nicht tiefen, kurzen Narkosen. War früher als Hauptbestandteil des Spiritus Aetheris chlorati als Excitans fast in allen Ländern officinell.

Letale Dosis, die Stillstand des mit Kochsalzgummilösung gespeisten isolierten Froschherzens nach 30 Minuten bewirkt, bei einer Konzentration von 0,0248 Gramm-Molen per Liter¹¹⁾. Löslichkeit im Blut doppelt so groß wie im Wasser, die Wirkung auf Herzmuskulatur, auf das Zentralvasomotorensystem, auf Respiration und Blutdruck ist der des Chloroforms ähnlich, aber nicht so intensiv (zur Erzielung der gleichen Wirkung ist die 19fache Konzentration erforderlich)¹²⁾. Mit einem Sauerstoffgemisch läßt sich an Tieren ohne Zwischenfall einstündige Narkose erzielen¹³⁾. Äthylchlorid dringt ohne Gefahr für den Organismus, sehr rasch ins Blut, da es sehr leicht wieder entfernt wird; bei Intoxikationsfällen bietet deshalb künstliche Atmung große Sicherheit¹⁴⁾. Über toxische Wirkung siehe noch Kobert¹⁵⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Flüssigkeit. Schmelzp. $-142,5^\circ$ ¹⁶⁾; $-141,6^\circ$ ¹⁷⁾. Siedep. $+12,5^\circ$ ¹⁸⁾. Spez. Gew. 0,9214 bei 0° ¹⁹⁾; 0,9176 bei 8° ¹⁹⁾; 0,92295 bei 2° ¹⁹⁾; 0,91708 bei 6° ¹⁹⁾. Dampftension²⁰⁾. Binnendruck²¹⁾. Verbrennungswärme (bei 18°) 321,930 Cal.²²⁾. Verhältnis der spezifischen Wärmen bei konstantem Druck und bei

1) Moissan, Annales de Chim. et de Phys. [6] **19**, 272 [1890].

2) C. Binz, Verhandl. d. internat. med. Congr. zu Berlin **2**, 63.

3) Chabrié, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, Ref. 40 [1891].

4) Fréd. Swarts, Chem. Centralbl. **1903**, I, 13.

5) Rouelle [1759].

6) Basse [1801].

7) Darling, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **150**, 216 [1869].

8) Groves, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **174**, 372 [1874]. — Krüger, Journ. f. prakt. Chemie [2] **14**, 195 [1876].

9) Geuther, Zeitschr. f. Chemie **1871**, 147.

10) Krécy, Chem.-Ztg. **29**, 310 [1905].

11) R. Zöpfl, Archiv d. Pharmazie **49**, 89 [1844].

12) Embley, Proc. Roy. Soc., Ser. B, **78**, 391 [1907].

13) Rosenthaler u. Berthelot, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **146**, 43 [1907].

14) Nieloux u. Camus, Chem. Centralbl. **1908**, I, 878.

15) Kobert, Lehrbuch der Intoxikationen. 1906. 2. Aufl. S. 910—911.

16) Schneider, Zeitschr. f. physikal. Chemie **22**, 233 [1897].

17) Guttman, Proc. Chem. Soc. **21**, 206 [1905]; Journ. Chem. Soc. **87**, 1037 [1905].

18) Regnault, Jahresber. d. Chemie **1863**, 67.

19) Perkin, Journ. f. prakt. Chemie [2] **31**, 491 [1885].

20) Regnault u. Schacherl, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **206**, 70 [1880].

21) Winther, Chem. Centralbl. **1908**, I, 98.

22) Thomsen, Thermochemische Untersuchungen **4**, 91 [1889].

konstantem Volumen $\frac{c_p}{c_v}$ 1). Leitfähigkeit und Dielektrizitätskonstante²⁾. Äthylchlorid als ebullioskopisches Mittel³⁾, als dissoziierendes Mittel⁴⁾. Ionisierungsvermögen⁵⁾, molekulares⁶⁾. Ionisation durch α -Uranstrahlen⁷⁾, durch X-Strahlen⁸⁾, durch sekundäre γ -Strahlen⁹⁾. Ionenbeweglichkeit und Diffusion¹⁰⁾. Äthylchlorid färbt die Flamme grün. Verbindungen mit Schwefelsäureanhydrid¹¹⁾. Beim Leiten über glühenden Kalk entstehen Methan, Wasserstoff und Essigsäure¹²⁾. Wird durch überschüssigen Wasserstoff und reduziertes Nickel unterhalb 250° in Chlorwasserstoff und Äthylen gespalten¹³⁾. Ebenso wirken oberhalb 260° die zweiwertigen, wasserfreien Chloride der Metalle Fe, Ni, Co, Cd, Pb, Ba u. a.¹⁴⁾. Einwirkung von Brom auf Äthylchlorid im Sonnenlicht¹⁵⁾. Mit Brom und Eisendraht entsteht bei 100° Äthylbromid und Äthylenbromid¹⁶⁾. Chlor reagiert im Sonnenlicht leicht mit Äthylchlorid; Chlororderivate¹⁷⁾¹⁸⁾¹⁹⁾²⁰⁾²¹⁾. Primäre Bildung von Äthylidenchlorid bei der Einwirkung von Chlor²²⁾. Einwirkung auf Magnesium²³⁾. Mit Wasser bildet Äthylchlorid bei 0° ein Hydrat²⁴⁾. Mischbarkeit wässriger Lösungen²⁵⁾. Geschwindigkeit der Bildung²⁶⁾.

Äthylenchlorid (Elaylchlorid, Liquor hollandicus) $C_2H_4Cl_2 = CH_2Cl \cdot CH_2Cl$. Bildung: Beim Chlorieren von Äthylen²⁷⁾. Beim Einleiten von Äthylen in Antimonpentachlorid oder geschmolzenes Kupferchlorid²⁸⁾. Aus Äthylchlorid und Antimonpentachlorid im Rohr bei 100°²⁹⁾. Aus Äthylendiamin und Nitrosylchlorid³⁰⁾. — Darstellung: In ein Gemenge von 2 T. Braunstein, 3 T. Kochsalz, 4 T. Wasser und 5 T. Schwefelsäure leitet man Äthylen. Ist das Gemisch gelb geworden, so destilliert man ab³¹⁾. Anwendung: Wie Chloroform zu reizenden und schmerzstillenden Einreibungen; als Inhalations-Anaestheticum (nicht ungefährlicher als Chloroform)³²⁾. Bei Kaninchen hat man langsam vorübergehende intensive Hornhauttrübung entstehen sehen³³⁾, auch bei innerlicher und subcutaner Applikation (schäd-

- 1) Fürstenau, Chem. Centralbl. **1909**, I, 254.
- 2) Everstein, Chem. Centralbl. **1902**, II, 318.
- 3) Beckmann u. Junker, Chem. Centralbl. **1907**, II, 1771.
- 4) Timmermans, Chem. Centralbl. **1907**, I, 1006.
- 5) Braggs u. Kleeman, Chem. Centralbl. **1906**, I, 1523.
- 6) Kleeman, Chem. Centralbl. **1907**, II, 128.
- 7) Laby, Chem. Centralbl. **1907**, II, 127.
- 8) Crowther, Chem. Centralbl. **1909**, I, 1378, 1379.
- 9) Kleeman, Chem. Centralbl. **1909**, II, 1196.
- 10) Wellisch, Chem. Centralbl. **1909**, I, 1376.
- 11) Purgold, Zeitschr. f. Chemie **1868**, 669; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **6**, 502 [1873].
- 12) L. Meyer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **139**, 282 [1866].
- 13) Sabatier u. Mailhe, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **138**, 407 [1904].
- 14) Sabatier u. Mailhe, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **141**, 328 [1905].
- 15) Denzel, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **195**, 204 [1878].
- 16) V. Meyer u. Petrenko, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 3307 [1892].
- 17) Beilstein, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **113**, 110 [1860].
- 18) Geuther, Jahresber. d. Chemie **1870**, 436; Zeitschr. f. Chemie **1871**, 147.
- 19) Städel, Zeitschr. f. Chemie **1871**, 197, 513; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **6**, 1403 [1873]; Annalen d. Chemie u. Pharmazie **195**, 182 [1878].
- 20) Krämer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **3**, 257 [1870].
- 21) Pierre, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **80**, 125 [1851].
- 22) Städel, Chem. Centralbl. **1909**, II, 1840. — D'Ans u. Kautzsch, Chem. Centralbl. **1909**, II, 1840.
- 23) Spencer u. Crewdson, Chem. Centralbl. **1899**, I, 146.
- 24) Villard, Annales de Chim. et de Phys. [7] **11**, 384 [1897].
- 25) Fühner, Chem. Centralbl. **1909**, I, 1537.
- 26) Kailan, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **351**, 186 [1907]; Monatshefte f. Chemie **28**, 559 [1907].
- 27) Deiman, Troostwyk, Bondt u. Lauwerenburgh, Crel's Annalen **2**, 200 [1795].
- 28) Wöhler, Poggend. Annalen **13**, 297.
- 29) V. Meyer u. Müller, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 4249 [1891]; Journ. f. prakt. Chemie [2] **46**, 173 [1892]. — Krämer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **3**, 259 [1870]. Städel, Zeitschr. f. Chemie **1871**, 197; Annalen d. Chemie u. Pharmazie **195**, 183 [1878].
- 30) Solonina, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **30**, 606 [1898]; Chem. Centralbl. **1899**, I, 25.
- 31) Limpricht, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **94**, 245 [1855].
- 32) R. Dubois, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **107**, 482 [1888].
- 33) Panas, Archive d'Ophtalmie **1889**, 77. — Faravelli, Arch. per la sciences medic. **16**, 79 [1892]. — Bullot, Soc. belg. d'Ophtalmol. **1896**, 20. Dez.

liche Wirkung der Substanz vom Kammerwasser aus, siehe Ähnliches bei Naphthalin: Naphthalinkatarakt). — Physikalische und chemische Eigenschaften: Flüssigkeit. Schmelzp. -36° (korr.)¹⁾; $-42,0^{\circ}$ ²⁾. Siedep. $83,5^{\circ}$ (korr.)³⁾; $83,3^{\circ}$ bei 749 mm⁴⁾; $84,5$ bis 85° bei 750,9 mm⁵⁾; $83,7^{\circ}$ bei 760 mm⁶⁾. Spez. Gew. 1,28082 bei $0^{\circ}/4^{\circ}$ ³⁾; 1,28238 bei $0^{\circ}/4^{\circ}$ ⁶⁾; 1,2656 bei $9,8^{\circ}/4^{\circ}$ ⁴⁾; 1,2562 bei 20° ⁷⁾; 1,2521 bei $20^{\circ}/4^{\circ}$ ⁵⁾; 1,1576 bei $83,3^{\circ}/4^{\circ}$ ⁴⁾; 1,280149 — 0,0015277 t + 0,05136 t². Löslichkeit in Wasser⁸⁾. Binnendruck⁹⁾. Kompression und Oberflächenspannung¹⁰⁾. Molekulardepression in Äthylencyanid¹¹⁾. Molekulare Siedepunktserhöhung und Verdampfungswärme¹²⁾. Partialdampfdruck im Gemisch mit Benzol¹³⁾. Refraktionskoeffizient¹⁴⁾ bei t°: $n_A = 1,441466 - 0,000446 t$ ¹⁵⁾. Refraktionskoeffizient $\mu t/D = 1,455464 - 0,00055386 t$ ¹⁶⁾. Molekularrefraktion 34,06¹⁵⁾. Capillaritätskonstante beim Siedep. $a^2 = 4,198$ ¹⁷⁾. Verbrennungswärme als Dampf bei $18^{\circ} = 272,000$ Cal.¹⁸⁾. Absorptionsspektrum¹⁹⁾. Verdampfungswärme²⁰⁾. Magnetisches Drehungsvermögen²¹⁾. Zerfall bei dunkler Rotglut (über Bimsstein geleitet)²²⁾. Alkoholisches Kali, sowie Kalium²³⁾, zersetzen Äthylchlorid unter Bildung von Vinylchlorid und Chlorkalium. Durch Einwirkung von Ammoniak entstehen Basen, in denen zwei Wasserstoffatome des Ammoniaks durch die Äthylengruppe ersetzt sind, wie $N_2H_4 \cdot C_2H_4$, $N_2H_2 \cdot (C_2H_4)_2$ und andere. Thermischer Zerfall in HCl und Monochloräthylen²⁴⁾. Einwirkung von Aluminiumchlorid²⁵⁾; von Metallammonium²⁶⁾. Bei 50 Atm. Druck und 0° existiert ein Hydrat²⁷⁾.

Äthylidenchlorid $C_2H_4Cl_2 = CH_3 \cdot CHCl_2$. Bildung: Aus Äthylchlorid und Chlor²⁸⁾²⁹⁾. Aus Aldehyd und Phosphorpentachlorid³⁰⁾. Aus Acetylenkupfer und konz. Salzsäure³¹⁾. Als Nebenprodukt bei der Chloralfabrikation. Ferner Müller³²⁾. — Physiologische Eigenschaften: Es ist als Ersatz für Chloroform empfohlen worden, besitzt aber gefährliche Nebenwirkungen, da es exzitierend wirkt und Herzschwäche hervorruft³³⁾. — Physikalische und chemische Eigenschaften: Flüssigkeit. Schmelzp. $-101,5^{\circ}$ ³⁴⁾. Siedep. $59,9^{\circ}$ (korr.)³⁵⁾; $57,4$ — $57,6^{\circ}$ bei 750,9 mm³⁶⁾. Spez. Gew.³⁶⁾ 1,2044 bei 0° ³⁵⁾; 1,1863 bei $12,24^{\circ}/4^{\circ}$ ³⁵⁾; 1,1743

- 1) Schneider, Zeitschr. f. physikal. Chemie **19**, 157 [1896].
- 2) Haase, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 1053 [1893].
- 3) Thorpe, Journ. Chem. Soc. **37**, 182 [1880].
- 4) R. Schiff, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **220**, 96 [1883].
- 5) Brühl, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **203**, 10 [1880].
- 6) J. Timmermans, Bulletin de la Soc. chim. Belg. **24**, 244 [1910].
- 7) Haagen, Bulletin de la Soc. chim. **10**, 355 [1868].
- 8) Rex, Zeitschr. f. physikal. Chemie **55**, 355 [1906].
- 9) Winther, Zeitschr. f. physikal. Chemie **60**, 756 [1907].
- 10) Richards u. Mathews, Chem. Centralbl. **1908**, I, 1020.
- 11) Bruni u. Manuelli, Zeitschr. f. Elektrochemie **11**, 860 [1905].
- 12) Walden, Chem. Centralbl. **1909**, I, 893.
- 13) Rosanoff u. Easley, Journ. Amer. Chem. Soc. **31**, 953 [1909].
- 14) Landolt u. Jahn, Zeitschr. f. physikal. Chemie **10**, 313 [1892].
- 15) Kanonnikow, Diss. Kasan 1880. S. 105.
- 16) Weegmann, Zeitschr. f. physikal. Chemie **2**, 236 [1888].
- 17) R. Schiff, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **223**, 72 [1884].
- 18) Thomsen, Thermochemische Untersuchungen **4**, 104 [1889].
- 19) Spring, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **16**, 1 [1897].
- 20) Jahn, Zeitschr. f. physikal. Chemie **11**, 791 [1893].
- 21) Perkin, Journ. Chem. Soc. **69**, 1237 [1896]. — Schönrock, Zeitschr. f. physikal. Chemie **11**, 785 [1893].
- 22) Biltz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 3524 [1902].
- 23) Liebig, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **14**, 37 [1836].
- 24) Biltz u. Küpper, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 2398 [1804].
- 25) Mouneyrat, Bulletin de la Soc. chim. [3] **19**, 446 [1898].
- 26) Chablay, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **142**, 93 [1906].
- 27) Villard, Annales de Chim. et de Phys. [7] **11**, 388 [1897].
- 28) Regnault, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **33**, 312 [1840].
- 29) Damoiseau, Bulletin de la Soc. chim. **27**, 113 [1877].
- 30) Beilstein, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **113**, 110 [1859].
- 31) Sabanejew, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **178**, 111 [1875].
- 32) Müller, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **258**, 53 [1890].
- 33) Kobert, Lehrbuch der Intoxikationen. 2. Aufl. **2**, 912.
- 34) Schneider, Zeitschr. f. physikal. Chemie **22**, 233 [1897].
- 35) Thorpe, Journ. Chem. Soc. **37**, 183 [1880].
- 36) R. Schiff, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **221**, 96 [1883].

bei $20^{\circ}/4^{\circ}$ 1). Refraktionskoeffizient²⁾ bei $24,7^{\circ}$ $n_A = 1,405724$. Refraktionskoeffizient $\mu t/D = 1,428807 - 0,00060111 t^3$). Molekularrefraktion $34,10$ 4). Kritische Temperatur $254,5^{\circ}$ 5). Capillaritätskonstante beim Siedep. $a^2 = 3,684$ 6). Spezifische Zähigkeit⁷⁾. Verdampfungswärme⁸⁾. Verbrennungswärme für 1 Mol. bei konstantem Druck $267,1$ Cal. 9). Verbrennungswärme (als Dampf bei 18°) $272,050$ Cal. 10). Dielektrizitätskonstante¹¹⁾. Elektromagnetische Drehung¹²⁾. Alkoholisches Kali bewirkt Zerfall in Chloräthylen und Salzsäure. Einwirkung von Natrium bei $180-200^{\circ}$ 13). Durch Chlorieren erhält man zunächst 1,1,1-Trichloräthan und 1,1,2-Trichloräthan. Äthylidenchlorid und Äthylamin¹⁴⁾. Thermischer Zerfall in Salzsäure und Äthylchlorid¹⁵⁾. Mit Wasser bildet Äthylidenchlorid bei 0° ein Hydrat, das aus regulären Krystallen besteht¹⁶⁾.

Äthylen-trichlorid; 1,1,1-Trichloräthan $C_2H_3Cl_3 = CH_3 \cdot CCl_3$. Aus Äthylchlorid durch Chlorieren¹⁷⁾¹⁸⁾. Flüssigkeit. Siedep. $74,5^{\circ}$. Spez. Gew. $1,3657$ bei 0° ; $1,3249$ bei $26^{\circ}/4^{\circ}$. Refraktionskoeffizient bei 21° $n_A = 1,419861$. Molekularrefraktion $42,0$ 19). Einwirkung von Natriumalkoholat²⁰⁾.

Chloräthylenchlorid; 1,1,2-Trichloräthan $C_2H_3Cl_3 = CH_2Cl \cdot CHCl_2$. Bildung: Aus Äthylchlorid und Chlor²¹⁾ oder Antimonpentachlorid²²⁾. Aus 1,1-Dichloräthan und Antimonpentachlorid²³⁾. Aus α -Dichloräthylalkohol und Phosphorpentachlorid²⁴⁾. Aus Äthylchlorid und Phosphorpentachlorid²⁵⁾. Bildung²⁶⁾. — Flüssigkeit. Siedep. 114° ; $113,5-114^{\circ}$ bei $753,2$ mm. Spez. Gew. $1,4784$ bei 0° ; $1,4406$ bei $25,5^{\circ}/0^{\circ}$; $1,4577$ bei $9,4^{\circ}/4^{\circ}$; $1,29453$ bei $113,5^{\circ}/4^{\circ}$ 27). Refraktionskoeffizient bei 22° $1,471928$. Molekularrefraktion $42,26$ 28). Verbrennungswärme (als Dampf bei 18°) $262,480$ Cal. 29). Einwirkung von Ammoniak³⁰⁾, von Natrium³¹⁾.

a-Tetrachloräthan $C_2H_2Cl_4 = CCl_3 \cdot CH_2Cl$. Durch Chlorieren von Chloräthylenchlorid³²⁾ oder Äthylchlorid³³⁾. Aus s-Tetrachloräthan in Gegenwart von Aluminiumchlorid

-
- 1) Brühl, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **203**, 11 [1880].
 2) Landolt u. Jahn, Zeitschr. f. physikal. Chemie **10**, 313 [1892].
 3) Weegmann, Zeitschr. f. physikal. Chemie **2**, 236 [1888].
 4) Kanonnikow, Dissertation Kasan 1880. S. 107.
 5) Pawlesky, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 2633 [1883].
 6) R. Schiff, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **223**, 73 [1884].
 7) Přibram u. Handl, Monatshefte f. Chemie **2**, 650 [1881].
 8) Jahn, Zeitschr. f. physikal. Chemie **11**, 791 [1893].
 9) Berthelot u. Ogier, Bulletin de la Soc. chim. **36**, 68 [1881].
 10) Thomsen, Thermochemische Untersuchungen **4**, 105 [1889].
 11) Jahn u. Möller, Zeitschr. f. physikal. Chemie **13**, 386 [1894].
 12) Schönrock, Zeitschr. f. physikal. Chemie **11**, 785 [1893].
 13) Tollens, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **137**, 311 [1866].
 14) Hofmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 1907 [1884].
 15) Boltz u. Küpper, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 2398 [1904].
 16) Villard, Annales de Chim. et de Phys. [7] **11**, 387 [1897].
 17) Regnault, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **33**, 317 [1840].
 18) Geuther, Jahresber. d. Chemie **1870**, 435.
 19) Kannonnikow, vgl. Städel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 2563 [1882].
 20) Geuther, Zeitschr. f. Chemie **1871**, 128.
 21) Krämer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **3**, 261 [1870].
 22) Regnault, Annales de Chim. et de Phys. [2] **69**, 151 [1838].
 23) V. Meyer u. Müller, Journ. f. prakt. Chemie [2] **46**, 174 [1892].
 24) De Lacre, Bulletin de la Soc. chim. **47**, 959 [1887].
 25) Colson u. Gautier, Jahresber. d. Chemie **1886**, 628.
 26) Müller, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **258**, 58 [1890].
 27) R. Schiff, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **220**, 97 [1883]. — Vgl. Pierre, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **80**, 127 [1851]. — Städel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 2563 [1882].
 28) Kanonnikow, Diss. Kasan 1880.
 29) Thomsen, Thermochemische Untersuchungen **4**, 110 [1889].
 30) Engel, Bulletin de la Soc. chim. **48**, 97 [1887].
 31) Brunner u. Brandenburg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 1496 [1877]; **11**, 61 [1878].
 32) Regnault, Annales de Chim. et de Phys. [2] **69**, 162 [1838].
 33) Laurent, Annales de Chim. et de Phys. **22**, 292 [1837].

durch Umlagerung bei 110° ¹⁾. Bildung²⁾. — Flüssigkeit. Siedep. $135,1^{\circ}$ (korr.)³⁾; $129,5$ bis 130° ; 130 — 135° . Spez. Gew. $1,5825$ bei 0° ; $1,5424$ bei $26^{\circ}/0^{\circ}$. Refraktionskoeffizient bei t° $n_A = 1,477156 - 0,000437 t$. Molekularrefraktion $50,72$ ⁴⁾.

s-Tetrachloräthan $C_2H_2Cl_4 = CHCl_2 \cdot CHCl_2$. Aus Äthylenchlorid⁵⁾ oder Dichloraldehyd⁶⁾ und Phosphorpentachlorid. Aus Acetylen und Antimonpentachlorid⁷⁾. Darstellung größerer Mengen aus Acetylen und Chlor⁸⁾. — Flüssigkeit. Siedep. 147° (korr.). Spez. Gew. $1,614$ bei 0° ; $1,578$ bei $24,3^{\circ}$ ⁶⁾; $1,6258$ bei 0° ; $1,5897$ bei $26^{\circ}/0^{\circ}$. Refraktionskoeffizient bei t° $n_A = 1,490509 - 0,000443 t$. Molekularrefraktion $50,60$ ⁴⁾. Gibt mit alkoholischem Kali Trichloräthylen⁷⁾; mit Zink in alkoholischer Lösung Acetylen. Lagert sich beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid auf 110° teilweise in a-Tetrachloräthan um⁹⁾. Bei viertägigem Erhitzen auf 360° tritt Zerfall in Perchlorbenzol und Salzsäure ein. Bromieren in Gegenwart von Aluminiumchlorid⁹⁾.

Pentachloräthan $C_2HCl_5 = CHCl_2 \cdot CCl_3$. Beim Chlorieren von Äthylchlorid¹⁰⁾ oder Äthylchlorid¹¹⁾. Aus Chloral und Phosphorpentachlorid¹²⁾ oder Aluminiumchlorid¹³⁾. — Erstarrt unterhalb -18° . Siedep. $159,1^{\circ}$ (korr.)¹⁴⁾; $161,7^{\circ}$ ¹⁵⁾. Spez. Gew. $1,70893$ bei 0° ¹⁴⁾; $1,69263$ bei $10,15^{\circ}/4^{\circ}$ ¹⁴⁾. Ausdehnungskoeffizient¹⁴⁾. Refraktionskoeffizient bei $25,1^{\circ}$ $n_A = 1,487094$. Molekularrefraktion $59,05$ ¹⁵⁾. Zerfällt mit alkoholischem Kali in Tetrachloräthylen und Chlorkalium.

Hexachloräthan; Perchloräthan $C_2Cl_6 = CCl_3 \cdot CCl_3$. Beim Chlorieren verschiedener Äthan- und Äthylenverbindungen, so z. B. Äthylchlorid¹⁶⁾, Äthyläther¹⁸⁾, Perchloräthylen¹⁶⁾, aus Acetylentetrabromid und Äthylenbromid (in Gegenwart von Aluminiumchlorid)¹⁹⁾. Aus Isopropylchlorid oder Isobutylchlorid und Jodtrichlorid bei 200° ²⁰⁾. Ferner aus Perchlorameisensäureäthylester durch Aluminiumchlorid²¹⁾. Aus Acetylchlorid und viel Phosphorpentachlorid bei 180° ²²⁾. Aus Pentabromäthan und Antimonpentachlorid²³⁾. Aus Chloral durch Halogene (außer Fluor) in Gegenwart von Aluminiumchlorid¹⁶⁾. Pyrogene Bildung aus Perchlormethan²⁴⁾ mittels Kupfer und mittels molekularem Silber²⁵⁾²⁶⁾. Aus Chlorstickstoff in Chloroformlösung im Sonnenlicht²⁷⁾. — Darstellung: Aus Pentachloräthan (1 T.), Aluminiumchlorid ($1/5$ T.) und trockenem Chlor bei 70° . Oder aus Acetylentetrachlorid, Aluminiumchlorid und trockenem Chlor bei 120° ²⁸⁾²⁹⁾³⁰⁾³¹⁾. — Physiologische Eigen-

1) Mouneyrat, Annales de Chim. et de Phys. [3] **19**, 499 [1898].

2) Müller, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **258**, 59 [1890].

3) Geuther u. Brockhoff, Jahresber. d. Chemie **1873**, 317. — Pierre, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **80**, 130 [1851]. — Städel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 2563 [1882]; Annalen d. Chemie u. Pharmazie **195**, 187 [1879].

4) Kanonnikow, Diss. Kasan 1880.

5) Colson u. Gautier, Jahresber. d. Chemie **1886**, 628.

6) Paternò u. Pisati, Jahresber. d. Chemie **1871**, 508.

7) Berthelot u. Jungfleisch, Annalen d. Chemie u. Pharmazie, Suppl. **7**, 254 [1870].

8) Mouneyrat, Bulletin de la Soc. chim. [3] **19**, 447 [1898].

9) Mouneyrat, Bulletin de la Soc. chim. [3] **19**, 499 [1898].

10) Regnault, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **33**, 321 [1840].

11) Pierre, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **80**, 130 [1851].

12) Paternò, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **151**, 117 [1869].

13) Mouneyrat, Bulletin de la Soc. chim. [3] **19**, 182 [1898].

14) Thorpe, Journ. Chem. Soc. **37**, 192 [1880].

15) Kanonnikow, Diss. Kasan 1880.

16) Laurent, Annales de Chim. et de Phys. [2] **64**, 328 [1837].

17) Faraday, Annales de Chim. et de Phys. [2] **18**, 48 [1821].

18) Regnault, Annales de Chim. et de Phys. **34**, 29 [1840].

19) Mouneyrat, Bulletin de la Soc. chim. [3] **17**, 794 [1897].

20) Kraft u. Merz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **8**, 1298 [1875].

21) Müller, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **258**, 63 [1890].

22) Hübner u. Müller, Zeitschr. f. Chemie **1870**, 328.

23) Elbs u. Neumann, Journ. f. prakt. Chemie [2] **58**, 254, 1185 [1898].

24) Kolbe, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **54**, 147 [1845].

25) Radiszewski, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 834 [1884].

26) Goldschmidt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 928 [1881].

27) Hentschel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 1437 [1897].

28) Mouneyrat, Bulletin de la Soc. chim. [3] **19**, 454 [1898].

29) Michel, Chem. Centralbl. **1906**, II, 746.

30) Salzbergwerk Neustadt, Chem. Centralbl. **1906**, II, 1297.

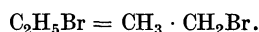
31) Konsortium für elektrochemische Industrie, Chem. Centralbl. **1907**, II, 2089.

schaften: In ölicher Lösung subcutan injiziert, ruft Hexachloräthan Schlafsucht, andererseits auch Krämpfe hervor. Innerlich wird es nur langsam und unvollkommen resorbiert¹⁾. — Krystalle aus Alkohol-Äthergemisch, campherartig riechende Tafeln. Existiert in drei Formen²⁾ Krystallographische Bestimmung³⁾. Ausdehnung bei der polymorphen Umwandlung⁴⁾. Siedep. 185° (korr). Siedep. 187°⁵⁾. Spez. Gew. 2,011. Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck 110 Cal.⁶⁾. Einwirkung von alkoholischem Kali im Rohr bei 100°⁷⁾. Fixes Alkali erzeugt bei 200° Oxalsäure⁸⁾. Einwirkung von Natriumalkoholat⁹⁾. Nascierender Wasserstoff, alkoholisches Kaliumsulfhydrat bewirken Bildung von Perchloräthylen; ebenso wirkt fein verteiltes Silber und Leiten von Hexachloräthandämpfen durch rotglühende Röhren¹⁰⁾. Nebenprodukte dabei¹¹⁾. Bildet sich stets bei den Explosionen, die beim Chlorieren von Acetylen stattfinden¹²⁾.

Äthylbromid (Bromäthyl, Aethylum bromatum, Aether bromatus, Aether hydrobromicus).

Mol.-Gewicht 109.

Zusammensetzung: 22,0% C, 4,6% H, 73,4% Br.



Bildung: Aus Brom¹³⁾ oder Phosphortribromid¹⁴⁾, oder Phosphor, Brom¹⁵⁾ und Alkohol. Durch Anlagerung von Bromwasserstoffsäure an Äthylen in Gegenwart von Aluminiumbromid¹⁶⁾. Bei der trocknen Destillation von $\text{AlBr}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ ¹⁷⁾.

Darstellung:¹⁸⁾ Man destilliert ein Gemisch von 7 T. 95proz. Alkohol, 12 T. konz. Schwefelsäure und 12 T. Kaliumbromid. Das mit Kaliumcarbonat und mit Wasser gewaschene Rohprodukt wird nach dem Trocknen über Chlorcalcium mit $\frac{1}{10}$ seines Gewichtes Mandel- oder Olivenöl gemischt und aus dem Wasserbad rektifiziert (Deutsches Arzneibuch). Für medizinische Zwecke wird auch die Darstellung aus Äthylschwefelsäure und Bromkalium empfohlen¹⁹⁾. Darstellung aus Alkohol: Zu einem Gemisch von 10 g rotem Phosphor und 60 g Alkohol von 95% läßt man allmählich 60 g Brom unter Umschütteln und Abkühlung zufließen. Nach einigen Stunden destilliert man das gebildete Bromäthyl aus dem Wasserbad ab; das Destillat wird nach wiederholtem Waschen mit Sodalösung und Wasser und nach dem Trocknen mit Chlorcalcium rektifiziert²⁰⁾. Darstellung²¹⁾. Prüfung des Aether bromatus²²⁾. Trennung von Äther²³⁾.

Verwendung: Zu sehr zahlreichen organischen Synthesen (Alkylierungen). Zur Anästhesierung.

-
- 1) Kobert, Lehrbuch der Intoxikationen. 1906. 2. Aufl. **2**, 638.
 2) Lehmann, Journ. f. Chemie **1883**, 369.
 3) Gossner, Zeitschr. f. Krystallographie **38**, 111 [1903]; Chem. Centralbl. **1903**, II, 1053.
 4) Steinmetz, Zeitschr. f. physikal. Chemie **52**, 449 [1905].
 5) Hahn, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 1735 [1878].
 6) Berthelot, Annales de Chim. et de Phys. [6] **28**, 132 [1893].
 7) Berthelot, Jahresber. d. Chemie **1858**, 396.
 8) Geuther, Jahresber. d. Chemie **1859**, 277.
 9) Geuther u. Brockhoff, Jahresber. f. Chemie **1873**, 316.
 10) Prudhomme, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **156**, 342 [1870].
 11) Armstrong, Jahresber. d. Chemie **1870**, 397.
 12) Nieuwland, Zeitschr. f. Gasbel. **48**, 387 [1904]; Chem. Centralbl. **1905**, I, 156.
 13) Loewig, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **3**, 288 [1832].
 14) Sachs, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **31**, 43 [1899]; Chem. Centralbl. **1899**, I, 1066.
 15) Serullas, Annales de Chim. et de Phys. [2] **34**, 99 [1826].
 16) Gustavson, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **16**, 95 [1884].
 17) Plotnikow, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **40**, 1247 [1908]; Chem. Centralbl. **1909**, 493.
 18) De Vriy, Jahresber. d. Chemie **1857**, 441.
 19) Wagners Jahresber. **1878**, 538; Pharmaz. Centralhalle **31**, 167 [1890].
 20) Meyer u. Jacobson, Lehrbuch der organischen Chemie. **1**, 188 [1893].
 21) Fournier, Chem. Centralbl. **1906**, II, 1042.
 22) Schweissinger, Pharmaz. Centralhalle **49**, 931—932 [1908]; Chem. Centralbl. **1909**, I, 51.
 23) Riedel, D. R. P. 52982. — Friedländer, Fortschritte der Teerfarbenfabrikation **2** 551.

Physiologische Eigenschaften: Wurde 1858 von Tournville und Nunnely als Anæstheticum empfohlen. Anæsthetische Wirkung¹⁾²⁾. Langgard (1887) wies die Schädlichkeit der mit Hilfe von Bromphosphor erhaltenen Präparate nach. In Dampfform eingeatmet bewirkt es wie Äther Anæsthesie. Puls und Atmung werden anfangs beschleunigt, dann verlangsamt. Die Anæsthesie tritt schneller als bei Chloroform (schon nach $\frac{1}{2}$ bis 1 Minute) ein, geht aber rasch vorüber, so daß von Minute zu Minute neue Zufuhr von Bromäthyl nötig ist. Länger als 10—15 Minuten läßt sich die Narkose nicht gut erhalten. Während derselben ist das Bewußtsein nicht aufgehoben, aber die Schmerzempfindung; die Muskeln werden nicht entspannt. Verwendungsgebiet: Kleinere Operationen, bei denen Komplikationen (Stillung größerer Blutungen) ausgeschlossen und Entspannung der Muskulatur (Einrichtung von Luxationen) nicht indiziert ist³⁾.

Wird in größeren Dosen als Chloroform gegeben. Für Kinder 5—10 g, für Erwachsene 10—20 g. Größere Dosen rufen leicht Cyanose und Kollaps hervor. Bei Trinkern wirkt es exzitierend. Neigt zu Lähmungswirkungen auf Atemzentrum und Herz⁴⁾ (wie CH_2Cl_2); kann Cheyne-Stokessches Atmen und Koma veranlassen. Ruft 1—2 Tage dauernden Geruch des Atems nach Knoblauch hervor. Ausscheidung aus dem Körper erfolgt langsamer als beim Chloräthyl⁵⁾. Verursacht schwere Degenerationen in Herz, Niere, Gehirn⁶⁾. Literatur⁷⁾.

Man hüte sich vor der Verwechslung mit dem giftigen Äthylbromid $\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CH}_2\text{Br}$ (Aethylenum bromatum).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farblose, stark lichtbrechende, schwere Flüssigkeit. Schmelzpt. $-125,5^\circ$ ⁸⁾; -116° ⁹⁾; $-117,8^\circ$ ¹⁰⁾. Siedep. $38,37^\circ$ ¹¹⁾; $38,4^\circ$ bei 760 mm¹²⁾. Spez. Gew. 1,50138 bei $0^\circ/4^\circ$ ¹²⁾; 1,44988 bei 15° ¹³⁾; 1,43250 bei 25° ¹³⁾; 1,4134 bei $38,4^\circ/4^\circ$ ¹⁴⁾. Spez. Gew. bei $t^\circ/4^\circ$ 1,496439 — 0,0020450 t. Brechungsexponent $\mu_{t/D} = 1,436464 - 0,00062995 t$ ¹⁵⁾; $n_D = 1,4554$ bei 15° ¹⁶⁾. Absorptionsspektrum¹⁷⁾. Dielektrizitätskonstante¹⁸⁾. Kritische Temperatur¹⁹⁾. Spannkraft der Dämpfe²⁰⁾. Dissoziationsvermögen als Lösungsmittel²¹⁾. Löslichkeit in Wasser und Tension der mit Wasser gesättigten Flüssigkeit²²⁾. Spezifische Wärme bei tiefer Temperatur²³⁾. Kompressibilität und Oberflächenspannung²⁴⁾. Spezifische Kohäsion, Oberflächenspannung²⁵⁾. Ionisierung durch X-Strahlen²⁶⁾, durch sekundäre Strahlen²⁷⁾, durch sekundäre γ -Strahlen²⁸⁾. Reagiert bei Siedetemperatur mit Silbernitrat²⁹⁾. Liefert mit Wasser bei 200° Äther³⁰⁾. Reaktion mit

1) Robin, Jahresber. d. Chemie **1851**, 508.

2) Rabuteau, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 95 [1877].

3) B. Fischer, Die neuen Arzneimittel. 3. Aufl. 1894.

4) S. Tscherswinski, Die Narkotica unter den Derivaten des Methans. Jurjew 1898.

5) Dreser, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **36**, 285 [1895].

6) B. Müller, Deutsche med. Wochenschr. **1905**, 297.

7) Kobert, Lehrbuch der Intoxikationen. 2. Aufl. **2**, 913 [1906].

8) Schneider, Zeitschr. f. physikal. Chemie **22**, 233 [1897].

9) Ladenburg u. Krügel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 1821 [1899].

10) Guttmann, Journ. Chem. Soc. **87**, 1037 [1905].

11) Regnault, Jahresber. d. Chemie **1863**, 70.

12) J. Timmermans, Bulletin de la Soc. chim. Belg. **24**, 249 [1910].

13) Perkin, Journ. f. prakt. Chemie [2] **31**, 497 [1885].

14) R. Schiff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 563 [1886].

15) Weegmann, Zeitschr. f. physikal. Chemie **2**, 234 [1888].

16) Beythien u. Hennicke, Pharmaz. Centralhalle **48**, 1005 [1907]; Chem. Centralbl. **1908**,

I, 299.

17) Spring, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **16**, 1 [1897].

18) Drude, Zeitschr. f. physikal. Chemie **23**, 309 [1897].

19) Pawleski, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 2633 [1883].

20) Regnault, Jahresber. d. Chemie **1860**, 39; **1863**, 67.

21) Timmermans, Bulletin de la Soc. chim. de Belg. **20**, 305 [1906].

22) Rex, Zeitschr. f. physikal. Chemie **55**, 355 [1906].

23) Battelli, Atti della R. Accad. dei Lincei Roma [5] **16**, I, 243 [1907].

24) Richards u. Matthews, Chem. Centralbl. **1908**, I, 1020.

25) Walden, Chem. Centralbl. **1909**, I, 893.

26) Crowther, Proc. Roy. Soc., Ser. A, **82**, 103 [1909].

27) Crowther, Proc. Roy. Soc. **82**, 358 [1909].

28) Kleeman, Proc. Roy. Soc., Ser. A, **82**, 358 [1909].

29) Euler, Chem. Centralbl. **1906**, II, 1414.

30) Reynoso, Jahresber. d. Chemie **1856**, 567.

Ag_2CrO_4 ¹⁾. Spaltung durch überschüssigen Wasserstoff und Nickel ²⁾, sowie durch Metallchloride ³⁾ in Äthylen und Chlorwasserstoff. Chlorierungsprodukte ⁴⁾. Bromierung ⁵⁾. Bei Gegenwart von Aluminiumbromid entsteht nur Äthylenbromid ⁶⁾. Komplexverbindung mit Aluminiumbromid, Brom und Schwefelkohlenstoff; gelbe Krystalle, Schmelzp. 69—71° ⁷⁾. Nebenprodukte bei Darstellung von Äthylbromid aus Alkohol, Brom und rotem Phosphor ⁸⁾. Einwirkung von Aluminiumbromid; Bildung von Grenzkohlenwasserstoffen ⁹⁾. Reagiert sehr leicht mit Magnesium in ätherischer Lösung unter Bildung von Bromäthylmagnesium ¹⁰⁾. Wirkung auf Magnesium ¹¹⁾. Wirkung auf K_2S_2 ¹²⁾. Reaktionsgeschwindigkeit bei der Bildung von Thiosulfateestern ¹³⁾. **Hydrat** ¹⁴⁾.

Äthylenbromid, 1, 2-dibromäthan (Aethylenum, bromatum). Mol.-Gewicht 188. Zusammensetzung: 12,8% C, 2,1% H, 85,1% Br. $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2 = \text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CH}_2\text{Br}$.

Bildung: Durch Addition von Brom an Äthylen ¹⁵⁾. Bei der Einwirkung von Brom auf Äthylbromid bei 180°, neben 1, 1, 2-Tribromäthan ¹⁶⁾. Aus Brom und Äthylchlorid oder Äthylbromid bei Gegenwart von Eisen ¹⁷⁾. Bildet sich aus Äthylidenbromid beim Erhitzen (Gleichgewichtseinstellung) durch Isomerisation ¹⁸⁾.

Darstellung: Zu 220 g Äthylbromid und 260 g Brom werden 30 g Aluminiumbromid und 60 g Brom zugefügt und die Mischung auf 65—70° erwärmt ¹⁹⁾.

Physiologische Eigenschaften: Gegenüber dem Äthylbromid ist die narkotische Kraft des Äthylenbromids geringer, es ist aber sonst viel giftiger. (Gefährliche Verwechslung!) Veranlaßt anhaltendes Erbrechen, Totenblässe, große Schwäche, Ohrensausen und Herzschwäche. Als Nachwirkung tritt häufig gesteigerte Reflexerregbarkeit hervor ²⁰⁾. Äthylenbromid bewirkt bei weißen Mäusen, Kaninchen und Hunden keine Narkose beim Einatmen der Dämpfe, dagegen Verflachung der Respiration, und (durch Einwirkung auf das Herz) Absinken des Blutdrucks; es treten charakteristische Nachwirkungen, Reizung der Luftwege, Trübung der Cornea ein, die, mit der Herzwirkung vereint, nach längerer Zeit den Tod herbeiführen ²¹⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schmelzp. +9,53° ²²⁾; 7,6—7,8° ²³⁾. Siedep. 129,9° ²⁴⁾; 131,6° ²²⁾; 129,5° bei 745 mm ²⁵⁾; 130,3° bei 759,5° ²³⁾; 25,5° bei 9,38 mm; 35° bei 18,9 mm; 52,1° bei 50,78 mm ²⁴⁾; 34° bei 14 mm ²⁶⁾. Eine Druckänderung von 1 mm ruft zwischen 739 und 753 mm eine Siedepunktsänderung von 0,049° hervor. Einfluß der Schwerkraft (in verschiedenen Breitegraden) auf den Siedepunkt ²⁷⁾. Spez. Gew. 2,21324 bei 0°; 2,19011 bei 10,9°/4°; 2,1785 bei 20°/4° ²⁵⁾; 1,9246 bei 130,3°/4° ²³⁾; 2,1816 bei 20°/4° ²⁶⁾.

1) Jaques, Chem. News **96**, 77 [1907].

2) Sabatier u. Mailhe, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **138**, 407 [1904].

3) Sabatier u. Mailhe, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **141**, 238 [1905].

4) Lescoeur, Bulletin de la Soc. chim. **29**, 483 [1878].

5) Tawildarow, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **176**, 12 [1874].

6) Mouneyrat, Bulletin de la Soc. chim. [3] **19**, 498 [1898].

7) Plotnikow, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **34**, 697 [1902]; Chem. Centralbl.

1903, I, 19.

8) Bertrand u. Finot, Bulletin de la Soc. chim. **34**, 28 [1880].

9) Gustavson, Journ. f. prakt. Chemie [2] **34**, 167 [1886].

10) Tissier u. Grignard, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **132**, 835 [1899].

11) Spencer u. Crewdson, Proc. Chem. Soc. **24**, 194 [1908]; Journ. Chem. Soc. **93**, 1821 [1908].

12) Bror Holmberg, Zeitschr. f. anorgan. Chemie **56**, 385 [1908].

13) Slator, Journ. Chem. Soc. **85**, 1286 [1903].

14) Villard, Annales de Chim. et de Phys. [7] **11**, 388 [1897].

15) Balard, Annales de Chim. et de Phys. [2] **32**, 375 [1826].

16) Tawildarow, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **176**, 14 [1874].

17) V. Meyer u. Müller, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 4249 [1891]. —

V. Meyer u. Petrenko, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 3307 [1892].

18) Faworski, N. Ssokownin u. Schinewski, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **354**, 325 [1907].

19) Mouneyrat, Bulletin de la Soc. chim. [3] **19**, 497 [1898].

20) Zit. nach Kobert, Lehrbuch der Intoxikationen. 1906. 2. Aufl. **2**, 914; daselbst ausführliche Literaturangaben.

21) Scherbatscheff, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **47**, 1 [1902].

22) Regnault, Jahresber. d. Chemie **1863**, 74.

23) R. Schiff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 564 [1886].

24) Kahlbaum, Siedetemperatur und Druck. S. 94.

25) Anschütz, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **221**, 137 [1883].

26) Patterson u. Thomson, Journ. Chem. Soc. **93**, 355 [1908].

27) Krafft u. Lohmann, Journ. f. prakt. Chemie [2] **80**, 469 [1909].

Spez. Gew. bei $t^{\circ}/4^{\circ} = 2,217490 - 0,0019950 t - 0,00000194 t^2$. Ausdehnungskoeffizient¹⁾. Brechungsexponent $\mu t/D = 1,549299 - 0,00057057 t^2$. Absorptionsspektrum²⁾. Wärmekapazität⁴⁾. Molekulare Lösungs- und Mischungswärmen⁵⁾. Kryoskopisches Verhalten in Anilin und Dimethylanilin⁶⁾. Binnendruck⁷⁾. Kompression und Oberflächenspannung⁸⁾. Dielektrizitätskonstante⁹⁾. Molekulare Depression in Äthylencyanid¹⁰⁾. Molekulargewicht¹¹⁾. Capillarität und Molekulargewicht¹²⁾. Einfluß einer Mischung von Äthylbromid und Nitrobenzol, oder Chinolin auf die Rotation von gelöstem Weinsäureester¹³⁾. Einwirkung rauchender Salpetersäure¹⁴⁾. Zink zerlegt die alkoholische Lösung in Methan¹⁵⁾; ebenso Kupfer, Jodkalium und Wasser bei höherer Temperatur¹⁶⁾. Kaliumjodid und Wasser bewirken beim Erhitzen die Bildung von Äthan. Alkoholisches Kali bildet Monobromäthylen bzw. Acetylen; ähnlich wirkt wässrige Kalilauge¹⁷⁾. Verdünnte Alkalicarbonatlösungen liefern beim Kochen Monobromäthylen neben Glykol, Wasser, Glykol¹⁸⁾. Bei Zusatz von Bleioxyd findet Oxydation des intermedial gebildeten Glykols zu Aldehyd statt¹⁹⁾²⁰⁾. Entbromung²¹⁾. Einwirkung von Hydrazinhydrat²²⁾. Feuchtes Silberoxyd oxydiert zu Aldehyd, mit Silbercarbonat entsteht Glykol. Verhalten gegen Silbersulfat²³⁾. Beim Kochen mit konz. Jodwasserstoffsäure findet Austausch der Halogene statt²⁴⁾. Einwirkung von Brom und Aluminiumbromid²⁵⁾²⁶⁾, von Chlor²⁶⁾. Einwirkung von Magnesium²⁷⁾²⁸⁾²⁹⁾; von Natriumsulfantimoniat³⁰⁾; von Zink und Essigsäure³¹⁾ (Bildung von Äthylen); von Zinkstaub (Reaktionsgeschwindigkeit)³²⁾.

Äthylidenbromid, 1,1-dibromäthan $C_2H_4Br_2 = CH_3 \cdot CHBr_2$. Durch Bromierung von Äthylbromid bei 170° ³³⁾³⁴⁾. Bei der Einwirkung von PCl_3Br_2 auf Aldehyd³⁵⁾. Durch Anlagerung von Bromwasserstoffsäure an Bromäthylen³⁶⁾. — Flüssigkeit. Siedep. $107-108^{\circ}$ ³⁷⁾; Siedep. $109-110^{\circ}$ bei 751 mm³⁸⁾; Siedep. $112,5^{\circ}$ bei $755,1$ mm³⁹⁾; Siedep. $108-110^{\circ}$

-
- 1) Thorpe, Journ. Chem. Soc. **37**, 177 [1880].
 2) Weegmann, Zeitschr. f. physikal. Chemie **2**, 236 [1888].
 3) Spring, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **16**, 1 [1897].
 4) Timofejew, Chem. Centralbl. **1905**, I, 429.
 5) Timofejew, Chem. Centralbl. **1905**, I, 432.
 6) Ampola u. Rimatori, Gazzetta chimica ital. **27**, I, 37, 57 [1897].
 7) Winther, Zeitschr. f. physikal. Chemie **60**, 756 [1907].
 8) Richards u. Matthews, Chem. Centralbl. **1908**, I, 1020.
 9) Jahn u. Möller, Zeitschr. f. physikal. Chemie **13**, 386 [1894].
 10) Bruni u. Mannelli, Zeitschr. f. Elektrochemie **11**, 860 [1905].
 11) Walden, Chem. Centralbl. **1909**, I, 893.
 12) Dutoit u. Mojoiu, Zeitschr. f. physikal. Chemie **65**, 129, 257 [1909].
 13) Patterson u. Montgomerie, Journ. Chem. Soc. **95**, 1128 [1909]. — Patterson u. Thomson, Journ. Chem. Soc. **93**, 355 [1908].
 14) Kachler, Monatshefte f. Chemie **2**, 559 [1881].
 15) Gladstone, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **7**, 364 [1874].
 16) Berthelot, Jahresber. d. Chemie **1857**, 267.
 17) Stempnevsky, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **192**, 240 [1878].
 18) Niederist, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **196**, 354 [1879]; vgl. **186**, 393 [1877].
 19) Eltekow, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **6**, 558 [1873].
 20) Nevole, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **9**, 447 [1876].
 21) Michael u. Mighill, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 4215 [1901].
 22) Stollé, Journ. f. prakt. Chemie [2] **67**, 143 [1903].
 23) Beilstein u. Wiegand, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 1368 [1882].
 24) Sorokin, Zeitschr. f. Chemie **1870**, 519.
 25) Mouneyrat, Bulletin de la Soc. chim. [3] **19**, 184 [1898].
 26) Mouneyrat, Bulletin de la Soc. chim. [3] **17**, 800 [1897].
 27) Grignard u. Tissier, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **132**, 836 [1901].
 28) Ahrens u. Stapler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **38**, 1296, 3259 [1905].
 29) Bischoff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **38**, 2078 [1905].
 30) Bror Holmberg, Zeitschr. f. anorgan. Chemie **56**, 385 [1908].
 31) Zelinsky u. Schlesinger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 2429 [1908].
 32) Petrenko, Kritschenko u. Könschin, Chem. Centralbl. **1905**, II, 1577.
 33) Hofmann, Jahresber. d. Chemie **1860**, 346.
 34) Caventou, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **120**, 322 [1861].
 35) Paternò u. Pisati, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **5**, 289 [1872].
 36) Reboul, Zeitschr. f. Chemie **1870**, 199.
 37) V. Meyer u. Müller, Journ. f. prakt. Chemie [2] **46**, 168 [1892].
 38) Denzel, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **195**, 202 [1878].
 39) Anschütz, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **235**, 302 [1886].

(korr.)¹⁾. Spez. Gew. 2,10006 bei 17,5°²⁾; 2,08905 bei 20,5°²⁾; 2,10294 bei 15°¹⁾; 2,08540 bei 25°¹⁾. Spez. Gew. bei t°/4° = 2,099625 — 0,0022283 t — 0,00000097 t² ³⁾. Brechungsexponent $\mu t/D = 1,524548 - 0,00058907 t$ ³⁾. Verhalten gegen alkoholisches Kaliumsulfhydrat; gegen Ammoniak, Bleioxyd und Wasser; gegen Antimonpentachlorid⁴⁾. Beim Kochen mit Brom und Eisendraht entsteht 1, 1, 2-Tribromäthan.

Bromäthylenbromid; 1, 1, 2-tribromäthan C₂H₃Br₃ = CH₂Br · CHBr₂. Durch Einwirkung von Brom auf Äthylbromid oder Jodäthylen bei Temperaturen von 170—200°⁵⁾ ⁶⁾. Flüssigkeit. Schmelzp. —26°⁷⁾. Siedep. 186,5° bei 721 mm⁵⁾; 187—188° bei 751,5 mm⁸⁾; Siedep. 73° bei 11,5 mm; Siedep. 83° bei 18 mm. Spez. Gew. bei t°/4° = 2,623483 — 0,0022513 t + 0,00000126 t². Spez. Gew. 2,6189 bei 17,5°/4°⁹⁾; 2,6107 bei 21,5°/4°⁹⁾. Brechungsexponent $\mu t/D = 1,599911 - 0,00054444 t$ ¹⁰⁾. Mit Kaliumacetat oder mit in Wasser suspendiertem Bleioxyd entsteht bei 150° 1,1-Dibromäthylen. Einwirkung von Natriumalkoholat¹¹⁾¹²⁾¹³⁾. Alkoholisches Kali bewirkt Bildung der zwei isomeren Dibromäthylene neben Acetylen und Bromacetylen. Einwirkung von überschüssigem abs. Alkohol bei 160—180°¹⁴⁾; von Silbercyanid¹⁵⁾; von Ammonsulfittlösung¹⁶⁾.

s-Acetylentetrabromid; 1, 1, 2, 2-tetrabromäthan C₂H₂Br₄ = CHBr₂ · CHBr₂. Durch Bromieren von Acetylen¹⁷⁾¹⁸⁾¹⁹⁾, von Acetylendibromid²⁰⁾; von Äthylenbromid bei Anwesenheit von Aluminiumbromid²¹⁾.

Darstellung: Man leitet Acetylen in mit Wasser überschichtetes Brom. Das entstehende rohe Tetrabromid wird durch Reduktion in Dibromid übergeführt. Dieses läßt sich von Nebenprodukten leicht durch Destillation trennen; dann bromiert man das so gereinigte Dibromid wieder²⁰⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Flüssigkeit. Siedep. 137—137,2° bei 36 mm²⁰⁾; Siedep. 114° bei 12 mm; Siedep. 124—126° bei 15 mm²²⁾; Siedep. 151° bei 54 mm²²⁾. Erstarrt nicht bei —20°²³⁾. Spez. Gew. 2,9710 bei 17,5°/4°; 2,9629 bei 21,5°/4°. Spez. Gew. bei t°/4° = 3,013830 — 0,0024050 t + 0,00000379 t². Brechungsexponent $\mu t/D = 1,647884 - 0,00049663 t$ ²⁴⁾. Geht leicht durch Reduktion²⁵⁾ in Äthylen- und Acetylderivate über. Einwirkung von Aluminiumchlorid in der Hitze²⁶⁾. Brom oxydiert Acetylentetrabromid in Gegenwart von Aluminiumbromid zu Hexabromäthan²⁷⁾. Chlor führt es in Dichlor-tetrabromäthan²⁸⁾ und endlich bei Anwesenheit von Aluminiumchlorid auch in Hexachloräthan über²⁵⁾²⁹⁾.

1) Perkin, Journ. Chem. Soc. **45**, 523 [1884].

2) Anschütz, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **235**, 302 [1886].

3) Weegmann, Zeitschr. f. physikal. Chemie **2**, 236 [1881].

4) Henry, Bulletin de la Soc. chim. **42**, 262 [1884].

5) Würtz, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **104**, 243 [1857].

6) Simpson, Jahresber. d. Chemie **1857**, 461. — Hofmann, Jahresber. d. Chemie **1860**, 364. — Caventou, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **120**, 323 [1861]. — Tawildarow, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **176**, 22 [1874].

7) Bouchardat, Jahresber. d. Chemie **1885**, 1165.

8) Denzel, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **195**, 202 [1879].

9) Anschütz, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **221**, 138 [1883].

10) Weegmann, Zeitschr. f. physikal. Chemie **2**, 236 [1888].

11) Tawildarow, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **176**, 22 [1874].

12) Michael, Amer. Chem. Journ. **5**, 192 [1883/84].

13) Gray, Journ. Chem. Soc. **71**, 1024 [1897].

14) Glöckner, Annalen d. Chemie u. Pharmazie, Suppl. **7**, 110 [1870].

15) Orlovsky, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **9**, 282 [1872].

16) Monari, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 1343 [1885].

17) Sabanejew, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **178**, 113 [1875].

18) Reboul, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **124**, 269 [1862].

19) Berthelot, Bulletin de la Soc. chim. **5**, 97 [1863].

20) Anschütz, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **221**, 138 [1883].

21) Mouneyrat, Bulletin de la Soc. chim. [3] **19**, 498 [1898].

22) Crossley, Proc. Chem. Soc., Nr. 201.

23) Bourgoin, Annales de Chim. et de Phys. [5] **12**, 427 [1877].

24) Weegmann, Zeitschr. f. physikal. Chemie **2**, 236 [1888].

25) Elbs u. Neumann, Journ. f. prakt. Chemie [2] **58**, 245 [1898].

26) Anschütz, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **235**, 169 [1886].

27) Mouneyrat, Bulletin de la Soc. chim. [3] **19**, 177 [1898].

28) Bourgoin, Bulletin de la Soc. chim. **23**, 4 [1875].

29) Mouneyrat, Bulletin de la Soc. chim. [3] **17**, 799 [1879].

a-Acetylentetrabromid; 1, 1, 1, 2-tetrabromäthan $C_2H_2Br_4 = CH_2Br \cdot CBr_3$. Bildung: Durch Bromieren aus 1, 1-Dibromäthylen¹⁾); aus Äthylbromid³⁾); aus 1, 1, 2-Tribromäthan⁴⁾); aus Natriumalkoholat und Brom⁵⁾); aus Brenzweinsäure und Brom⁶⁾). — Flüssigkeit. Siedet nicht unzersetzt bei 200°. Siedep. 103,5° bei 13,5 mm. Erstarrt im Kältegemisch. Spez. Gew. 2,9292 bei 17,5°/4°⁷⁾); 2,9216 bei 21,5°/4°⁷⁾). Spez. Gew. bei t°/4° = 2,919824 — 0,0022500 t. Brechungsexponent $\mu_{t/D} = 1,638465 - 0,00053718 t$ 8).

Pentabromäthan $C_2HBr_5 = CHBr_2 \cdot CBr_3$. Bei der Bromierung vieler Äthanderivate, so von Tribromäthylen⁹⁾10), Bromacetylen¹¹⁾, Tetrabromäthan¹²⁾ (bei 165°), Tetrabromäthylen¹³⁾ (bei 160°) und Bernsteinsäure¹⁴⁾ (bei 120°). Tribromäthylen geht auch durch Stehen an der Luft in Pentabromäthan und Dibromessigsäure über. — Prismatische Nadeln. Schmelzp. 53°; 54°; 56—57°¹²⁾); 48—50°¹¹⁾). Siedep. 210° bei 300 mm (unter Zers.)¹⁵⁾. Löslich in Alkohol, sehr leicht löslich in Äther. Reagiert mit Chlor bei 200—205 unter Bildung von Monochlorpentabromäthan; Antimonpentachlorid liefert Hexachloräthan.

Perbromäthan, Hexabromäthan $C_2Br_6 = CBr_3 \cdot CBr_3$. Durch Erhitzen von Pentabromäthan, Brom und Wasser im Rohr auf 180°¹⁶⁾. Aus einem Gemisch von Tetrachlorkohlenstoff, Hexachloräthan oder Perchloräthylen und Brom durch Eintragen von fein verteiltem Aluminium¹⁷⁾. Durch Bromieren von Acetylentetrabromid in Gegenwart von Aluminiumbromid¹⁸⁾. — Darstellung: Acetylentetrabromid wird mit wenig Aluminiumbromid versetzt und dann allmählich bei 90—110° die ungefähr gleiche Menge Brom zugesetzt¹⁹⁾. — Prismen. Schmelzp. 200—210° bzw. 210—215°²⁰⁾ unter Abspaltung von Brom. Schwer löslich in siedendem Alkohol oder Äther, leicht löslich in Schwefelkohlenstoff. Im Gegensatz zum Perbromäthylen mit Wasserdämpfen nicht flüchtig²¹⁾.

Fluorbromäthane. ²²⁾ — **Chlorbromäthane** C_2H_4ClBr . **1-Chlor-2-bromäthan** $CH_2Cl \cdot CH_2Br$ ²³⁾. Flüssigkeit. Siedep. 107—108°; spez. Gew. 1,79 bei 0°; 1,705 bei 11°; 1,689 bei 19°.

1, 1-Chlorbromäthan $CH_3 - CHClBr$ ²⁴⁾. Siedep. 84—84,5° (in Dampf) bei 750 mm; Siedep. 82,7° (in Dampf) bei 760 mm (Städel). Schmelzp. 16,6° [korr.] (Schneider).

Chlordibromäthane $C_2H_3ClBr_2$. **1-Chlor-1, 1-dibromäthan** $CH_3 \cdot CClBr_2$ ²⁵⁾. Siedep. 123—124° (in Dampf) bei 753 mm; spez. Gew. 2,134 bei 16°.

1) Lennox, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **122**, 124 [1862].

2) Reboul, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **124**, 270 [1862].

3) Tawildarow, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **176**, 22 [1874].

4) Denzel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 2207 [1879].

5) Sell u. Salzmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **7**, 496 [1874].

6) Bourgoin, Annales de Chim. et de Phys. [5] **12**, 427 [1877].

7) Anschütz, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **221**, 140 [1883].

8) Weegmann, Zeitschr. f. physikal. Chemie **2**, 232 [1888].

9) Lennox, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **122**, 125 [1862].

10) Elbs u. Neumann, Journ. f. prakt. Chemie [2] **58**, 254 [1898].

11) Reboul, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **124**, 268 [1862].

12) Bourgoin, Bulletin de la Soc. chim. **23**, 173 [1875].

13) Bourgoin, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **8**, 437 [1875].

14) Orłowsky, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **9**, 280 [1877].

15) Denzel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 2208 [1879].

16) Reboul, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **124**, 271 [1862].

17) Gustavson, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **13**, 287 [1881].

18) Elbs u. Neumann, Journ. f. prakt. Chemie [2] **58**, 249 [1898].

19) Mouneyrat, Bulletin de la Soc. chim. [3] **19**, 177 [1898].

20) Biltz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 1209 [1897].

21) Merz u. Weith, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 2239 [1878].

22) Swarts, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **17**, 232 [1898]; Chem. Centralbl. **1899**, II, 281; **1907**, II, 1099.

23) Henry, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **156**, 14 [1870]. — Lössner, Journ. f. prakt. Chemie [2] **13**, 421 [1876]. — Montgolfier u. Girand, Bulletin de la Soc. chim. **33**, 12 [1880]. — Demole, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **9**, 556 [1872]. — Lesceur, Bulletin de la Soc. chim. **29**, 484 [1878]. — James, Journ. f. prakt. Chemie [2] **26**, 380 [1882]. — Simpson, Bulletin de la Soc. chim. **31**, 410 [1879].

24) Reboul, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **155**, 215 [1870]. — Denzel, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **195**, 193 [1879]. — Lesceur, Bulletin de la Soc. chim. **29**, 483 [1878]. — Städel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 2563 [1882]. — Spindler, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **231**, 278 [1885]. — Schneider, Zeitschr. f. physikal. Chemie **19**, 157 [1896].

25) Denzel, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **195**, 196 [1879].

1-Chlor-1, 2-dibromäthan $\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CHClBr}$ ¹⁾. Siedep. 162,5—163° (i. Dampf); spez. Gew. 2,268 bei 16°.

1-Chlor-2, 2-dibromäthan $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CHBr}_2$ ²⁾.

1-Chlor-1, 1, 2-tribromäthan $\text{C}_2\text{H}_2\text{ClBr}_2 = \text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CClBr}_2$ ³⁾. Siedep. 200—201° (unter schwacher Zersetzung) bei 735 mm; 170—171° bei 335 mm; 165—167° bei 285 mm. Spez. Gew. 2,602 bei 16°.

1-Chlor-1, 1, 2, 2-tetrabromäthan $\text{C}_2\text{HClBr}_4 = \text{CHBr}_2 \cdot \text{CBr}_2\text{Cl}$ ⁴⁾. Krystalle. Schmelzpunkt 32—33°. Siedep. 200—205° bei 285 mm; 150° bei 30 mm; spez. Gew. 3,366 bei 16°. Riecht campherartig.

Chlorpentabromäthan C_2ClBr_5 ⁵⁾. Krystalle. Schmelzpt. 170° unter lebhafter Zersetzung.

Dichlorbromäthane $\text{C}_2\text{H}_3\text{ClBr}_2$. **1, 1, 1-Dichlorbromäthan** $\text{CH}_3 \cdot \text{CCl}_2\text{Br}$ ⁶⁾. Siedep. 98—99° (in Dampf) bei 758 mm; spez. Gew. 1,752 bei 16°.

1, 1-Dichlor-2-bromäthan $\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CHCl}_2$ ⁷⁾. Siedep. 138°.

Dichlordibromäthane $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{Br}_2$. **1, 1-Dichlor-1, 2-dibromäthan** $\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CBrCl}_2$ ⁸⁾. Siedep. 176—178°; spez. Gew. 2,270 bei 16°.

1, 1-Dichlor-2, 2-dibromäthan $\text{CHBr}_2 \cdot \text{CHCl}_2$ ⁹⁾. Siedep. 195—200°; spez. Gew. 2,391 bei 19°.

1, 2-Dichlor-1, 2-dibromäthan $\text{CHBrCl} \cdot \text{CHBrCl}$ ¹⁰⁾. Flüssigkeit; Siedep. 190—195°; 140° bei 70 mm; 194—195° bei 760 mm (Mouneyrat). Mit Wasserdämpfen flüchtig.

1, 1-Dichlor-1, 2, 2-tribromäthan $\text{CHBr}_2 \cdot \text{CCl}_2\text{Br}$ ¹¹⁾. Siedep. 215—220°.

1, 2-Dichlor-1, 1, 2-tribromäthan $\text{CBr}_2\text{Cl} \cdot \text{CHBrCl}$ (?) ¹²⁾. Farblose Flüssigkeit. Siedep. 133° bei 35 mm. Erstarrt bei —5°. Spez. Gew. 2,6263 bei 21,5°. Brechungsindex 1,5989 bei 15,5°.

Dichlortetrabromäthane $\text{C}_2\text{Cl}_2\text{Br}_4$. **1, 2-Dichlor-1, 2, 2, 2-tetrabromäthan** $\text{CBr}_3 \cdot \text{CCl}_2\text{Br}$ ¹³⁾. Schmilzt bei 175—180° unter Zersetzung.

1, 2-Dichlor-1, 1, 2, 2-tetrabromäthan $\text{CBr}_2\text{Cl} \cdot \text{CBr}_2\text{Cl}$ (?) ¹⁴⁾. Große Krystalle. Schmelzpt. 191° (unter Bromentwicklung von 140° an). Löslich in Chloroform und Benzol, schwer löslich in Alkohol und Äther.

1, 1, 1-Trichlor-2-bromäthan $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_3\text{Br} = \text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CCl}_3$ ¹⁵⁾. Siedep. 151—153°; spez. Gew. 1,8839.

1, 1, 1-Trichlor-2, 2-dibromäthan $\text{CHCl}_3\text{Br}_2 = \text{CHBr}_2 \cdot \text{CCl}_3$ ¹⁶⁾. Siedet unter teilweiser Zersetzung bei 200°; Siedep. 93—95° bei 14 mm; spez. Gew. 2,317 bei 0°; 2,295 bei 19,5°.

Trichlortribromäthan $\text{C}_2\text{Cl}_3\text{Br}_3 = \text{CCl}_2\text{Br} \cdot \text{CClBr}_2$. Riecht campherartig; verflüchtigt sich bei 235° ¹⁷⁾; sublimiert in Prismen. Schmelzpt. 178—180° unter Zersetzung; spez. Gew. 2,44 bei 18° ¹⁸⁾.

1) H. Müller, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie*, Suppl. **3**, 287 [1864]. — Denzel, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **195**, 196 [1879]. — Henry, *Bulletin de la Soc. chim.* **42**, 263 [1884].

2) Henry, *Bulletin de la Soc. chim.* **42**, 263 [1884].

3) Denzel, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **195**, 197 [1879]. — Henry, *Bulletin de la Soc. chim.* **42**, 262 [1884].

4) Denzel, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **195**, 199 [1879]. — Wallach, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **203**, 89 [1880]. — Mabery, *Amer. Chem. Journ.* **5**, 255 [1883]. — Swarts, *Chem. Centralbl.* **1899**, I, 588.

5) Denzel, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **12**, 2207 [1879]. — Elbs u. Neumann, *Journ. f. prakt. Chemie* [2] **58**, 250 [1898].

6) Denzel, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **195**, 199 [1879].

7) Henry, *Bulletin de la Soc. chim.* **42**, 262 [1884].

8) Denzel, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **195**, 200 [1879].

9) Sabanejew, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **216**, 217 [1882].

10) Sabanejew, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **216**, 262 [1882]. — Mouneyrat, *Bulletin de la Soc. chim.* [3] **19**, 500 [1897].

11) Denzel, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **195**, 201 [1879].

12) Swarts, *Chem. Centralbl.* **1899**, I, 588.

13) Denzel, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **12**, 2207 [1879].

14) Swarts, *Chem. Centralbl.* **1899**, I, 588.

15) Henry, *Bulletin de la Soc. chim.* **42**, 262 [1884].

16) Paternò, *Jahresber. d. Chemie* **1871**, 512.

17) Mouneyrat, *Bulletin de la Soc. chim.* [3] **19**, 501 [1897].

18) Besson, *Bulletin de la Soc. chim.* [3] **11**, 920 [1893].

Tetrachlordibromkohlenstoff $C_2Cl_4Br_2$. **Symmetrisches 1,1,2,2-Tetrachlordibromäthan** $CCl_2Br \cdot CCl_2Br$ ¹⁾. Tafeln aus Ätheralkohol; zerfällt bei 200° in Brom und C_2Cl_4 .

Unsymmetrisches 1,1,1,2-Tetrachlordibromäthan $CCl_3 \cdot CClBr_2$ ²⁾. Prismen aus Alkohol, sublimiert bei vorsichtigem Erhitzen, ohne zu schmelzen; entwickelt bei 185° Chlor.

Äthyljodid $C_2H_5J = CH_3 \cdot CH_2J$.

Bildung: Aus Alkohol, Jod und Phosphor ³⁾. Aus Alkohol und Jodwasserstoffsäure ⁴⁾. Aus Äther und gefrorenem Jodwasserstoff ⁵⁾. Bei der Elektrolyse von propionsaurem Natrium und Kaliumjodid neben Jodoform und jodsaurem Natrium ⁶⁾. Aus Äthylechlorid und Jodwasserstoff ⁷⁾. Beim Erhitzen äthoxylhaltiger Substanzen mit Jodwasserstoffsäure vom spez. Gew. 1,7 (qualitativer und quantitativer Nachweis der Äthoxylgruppe) ⁸⁾.

Darstellung ⁹⁾: Man übergießt roten Phosphor (10 g) mit der fünffachen Menge Alkohol von 95% und trägt allmählich die zehnfache Menge Jod ein ¹⁰⁾; nach zwölfstündigem Stehen destilliert man aus dem Wasserbad und wäscht das erhaltene Jodäthyl mit verdünnter Natronlauge und Wasser. Nach dem Trocknen über Chlorcalcium rektifiziert man es. Darstellung aus Jodkalium und Diäthylsulfat ¹¹⁾.

Physiologische Eigenschaften: Absorption durch die Haut ¹²⁾. Verteilung im Organismus ¹³⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die sich durch Jodausscheidung rot färbt. Schmelzpt. —118° ¹⁴⁾; —108,5° ¹⁵⁾; —105° ¹⁶⁾. Siedep. ₇₅₆ = 71,9—72° ¹⁷⁾; Siedep. 72,5°; 72,3° bei 759,1 mm; 72,25—72,3°. Spez. Gew. 1,93706 bei 20°/4° ¹⁸⁾; 1,93015 bei 25° ¹⁹⁾; 1,9574 bei 11°; 1,9492 bei 15°; 1,8698 bei 64,3°; 1,9444 bei 14,5° ²⁰⁾; 1,96527 bei 4°; 1,94332 bei 15°; 1,92431 bei 25° ²¹⁾; 1,1810 bei 72,2°/4° ²²⁾; 1,9795 bei 0°. Löslichkeit in Wasser, Tension der mit Wasser gesättigten Flüssigkeit ²³⁾. Verbrennungs- und Bildungswärme ²⁴⁾. Ausdehnung $V = 1 + 0,0_21152 t + 0,0_626031 t^2 + 0,0_714181 t^3$ ²⁵⁾. Kompressibilität und Oberflächenspannung ²⁶⁾. Dichte, Oberflächenspannung spezifische Kohäsion ²⁷⁾. Brechungsexponent $n_D^{18,5} = 1,5133$ ²⁸⁾. Absorptionsspektrum ²⁹⁾. Ein-

1) Malagutti u. Bourgoin, Bulletin de la Soc. chim. **24**, 114 [1875]. — Mouneyrat, Bulletin de la Soc. chim. [3] **19**, 180 [1897].

2) Bourgoin, Bulletin de la Soc. chim. **23**, 4 [1875]. — Paternò, Jahresber. d. Chemie **1871**, 259.

3) Serullas, Annales de Chim. et de Phys. [2] **25**, 323 [1824]; [2] **42**, 119 [1829].

4) Gay-Lussac, Annales de Chim. et de Phys. [1] **91**, 89.

5) Cottrell u. Rogers, Amer. Chem. Journ. **21**, 64 [1899].

6) Miller, Hofer u. Reindl, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 2436 [1895].

7) Lieben, Zeitschr. f. Chemie **1868**, 712.

8) Zeisel, Monatshefte f. Chemie **6**, 989 [1885].

9) Walker Journ. Chem. Soc. **61**, 718 1892].

10) Rieth u. Beilstein, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **126**, 250 [1863].

11) Weinland u. Schmid, Chem. Centralbl. **1906**, II, 1589.

12) Schwenkenbecher, Archiv f. Anat. u. Physiol., Physiol. Abt. **1904**, 121; Chem. Centralbl. **1904**, I, 1020.

13) O. Loeb, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **56**, 320 [1907].

14) Schneider, Zeitschr. f. physikal. Chemie **22**, 233 [1897].

15) Guttman, Journ. Chem. Soc. **87**, 1037 [1905].

16) Carrara u. Coppadoro, Gazzetta chimica ital. **33**, I, 329 [1903].

17) Cottrell u. Rogers, Amer. Chem. Journ. **21**, 64 [1899].

18) Patterson u. Thomson, Journ. Chem. Soc. **93**, 355—371 [1908]; Chem. Centralbl. **1908**, I, 1680.

19) Linebarger, Amer. Chem. Journ. **18**, 439 [1896].

20) Linnemann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **160**, 204 [1871].

21) Perkin, Journ. f. prakt. Chemie [2] **31**, 501 [1885].

22) R. Schiff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 364 [1886].

23) Rex, Zeitschr. f. physikal. Chemie **55**, 355 [1906].

24) Berthelot, Chem. Centralbl. **1900**, I, 1192.

25) Dobriner, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **243**, 24 [1888].

26) Richards u. Matthews, Chem. Centralbl. **1908**, I, 1020.

27) Walden, Chem. Centralbl. **1909**, 889.

28) Cattrell u. Rogers, Amer. Chem. Journ. **21**, 64 [1899].

29) Spring, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **16**, 1 [1897].

fluß auf die Rotation von Äthyltartrat¹⁾. Dielektrizitätskonstante²⁾. Molekulare Ionisation³⁾. Ionisierung durch X-Strahlen⁴⁾. Durch sekundäre γ -Strahlen⁵⁾. Magnetisches Drehungsvermögen⁶⁾ 10,1 bei 11°. Beim Einleiten von Jodäthyldämpfen in eine alkoholische Silbernitratlösung erfolgt sofort quantitativ Umsetzung⁷⁾ unter Abscheidung der gelben Doppelverbindung $\text{AgJ} \cdot 2 \text{AgNO}_3$ ⁸⁾. (Quantitative Bestimmung der Äthoxylzahl.) Setzt sich mit Silbersalzen, Metallen, Ammoniak usw. leicht um. Löst sehr leicht Magnesium in ätherischer Lösung unter Bildung von Jodäthylmagnesium $\text{JMg} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$. Brom und Chlor ersetzen das Jod sofort⁹⁾. Salpetersäure oxydiert sofort unter Jodabscheidung¹⁰⁾. Mit Silber bildet sich Butan. Jodwasserstoffsäure reduziert bei 150° zu Äthan. Wasser führt bei 150° zur Ätherbildung¹¹⁾; überschüssiges alkoholisches Kali ebenso neben kleinen Mengen Äthylen¹²⁾. Wird zu sehr zahlreichen organisch-synthetischen Reaktionen verwendet. Hydrat¹³⁾. Reaktion mit Mercuronitrit¹⁴⁾, mit Silbernitrat¹⁵⁾, mit Kaliumhydrür (Bildung von Äthan)¹⁶⁾, mit Kaliumalannit¹⁷⁾. Eine konz. wässrige Cyankaliumlösung liefert bei Wasserbadtemperatur nur 12% Äthylcyanid, mit einer Lösung in 1 T. Wasser und 3 T. Methylalkohol verläuft die Reaktion glatt (jedoch lassen sich Äthylcyanid und Alkohol nicht durch Fraktionieren trennen)¹⁸⁾. Mit Calcium und Äther bildet sich Äthylcalciumjodid $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CaJ} + (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ ¹⁹⁾. Reaktion mit Magnesium und Dimethylanilin²⁰⁾. Pyrogene Zersetzung beim Erhitzen für sich und in Gegenwart von Zink und von Natrium²¹⁾. Reaktionsgeschwindigkeit bei der Bildung des Thiosulfatesters²²⁾.

Äthyljodidchlorid. Aus Äthyljodid und Chlor, $\text{C}_2\text{H}_5\text{J} \cdot \text{Cl}_2$, nur bei tiefen Temperaturen beständig²³⁾; zersetzt sich bei -38° ²⁴⁾. Aus einer Lösung von Jod in überschüssigem Äthyljodid scheiden sich im Äther-Kohlensäuregemisch braune, goldglänzende Krystalle des Trijodids $\text{C}_2\text{H}_5\text{J} \cdot \text{J}_2$ aus; schwärzen sich bei höherer Temperatur durch Ausscheidung von Jod²⁴⁾.

Äthylenjodid $\text{C}_2\text{H}_4\text{J}_2 = \text{CH}_2\text{J} \cdot \text{CH}_2\text{J}$. Aus Äthylen und Jod im Sonnenlicht²⁵⁾; in der Wärme²⁶⁾²⁷⁾; aus Äthylenchlorid und Jodcalcium bei 80° ²⁸⁾. — Säulen oder Tafeln. Schmelzp. $81-82^\circ$ ²⁹⁾. Spez. Gew. 2,07. Zersetzt sich beim Erhitzen. Verbindet sich in der Hitze mit Alkohol unter Jodwasserstoffaustritt. Mit Quecksilberchlorid tritt in der Kälte teilweiser, in der Hitze vollkommener Halogenaustausch ein³⁰⁾.

1) Patterson u. Thomson, Journ. Chem. Soc. **93**, 355—371 [1908]; Chem. Centralbl. **1908**, I, 1679.

2) Drude, Zeitschr. f. physikal. Chemie **23**, 309 [1897].

3) Kleeman, Chem. Centralbl. **1907**, II, 128.

4) Crowther, Chem. Centralbl. **1909**, II, 1110.

5) Kleeman, Chem. Centralbl. **1909**, II, 1196.

6) Perkin, Journ. Chem. Soc. **69**, 1237 [1896].

7) M. Zeisel, Monatshefte f. Chemie **6**, 989 [1885].

8) Fanto, Monatshefte f. Chemie **24**, 477 [1903].

9) Dumas u. Stas, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **35**, 162 [1840].

10) Marchand, Journ. f. prakt. Chemie **33**, 186 [1844].

11) Reynoso, Jahresber. d. Chemie **1856**, 567.

12) Lieben u. Rossi, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **158**, 166 [1871].

13) Villard, Annales de Chim. et de Phys. [7] **11**, 388 [1897].

14) Rây, Chem. Centralbl. **1900**, I, 278.

15) Biron, Chem. Centralbl. **1901**, I, 366.

16) Moissan, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **134**, 389 [1902].

17) Pfeiffer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 3303 [1902].

18) Auger, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **145**, 1287 [1907].

19) Beckmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **38**, 904 [1905].

20) Tschelinzeff, Chem. Centralbl. **1906**, II, 16.

21) Zelda Kahan, Proc. Chem. Soc. **23**, 307 [1907]; Journ. Chem. Soc. **93**, 132

[1908].

22) Slator, Journ. Chem. Soc. **85**, 1286 [1904].

23) Thiele u. Peter, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **38**, 2842 [1905].

24) Thiele u. Peter, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **369**, 119 [1909].

25) Faraday, Gmelins Handbuch der organischen Chemie **4**, 682.

26) Regnault, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **15**, 67 [1835].

27) Semenow, Jahresber. d. Chemie **1864**, 483.

28) Spindler, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **231**, 265 [1885].

29) Aronstein u. Kramps, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **13**, 489 [1880].

30) Maumené, Jahresber. d. Chemie **1869**, 345.

Äthylidenjodid $C_2H_4J_2 = CH_3 \cdot CHJ_2$. Durch Addition von Jodwasserstoffsäure an Acetylen¹⁾). Aus Äthylidenchlorid und Jodcalcium³⁾ oder Jodaluminium⁴⁾; aus Vinylbromid und Jodwasserstoff⁵⁾. — Flüssigkeit. Siedep. 177—179°. Spez. Gew. 2,84 bei 0°. Mit alkoholischem Kali entsteht Vinyljodid.

1, 1, 1-Trijodäthan $C_2H_3J_3 = CH_3 \cdot CJ_3$ ⁶⁾. Gelbe Oktaeder, aus Alkohol; Schmelzp. 95° unter Zersetzung. Sehr leicht löslich in Äther, Schwefelkohlenstoff und Benzol, etwas weniger in Ligroin, schwer in kaltem Alkohol.

Chlorjodäthane C_2H_4ClJ . **1-Chlor-2-jodäthan** $CH_2Cl \cdot CH_2J$ ⁷⁾. Schmelzp. —15,6° (korr.)⁸⁾. Siedep. 140°⁹⁾; 140,1° (korr.)¹⁰⁾; 137—138°¹¹⁾. Spez. Gew. 2,16439 bei 0°; 2,13363 bei 15,3°/0°¹⁰⁾.

1, 1-Chlorjodäthan $CH_3 \cdot CHClJ$ ¹²⁾. Flüssigkeit; Siedep. 117—119°; spez. Gew. 2,054 bei 19°.

1, 1-Dichlor-2-jodäthan $C_2H_3Cl_2J = CH_2J \cdot CH \cdot Cl_2$ ¹³⁾. Siedep. 171—172°; spez. Gew. 2,2187.

Bromjodäthane C_2H_4BrJ . **1-Brom-2-jodäthan** $CH_2Br \cdot CH_2J$ ¹⁴⁾. Lange Nadeln. Schmelzp. 28°; Siedep. 163°; spez. Gew. 2,516 bei 29°. Wenig in kaltem, leicht in siedendem Alkohol löslich.

1, 1-Bromjodäthan $CH_3 \cdot CHBrJ$ ¹⁵⁾. Bei —20° flüssig; Siedep. 142—143°. Spez. Gew. 2,50 bei 1°; 2,452 bei 16°.

Jodäthylenbromid $C_2H_3JBr_2$ ¹⁶⁾. Flüssigkeit. Siedep. 170—180°; spez. Gew. 2,86 bei 29°.

Jodäthylenchlorobromid C_2H_3ClBrJ . Flüssigkeit. Siedep. 190—200°¹⁷⁾. Siedep. 185 bis 195°; spez. Gew. 2,53¹⁸⁾.

Nitroäthan $C_2H_5O_2N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot NO_2$. Bei der Einwirkung von Äthyljodid auf Silbernitrit entstehen ungefähr gleiche Teile von Äthylnitrit und Nitroäthan¹⁹⁾. Darstellung²⁰⁾. Brennbar, in Wasser unlösliche Flüssigkeit. Siedep. 114—114,8 bei 760,7 mm²¹⁾; Siedep. 113—114° bei 737,1 mm¹⁹⁾. Spez. Gew. 1,0583 bei 13°¹⁹⁾; 0,9329 bei 114,5°/4°²¹⁾. Spezifische Zähigkeit²²⁾. Brechungsvermögen²³⁾. Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck 322,3 Cal.; spezifische Wärme 33,8 Cal. Neutralisationswärme 10,1 Cal.²⁴⁾. Einwirkung der dunkeln elektrischen Entladung in Gegenwart von Stickstoff²⁵⁾. Dissoziierende

1) Berthelot, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **132**, 122 [1864].

2) Semenow, Zeitschr. f. Chemie **1865**, 725.

3) Spindler, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **231**, 266 [1885].

4) Gustavson, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **6**, 164 [1874].

5) Friedel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **7**, 823 [1874].

6) Boissieu, Bulletin de la Soc. chim. **49**, 16 [1888].

7) Simpson, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **125**, 101 [1863].

8) Schneider, Zeitschr. f. physikal. Chemie **19**, 157 [1896].

9) Sorokin, Zeitschr. f. Chemie **1870**, 519.

10) Thorpe, Journ. Chem. Soc. **37**, 189 [1880].

11) Meyer u. Wurster, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **6**, 964 [1873].

12) Simpson, Bulletin de la Soc. chim. **31**, 411 [1879].

13) Henry, Bulletin de la Soc. chim. **42**, 263 [1884].

14) Reboul, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **155**, 213 [1870]. — Simpson, Jahresber. d. Chemie **1874**, 326. — Friedel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **7**, 655 [1874]. — Lagermark, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **7**, 907 [1874]. — Gagarin, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **6**, 203 [1874].

15) Pfaundler, Jahresber. d. Chemie **1865**, 483. — Reboul, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **155**, 212 [1870]. — Simpson, Bulletin de la Soc. chim. **31**, 412 [1879]. — Lagermark, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **7**, 912 [1874].

16) Simpson, Jahresber. d. Chemie **1874**, 327.

17) Simpson, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **136**, 142 [1865].

18) Henry, Bulletin de la Soc. chim. **42**, 263 [1884].

19) V. Meyer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **171**, 1 [1873]; **175**, 88 [1874].

20) Götting, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **243**, 115 [1888].

21) R. Schiff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 567 [1886]. — Perkin, Journ. Chem. Soc. **55**, 687 [1889].

22) Přibram u. Handl, Monatshefte f. Chemie **2**, 652 [1881].

23) Brühl, Zeitschr. f. physikal. Chemie **16**, 214 [1895].

24) Berthelot u. Matignon, Annales de Chim. et de Phys. [6] **30**, 570 [1893].

25) Berthelot, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **126**, 787 [1898].

Wirkung auf Elektrolyte¹⁾. Nitroäthan ist eine schwache Säure. Das Natriumsalz ist in Wasser sehr leicht löslich; sehr schwer in Alkohol (charakteristische Reaktion). Setzt sich mit Metallsalzen zu den Metallsalzen des Nitroäthans um. Verhalten siehe Einleitung²⁾. Nitroäthan zerfällt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 140° in Essigsäure und Hydroxylamin³⁾. Rauchende Schwefelsäure reagiert lebhaft unter Bildung von Äthandisulfonsäure $C_2H_4(SO_3H)_2$. Einwirkung von Acetylchlorid⁴⁾ und Benzoylchlorid⁵⁾.

Mit Brom und Kalilauge entsteht je nach den Mengenverhältnissen

1, 1-Bromnitroäthan $C_2H_4O_2NBr = CH_3 \cdot CH(NO_2)Br$ ⁵⁾. In Wasser unlösliche Flüssigkeit. Siedep. 146—147°, schwache Säure, und

1, 1, 1-Dibromnitroäthan $C_2H_3O_2NBr_2 = CH_3 \cdot C(NO_2)Br_2$ ⁶⁾, indifferente, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, Siedep. 165°.

1, 1-Chlornitroäthan $C_2H_4O_2NCl = CH_3 \cdot CHCl \cdot NO_2$ ⁷⁾. Aus Chlor und alkalischer Nitroäthanlösung⁷⁾. Farblose Flüssigkeit. Siedep. 124—125° bei 758 mm; spez. Gew. 1,247 bei 7,5 mm.

Äthansulfonsäure $C_2H_6O_3S = CH_3 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot OH$. Aus Äthyldisulfid und Salpetersäure von 50% in der Kälte und nachfolgendem Erwärmen⁸⁾. Zerfließliche, krystallinische Masse; sehr beständig.

Methylester $C_3H_8SO_3 = C_2H_5 \cdot SO_2 \cdot OCH_3$ ⁹⁾. Siedep. 197,5—200,5°.

Äthylester $C_4H_{10}O_3S = C_2H_5 \cdot SO_2 \cdot OC_2H_5$ ¹⁰⁾. Siedep. 213,4° (korr.); spez. Gew. 1,1712 bei 0°; 1,14517 bei 20°/4°.

Äthansulfonsäurechlorid $C_2H_5 \cdot SO_2Cl$ ¹¹⁾. Siedep. 177,5° (korr.); spez. Gew. 1,357 bei 22,5°.

Amid $C_2H_5 \cdot SO_2 \cdot NH_2$ ¹²⁾. Aus dem Chlorid und Ammoniak. Glänzende, lange Prismen (aus Äther). Schmelzp. 58°.

Diazoäthan. Aus methylalkoholischer Kalilauge und ätherischer Nitrosoäthylurethanlösung $C_2H_5 \cdot N(NO) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ ¹³⁾. Gas, dem Diazomethan ganz ähnlich.

Tellurdiäthyl $C_4H_{10}Te = Te(C_2H_5)_2$ ¹⁴⁾. Rotgelbe, widerlich riechende Flüssigkeit. Siedep. 137—138°. In Wasser kaum löslich; oxydiert sich an der Luft.

Tellurtriäthyl $C_6H_{15}Te = Te(C_2H_5)_3$ ¹⁵⁾. Chlorid¹⁶⁾, [Bromid¹⁶⁾, Jodid¹⁷⁾] $Te(C_2H_5)_3Cl$ (Br, J).

Selenäthylmercaptan $C_2H_6Se = C_2H_5 \cdot SeH$ ¹⁸⁾. Aus Natriumhydroselenidlösung und Jod-(Brom-)äthyl in einer Wasserstoffatmosphäre. Schwere, mit Wasser nicht mischbare, farblose Flüssigkeit, von widrigem, lange haftendem Geruch. Siedep. 53,5° (korr.) bei 760 mm. Spez. Gew. 1,3954 bei 24°/4°; mittlerer Ausdehnungskoeffizient $\alpha_{24} = 0,0018$; Brechungs-exponent $n_D^{24} = 1,47715$; Mol.-Refr. 22,12 (Atomrefraktion des $Se[\alpha]_D = 10,81$). Reagiert lebhaft mit Quecksilberoxyd und den sämtlichen Schwermetallsalzen. Geht leicht schon an der Luft in Diselenid $C_2H_5 \cdot Se_2 \cdot C_2H_5$ über.

1) Dutoit u. Aston, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **125**, 240 [1897].

2) Vgl. S. 23.

3) Meyer u. Locher, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **180**, 163 [1875].

4) Kisel, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **14**, 43 [1882].

5) Tscherniak, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **180**, 126 [1875].

6) V. Meyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **7**, 1313 [1874]. — V. Meyer u. Tscherniak, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **180**, 114 [1875].

7) Henry, Chem. Centralbl. **1898**, I, 192.

8) Franchimont u. Klobbie, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **5**, 275 [1886].

9) Carius, Jahresber. d. Chemie **1870**, 728.

10) Carius, Jahresber. d. Chemie **1870**, 726. — Kurbatow, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **173**, 7 [1874].

11) Spring u. Winssinger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 447 [1882]. — Carius, Jahresber. d. Chemie **1870**, 727.

12) James, Journ. f. prakt. Chemie [2] **26**, 384 [1882].

13) v. Pechmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 2643 [1898].

14) Wöhler, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **84**, 69 [1853]. — Mallet, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **79**, 223 [1851].

15) Heeren, Jahresber. d. Chemie **1861**, 565.

16) Marquardt u. Michaelis, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 2043 [1888].

17) Becker, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **180**, 263 [1875]. — Cahours, Annales de Chim. et de Phys. [5] **10**, 50 [1877]. — Marquardt u. Michaelis, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 2044 [1888].

18) Tschugajew, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 49 [1909]. — Wöhler u. Siemens, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **61**, 360 [1847].

Selentriäthyl $C_6H_{15}Se = Se(C_2H_5)_3$ ¹⁾.

Phosphine: Äthylphosphin $C_2H_7P = C_2H_5 \cdot PH_2$ ²⁾. Flüssigkeit. Siedep. 25°. Jodid $C_2H_5 \cdot PH_2 \cdot HJ$ wird durch Wasser vollständig zersetzt. — **Chlorid** $C_2H_5 \cdot PCl_2$ ³⁾. Siedep. 110° ³⁾, 114—117° ⁴⁾; spez. Gew. 1,2952 bei 19°.

Äthylphosphinige Säure $C_2H_5 \cdot HPO \cdot OH$ ⁴⁾. Sirupdicke Flüssigkeit; erstarrt in starker Kälte; in Wasser ziemlich, in Alkohol und Äther leicht löslich.

Äthylphosphinsäure $C_2H_5 \cdot PO(OH)_2$ ⁵⁾. In Wasser äußerst leicht löslich; Schmelzp. 44°; siedet unzersetzt.

Diäthylphosphin $C_4H_{11}OP = (C_2H_5)_2PH$ ⁶⁾. Penetrant riechende Flüssigkeit; Siedep. 85°; leichter als Wasser. Nimmt sehr leicht Sauerstoff auf. Die Säure $(C_2H_5)_2PO \cdot OH$ ist flüssig.

Triäthylphosphin $C_6H_{15}P = (C_2H_5)_3 \cdot P$ ⁷⁾. Betäubend riechende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit. Siedep. 127,5° bei 744 mm; spez. Gew. 0,812 bei 15°. Brechungsvermögen $\mu_D = 1,45799$. Darstellung ⁸⁾. Verhalten ⁹⁾.

Triäthylphosphinoxid $C_6H_{15}OP = (C_2H_5)_3PO$ ¹⁰⁾. Aus 1 T. weißem Phosphor und 13 T. Jodmethyl 24 Stunden bei 180°, Kochen des Reaktionsprodukts mit Alkohol bis zur Farblosigkeit und Destillation des Rückstands mit 4 T. Ätznatron ¹¹⁾. Nadeln. Schmelzp. 52,9° ¹²⁾. Siedep. 242,9°. In Wasser und in Alkohol in jedem Verhältnis löslich, wenig flüchtig; sehr beständig ¹³⁾.

Tetraäthylphosphoniumjodid $C_8H_{20}JP = (C_2H_5)_4 \cdot PJ$ ¹⁴⁾. Bildet sich auch neben dem Triäthylphosphinoxid. In Wasser sehr lösliche Krystalle, durch Kalilauge nicht verändert. Mit Silberoxyd entsteht die freie **Phosphoniumbase** $(C_2H_5)_4P(OH)$. Zerfließliche, stark kaustische Masse ¹⁵⁾. Physiologische Wirkung ¹⁶⁾.

Arsenäthylchlorid $(C_2H_5)Cl_2As$ ¹⁷⁾. Siedep. 156°. Stark reizend; in Wasser ziemlich, in Alkohol, Äther, Benzol leicht löslich. Jodid $(C_2H_5)_2AsJ_2$ ¹⁸⁾.

Äthylarsinsäure $(C_2H_5)_2AsO \cdot (OH)_2$ ¹⁹⁾. Krystallisiert.

Arsendiäthyl $(C_4H_{10}As)_2 = [As(C_2H_5)_2]_2$ ²⁰⁾. Höchst unangenehm riechende, in Wasser unlösliche, selbstentzündliche Flüssigkeit; schwerer als Wasser; Siedep. 185—190°.

Arsendiäthylsäure (Arsenkakodylsäure) ²¹⁾ $C_4H_{11}O_2As = As(C_2H_5)_2O \cdot OH$. In Wasser leicht lösliche Blättchen. Schmelzp. 190°. Sehr beständig.

¹⁾ A. Scott, Proc. Chem. Soc. **20**, 156 [1904].

²⁾ Hofmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **4**, 432 [1871]; **6**, 302 [1873].

³⁾ Guichard, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 1574 [1899].

⁴⁾ Guichard, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 1575 [1899].

⁵⁾ Hofmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **5**, 110 [1872].

⁶⁾ Hofmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **4**, 433 [1871].

⁷⁾ Berlé, Jahresber. d. Chemie **1855**, 590. — Hofmann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie Suppl. **1**, 4 [1861]. — Cahours u. Hofmann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **104**, 1 [1857]; Suppl. **1**, 2 [1861]. — Fireman, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 1088 [1897]. — Cahours, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **122**, 331 [1862]. — Drechsel u. Finkelstein, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **4**, 352 [1871].

⁸⁾ Hofmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **4**, 207 [1871].

⁹⁾ Jorissen, Zeitschr. f. physikal. Chemie **22**, 35 [1897]. — Engler u. Wild, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 1673 [1897]. — Engler u. Weißberg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 3055 [1898].

¹⁰⁾ Cahours u. Hofmann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **104**, 18 [1857]. — Wichelhaus, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **1**, 80 [1867].

¹¹⁾ Crafts u. Silva, Zeitschr. f. Chemie **1871**, 359. — Carius, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **137**, 119 [1866].

¹²⁾ Pebal, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **120**, 194 [1861].

¹³⁾ Engler u. Wild, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 1673 [1897].

¹⁴⁾ Cahours u. Hofmann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **104**, 16 [1857]. — Masson u. Kirkland, Journ. Chem. Soc. **55**, 140 [1889]. — Crafts u. Silva, Zeitschr. f. Chemie **1871**, 359. — Carius, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **137**, 119 [1866].

¹⁵⁾ Fireman, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 1088 [1897]. — Partheil u. van Haaren, Archiv d. Pharmazie **238**, 36 [1889].

¹⁶⁾ s. S. 51.

¹⁷⁾ La Coste, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **208**, 33 [1881].

¹⁸⁾ Cahours, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **116**, 367 [1860].

¹⁹⁾ La Coste, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **208**, 34 [1881].

²⁰⁾ Landolt, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **89**, 319 [1854]; **92**, 369 [1854].

²¹⁾ Landolt, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **92**, 365 [1854].

Arsentriäthyl $C_6H_{15}As = As(C_2H_5)_3$ ¹⁾. Unangenehm riechende Flüssigkeit, an der Luft rauchend, aber erst beim Erwärmen entzündlich. Unlöslich in Wasser. Siedep. 140° (unter schwacher Zersetzung) bei 736 mm. Spez. Gew. 1,151 bei $16,7^\circ$. Liefert bei der Oxydation ²⁾

Arsentriäthyl oxyd $C_6H_{15}OAs = As(C_2H_5)_3O$. In Wasser unlösliches Öl.

Arsenäthylumjodid $C_8H_{20}JAs = As(C_2H_5)_4J$ ³⁾. Ölig. Gibt mit Silberoxyd das stark kaustische **Tetramethylarsoniumhydroxyd** $As(C_2H_5)_4 \cdot OH$.

Hexahydrodiarsoniumhydroxyd $C_{12}H_{32}O_2As_2 = As_2(C_2H_5)_6(OH)_2$ ⁴⁾. Gleicht der Methylverbindung.

Antimontriäthyl $C_6H_{15}Sb = Sb(C_2H_5)_3$ ⁵⁾. Zwiebelartig riechende Flüssigkeit. Unlöslich in Wasser. Siedep. $158,5^\circ$ bei 730 mm; spez. Gew. 1,3244 bei 16° . Mit rauchender Salzsäure entsteht Antimontriäthylchlorid und Wasserstoff.

Antimontriäthyl oxyd ⁶⁾ $C_6H_{15}OSb = Sb(C_2H_5)_3O$. In Wasser leicht lösliches Öl; fällt Metalloxyde; verbindet sich mit Säuren. Salze ⁷⁾.

Antimontetraäthylumjodid $C_8H_{20}JSb + 1\frac{1}{2} H_2O = Sb(C_2H_5)_4J + 1\frac{1}{2} H_2O$ ⁸⁾. Krytallisiert hexagonal, in Wasser mäßig löslich. Liefert mit Silberoxyd

Antimontetraäthylhydroxyd $Sb(C_2H_5)_4OH$. Stark kaustisches dickes Öl, mit Wasser leicht mischbar. Verbindet sich direkt mit Schwefelwasserstoff ohne Abscheidung von Schwefelantimon. Salze ⁹⁾.

Wismutäthylchlorid $C_2H_5Cl_2Bi = Bi(C_2H_5) \cdot Cl_2$ ¹⁰⁾¹¹⁾. Blättchen. Jodid $Bi(C_2H_5)_2J_2$, goldgelbe sechseckige Blättchen.

Wismutdiäthylbromid $C_4H_{10}BrBi = Bi(C_2H_5)_2Br$ ¹¹⁾. An der Luft entzündliches Pulver.

Wismuttriäthyl $C_6H_{15}Bi = Bi(C_2H_5)_3$ ¹²⁾. Höchst unangenehm riechendes, in Wasser unlösliches Öl; mit Wasserdämpfen flüchtig. Zersetzt sich beim Erhitzen unter Explosion; bei 79 mm siedet es unzersetzt. Siedep. 107° ; spez. Gew. 1,82.

Bortriäthyl $C_6H_{15}B = B \cdot (C_2H_5)_3$ ¹³⁾. Scharf riechende Flüssigkeit. Siedep. 95° ; spez. Gew. 0,6961 bei 23° .

Das **Bortriäthyl oxyd** $C_6H_{15}BO_2$ siedet nicht ganz unzersetzt bei 125° .

Siliciumtetraäthyl, Siliconon $C_8H_{20}Si = Si(C_2H_5)_4$ ¹⁴⁾¹⁵⁾. Siedep. 153° ; spez. Gew. 0,8341 bei 0° ¹⁴⁾; 0,76819 bei $22,5/4^\circ$; $n_D = 1,42628 - 1,42715$ ¹⁶⁾. Unlöslich in Wasser und konz. Schwefelsäure. Sehr beständig.

Hexaäthylsilicium $C_{20}H_{30}Si = Si_2(C_2H_5)_6$ ¹⁷⁾. Siedep. $250-253^\circ$; spez. Gew. 0,8510 bei 0° ; 0,8403 bei 20° .

1) Landolt, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **89**, 321 [1854]. — Hofmann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **103**, 357 [1854]. — Cahours u. Riche, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **92**, 365 [1854].

2) Landolt, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **89**, 325 [1854].

3) Landolt, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **89**, 331 [1854]. — Cahours u. Riche, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **89**, 364 [1857]. — Cahours, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **122**, 200 [1862].

4) Partheil, Amort u. Gronover, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 596 [1898]; Archiv d. Pharmazie **237**, 139 [1898].

5) Löwig u. Schweizer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **75**, 315 [1850]. — Hofmann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **103**, 357 [1857]. — Buckton, Jahresber. d. Chemie **1860**, 373; **1863**, 470.

6) Löwig, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **88**, 223 [1853].

7) Löwig u. Schweizer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **75**, 315 [1850]. — Merck, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **97**, 329 [1856]. — Strecker, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **105**, 306 [1858].

8) Löwig, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **97**, 322 [1856].

9) Jörgensen, Journ. f. prakt. Chemie [2] **3**, 340 [1871].

10) Dünhaupt, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **92**, 371 [1854].

11) Marquardt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 1521 [1887].

12) Breed, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **82**, 106 [1852]. — Marquardt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 1519 [1887].

13) Frankland, Jahresber. d. Chemie **1876**, 469.

14) Friedel u. Craffts, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **138**, 19 [1866].

15) Kipping u. Lloyd, Proc. Chem. Soc. Nr. 212 [1901]; Chem. Centrbl. **1901**, I, 999.

16) Abati, Gazzetta chimica ital. **27**, II, 452 [1897].

17) Friedel u. Ladenburg, Annales de Chim. et de Phys. [5] **19**, 401 [1880].

Natriumäthyl C_2H_5Na ¹⁾ und **Kaliumäthyl**²⁾ C_2H_5K . In freiem Zustand nicht bekannt. Die Metalle Natrium und Kalium lösen sich leicht in Zinkäthyl unter Abscheidung von Zink.

Berylliumäthyl $Be(C_2H_5)_2$ ³⁾. An der Luft rauchende, bei gelindem Erwärmen entzündliche Flüssigkeit. Siedep. 185—188°.

Magnesiumäthyl $Mg(C_2H_5)_2$ ⁴⁾. Fast nicht flüchtige, leicht entzündliche Masse.

Magnesiumbromäthyl $Mg(C_2H_5) \cdot Br$ und

Magnesiumjodäthyl $Mg(C_2H_5) \cdot J$ ⁵⁾ entstehen sehr leicht durch Lösen von Magnesium in einer Lösung von etwas mehr als 1 Mol. Bromäthyl bzw. Jodäthyl in trockenem Äther. Man übergießt die Magnesiumspäne mit trockenem Äther und fügt das ebenfalls mit Äther verdünnte Halogenalkyl allmählich zu der bald lebhaft reagierenden Mischung. Sehr reaktionsfähig.

Zinkäthyl $C_4H_{10}Zn = Zn(C_2H_5)_2$. Bildungsreaktion siehe bei Zinkmethyl. Darstellung⁶⁾⁷⁾⁸⁾⁹⁾. Farblose Flüssigkeit. Siedep. 118°; spez. Gew. 1,182 bei 18°. Entzündet sich an der Luft. Apparat zur Destillation¹⁰⁾.

Cadmiumäthyl $Cd(C_2H_5)_2$ ¹¹⁾. Siehe Methylverbindung. An der Luft entzündlich.

Quecksilberäthyl $C_4H_{10}Hg = Hg(C_2H_5)_2$ ¹²⁾. Flüssigkeit. Siedep. 159°; spez. Gew. 2,444. In Wasser unlöslich; sehr giftig.

Aluminiumäthyl $C_6H_{15}Al = Al(C_2H_5)_3$ ¹³⁾. Siedet bei 194°; entzündet sich an der Luft; wird von Wasser sehr heftig zersetzt.

Thalliumäthyl, Chlorid $Tl(C_2H_5)_2Cl$ ¹⁴⁾. Krystalle; verpuffen bei 190°.

Germaniumäthyl $Ge(C_2H_5)_4$ ¹⁵⁾. Lauchartig riechende Flüssigkeit. Siedep. 160°. An der Luft beständig, in Wasser unlöslich.

Zinntetraäthyl $C_8H_{20}Sn = Sn(C_2H_5)_4$ ¹⁶⁾. Siedet bei 181° unzersetzt; in Wasser unlöslich.

Bleitriäthyl $C_{12}H_{30}Pb_2 = Pb_2(C_2H_5)_6$ ¹⁷⁾. In Wasser unlösliche, nicht unzersetzt siedende Flüssigkeit. Spez. Gew. 1,471 bei 10°. (Unreines $Pb(C_2H_5)_4$ [?]¹⁸⁾).

Bleitetraäthyl $C_8H_{20}Pb = Pb(C_2H_5)_4$ ¹⁸⁾¹⁹⁾. Siedep. 152° bei 7 1/2 Zoll; bei Atmosphärendruck nicht unzersetzt bei 200°. Spez. Gew. 1,62. Unlöslich in Wasser.

1) Wanklyn, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **108**, 67 [1858]; Zeitschr. f. Chemie **1866**, 253.

2) Wanklyn, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **111**, 234 [1859].

3) Cahours, Jahresber. d. Chemie **1873**, 520.

4) Hallwachs u. Schaffarik, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **109**, 206 [1859]. — Cahours, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **114**, 240 [1860]. — Löhr, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **261**, 79 [1891]. — Fleck, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **276**, 129 [1893].

5) Grignard u. Tissier, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **132**, 835 [1899].

6) Frankland, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **95**, 28 [1855]. — Beilstein u. Alexejew, Bulletin de la Soc. chim. **2**, 51 [1860]. — Beilstein u. Rieth, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **123**, 245 [1862]; **126**, 248 [1863]. — Wichelhaus, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **152**, 321 [1869].

7) Rathke, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **152**, 220 [1869]. — Fileti u. Cantalupo, Gazzetta chimica ital. **22**, II, 388 [1892].

8) Gladstone u. Tribe, Journ. Chem. Soc. **35**, 569 [1879]. — Lachmann, Amer. Chem. Journ. **19**, 410 [1897]; **21**, 446 [1899].

9) Simonowitsch, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **31**, 38 [1899]; Chem. Centralbl. **1899**, I, 1066.

10) Kaulfuß, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 3104 [1887].

11) Wanklyn, Jahresber. d. Chemie **1856**, 553. — Löhr, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **261**, 62 [1891].

12) Buckton, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **109**, 216 [1859].

13) Chapman, Zeitschr. f. Chemie **1866**, 376. — Frankland u. Duppa, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **130**, 109 [1864].

14) Buckton u. Odling, Annalen d. Chemie u. Pharmazie, Suppl. **4**, 112 [1866].

15) Hansen, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **3**, 9 [1870]. — Hartwig, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **176**, 256 [1874].

16) Winkler, Journ. f. prakt. Chemie [2] **36**, 204 [1887].

17) Buckton, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **109**, 225 [1859]. — Lawrence, Journ. Chem. Soc. **35**, 130 [1879]; Annalen d. Chemie u. Pharmazie **112**, 223 [1859]. — Frankland, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **111**, 46 [1859].

18) Löwig, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **88**, 318 [1853]. — Klippel, Jahresber. d. Chemie **1860**, 380.

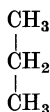
19) Ghira, Gazzetta chimica ital. **24**, I, 44, 320 [1894].

20) Buckton, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **112**, 226 [1859]. — Frankland u. Lawrence, Journ. Chem. Soc. **35**, 245 [1879].

Propan.

Mol.-Gewicht 44.

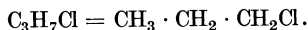
Zusammensetzung: 81,8% C, 18,2% H.

**Vorkommen:** Im Rohpetroleum von Pennsylvania¹⁾, von Colibazi (Rumänien)²⁾.**Bildung:** Aus Aceton, Glycerin, Propionitril, Allyljodid und ähnlichen Verbindungen beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (spez. Gew. 1,8) auf 280°³⁾. — Aus Propyljodid beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid auf 130—140°⁴⁾. — Aus Trimethylenbromid $\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Br}$ bei der Einwirkung von Zinkstaub und Wasser⁵⁾. — Beim Überleiten von Propylen und Wasserstoff über reduzierten Nickel⁶⁾. — Aus Natriumammonium und Propyljodid, oder Isopropyljodid, oder Isopropylchlorid in flüssigem Ammoniak⁷⁾.**Darstellung:** Aus Isopropyljodid durch Reduktion mit Zink und verdünnter Salzsäure⁸⁾. Aus Propylmagnesiumjodid oder -bromid durch Zersetzung mit Wasser oder Alkohol⁹⁾.**Physikalische und chemische Eigenschaften:** Gas. Siedep. — 38° bis —39°¹⁰⁾; —45°¹¹⁾; —37° bei 760 mm¹²⁾; 0° bei 5 Atm., 20° bei 8,8 Atm., 43° bei 17,7 Atm.¹¹⁾ Spez. Gew. (flüssig): 0,535 bei 0°, 0,512 bei 15,9°¹⁰⁾; 0,536 bei 0°, 0,524 bei 6,2°, 0,520 bei 11,5°, 0,515 bei 15,9°¹¹⁾. Dampfspannung bei verschiedenen Temperaturen¹⁰⁾; kritische Konstanten¹¹⁾¹²⁾. Löslichkeit: 6 Volumina Propan lösen sich in 1 Vol. abs. Alkohols¹³⁾. Molekulare Verbrennungswärme: 529,210 Cal.¹⁴⁾; 528,4 Cal.¹⁵⁾; bei konstantem Druck: 553,5 Cal.¹³⁾. Thermochemie¹⁶⁾. Siedep. —44,5°; kritische Temperatur 97,5°; kritischer Druck 45 Atm.; bei —195° noch flüssig. Löslichkeit in Wasser, abs. Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, Terpentinöl; flüssiges Propan löst in der Nähe seines Siedepunktes Jod unter Violettfärbung¹⁷⁾. Bei der Einwirkung von Chlor in Gegenwart von Jod oder im Sonnenlicht entstehen aus Propan Mono- bis Hexachlorpropane¹⁸⁾. Über die Explosion mit Sauerstoff¹⁹⁾. Entzündungstemperatur²⁰⁾. Derivate des Propan. Halogenderivate.

n-Propylchlorid.

Mol.-Gewicht 78,35.

Zusammensetzung: 45,9% C, 8,9% H, 45,2% Cl.

**Bildung:** Chlor reagiert in Gegenwart von Jod mit Propan im wesentlichen unter Bildung von n-Propylchlorid; daneben entsteht Propylenchlorid $\text{CH}_3 \cdot \text{CHCl} - \text{CH}_2\text{Cl}$, ferner Tri-

- 1) Ronalds, Zeitschr. f. Chemie **1865**, 523. — Lefèvre, Zeitschr. f. Chemie **1869**, 185.
- 2) Poni, Moniteur intérêts petrol. roumains **3**, Nr. 54—57 [1902].
- 3) Berthelot, Bulletin de la Soc. chim. **7**, 60 [1867]; **9**, 13, 184 [1868].
- 4) Köhnlein, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 561 [1883].
- 5) Olszewsky, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 3306 [1894].
- 6) Sabatier u. Senderens, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **134**, 1127 [1902].
- 7) P. Lebeau, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **140**, 1042 [1905].
- 8) Schorlemmer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **150**, 209 [1869].
- 9) Grignard u. Tissier, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **132**, 835 (1899).
- 10) L. Meyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 2071 [1893].
- 11) Olszewsky, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 3306 [1894].
- 12) Hainlen, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **282**, 245 [1894].
- 13) Berthelot, Bulletin de la Soc. chim. **9**, 13 [1868].
- 14) Thomsen, Thermochemische Untersuchungen **4**, 52 [1889].
- 15) Berthelot u. Matignon, Annales de Chim. et de Phys. [6] **30**, 560 [1893].
- 16) Thomlinson, Chem. News **93**, 37 [1906]. — Redgrove, Chem. News **95**, 301 [1907].
- 17) P. Lebeau, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **140**, 1454 [1905]; Bulletin de la Soc. chim. **33**, 1137 [1905].
- 18) Schorlemmer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **150**, 209 [1869]; **152**, 159 [1869].
- 19) Bone u. Drugman, Journ. Chem. Soc. **89**, 671 [1905].
- 20) Dixon u. Cowards, Journ. Chem. Soc. **95**, 514 [1908].

chlorpropan, Tetrachlorpropan und als letztes Chlorierungsprodukt Hexachlorpropan¹⁾. Beim Einwirken von Chlorjod oder Quecksilberchlorid auf n-Propyljodid²⁾. Beim Einwirken von Nitrosylchlorid in Toluollösung bei -15° bis -20° auf n-Propylamin³⁾. Aus n-Propylalkohol und Phosphortrichlorid oder Salzsäure⁴⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Flüssigkeit. Siedep. $46,4^{\circ}$ ²⁾ 4); 44° bei 744 mm⁵⁾; $46,5^{\circ}$. Spez. Gew. 0,9156 bei 0° 4); 0,8915 bei $17,8^{\circ}$; 0,8959 bei 19° 2); 0,8918 bei $19,8^{\circ}$ 4); 0,8671 bei 39° 4); 0,8561 bei $46^{\circ}/4^{\circ}$ 6). Ausdehnungskoeffizient⁷⁾. Capillaritätskonstante beim Siedep. $a^2 = 4,359$ 8). Verbrennungswärme als Dampf bei $18^{\circ} = 480,200$ Cal.⁹⁾. n-Propylchlorid geht beim Erhitzen mit Brom und Eisendraht in 1,2-Dibrompropan über. Mit Chlorjod liefert es bei 200° Tetrachlorkohlenstoff und Perchloräthan¹⁰⁾. Aluminiumhalogenide zerlegen es in Salzsäure und Propylen¹¹⁾.

Isopropylchlorid $C_3H_7Cl = CH_3 \cdot CHCl \cdot CH_3$. Aus Isopropyljodid und Quecksilberchlorid¹²⁾. Aus Propylenchlorid $CH_3CHCl \cdot CH_2Cl$ und Jodwasserstoffsäure¹²⁾. Aus Isopropylamin und Nitrosylchlorid bei -15 bis -20° 3). — Flüssigkeit. Siedep. $36,5^{\circ}$. Spez. Gew. 0,8588 bei 20° . Ausdehnungskoeffizient¹³⁾. Spezifische Zähigkeit¹⁴⁾. Chlor bewirkt bei Sonnenlicht im wesentlichen Bildung von Acetonchlorid neben wenig Propylenchlorid. Chlorjod läßt bei 120° nur Propylenchlorid entstehen¹⁵⁾. Brom und Eisendraht bilden mit Isopropylchlorid 1, 2-Dichlorpropan.

1, 2-Dichlorpropan (Propylenchlorid).

Mol.-Gewicht 113,7.

Zusammensetzung: 31,7% C, 5,3% H, 63,0% Cl.



Bildung: Beim Chlorieren von Propylen¹⁶⁾ 17) oder Propan¹⁸⁾, oder 1-Chlorpropan¹⁹⁾. Aus Isopropylchlorid und Chlorjod bei 100° 20). Durch Einwirkung von Salzsäure auf Allylchlorid $CH_2 : CH \cdot CH_2Cl$ bei 100° 21). Aus 1- oder 2-Chlorpropan und Antimonpentachlorid²²⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Flüssigkeit. Siedep. $96,8^{\circ}$ (korr.)²³⁾; $97,5$ bis $98,5^{\circ}$ 24). Spez. Gew. 1,1656 bei 14° 23); 1,0470 bei $98^{\circ}/4^{\circ}$ 24). 1, 2-Dichlorpropan ist beständig gegen Natriumamalgam und ein Gemenge von Zink und Essigsäure. Beim Erhitzen mit Bleioxyd und Wasser auf 150° entsteht Propylen glykol, bei höheren Temperaturen entsteht Propionaldehyd. Jodwasserstoff bewirkt bei 150° im Rohr die Bildung von Isopropylchlorid. Alkoholisches Kali erzeugt 3-Chlorpropylen neben wenig 2-Chlorpropylen. Antimon-

1) Schorlemmer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **150**, 209 [1869]; **152**, 159 [1869].

2) Linnemann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **161**, 37 [1872].

3) Solonina, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **30**, 431 [1898]; Chem. Centralbl. **1898**, II, 888.

4) Pierre u. Puchot, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **163**, 266 [1872].

5) Brühl, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **200**, 179 [1879].

6) R. Schiff, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **220**, 98 [1883].

7) Zander, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **214**, 156 [1882].

8) R. Schiff, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **223**, 73 [1884].

9) Thomsen, Thermochemische Untersuchungen **4**, 93 [1908].

10) Krafft u. Merz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **8**, 1296 [1875].

11) Kerez, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **231**, 306 [1885].

12) Linnemann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **136**, 41 [1865].

13) Zander, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **214**, 157 [1882].

14) Píbram u. Handl, Monatshefte f. Chemie **2**, 645 [1881].

15) Friedel u. Silva, Zeitschr. f. Chemie **1871**, 489.

16) Cahours, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **76**, 283 [1850].

17) Reynolds, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **77**, 124 [1851].

18) Schorlemmer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **150**, 214 [1869].

19) Mouneyrat, Bulletin de la Soc. chim. [3] **21**, 618 [1899].

20) Friedel u. Silva, Bulletin de la Soc. chim. **16**, 3 [1872].

21) Reboul, Jahresber. d. Chemie **1873**, 321.

22) V. Meyer u. Müller, Journ. f. prakt. Chemie [2] **46**, 176 [1892].

23) Linnemann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **161**, 62 [1872].

24) R. Schiff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 563 [1886].

pentachlorid bildet 1, 1, 2-Trichlorpropan, Chlor in Gegenwart von Aluminiumchlorid und Chlorjod bilden daneben noch 1, 2, 2-Trichlorpropan.

2, 2-Dichlorpropan, Chloracetol $C_3H_6Cl_2 = CH_3 \cdot CCl_2 \cdot CH_3$. Aus Aceton und Phosphorpentachlorid¹⁾. Aus Allylen und rauchender Salzsäure in der Kälte²⁾. Aus Isopropylchlorid und Chlor³⁾. Darstellung⁴⁾. — Siedep. 69,7° (korr.)⁵⁾. Spez. Gew. 1,827 bei 16°⁵⁾.

1, 3-Dichlorpropan (Trimethylenchlorid) $C_3H_6Cl_2 = CH_2Cl \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$. Durch Erhitzen von 1, 3-Dibrompropan mit Quecksilberchlorid⁶⁾ oder Silberchlorid⁷⁾ und Wasser. Aus Trimethylenglykol und rauchender Salzsäure bei 100°⁸⁾. Beim Chlorieren von Trimethylen⁹⁾. — Flüssigkeit. Siedep. 125°⁷⁾; Siedep. 119° bei 740 mm. Spez. Gew. 1,201 bei 15°⁶⁾; 1,1896 bei 17,6°/4°⁸⁾. Alkoholisches Kali führt zur Bildung von Allylchlorid. Antimonpentachlorid erzeugt bei 120° 1, 1, 3-Trichlorpropan.

Propylidenchlorid, 1-1-Dichlorpropan $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CHCl_2$. Aus Propionaldehyd und Phosphorpentachlorid¹⁰⁾. Siedep. 85—87°; spez. Gew. 1,143 bei 10°.

Trichlorpropan $C_3H_5Cl_3$. **Chlorpropylchlorid**, 1, 1, 2-Trichlorpropan $CH_3 \cdot CHCl \cdot CHCl_2$ ¹¹⁾. Siedep. 140°; spez. Gew. 1,402 bei 0°, 1,372 bei 25°. Siedep. 132° (Herzfelder); spez. Gew. 1,353 bei 16° (Mouneyrat).

Gechlortes Acetol, 1, 2, 2-Trichlorpropan $CH_3 \cdot CCl_2 \cdot CH_2Cl$. Aus Propylen und Chlor¹²⁾. Weitere Bildungen¹³⁾. Darstellung¹⁴⁾. Siedep. 123°; spez. Gew. 1,350 bei 0°, 1,318 bei 25°.

1, 1, 3-Trichlorpropan $CH_2Cl \cdot CH_2 \cdot CHCl_2$. Aus Acrolein oder β -Chlorpropionaldehyd und Phosphorpentachlorid¹⁵⁾. Beim Chlorieren von Trimethylen¹⁶⁾. Siedep. 146—148°; spez. Gew. 1,362 bei 15°.

1, 1, 1-Trichlorpropan $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CCl_3$ ¹⁷⁾. Flüssigkeit. Siedep. 145—150°.

1, 2, 3-Trichlorpropan, Trichlorhydrin $C_3H_5Cl_3 = CH_2Cl \cdot CHCl \cdot CH_2Cl$.

Bildung: Durch Chlorieren von Propan¹⁸⁾, von Allylchlorid¹⁹⁾, Allyljodid²⁰⁾ oder Isopropylchlorid²¹⁾²²⁾. Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Dichlorhydrin²³⁾. Aus Propylenchlorid und trockenem Chlorjod²⁴⁾.

Darstellung: Aus Glycerin, Eisessig und Salzsäure dargestelltes rohes Dichlorhydrin wird langsam auf Phosphorpentachlorid gegossen²⁵⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Flüssigkeit. Siedep. 154—156°¹⁸⁾; 158°²⁶⁾. Spez. Gew. 1,41 bei 0°¹⁹⁾; 1,417 bei 15°²¹⁾. Liefert beim Erhitzen mit Wasser auf

1) Friedel, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **112**, 236 [1859].

2) Reboul, Zeitschr. f. Chemie **1871**, 704; Jahresber. d. Chemie **1873**, 321.

3) Friedel u. Silva, Zeitschr. f. Chemie **1871**, 489.

4) Friedel u. Ladenburg, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **142**, 315 [1867].

5) Linnemann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **161**, 67 [1872].

6) Reboul, Annales de Chim. et de Phys. [5] **14**, 460 [1878].

7) Herzfelder, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 2434 [1893].

8) Freund, Monatshefte f. Chemie **2**, 638 [1881].

9) Gustavson, Journ. f. prakt. Chemie [2] **50**, 380 [1894].

10) Reboul, Annales de Chim. et de Phys. [5] **14**, 458 [1878].

11) Friedel u. Silva, Zeitschr. f. Chemie **1871**, 683. — Friedel, Bulletin de la Soc. chim. **34**, 129 [1880]. — Herzfelder, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 1258, 2434 [1893]. — Mouneyrat, Bulletin de la Soc. chim. [3] **21**, 619 [1898].

12) Bielhoubek, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **9**, 924 [1876].

13) Friedel u. Silva, Zeitschr. f. Chemie **1871**, 535. — Mouneyrat, Bulletin de la Soc. chim. [3] **21**, 619 [1898].

14) Herzfelder, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 1259, 2435 [1893].

15) Geuther, Zeitschr. f. Chemie **1865**, 29. — Romburgh, Bulletin de la Soc. chim. **37**, 130 [1882].

16) Gustavson, Journ. f. prakt. Chemie [2] **50**, 381 [1894].

17) Spring u. Lecrenier, Bulletin de la Soc. chim. **48**, 625 [1887].

18) Schorlemmer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **152**, 159 [1869].

19) Herzfelder, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 2435 [1893].

20) Oppenheim, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **133**, 383 [1865].

21) Linnemann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **136**, 45 [1865].

22) Berthelot, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **155**, 108 [1870].

23) Berthelot u. Luca, Jahresber. d. Chemie **1857**, 477.

24) Friedel u. Silva, Zeitschr. f. Chemie **1871**, 683.

25) Fittig u. Pfeffer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **135**, 359 [1865].

26) Carius, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **124**, 223 [1862].

160° Glycerin. Mit alkoholischem Kali entstehen Äthylchlorallyläther $\text{CHCl} = \text{CH} \cdot \text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$ und Äthylpropargyläther $\text{CH} \equiv \text{C} \cdot \text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$ ¹⁾. Mit festem Kali wird hauptsächlich α - oder β -Epichlorhydrin gebildet. Einwirkung von Triäthylamin ²⁾.

Tetrachlorpropane $\text{C}_3\text{H}_4\text{Cl}_4$. **1, 1, 2, 2-Tetrachlorpropan** $\text{CH}_3 \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{CHCl}_2$ ³⁾. Flüssigkeit. Siedep. 153°; spez. Gew. 1,47 bei 13°.

1, 2, 2, 3-Tetrachlorpropan $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$ ⁴⁾. Flüssigkeit. Siedep. 164°; spez. Gew. 1,496 bei 17°.

1, 1, 2, 3-Tetrachlorpropan $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CHCl}_2$ ⁵⁾. Flüssigkeit. Siedep. 179—180° bei 756,6 mm; spez. Gew. 1,521 bei 15° (Romburgh); 1,503 bei 17,5° (Herzfelder).

Tetrachlorpropan ⁶⁾ beim Chlorieren von Propan an der Sonne. Kleine Nadeln. Schmelzp. 177—178°. Riecht campherähnlich, verflüchtigt sich schnell an der Luft.

Hexachlorpropan $\text{C}_3\text{H}_2\text{Cl}_6$ ⁶⁾. Beim Chlorieren von Propan an der Sonne. Flüssigkeit. Siedep. gegen 250°. Besitzt Camphergeruch. Identisch (?) mit ⁷⁾

1, 1, 2, 2, 3, 3-(symm.)Hexachlorpropan $\text{CHCl}_2 \cdot \text{CCl}_2\text{CHCl}_2$ ⁸⁾. Flüssigkeit. Siedet bei 184—188° unter geringer Zersetzung.

Heptachlorpropan C_3HCl_7 ⁷⁾. Aus Propylenchlorid und Chlor. Siedep. 260°; spez. Gew. 1,731.

1, 1, 1, 2, 2, 3, 3-Heptachlorpropan ⁹⁾ $\text{CHCl}_2 \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{CCl}_3$. Krystallinische, campherähnlich riechende Masse. Schmelzp. 30°. Siedep. 150—151° bei 50 mm, 247—248°.

Perchlorpropan C_3Cl_8 ¹⁰⁾. Blättrige Krystallmasse; sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Ligroin. Schmelzp. 160°. Siedep. 268—269° bei 734 mm.

Propylbromid $\text{C}_3\text{H}_7\text{Br}$.

(n)-1-Brompropan $\text{C}_3\text{H}_7\text{Br} = \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Br}$. Aus n-Propylalkohol und Bromwasserstoffsäure. — Flüssigkeit. Siedep. 70,82° (korr.); 71°. Spez. Gew. 1,388 bei 0°; 1,3640 bei 15°; 1,3577 bei 16°; 1,3536 bei 19°; 1,3520 bei 20°/4° ¹¹⁾; 1,3012 bei 65,5°. Ausdehnungskoeffizient ¹²⁾. Magnetisches Drehungsvermögen 6,89 bei 10,7° ¹³⁾. Brechungsvermögen ¹⁴⁾. Brompropan gibt mit Brom Dibrompropan; bei Anwesenheit von Aluminiumbromid bilden sich auch Tri- und Tetrabrompropane ¹⁵⁾. Kochen mit Aluminiumbromid oder Erhitzen auf 280° bewirkt Überführung in Isopropylbromid; die Umwandlung ist jedoch keine vollständige ¹⁶⁾; vollständig ¹⁷⁾.

2-Brompropan $\text{C}_3\text{H}_7\text{Br} = \text{CH}_3 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_3$. Aus Isopropylalkohol und Bromwasserstoffsäure bei 150° ¹⁸⁾. Aus Propylenbromid und Jodwasserstoffsäure bei 150° ¹⁹⁾. Aus Normalpropylbromid beim Kochen mit Aluminiumbromid ²⁰⁾. — Darstellung: Unter starker Kühlung läßt man zu Isopropyljodid 1½ Mol. Brom tropfen ²¹⁾. — Flüssigkeit. Siedep. 59

1) Baeyer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **138**, 196 [1866].

2) Reboyl, Bulletin de la Soc. chim. **39**, 522 [1883].

3) Borsche u. Fittig, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **133**, 114 [1865]. — Pinner, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **179**, 47 [1875]. — Szenic u. Taggesell, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 2667 [1895].

4) Fittig u. Pfeffer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **135**, 360 [1865]. — Herzfelder, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 2436 [1893].

5) Hartenstein, Journ. f. prakt. Chemie [2] **7**, 313 [1873]. — Romburgh, Bulletin de la Soc. chim. **36**, 553 [1881]. — Herzfelder, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 2435 [1893]. — Mouneyrat, Bulletin de la Soc. chim. [3] **21**, 621 [1898].

6) Schorlemmer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **152**, 162 [1869].

7) Cahours, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **76**, 283 [1850].

8) Levy u. Curchod, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **252**, 335 [1889].

9) Fritsch, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **297**, 314 [1879].

10) Krafft u. Merz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **8**, 1269 [1875].

11) Brühl, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **203**, 13 [1880].

12) Zander, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **214**, 159 [1882].

13) Perkin, Journ. Chem. Soc. **69**, 1237 [1896].

14) Eykman, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **12**, 274 [1893].

15) Mouneyrat, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **127**, 273 [1898].

16) Aronstein, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 608 [1881]; Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **1**, 134 [1882].

17) Gustavson, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **15**, 61 [1883].

18) Linnemann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **136**, 41 [1865].

19) Linnemann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **161**, 57 [1872].

20) Kekulé u. Schröter, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 2279 [1879].

21) R. Meyer, Journ. f. prakt. Chemie [2] **34**, 105 [1886].

bei 59,5° bei 740 mm; 60°. Spez. Gew. 1,3583 bei 0°; 1,3097 bei 20°/4° 1); 1,3190 bei 19°. Spezifische Zähigkeit²⁾. Ausdehnungskoeffizient³⁾. Chlor verändert Isopropylbromid in der Kälte nicht.

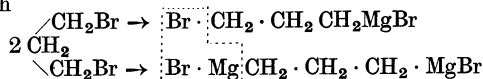
Dibrompropane $C_3H_6Br_2$. **1, 2-Dibrompropan (Propylenbromid)** $C_3H_6Br_2 = CH_3CHBr \cdot CH_2Br$. Mol.-Gew. 202. Zusammensetzung: 17,9% C, 2,9% H, 79,2% Br.

Bildung: Aus Propylen und Brom⁴⁾; aus Propylchlorid, Isopropylchlorid oder Isopropylbromid durch Bromieren in Gegenwart von Eisendraht⁵⁾ 6) 7); aus Allylbromid $CH_2 = CH \cdot CH_2Br$ und konz. Bromwasserstoffsäure bei 100° 8).

Darstellung: Man läßt langsam eine Lösung von wasserfreiem Aluminiumbromid in vollkommen trockenem Brom zu einer Mischung von 1-Brompropan und Brom bei 45—50° zutropfen und hält auf dieser Temperatur bis zum Aufhören der Bromwasserstoffentwicklung⁹⁾.

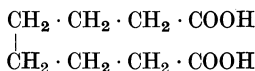
Physikalische und chemische Eigenschaften: Flüssigkeit. Siedep. 141,6 (korr.); 141,5—141,9°. Spez. Gew. 1,9463 bei 17° 5); 1,955 bei 9°; 1,9307 bei 18°. Ausdehnungskoeffizient¹⁰⁾. Liefert mit Zink und Essigsäure, desgleichen mit Natriumamalgam in alkoholischer Lösung Propylen¹¹⁾. Mit Wasser und Bleioxyd bei 140—150° Aceton, Propionaldehyd und Propylenglykol¹²⁾. Mit Wasser und Silberoxyd nur Propionaldehyd¹³⁾. Wasser liefert bei anhaltendem Kochen Propylenglykol neben wenig Aceton¹⁴⁾. Jodwasserstoffsäure bewirkt bei 150° Bildung von Isopropylbromid. Alkoholisches Kali bildet zwei isomere Brompropylene bei großem Überschuß von Allylen. Brom liefert nur wenig 1, 2, 3-Tribrompropan, meist 1, 1, 2-Tribrom- und 1, 1, 2, 3-Tetrabrompropan. Einwirkung von Metallammonium¹⁵⁾.

1, 3-Dibrompropan (Trimethylenbromid) $C_3H_6Br_2 = CH_2Br \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$. Aus Allylbromid oder Trimethylenglykol und rauchender Bromwasserstoffsäure bei 100° 8) 16). Neben Propylenbromid bei der Behandlung von Trimethylen mit Brom in Bromwasserstoffsäure¹⁷⁾. — Darstellung: Man sättigt bei —16 bis —19° trocknes Allylbromid mit Bromwasserstoffsäure¹⁸⁾, läßt dann im Dunkeln bei 35—40° stehen und sättigt von neuem¹⁹⁾. Reinigung²⁰⁾. — Flüssigkeit. Siedep. 165° 21); 164,5—165,5° bei 731 mm; 165,25° 20). Spez. Gew. 1,9736 bei 16,7°; 2,017 bei 0°/0°. Ausdehnungskoeffizient²¹⁾. Brechungsvermögen²²⁾. Aluminiumbromid bewirkt bei 10stündigem Stehen Umlagerung in 1, 2-Dibrompropan²³⁾. Anhaltendes Kochen mit viel Wasser oder kürzeres Kochen mit Silberoxyd bewirkt Bildung von Trimethylenglykol. Alkoholisches Kali liefert Allylbromid $CH_2 = CH - CH_2Br$ und Äthylallyläther $CH_2 = CH - CH_2OC_2H_5$. Alkoholisches Ammoniak liefert schon in der Kälte Trimethylen-diamin. Bildet in ätherischer Lösung mit Magnesium gasförmiges Trimethyle neben Propylen (und $MgBr_2$)²⁴⁾; als Nebenreaktion bildet sich nach

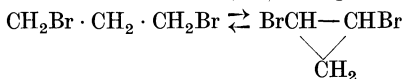


- 1) Brühl, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **203**, 13 [1880].
- 2) Präbram u. Handl, Monatshefte f. Chemie **2**, 646 [1881].
- 3) Zander, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **214**, 160 [1882].
- 4) Reynolds, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **77**, 120 [1850]. — Cahours, Jahresber. d. Chemie **1850**, 496. — Würtz, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **104**, 244 [1857].
- 5) Linnemann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **136**, 51 [1865]; **161**, 41 [1872].
- 6) V. Meyer u. Müller, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 4250 [1891].
- 7) Herzfelder, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 1260 [1893].
- 8) Geromont, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **158**, 370 [1871].
- 9) Mouneyrat, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **127**, 274 [1898].
- 10) Zander, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **214**, 175 [1882].
- 11) Linnemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 1111 [1877].
- 12) Eltekow, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **10**, 212 [1878].
- 13) Beilstein u. Wiegand, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 1497 [1882].
- 14) Niederist, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **196**, 358 [1879].
- 15) Chablay, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **142**, 93 [1906].
- 16) Freund, Monatshefte f. Chemie **2**, 639 [1881].
- 17) Gustavson, Chem. Centralbl. **1899**, I, 731; **1900**, II, 465.
- 18) Roth, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 1351 [1881].
- 19) Erlenmeyer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **197**, 180 [1879].
- 20) Gustavson, Journ. f. prakt. Chemie [2] **59**, 303 [1899].
- 21) Zander, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **214**, 176 [1882]. — Reboul, Annales de Chim. et de Phys. [5] **14**, 472 [1878].
- 22) Eykman, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **12**, 273 [1893]; **14**, 189 [1894].
- 23) Gustavson, Journ. f. prakt. Chemie [2] **36**, 303 [1887].
- 24) Grignard u. Tissier, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **132**, 835 [1901].

ein Produkt, aus dem durch Addition von Kohlensäure Korksäure



entsteht¹⁾. Einwirkung von Metallammonium²⁾. Gleichgewicht



bei 230—240°³⁾.

Bromacetyl, 2, 2-Dibrompropan $\text{CH}_3\text{CBr}_2 \cdot \text{CH}_3$ ⁴⁾. Flüssigkeit. Siedep. 114—114,5° bei 740 mm; spez. Gew. 1,8149 bei 0°; 1,7825 bei 20° (Friedel, Ladenburg); 1,875 bei 10° (Reboul).

1, 1-Dibrompropan $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHBr}_2$ ⁵⁾. Siedep. ca. 130°.

Tribrompropane $\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}_3$. **1, 1, 2-Tribrompropan**, Brompropylenbromid⁶⁾ $\text{CH}_3 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CHBr}_2$. Siedep. 200 bis 201° (korr.); spez. Gew. 2,356 bei 18°.

1, 2, 2-Tribrompropan, gebromtes Bromacetyl⁷⁾ $\text{CH}_3\text{CBr}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Br}$. Siedep. 190 bis 191° (korr.); spez. Gew. 2,349 bei 8°; 2,33 bei 12°.

1, 2, 3-Tribrompropan⁸⁾, Tribromhydrin $\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_2\text{Br}$. Prismen. Schmelzp. 16—17°; Siedep. 219—221° (Henry); spez. Gew. 2,436 bei 23° (Würtz). Siedep. 115—120° bei 30 mm; 218—222° bei 760 mm (Mouneyrat).

Tetrabrompropane $\text{C}_3\text{H}_4\text{Br}_4$. **Allyltetrabromid**, 1, 1, 2, 2-Tetrabrompropan $\text{CH}_3 \cdot \text{CBr}_2 \cdot \text{CHBr}_2$ ⁹⁾. Flüssigkeit. Siedep. 110—130° bei 10 mm, 225—230° (unter teilweiser Zersetzung). Spez. Gew. 2,94 bei 0°.

s-Allylentetrabromid 1, 2, 2, 3-Tetrabrompropan $\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CBr}_2\text{CH}_2\text{Br}$ ¹⁰⁾. Erstarrungspunkt —18°; Schmelzp. 0°; Siedep. 215—230° (unter Zersetzung). Spez. Gew. 2,729 bei 0°; 2,653 bei 18°/0°. Farblose, campherähnlich riechende Flüssigkeit. Schmelzp. 10—11°; Siedep. 169—170° bei 80 mm; spez. Gew. 2,739 bei 0°¹¹⁾.

1, 1, 2, 3-Tetrabrompropan $\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CHBr}_2$ ¹²⁾. Erstarrt nicht bei —70°. Siedep. 179—180° bei 80 mm; spez. Gew. 2,76 bei 0° (Lespieau). Siedep. 138—140° bei 17 mm (Mouneyrat).

Pentabrompropane $\text{C}_3\text{H}_3\text{Br}_5$. **Propargylpentabromid**, 1, 2, 2, 3, 3-Pentabrompropan¹³⁾ $\text{CHBr}_2 \cdot \text{CBr}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Br}$. Zäh, nicht flüchtige Flüssigkeit; spez. Gew. 3,01 bei 10°¹³⁾; Siedep. 166—168° bei 20 mm¹⁴⁾.

1, 1, 2, 3, 3-Pentabrompropan $\text{CHBr}_2\text{CHBr} \cdot \text{CHBr}_2$ ¹⁵⁾. Siedep. 165—175° bei 17 mm.

1) Zelinsky u. Gutt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 3049 [1907].

2) E. Chablay, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **142**, 93 [1906].

3) Sokowin, Chem.-Ztg. **30**, 826 [1906].

4) Linnemann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **138**, 125 [1866]; **161**, 67 [1871]. — Friedel u. Ladenburg, Zeitschr. f. Chemie **1868**, 48. — Reboul, Annales de Chim. et de Phys. [5] **14**, 465 [1878].

5) Reboul, Annales de Chim. et de Phys. [5] **14**, 467 [1878].

6) Reboul, Annales de Chim. et de Phys. [5] **14**, 481 [1878]. — Langbein, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **248**, 325 [1888]. — Würtz, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **104**, 246 [1857]. — Linnemann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **136**, 61 [1865]. — Mouneyrat, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **127**, 247 [1898].

7) Reboul, Annales de Chim. et de Phys. [5] **14**, 476 [1878].

8) Berthelot u. Luca, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **101**, 76 [1857]. — Henry, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **154**, 369 [1870]. — Würtz, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **104**, 247 [1857]. — Linnemann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **136**, 63 [1865]. — Mouneyrat, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **127**, 274 [1898]. — Lespieau, Bulletin de la Soc. chim. [3] **7**, 260 [1892]. — Gustavson, Journ. f. prakt. Chemie [2] **46**, 159 [1892].

9) Oppenheim, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **132**, 124 [1864]; Zeitschr. f. Chemie **1865**, 719. — Pinner, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **179**, 59 [1875].

10) Gustavson u. Demjanow, Journ. f. prakt. Chemie [2] **38**, 204 [1888].

11) Lespieau, Annales de Chim. et de Phys. [7] **11**, 252 [1897]. — Reboul, Annalen d. Chemie u. Pharmazie, Suppl. **1**, 232 [1861].

12) Mouneyrat, Bulletin de la Soc. chim. [3] **19**, 807 [1897]; Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **127**, 276 [1898]. — Lespieau, Annales de Chim. et de Phys. [7] **11**, 253 [1897].

13) Henry, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **7**, 761 [1874].

14) Lespieau, Annales de Chim. et de Phys. [7] **11**, 265 [1897].

15) Mouneyrat, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **127**, 276 [1898]; Bulletin de la Soc. chim. [3] **19**, 809 [1897].

Chlorbrompropane C_3H_6ClBr . (**n**)-**Trimethylenchlorbromid**, 1,3-Chlorbrompropan, $CH_2Cl \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$ ¹⁾. Siedep. 140—142° bei 746 mm; spez. Gew. 1,63 bei 8°.

1-Chlor-2-brompropan $CH_3 \cdot CHBr \cdot CH_2Cl$ ²⁾. Siedep. 120°. Wahrscheinlich identisch mit **Chlorbromid** aus Propylen und Chlorbrom ³⁾. Siedep. 118—120°.

Chlorbromacetol, 2,2-Chlorbrompropan $CH_3 \cdot CClBr \cdot CH_3$ ⁴⁾. Siedep. 93—95,5° bei 745°; spez. Gew. 1,474 bei 21°.

Propylidenchlorbromid, 1,1-Chlorbrompropan $CH_3 \cdot CH_2CHBrCl$. Siedep. 110 bis 112°; spez. Gew. 1,59 bei 20° ⁴⁾.

Chlordibrompropane $C_3H_5 \cdot ClBr_2$. **α -Chlorpropylenbromid**, 1-Chlor-1,2-dibrompropan $CH_3 \cdot CHBr \cdot CHClBr$ ⁵⁾. Siedep. 177—177,5° (korr.).

β -Chlorpropylenbromid, 2-Chlor-1,2-dibrompropan $CH_3 \cdot CClBr \cdot CH_2Br$ ⁶⁾. Siedep. 169—170°; spez. Gew. 2,064 bei 0°.

γ -Chlorpropylenbromid, 1-Chlor-2,3-dibrompropan $CH_2Br \cdot CHBr \cdot CH_2Cl$ ⁷⁾. Siedep. 195° (Oppenheim), 195—200° (Darmstädter), 202—203° (Reboul). Spez. Gew. 2,085 bei 9° (Reboul), 2,004 bei 15° (Darmstädter).

Chlordibromhydrin, 2-Chlor-1,3-dibrompropan $CH_2Br \cdot CHCl \cdot CH_2Br$ ⁸⁾. Siedep. 200°.

Dichlorbrompropane $C_3H_5Cl_2Br$. **Brompropylenchlorid** (?) $CH_3 \cdot CHCl \cdot CHBrCl$ (?) ⁹⁾. Siedep. 156—160°.

1,3-Dichlor-2-brompropan CH_2Cl , $CHBr$, CH_2Cl ¹⁰⁾; Siedep. 176°.

Dichlordibrompropane $C_3H_4Cl_2Br_2$. **1,2-Dichlor-1,2-dibrompropan** $CH_3 \cdot CClBr \cdot CHClBr$ ¹¹⁾. Siedep. 190° (Friedel, Silva); 188° (Pinner).

1,2-Dichlor-2,3-dibrompropan $CH_2Cl \cdot CClBr \cdot CH_2Br$ ¹²⁾. Siedep. 205°; spez. Gew. 2,161 bei 0°; 2,112 bei 25°.

1,3-Dichlor-2,3-dibrompropan $CH_2Cl \cdot CHBr \cdot CHClBr$ ¹³⁾. Siedep. 220—221°; spez. Gew. 2,10 bei 13° (Reboul). Siedep. 220—225°; spez. Gew. 2,190 bei 0°, 2,147 bei 25° (Friedel, Silva). Siedep. 212°; spez. Gew. 2,083 bei 17,5° (Hartenstein).

2,2-Dichlor-1,3-dibrompropan $CH_2Br \cdot CCl_2 \cdot CH_2Br$ ¹⁴⁾. Siedep. 203—207° (im Dampf).

1-Jodpropan $C_3H_7J = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2J$. Flüssigkeit ¹⁵⁾. Siedep. 102,2° (korr.); 101,7° bei 740,9 mm. Spez. Gew. 1,7427 bei 20°/4° ¹⁶⁾. Ausdehnung ¹⁷⁾. Molekulares Brechungsvermögen 47,0 ¹⁸⁾. Mit Aluminiumjodid entsteht Propan; mit Aluminiumchlorid oder -bromid aber Propylen.

¹⁾ Reboul, *Annales de Chim. et de Phys.* [5] **14**, 487 [1878]. — Perkin, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **27**, 216 [1894].

²⁾ Reboul, *Annales de Chim. et de Phys.* [5] **14**, 487 [1878].

³⁾ Simpson, *Bulletin de la Soc. chim.* **31**, 410 [1879]. — Friedel u. Silva, *Bulletin de la Soc. chim.* **17**, 532 [1872].

⁴⁾ Reboul, *Annales de Chim. et de Phys.* [5] **14**, 482 [1887].

⁵⁾ Reboul, *Bulletin de la Soc. chim.* **26**, 278 [1876].

⁶⁾ Friedel u. Silva, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **17**, 533 [1884]. — Friedel, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **112**, 237 [1859]. — Reboul, *Bulletin de la Soc. chim.* **26**, 278 [1876]. — A. Oppenheim, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie, Suppl.* **6**, 372 [1868].

⁷⁾ Oppenheim, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie, Suppl.* **6**, 373 [1868]. — Reboul, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie, Suppl.* **1**, 230 [1861]. — Darmstädter, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **152**, 320 [1869].

⁸⁾ Berthelot u. Luca, *Jahresber. d. Chemie* **1857**, 476. — Gustavson, *Journ. f. prakt. Chemie* [2] **46**, 157 [1892].

⁹⁾ Linnemann, *Annales de Chim. et de Phys.* **138**, 123 [1866].

¹⁰⁾ Berthelot u. Luca, *Jahresber. d. Chemie* **1857**, 477.

¹¹⁾ Friedel u. Silva, *Jahresber. d. Chemie* **1872**, 322. — Pinner, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **179**, 44 [1875].

¹²⁾ Friedel u. Silva, *Jahresber. d. Chemie* **1872**, 323.

¹³⁾ Reboul, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie, Suppl.* **1**, 231 [1861]. — Friedel u. Silva, *Jahresber. d. Chemie* **1872**, 324. — Hartenstein, *Journ. f. prakt. Chemie* [2] **7**, 313 [1873].

¹⁴⁾ Gustavson, *Journ. f. prakt. Chemie* [2] **42**, 498 [1890].

¹⁵⁾ Linnemann, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **160**, 240 [1871].

¹⁶⁾ Brühl, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **203**, 15 [1880].

¹⁷⁾ Dobriner, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **243**, 25 [1888].

¹⁸⁾ Eykman, *Recueil des travaux chim. des Pays-Bas* **12**, 181 [1893].

2-Jodpropan (Isopropyljodid) $C_3H_7J = CH_3 \cdot CHJ \cdot CH_3$. Mol.-Gewicht 170. Zusammensetzung: 21,2% C, 4,1% H, 74,7% J.

Bildung: Beim Destillieren von Glycerin¹⁾ oder Propylenglykol²⁾ mit Jodwasserstoffsäure. Durch Addition von Jodwasserstoffsäure an Propylen^{3) 4) 5)}. Aus Allyljodid und Jodwasserstoffsäure⁶⁾. Aus Jodwasserstoffsäure und Propylenchlorojodid⁷⁾.

Darstellung: Man trägt 55 T. gelben Phosphor allmählich in kleinen Stücken in ein Gemenge von 200 T. Glycerin (spez. Gew. 1,25), 160 T. Wasser und 300 T. Jod ein und destilliert dann, solange noch ein öliger Körper übergeht. Die Destillation wird wiederholt, das übergegangene Öl mit Soda und Wasser gewaschen, dann mit Chlorcalcium getrocknet und rektifiziert⁸⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Flüssigkeit. Siedep.^{9) 10)} 89,5° (korr.)¹¹⁾; 88,6—88,9° bei 737,2 mm¹²⁾. Spez. Gew. ^{9) 10)} 1,7109 bei 15°¹¹⁾; 1,7033 bei 20°/4°¹²⁾. Dampfspannung^{9) 10)}. Spezifische Zähigkeit¹³⁾. Zerfällt mit 15 T. Wasser bei 100° im Rohr in Isopropylalkohol und Jodwasserstoffsäure¹⁴⁾. Die Bildung des Isopropyljodids aus Glycerin durch siedende Jodwasserstoffsäure dient zur quantitativen Bestimmung des Glycerins¹⁵⁾.

Dijodpropan $C_3H_6J_2$. **Propylenjodid**, 1, 2-Dijodpropan $CH_3 \cdot CHJ \cdot CH_2J$ ¹⁶⁾. Flüssigkeit; zerfällt bei der Destillation heftig in Propylen und Jod. Spez. Gew. 2,490 bei 18,5°.

Normalés Propylenjodid, Trimethylenjodid, 1, 3-Dijodpropan $CH_2J \cdot CH_2 \cdot CH_2J$ ¹⁷⁾. Bei -20° flüssig (Henry). Siedep. 227° unter Zersetzung; destilliert unzersetzt bei 168—170° und 170 mm. Spez. Gew. 2,5631 bei 19°/4° (Freund). Siedep. 210—220° bei 720 mm, 79° bei 250 mm. Spez. Gew. 2,59617 bei 4°; 2,57612 bei 15°; 2,56144 bei 25° (Perkin).

Jodacetol, 2, 2-Dijodpropan $CH_3 \cdot CJ_2 \cdot CH_3$ ¹⁸⁾. Flüssigkeit. Siedet unter starker Zersetzung bei 147—148°. Mit Wasserdämpfen unzersetzt flüchtig. Spez. Gew. 2,15 bei 0° (Oppenheim); 2,4458 bei 0° (Semenow).

Chlorjodpropan C_3H_6ClJ . **2-Chlor-1-jodpropan** $CH_3 \cdot CHCl \cdot CH_2J$ ¹⁹⁾. Siedep. 148 bis 149° (Simpson); 40—43° bei 10—12 mm (Friedel, Silva). Spez. Gew. 1,932 bei 0°, 1,889 bei 25°.

Chlorjodacetol, 2, 2-Chlorjodpropan $CH_3 \cdot CJCl \cdot CH_3$ ²⁰⁾. Nicht unzersetzt bei Atmosphärendruck destillierbar. Siedep. 110—130° bei 10 mm. Spez. Gew. 1,824 bei 0°.

1, 3-Chlorjodpropan $CH_2Cl \cdot CH_2 \cdot CH_2J$ ²¹⁾. Flüssigkeit. Siedep. 170—172° bei Atmosphärendruck. Spez. Gew. 1,904 bei 20°.

Bromjodacetol $CH_3 \cdot CBrJ \cdot CH_3$ ²²⁾. Siedep. 147—148° (korr.) unter geringer Zersetzung. Spez. Gew. 2,20 bei 11°.

Nitroderivate des Propans: **Nitropropan** $C_3H_7NO_2$. **1-Nitropropan** $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NO_2$. Aus Propyljodid und Silbernitrit²³⁾. Mit Wasser nicht mischbares Öl. Siedep. 130,5

1) Erlenmeyer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **126**, 305 [1863]; **139**, 211 [1866].

2) Würtz, Annalen d. Chemie u. Pharmazie, Suppl. **1**, 381 [1861].

3) Berthelot, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **104**, 184 [1857].

4) Erlenmeyer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **139**, 228 [1866].

5) Butlerow, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **145**, 275 [1868].

6) Simpson, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **129**, 127 [1864].

7) Sorokin, Zeitschr. f. Chemie **1870**, 519.

8) Markownikow, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **138**, 364 [1866]. — Malbot, Annales de Chim. et de Phys. [6] **19**, 345 [1885].

9) Brown, Jahresber. d. Chemie **1877**, 22.

10) Zander, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **214**, 162 [1882].

11) Linnemann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **161**, 50 [1872].

12) Brühl, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **203**, 15 [1880].

13) Příbram u. Handel, Monatshefte f. Chemie **2**, 647 [1881].

14) Niederist, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **186**, 392 [1877].

15) Zeisel u. Fanto, Zeitschr. f. analyt. Chemie **42**, 551 [1903].

16) Berthelot u. Luca, Jahresber. d. Chemie **1854**, 453.

17) Freund, Monatshefte f. Chemie **2**, 640 [1881]. — Perkin, Journ. Chem. Soc. **51**, 13 [1887]. — Henry, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 519 [1885].

18) Oppenheim, Zeitschr. f. Chemie **1865**, 719. — Semenow, Zeitschr. f. Chemie **1865**, 725.

19) Simpson, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **127**, 372 [1863]. — Friedel u. Silva, Bulletin de la Soc. chim. **17**, 536 [1873].

20) Oppenheim, Annalen d. Chemie u. Pharmazie, Suppl. **6**, 359 [1868].

21) Henry, Bulletin de la Soc. chim. [3] **17**, 93 [1896].

22) Rebul, Annales de Chim. et de Phys. [5] **14**, 483 [1878].

23) V. Meyer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **171**, 36 [1874].

bis 131,5° (korr.). Spez. Gew. 1,0221 bei 4°; 1,10108 bei 15°; 1,0023 bei 25°¹⁾; 1,009 bei 12°; 0,9999 bei 16,5°²⁾. Spezifische Zähigkeit³⁾. Verhalten zu alkoholischem Kali bei 140°⁴⁾. Brechungsvermögen⁵⁾. Mit Brom und Ätzkali entsteht **Bromnitropropan** CH₃ · CH₂ · CH(NO₂) · Br. Siedep. 160—165°. Löslich in Ätzkali⁶⁾.

2-Nitropropan CH₃CH(NO₂) · CH₃. Aus Isopropyljodid und Silbernitrit⁷⁾. Siedep. 115—118°⁷⁾. Spezifische Zähigkeit⁸⁾. Siedep. 117—120°; spez. Gew. 1,024 bei 0°⁹⁾. Liefert ein **Bromnitropropan** CH₃ · C(NO₂)Br · CH₃⁶⁾. Stechend riechendes Öl. Siedep. 148 bis 150°; in Alkalien unlöslich.

Propansulfonsäuren: Isopropylsulfonsäure (CH₃)₂CH · SO₂ · OH. Aus Isopropylmercaptan und Salpetersäure¹⁰⁾. Krystallinisch; schmilzt unter 100°. Salze äußerst löslich.

Propansulfonsäure CH₃ · CH₂ · CH₂ · SO₂ · OH¹¹⁾.

Propandisulfonsäuren C₃H₈O₆S₂. **1,2-Propandisulfonsäure** CH₃ · CH(SO₃H) · CH₂SO₃H¹²⁾. Sirup, sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

1,3-Propandisulfonsäure (Trimethylendisulfonsäure) SO₃H · CH₂ · CH₂ · CH₂ · SO₃H¹³⁾. Zerfließliche, in Alkohol und Wasser sehr leicht lösliche Nadeln; zersetzen sich beim Schmelzen.

Propyldichlorphosphin C₃H₇Cl₂P = CH₃ · CH₂ · CH₂PCl₂¹⁴⁾. Flüssigkeit. Siedep. 140 bis 143°; spez. Gew. 1,1771 bei 19°.

Isopropylphosphin (CH₃)₂ · CH · PH₂¹⁵⁾. Siedep. 41°. Leichter als Wasser, darin unlöslich.

Isopropylphosphinchlorid (CH₃)₂CH · PCl₂¹⁶⁾. Flüssigkeit. Siedep. 135°; 135—138°. Spez. Gew. 1,2181 bei 23°¹⁴⁾.

Isopropylphosphinsäure C₃H₉PO₃ = (CH₃)₂CH · PO · (OH)₂¹⁷⁾. Paraffinartige Masse. Schmelzpt. 60—70°; 71°¹⁸⁾.

Diisopropylphosphin C₆H₁₅P = (C₃H₇)₂ · PH. Siedep. 118°¹⁵⁾.

Triisopropylphosphin C₉H₂₁P = (C₃H₇)₃P¹⁹⁾. Flüssig; gibt ein gut krystallisierendes Jodhydrat (C₃H₇)₃P · JH. Sehr leicht löslich in Wasser.

n-Propylkakydylsäure C₆H₁₅O₂As = (C₃H₇)₂AsO · OH²⁰⁾. Farblose Blättchen. Schmelzpt. 123°.

Arsentripropyl As · (C₃H₇)₃²¹⁾.

Tripropylarsinoyd C₉H₂₁OAs = (C₃H₇)₃AsO²²⁾. (C₃H₇)₃AsO · 2 HgCl₂. Nadeln aus Alkohol. Schmelzpt. 60—60,5°.

Hexapropyldiarsoniumhydroxyd C₁₈H₄₄O₂As₂ = As₂(C₃H₇)₆(OH)₂²³⁾. Nur in Lösung bekannt. Stark kaustisch.

1) Perkin, Journ. Chem. Soc. **55**, 688 [1889].

2) Pauwels, Chem. Centralbl. **1898**, I, 193.

3) Přibram u. Handl, Monatshefte f. Chemie **2**, 653 [1881].

4) Sokolow, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **20**, 498 [1888].

5) Brühl, Zeitschr. f. physikal. Chemie **16**, 214 [1895].

6) Meyer u. Tscherniak, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **180**, 112 [1875].

7) V. Meyer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **171**, 39 [1874]. — Kisel, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **16**, 135 [1884]. — Bewad, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **24**, 125 [1892].

8) Přibram u. Handl, Monatshefte f. Chemie **2**, 654 [1881].

9) Bewad, Journ. f. prakt. Chemie [2] **48**, 352 [1893].

10) Claus, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **5**, 660 [1872]; **8**, 533 [1875]. — Stuffer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 3228 [1890].

11) Spring u. Winssinger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 328 [1883].

12) Buckton u. Hofmann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **100**, 153 [1856]. — Baumstark, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **140**, 83 [1866]. — Monari, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 1344 [1885].

13) Monari, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 1345 [1885].

14) Guichard, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 1574 [1899].

15) Hofmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **6**, 294 [1873].

16) Michaelis, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **13**, 2175 [1880].

17) Hofmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **6**, 295 [1873].

18) Guichard, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 1579 [1899].

19) Hofmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **6**, 304 [1873].

20) Partheil, Amort u. Gronover, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 596 [1898]; Archiv d. Pharmazie **237**, 135 [1898].

21) Cahours, Jahresber. d. Chemie **1873**, 519.

22) Partheil, Amort u. Gronover, Archiv d. Pharmazie **237**, 136 [1898].

23) Partheil, Amort u. Gronover, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 597 [1898]; Archiv d. Pharmazie **237**, 134 [1898].

Hexaisopropyldiarsoniumhydroxyd $C_{18}H_{44}O_2As_2 = As_2(C_3H_7)_6 \cdot (OH)_2$. Gleich der Normalpropylverbindung¹⁾.

Siliciumpropylwasserstoff (Silicododecan) $C_9H_{22}Si = SiH(C_3H_7)_3$ ²⁾. Schwach riechende Flüssigkeit. Siedep. 170—171°. Spez. Gew. 0,7723 bei 0°/4°; 0,7621 bei 15°/4°. In Wasser und Vitriolöl unlöslich, löslich in Alkohol und Äther.

Siliciumtetrapropyl $C_{12}H_{28}Si = Si(C_3H_7)_4$ ³⁾. Flüssigkeit. Siedep. 213—214°. Spez. Gew. 0,7979 bei 0°/4°; 0,7883 bei 15°/4°. Löslichkeit wie bei der Tripropylverbindung.

Berylliumpropyl $Be(C_3H_7)_2$ ⁴⁾. An der Luft rauchende, aber sich nicht entzündende Flüssigkeit. Siedep. 244—246°.

Zinkpropyl $ZnC_6H_{14} = Zn(CH_2CH_2 \cdot CH_3)_2$ ⁵⁾. Siedep. 146°.

Zinkisopropyl $Zn[CH(CH_3)_2]_2$ ⁶⁾. An der Luft rauchende Flüssigkeit. Siedep. 94—98° bei 40 mm (unzersetzt); 135—137° unter schwacher Zersetzung.

Quecksilberpropyl $HgC_6H_{14} = Hg(C_3H_7)_2$. Siedep. 189—191°. Spez. Gew. 2,214 bei 16°⁷⁾. Siedep. 179—182°⁸⁾.

Aluminiumpropyl $AlC_9H_{21} = Al(C_3H_7)_3$ ⁹⁾. An der Luft entzündliche Flüssigkeit. Siedep. 248—252°.

Zinndipropyljodid $SnC_6H_{14}J_2 = Sn(C_3H_7)_2J_2$ ¹⁰⁾. Siedep. 270—273°.

Zinntripropyljodid $SnC_9H_{21}J = Sn(C_3H_7)_3J$ ¹¹⁾. Siedep. 260—262°; spez. Gew. 1,692 bei 16°.

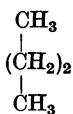
Zinntetrapropyl $SnC_{12}H_{28} = Sn(C_3H_7)_4$ ¹²⁾. Siedep. 222—225°; spez. Gew. 1,179 bei 14°.

Butane C_4H_{10} .

Mol.-Gewicht 58.

Zusammensetzung: 82,8% C, 17,2% H.

1. Normales Butan (Diäthyl, Methylpropyl).



Vorkommen: Im rohen Petroleum¹³⁾ (vielleicht identisch mit Isobutan). Kommt im amerikanischen Petroleum nicht vor¹⁴⁾.

Bildung: Aus Äthyljodid und Zink bei 150°¹⁵⁾; und Quecksilber im Sonnenlicht¹⁶⁾; und Natriumamalgam¹⁷⁾; aus Methylenjodid und Zinkäthyl¹⁸⁾; aus Butyljodid und Aluminiumamalgam¹⁹⁾.

¹⁾ Partheil, Amort u. Gronover, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 597 [1898]; Archiv d. Pharmazie **237**, 140 [1898].

²⁾ Pape, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **222**, 359 [1883].

³⁾ Pape, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **222**, 370 [1883].

⁴⁾ Cahours, Jahresber. d. Chemie **1873**, 520.

⁵⁾ Schtscherbakow, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **13**, 350 [1881].

⁶⁾ Ragosin, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **24**, 550 [1892]. — Bohm, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **31**, 38 [1899]; Chem. Centralbl. **1899**, I, 1067.

⁷⁾ Cahours, Jahresber. d. Chemie **1873**, 517.

⁸⁾ Schtscherbakow, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **13**, 353 [1881].

⁹⁾ Cahours, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **114**, 242 [1860].

¹⁰⁾ Cahours u. Demarçay, Bulletin de la Soc. chim. **34**, 475 [1880].

¹¹⁾ Cahours u. Demarçay, Bulletin de la Soc. chim. **34**, 475 [1880]. — Cahours, Jahresber. d. Chemie **1873**, 519.

¹²⁾ Cahours, Jahresber. d. Chemie **1873**, 519.

¹³⁾ Pelouze u. Cahours, Journ. f. prakt. Chemie **1863**, 524. — Ronalds, Zeitschr. f. Chemie **1865**, 523. — Lefèvre, Zeitschr. f. Chemie **1869**, 185.

¹⁴⁾ Mabery u. Hudson, Amer. Chem. Journ. **19**, 524 [1897].

¹⁵⁾ Frankland, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **71**, 173 [1849].

¹⁶⁾ Frankland, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **77**, 224 [1849].

¹⁷⁾ Löwig, Jahresber. d. Chemie **1860**, 397.

¹⁸⁾ Lwow, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **3**, 170 [1871].

¹⁹⁾ Wislicenus, Journ. f. prakt. Chemie [2] **54**, 52 [1896].

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farbloses Gas, verflüssigt sich bei $+1^{\circ}$ 1). Spez. Gew. 2,046 (bezogen auf Luft); 0,60 flüssig bei 0° 2). Löslichkeit in abs. Alkohol: 18,13 Vol. Butan in 1 Vol. 3). Chlor⁴⁾ erzeugt Monochlorbutan vom Siedep. $65-70^{\circ}$ 5). Brom³⁾ liefert bei 100° Dibrombutan vom Siedep. $155-162^{\circ}$ 6), schließlich entsteht Tetrabromäthylen⁷⁾. Über Explosion des Butans mit Sauerstoff⁸⁾.

Ein Kohlenwasserstoff C_4H_{10} wurde von Warren⁹⁾ in den pennsylvanischen Ölen gefunden, neben einer Anzahl höherer Homologen, die der Methanreihe isomer sind. Er siedet bei $8-9^{\circ}$, sein spez. Gew. ist 0,610.

Halogenderivate des n-Butans: **n-Butylchlorid** $C_4H_9Cl = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$. Flüssigkeit. Siedep. $77,96^{\circ}$ 10); $77,6^{\circ}$ bei 741,3 mm 11). Spez. Gew. 0,9074 bei 0° 10) 11); 0,8972 bei 14° 10); 0,8874 bei 20° 11).

n-Brombutan (Butylbromid) $C_4H_9Br = CH_3 \cdot (CH_2)_2 \cdot CH_2Br$. Aus n-Butylalkohol und Bromwasserstoffsäure¹¹⁾. — Siedep. $100,4^{\circ}$ 11); $99,88^{\circ}$ 12). Spez. Gew. 1,3050 bei 0° ; 1,2571 bei 40° .

sec.-Butylbromid (2-Brombutan) $C_4H_9Br = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CH_3$. Durch Einwirkung von Bromwasserstoff auf Butanol (2) 13). — Öl. Siedep. $90-93^{\circ}$. Liefert beim Bromieren in Gegenwart von Eisendraht 2, 3-Dibrombutan.

1, 2-Dibrombutan $C_4H_8Br_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CH_2Br$.

Bildung: Durch Bromieren von Butylen¹⁴⁾, n-Butylbromid¹⁵⁾ oder Chlorbutan¹⁶⁾; bei letzterem dient Eisen als Reaktionsvermittler. Darstellung¹⁷⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Siedep. $165,6-166^{\circ}$. Spez. Gew. 1,876 bei 0° 14); 1,8204 bei $20^{\circ}/4^{\circ}$ 18).

sec.-Butyljodid (2-Jodbutan) $C_4H_9J = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CHJ \cdot CH_3$.

Bildung: Aus n-Butylen¹⁴⁾ oder Erythrit¹⁹⁾ und Jodwasserstoffsäure.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Siedep. $117-118^{\circ}$ 19); $119-120^{\circ}$ 20). Spez. Gew. 1,6263 bei 0° ; 1,5787 bei $30^{\circ}/0^{\circ}$. Liefert beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid je nach den Temperaturen Butan oder Propan²¹⁾.

1-Nitrobutan $C_4H_9O_2N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2(NO_2)$. Aus Normalbutyljodid und Silbernitrit²²⁾. — Flüssigkeit. Siedep. $151-152^{\circ}$ (korr.).

2-Nitrobutan $C_4H_9O_2N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(NO_2) \cdot CH_3$. Aus sekundärem Butyljodid und Silbernitrit²³⁾ oder aus Zinkäthyl und Brom- bzw. Dibromnitroäthan²⁴⁾ 25). — Flüssigkeit. Siedep. $138-139^{\circ}$ bei 747 mm. Spez. Gew. 0,9877 bei 0° .

Butylenitrit $C_4H_8O_4N_2$. Beim Kochen der Fraktion $40-50^{\circ}$ des Petroleums von Tiflis mit konz. Salpetersäure²⁶⁾. — Glänzende, breite Nadeln. Schmelzp. $95-96^{\circ}$.

1) Butlerow, Zeitschr. f. Chemie **1867**, 363.

2) Ronalds, Zeitschr. f. Chemie **1865**, 523.

3) Frankland, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **77**, 224 [1851].

4) Schöyzen, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **130**, 233 [1864].

5) Pelouze u. Cahours, Journ. f. prakt. Chemie **1863**, 524. — Ronalds, Zeitschr. f. Chemie **1865**, 523. — Lefèvre, Zeitschr. f. Chemie **1869**, 185.

6) Carius, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **126**, 215 [1863].

7) Merz u. Weith, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **8**, 1299 [1875].

8) Bone u. Drugman, Journ. Chem. Soc. **89**, 671, 1620 [1905].

9) Warren, Mem. Amer. Acad. of Arts and Science **9**, **10**; Amer. Journ. of Science **39**, 327; **40**, **41**, **45**, 262; **46**.

10) Linnemann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **161**, 197 [1872].

11) Lieben u. Rossi, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **158**, 161 [1871].

12) Linnemann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **161**, 193 [1872].

13) V. Meyer u. Müller, Journ. f. prakt. Chemie [2] **46**, 183 [1892].

14) Würtz, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **152**, 23 [1869].

15) Linnemann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **161**, 199 [1872].

16) Herzfelder, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 1260 [1893].

17) Reboul, Bulletin de la Soc. chim. [3] **7**, 125 [1892].

18) Grabowsky u. Saytzev, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **179**, 332 [1875].

19) Luynes, Bulletin de la Soc. chim. **2**, 3 [1860].

20) Lieben, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **150**, 96 [1869].

21) Kluge, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **282**, 227 [1894].

22) Züblin, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 2083 [1877].

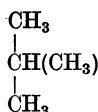
23) V. Meyer u. Locher, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **180**, 134 [1875].

24) Bewad, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **20**, 133 [1888]; **21**, 49 [1889].

25) Bewad, Journ. f. prakt. Chemie [2] **48**, 356 [1893].

26) Beilstein u. Kurbatow, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 1621 [1881].

2. Sekundäres Butan (Isobutan, 2-Methylpropan, Trimethylmethan).



Vorkommen: Im pennsylvanischen und im Ohio-Petroleum¹⁾, im Erdöl von Colibasi (Rumänien)²⁾.

Bildung: Aus tertiärem Butyljodid und Zink in Gegenwart von Wasser³⁾. Beim Erhitzen von Isobutyljodid beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid auf 120°⁴⁾.

Darstellung: Durch vielfaches Fraktionieren von pennsylvanischem oder Ohio-Petroleum¹⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Gas, das bei -17° flüssig wird⁵⁾. Siedep. ca. 0° bei 760 mm¹⁾. Spez. Gew. 0,6029 bei 0°¹⁾. Verbrennungswärme 687,190 Cal.⁵⁾. Chlor erzeugt tertiäres Butylchlorid⁶⁾. Bei der Chlorierung entsteht Isobutylchlorid¹⁾. Mit Chlorjod entsteht schließlich Tetrachlorkohlenstoff und Octochlorpropan⁶⁾. Mit Brom entsteht das tertiäre Bromid (CH₃)₃CBr²⁾. Ein Kohlenwasserstoff C₄H₁₀ vom spez. Gew. 0,599⁷⁾ und der Dampfdichte 2,110⁷⁾ findet sich in den pennsylvanischen Ölen⁸⁾. Nach Pelouze liegt sein Siedepunkt etwas über 0°⁹⁾.

Isobutylchlorid C₄H₉Cl = (CH₃)₂CH · CH₂Cl. Mol.-Gewicht 92,5. Zusammensetzung: 51,9% C, 9,7% H, 38,4% Cl.

Bildung: Aus Isobutan durch Chlorieren im gedämpften Sonnenlicht¹⁰⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Flüssigkeit. Siedep. 68,5°¹¹⁾. Spez. Gew. 0,88356 bei 15°¹²⁾; 0,8798 bei 15°¹¹⁾; 0,87393 bei 25°¹²⁾; 0,8073 bei 68°/4°¹³⁾.

Tertiäres Butylchlorid C₄H₉Cl = (CH₃)₃ · CCl.

Bildung: Beim Chlorieren von Trimethylmethan¹⁴⁾. Aus Isobutylen und Salzsäure¹⁵⁾¹⁶⁾. Aus Trimethylcarbinol und Phosphortrichlorid¹⁷⁾. — Darstellung: Man sättigt Trimethylcarbinol mit Salzsäuregas¹⁸⁾. — Flüssigkeit. Siedep. 51—52° (korr.). Spez. Gew. 0,84712 bei 15°¹²⁾. Beim Erhitzen mit Wasser liefert es leicht Trimethylcarbinol¹⁹⁾.

Isobutylbromid (1-Brom-2-methylpropan) C₄H₉Br = (H₃C)₂ · CH · CH₂Br. Durch Einwirkung von Brom auf Isobutylalkohol in Gegenwart von Phosphor²⁰⁾. — Siedep. 92,33° (korr.). Spez. Gew. 1,2038 bei 16°²¹⁾; 1,1456 bei 91°/4°²²⁾. Wandelt sich bei 240° fast ganz in tertiäres Butylbromid (CH₃)₃CBr um.

1) Mabery u. Hudson, Amer. Chem. Journ. **19**, 254 [1897].

2) Poni, Moniteur intérêts pétrol. Roumains **3**, Nr. 54—57 [1902]; Analele Acad. romane **23**, I; Annales scient. de l'University de Jassy **1**, 223 [1900]; Chem. Centralbl. **1900**, II, 452; **1901**, I, 60; **1902**, II, 1370.

3) Butlerow, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **144**, 10 [1867].

4) Köhnlein, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 562 [1883].

5) Thomsen, Thermochemische Untersuchungen **4**, 54 [1889].

6) Krafft u. Merz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **8**, 1299 [1875].

7) Ronalds, Journ. Chem. Soc. [2] **3**, 54 [1863]; Bulletin de la Soc. chim. **5**, 135 [1866].

8) Warren, Mem. Amer. Acad. of Arts and Science **9**; **10**; Amer. Journ. of Science **39**, 327; **40**; **41**; **45**, 262; **46**.

9) Pelouze u. Cahours, Annales de Chim. et de Phys. [4] **1**, 5 [1865].

10) Mabery u. Hudson, Amer. Chem. Journ. **19**, 245 [1897].

11) Linnemann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **162**, 17 [1872].

12) Perkin, Journ. f. prakt. Chemie [2] **31**, 493 [1885].

13) R. Schiff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 562 [1886].

14) Butlerow, Jahresber. d. Chemie **1864**, 497

15) Zalessky, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **5**, 480 [1872]. — Le Bel, Bulletin de la Soc. chim. **28**, 462 [1877].

16) Puchot, Annales de Chim. et de Phys. [5] **28**, 549 [1883].

17) Jaroschenko, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **29**, 225 [1897]; Chem. Centralbl. **1897**, II, 334.

18) Schramm, Monatshefte f. Chemie **9**, 619 [1888].

19) Butlerow, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **144**, 33 [1867].

20) Würtz, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **93**, 114 [1855].

21) Linnemann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **162**, 16 [1872].

22) Schiff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 563 [1886].

Isobutyljodid (1-Jod-2-methylpropan) $C_4H_9J = (CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2J$. Aus Isobutylalkohol und Jod bei Gegenwart von Phosphor¹⁾. — Flüssigkeit. Siedep. 120° (korr.)²⁾; Siedep. 83—83,3° bei 250 mm. Spez. Gew. 1,6401 bei 0°; 1,60066 bei 25°³⁾.

Tertiäres Butyljodid (2-Jod-2-methylpropan) $C_4H_9J = (CH_3)_3CJ$. Aus Trimethylcarbinol oder Isobutylen und Jodwasserstoffsäure⁴⁾. — Flüssigkeit. Siedep. 98—99° (Zers.); 100,3°. Spez. Gew. 1,571 bei 0°; 1,479 bei 53°⁵⁾. Silberoxyd oder Kaliumhydroxyd bewirken Bildung von Isobutylen und Jodwasserstoffsäure⁶⁾. Wasser setzt sich schon in der Kälte mit tertiärem Butyljodid zu Trimethylcarbinol um. Einwirkung von Natrium⁷⁾. Aluminiumchlorid reagiert bei höheren Temperaturen unter Bildung von Butan und Propan⁸⁾.

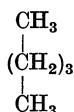
Nitroisobutan, 1-Nitromethylpropan $C_4H_9O_2N = (CH_3)_2CH \cdot CH_2NO_2$. Aus Isobutylbromid oder -jodid und Silbernitrit⁹⁾. — Darstellung¹⁰⁾. — Siedep. 137—140°⁹⁾; 152—155° bei 746 mm¹⁰⁾. Spez. Gew. 0,9783 bei 0°.

Pentane C_5H_{12} .

Mol.-Gewicht 72.

Zusammensetzung: 83,3% C, 16,7% H.

1. Primäres Pentan (Normales Pentan).



Vorkommen: Im Petroleum¹¹⁾. Im amerikanischen Petroleum¹²⁾. Im Petroleum von Zarskiji Kolodzi¹³⁾.

Bildung: Bei der trocknen Destillation von Bogheadkohle¹⁴⁾, Kannelkohle¹⁵⁾, Harzen¹⁶⁾. Aus Pyridin beim Erhitzen mit konz. Jodwasserstoffsäure auf über 300°¹⁷⁾. Aus Acetylaceton und konz. Jodwasserstoffsäure bei 180°¹⁸⁾. Beim Erhitzen von Hexan mit Aluminiumchlorid¹⁹⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Flüssig; Siedep. 36—36,5 (korr.)²⁰⁾; 36,3²¹⁾; 36,3° bei 760 mm²²⁾. Spez. Gew. 0,63373 bei 15°; 0,62503 bei 25°²⁰⁾; 0,6475 bei 0°; 0,6120 bei 36,3°²¹⁾; 0,6454 bei 0°²²⁾. Thermische Ausdehnung $1 + 0,0014646 t + 0,0_5309319 t^2 + 0,0_716084 t^3$ ²¹⁾. Spezifische Wärme bei 0° 0,512; bei —78° 0,476²³⁾. Latente Verdamp-

1) Würtz, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **93**, 116 [1855].

2) Linnemann, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **160**, 240 [1871]; **192**, 69 [1878].

3) Perkin, *Journ. f. prakt. Chemie* [2] **31**, 503 [1885].

4) Butlerow, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **144**, 5, 22 [1867].

5) Puchot, *Annales de Chim. et de Phys.* [5] **28**, 546 [1883].

6) Butlerow, *Zeitschr. f. Chemie* **1867**, 362.

7) Dobrin, *Journ. Chem. Soc.* **37**, 236 [1880].

8) Kluge, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **282**, 227 [1894].

9) Demole, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **175**, 142 [1874].

10) Bewad, *Journ. f. prakt. Chemie* [2] **48**, 380 [1893].

11) Warren, *Zeitschr. f. Chemie* **1865**, 668.

12) Young, *Journ. Chem. Soc.* **73**, 906 [1898].

13) Beilstein u. Kurbatoff, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **14**, 1620 [1881].

14) Schorlemmer, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **125**, 105 [1863].

15) Williams, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **125**, 107 [1863].

16) Renard, *Annales de Chim. et de Phys.* [6] **1**, 225 [1884].

17) Hofmann, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **16**, 590 [1883].

18) Combes, *Annales de Chim. et de Phys.* [6] **12**, 233 [1887].

19) Friedel u. Gorgeu, *Compt. rend. de l'Acad. des Sc.* **127**, 593 [1898].

20) Perkin, *Journ. f. prakt. Chemie* [2] **31**, 488 [1885].

21) Thorpe u. Jones, *Journ. Chem. Soc.* **63**, 274 [1893].

22) Young, *Journ. Chem. Soc.* **71**, 446 [1897].

23) Schlesinger, *Zeitschr. f. physikal. Chemie* **15**, 210 [1909]; *Chem. Centralbl.* **1909**, I, 1880.

fungswärme 74,89¹⁾. Kritische Konstanten²⁾. Elektromagnetische Drehung 5,811³⁾. Ausdehnung unter Druck⁴⁾. Elektrische Leitfähigkeit⁵⁾. Absorptionsvermögen für α -Strahlen des Radiums (3,14 mal so groß wie für Luft)⁶⁾. Liefert beim Durchleiten durch ein glühendes Rohr C_2H_4 , C_3H_6 , gasförmige Kohlenwasserstoffe der Reihe C_nH_{2n+2} und etwas C_4H_6 ⁷⁾. Chlor erzeugt 1- und 2-Chlorpentan⁸⁾. Ein Kohlenwasserstoff C_5H_{12} vom Siedep. 37°, dem spez. Gew. 0,644 und der Dampfdichte 2,514 findet sich in den pennsylvanischen Ölen⁹⁾.

Halogenderivate des n-Pentans: 1-Chlorpentan $C_5H_{11}Cl = CH_3 \cdot (CH_2)_3 \cdot CH_2Cl$.

Bildung: Beim Chlorieren von Pentan, neben 2-Chlorpentan⁸⁾. Aus n-Amylalkohol und Salzsäure¹⁰⁾. — Flüssigkeit. Siedep. 106,6° bei 739,8 mm¹⁰⁾. Spez. Gew. 0,9013 bei 0°; 0,8834 bei 20°.

2-Chlorpentan $C_5H_{11}Cl = CH_2(CH_2)_2 \cdot CHCl \cdot CH_3$. Beim Chlorieren von Pentan neben 1-Chlorpentan⁸⁾.

3-Chlorpentan $C_5H_{11}Cl = (C_2H_5)_2CHCl$. Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Diäthylcarbinol¹¹⁾. — Flüssigkeit. Siedep. 103—105°. Spez. Gew. 0,916 bei 0°.

2, 3-Dichlorpentan $C_5H_{10}Cl_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CHCl \cdot CHCl \cdot CH_3$. Aus $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CH_3$ beim Chlorieren¹²⁾. — Flüssigkeit. Siedep. 138—139,5°.

n-Brompentan (Amylbromid) $C_5H_{11}Br = CH_3 \cdot (CH_2)_3 \cdot CH_2Br$. Aus n-Amylalkohol durch Einwirkung von Bromwasserstoffsäure¹³⁾. — Flüssigkeit. Siedep. 128,7°. Spez. Gew. 1,2234 bei 20°. Dielektrizitätskonstante¹⁴⁾.

2-Brompentan $C_5H_{11}Br = CH_3 \cdot (CH_2)_2 \cdot CHBr \cdot CH_3$. Durch Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf s-Methyläthyläthylen¹⁵⁾. Durch Umlagerung von Isoamylbromid $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$ bei 230°¹⁶⁾. — Flüssigkeit. Siedep. 113°.

n-Amyljodid, 1-Jodpentan $C_5H_{11}J = CH_3 \cdot (CH_2)_3 \cdot CH_2J$. Aus n-Amylchlorid und Jodwasserstoffsäure¹⁷⁾. — Flüssigkeit. Siedep. 151,7°; 155,4° (korr.) bei 739,3 mm. Spez. Gew. 1,5174 bei 20°.

2-Jodpentan $C_5H_{11}J = CH_3 \cdot (CH_2)_2 \cdot CHJ \cdot CH_3$. Aus Propyläthylen und Jodwasserstoffsäure¹⁸⁾. Aus Acetylaceton durch konz. Jodwasserstoffsäure¹⁹⁾ bei 100°. — Flüssigkeit. Siedep. 144—145°. Spez. Gew. 1,539 bei 0°²⁰⁾.

3-Jodpentan $C_5H_{11}J = (C_2H_5)_2 \cdot CHJ$. Aus Diäthylcarbinol und Jodwasserstoffsäure²¹⁾. Flüssigkeit. Siedep. 145—146°. Spez. Gew. 1,528 bei 0°.

Primäres n-Nitropentan $C_5H_{11}O_2N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NO_2$ ²²⁾. Bei der Destillation einer Lösung von normal- α -bromcapronsäurem Natrium $CH_3 \cdot (CH_2)_3 \cdot CHBr \cdot COONa$ mit Natriumnitrit entstehen neben der Oxycapronsäure 18% n-Nitropentan $CH_3 \cdot (CH_2)_3 \cdot CH_2NO_2$. — Farblose, bewegliche Flüssigkeit von ranzigem Geruch und süßem Geschmack; beständig. Siedep. 172—173° bei 760 mm, 88—90° bei 64 mm. Spez. Gew. 0,9475 bei 20°. Brechungsindex $n = 1,4218$. Refraktion 31,37. Dampfdichte 3,84.

1) Jahn, Zeitschr. f. physikal. Chemie **11**, 790 [1893].

2) Young u. Altschul, Zeitschr. f. physikal. Chemie **11**, 590 [1893].

3) Schönrock, Zeitschr. f. physikal. Chemie **11**, 785 [1893].

4) Grimaldi, Gazzetta chimica ital. **17**, 19 [1887].

5) Schlesinger, Zeitschr. f. physikal. Chemie **15**, 210 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, I, 1380.

6) W. H. Bragg, Philos. Mag. [6] **11**, 617 [1906].

7) Norton u. Andrews, Amer. Chem. Journ. **8**, 7 [1886].

8) Schorlemmer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **161**, 268 [1872].

9) Warren, Mem. Amer. Acad. of Arts and Science **9**; **10**; Amer. Journ. of Science **39**, 327; **40**; **41**; **54**, 262; **46**.

10) Lieben u. Rossi, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **159**, 72 [1871].

11) Wagner u. Saytzev, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **179**, 321 [1875].

12) Kondakow, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 931 [1891].

13) Lieben u. Rossi, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **159**, 73 [1871].

14) Jahn u. Möller, Zeitschr. f. physikal. Chemie **13**, 386 [1894].

15) Würtz, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **125**, 118 [1863].

16) Eltekow, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **8**, 1244 [1875].

17) Lieben u. Rossi, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **159**, 74 [1871].

18) Würtz, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **148**, 131 [1868].

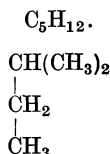
19) Combes, Annales de Chim. et de Phys. [6] **12**, 234 [1887].

20) Wagner u. Saytzev, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **179**, 318 [1875].

21) Wagner u. Saytzev, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **179**, 317 [1875].

22) Henry, Bulletin de l'Acad. roy. Belg. **1905**; Chem. Centralbl. **1905**, II, 214.

2. Sekundäres Pentan (2-Methylbutan).



Vorkommen: Im Petroleum¹⁾. Im amerikanischen²⁾ galizischen⁴⁾ Petroleum und in dem von Grosny⁵⁾. Beim Überleiten von Trimethyläthylen und Wasserstoff über reduziertes Nickel bei 150°⁶⁾.

Bildung: Bei Einwirkung von Zink und Wasser auf Isoamyljodid bei 140°⁷⁾. Aus Fuselöl bei Einwirkung von Chlorzink neben anderen Kohlenwasserstoffen⁸⁾. Bei Einwirkung von Zink und Salzsäure auf die alkoholische Lösung von aktivem Amyljdodid in der Kälte⁹⁾.

Darstellung: Wird durch Zusatz von Brom aus rohem Amylen abgeschieden¹⁰⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Flüssig. Siedep. 30,5—31,5°¹¹⁾; 30,4°¹²⁾; Siedep. 27,95° bei 760 mm¹³⁾. Wird bei -24° nicht fest¹¹⁾. Spez. Gew. 0,6282 bei 13,7°/4°; 0,6132 bei 30,5°/4°¹¹⁾; 0,63872 bei 0°; 0,60857 bei 30,4°¹²⁾; 0,63930 bei 0°¹³⁾. Kritische Temperatur 194,8°¹⁴⁾; 193°¹⁵⁾. Kritische Konstanten¹³⁾. Thermische Ausdehnung $1 + 0,00146834 t + 0,05509626 t^2 + 0,06979 t^3$ ¹²⁾. Spezifische Wärme¹⁶⁾.

Chlor erzeugt Tetrachlorpentan C₅H₈Cl₄. Gibt beim Überleiten der Dämpfe mit Luft über glühendes Platin Äthylen, Propylen, Butylene, Isobutylen, Isoamylene, Butadien (?), Formaldehyd, Wasser und Kohlensäure¹⁷⁾. Liefert mit rauchender Salpetersäure Trinitroisopentan, Dinitroisobutan und Oxyisobuttersäure¹⁸⁾. Ein Kohlenwasserstoff C₅H₁₂, vom Siedep. 30,2°, dem spez. Gew. 0,639 und der Dampfdichte 2,538 findet sich in den pennsylvanischen Ölen¹⁹⁾.

Isoamylchlorid (4-Methyl-1-chlorbutan) C₅H₁₁Cl = (CH₃)₂ · CH · CH₂ · CH₂Cl. Mol.-Gewicht 106,35. Zusammensetzung: 56,4% C, 10,4% H, 33,2% Cl. Bildung: Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid²⁰⁾, Salzsäure²¹⁾ oder Sulfurylchlorid²²⁾ auf Isoamylalkohol. Darstellung²³⁾. — Physikalische und chemische Eigenschaften: Flüssigkeit. Siedep. 100,9° (korr.). Spez. Gew. 0,8859 bei 0°; 0,7903 bei 99,5°/4°²⁴⁾. Wasser wirkt nur langsam zersetzend ein²⁵⁾²⁶⁾.

1) Warren, Zeitschr. f. Chemie **1865**, 668.

2) Young, Journ. Chem. Soc. **73**, 906 [1898].

3) Allen, Commerc. organ. Analys. II.

4) Lachowicz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 1620 [1881].

5) Charitschkoff, Chem. Revue üb. d. Fett- u. Harzind. **6**, 198 [1899].

6) Sabatier u. Senderens, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **134**, 1129 [1901].

7) Frankland, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **74**, 53 [1850].

8) Bauer, Jahresber. üb. d. Fortschritte d. Chemie **1860**, 405.

9) Just, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **220**, 152 [1883].

10) Beilstein, Handb. d. organ. Chemie. 3. Aufl. **1**, 102 [1893].

11) Schiff, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **220**, 87 [1883].

12) Thorpe u. Jones, Journ. Chem. Soc. **63**, 275 [1893].

13) Young u. Thomas, Journ. Chem. Soc. **71**, 440 [1897].

14) Schmidt, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **266**, 237 [1891].

15) Pawlewski, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 2633 [1883].

16) Dieterici, Annalen d. Physik [4] **12**, 174.

17) v. Stepski, Monatshefte f. Chemie **23**, 777 [1902].

18) Poni, Annales scient. de l'Université de Jassy **2**, 53; Chem. Centralbl. **1902**, II, 16; vgl. Analele de Acad. romane **23**, 1; Chem. Centralbl. **1900**, II, 452; Annales scient. de l'Université de Jassy **1**, 205; Chem. Centralbl. **1901**, I, 60.

19) Warren, Mem. Amer. Acad. of Arts and Science **9**; **10**; Amer. Journ. of Science **39**, 327; **40**; **41**; **45**, 262; **46**.

20) Cahours, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **37**, 164 [1841].

21) Balard, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **52**, 312 [1844].

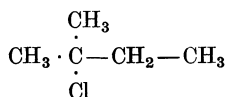
22) Carius u. Fries, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **109**, 2 [1859].

23) Malbot, Bulletin de la Soc. chim. [3] **1**, 603 [1889].

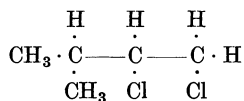
24) R. Schiff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 562 [1886].

25) Butlerow, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **144**, 34 [1867].

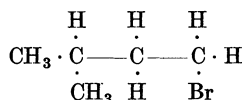
26) Niederist, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **186**, 392 [1877].

2-Methyl-2-chlorbutan C₅H₁₁Cl

Aus Dimethyläthylcarbinol¹⁾ oder Methylisopropylcarbinol²⁾ und Phosphorpentachlorid. — Flüssigkeit. Siedep. 86°. Spez. Gew. 0,889 bei 0°; 0,86219 bei 25°³⁾.

3-Methyl-1, 2-dichlorpentan C₅H₁₀Cl₂

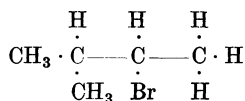
Aus Isopropyläthylen beim Chlorieren⁴⁾. — Flüssigkeit. Siedep. 143—145°. Spez. Gew. 1,1106 bei 0°; 1,0923 bei 17,5°.

1-Brom-3-methylbutan (Isoamylbromid) C₅H₁₁Br

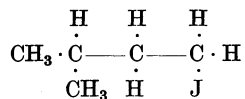
Mol.-Gewicht 151. Zusammensetzung: 39,7% C, 7,3% H, 53,0% Br.

Bildung: Aus Isoamylalkohol und Brom in Gegenwart von Phosphor⁵⁾. Aus Isoamylchlorid und Brom bei Anwesenheit von Eisen⁶⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Siedep. 120,4° bei 745 mm⁷⁾; 118,5° bei 756,3 mm⁸⁾; 118,6° bei 760 mm⁹⁾. Spez. Gew. 1,2358 bei 0°⁷⁾; 1,2058 bei 22°¹⁰⁾; 1,0881 bei 118°⁸⁾.

2-Brom-3-methylbutan C₅H₁₁Br

Aus Isopropyläthylen und Bromwasserstoffsäure¹¹⁾. Flüssigkeit. Siedep. 114—116°.

Isoamyljodid C₅H₁₁J

Mol.-Gewicht 198. Zusammensetzung: 30,3% C, 5,6% H, 64,1% J.

Bildung: Aus Isoamylalkohol und Jodphosphor¹²⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Flüssigkeit. Siedep. 148,2° (korr.). Spez. Gew. 1,4676 bei 0°¹³⁾; 1,4734 bei 20°¹⁴⁾; 1,3098 bei 148°/4°¹⁵⁾. Liefert beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid Butan¹⁶⁾.

1) Wysznegradsky, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **190**, 336 [1877].

2) Winogradow, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **191**, 131 [1878].

3) Perkin, *Journ. f. prakt. Chemie* [2] **31**, 494 [1885].

4) Kondakow, *Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft* **20**, 144 [1888].

5) Cahours, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **30**, 298 [1839].

6) Herzfelder, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **26**, 1261 [1893].

7) Albiano, *Jahresber. d. Chemie* **1876**, 348.

8) R. Schiff, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **19**, 563 [1886].

9) Kahlbaum, *Siedetemperaturen und Druck*. S. 90.

10) Lachowicz, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **220**, 171 [1883].

11) Wysznegradsky, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **190**, 357 [1877].

12) Cahours, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **30**, 297 [1839].

13) Kopp, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **95**, [1855].

14) Hagen, *Poggend. Annalen* **123**, 595.

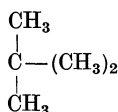
15) R. Schiff, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **19**, 564 [1886].

16) Kluge, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **282**, 227 [1894].

2-Jod-3-methylbutan $C_5H_{11}J = (CH_3)_2 \cdot CH \cdot CHJ \cdot CH_3$. Aus Isopropyläthylen durch Addition von Jodwasserstoffsäure¹⁾. — Flüssigkeit. Siedep. 137—139°. Geht beim Erwärmen mit aufgeschlämmtm Bleioxyd in Dimethyläthylcarbinol über.

Nitropentan, 4-Nitro-2-methylbutan $C_5H_{11}O_2N = (CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2NO_2$. Aus Isoamyljodid durch Umsetzung mit Silbernitrit²⁾. Siedep. 164° bei 755,5 mm³⁾; 64—65° bei 21 mm. Spez. Gew. 0,9605 bei 20°/40.

3. Tertiäres Pentan (2,2-Dimethylpropan, Tetramethylmethan).



Vorkommen: In der kaukasischen Naphtha⁴⁾, im Erdöl von Colibasi (Rumänien)⁵⁾.

Bildung: Bei Einwirkung von Zinkmethyl auf tertiäres Butyljodid⁶⁾. Aus Acetonchlorid und Zinkmethyl⁷⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Flüssig; Siedep. 9,5°; 9°⁴⁾. Erstarrt bei —20°. Verbrennungswärme 847,110 Cal. bei 18°⁸⁾.

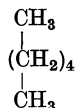
Pentan (unbekannter Struktur). Aus dem Rohpetroleum von Ohio und Pennsylvanien⁹⁾. Siedep. 29—30°. Liefert ein Monochlorpentan $C_5H_{11}Cl$ vom Siedep. 96—97°, ein Pentylacetat vom Siedep. 134—135°, einen Alkohol $C_5H_{11} \cdot OH$ vom Siedep. 117—120°.

Hexane C_6H_{14} .

Mol.-Gewicht 86.

Zusammensetzung: 83,7% C, 16,3% H.

1. Normales Hexan.



Vorkommen: Im amerikanischen¹⁰⁾¹¹⁾, im galizischen¹²⁾, im kaukasischen¹³⁾¹⁴⁾ Petroleum; Hauptbestandteil des Petroleumäthers (Gasolin, Canadol).

Bildung: Bei der trocknen Destillation von Bogheadkohle¹⁵⁾, Kannelkohle¹⁶⁾ und Harzen (?)¹⁷⁾. Aus β -Hexyljodid bei Einwirkung von Zink und Schwefelsäure oder Zink und

1) Wysznegradsky, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **190**, 356 [1877].

2) V. Meyer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **171**, 43 [1873]; **175**, 135 [1874].

3) Brühl, Zeitschr. f. physikal. Chemie **16**, 216 [1895].

4) Markownikow, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 1449 [1899].

5) Poni, Moniteur intérêts pétrol. Roumains **3**, No. 54—57 [1902].

6) Lwow, Zeitschr. f. Chemie **1870**, 520.

7) Lwow, Zeitschr. f. Chemie **1871**, 257.

8) Thomsen, Thermochemische Untersuchungen **4**, 56 [1889].

9) Mabery u. Hudson, Amer. Chem. Journ. **19**, 251 [1897].

10) Pelouze u. Cahours, Jahresber. d. Chemie **1862**, 410.

11) Young, Journ. Chem. Soc. **73**, 906 [1898].

12) Lachowicz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 1620 [1881]; Annalen d. Chemie u. Pharmazie **220**, 188 [1883].

13) Markownikow, Chem.-Ztg. **24**, 352 [1890].

14) Beilstein u. Kurbatoff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 1620 [1881].

15) Williams, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **102**, 127 [1857].

16) Schorlemmer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **125**, 107 [1863].

17) Renard, Annales de Chim. et de Phys. [6] **1**, 226 [1884].

Alkohol¹⁾. Bei Einwirkung von Natrium auf Propyljodid²⁾, vorteilhaft unter Zusatz von Acetonitril³⁾. Bei der Destillation von Korksäure mit Bariumoxyd⁴⁾. Aus sekundärem Hexyljodid mit Zink und Salzsäure in der Kälte⁵⁾. Beim Überleiten von β -Hexen und Wasserstoff über reduziertes Nickel bei 150°⁶⁾. Aus 2-Hexylhydrazin und Ferricyankalium⁷⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Flüssig. Siedep. 68,4—68,8° bei 744 mm⁸⁾; 69° (im Dampf)⁹⁾; 68,95°¹⁰⁾; 68,6°¹¹⁾. Spez. Gew. 0,6630 bei 17°⁸⁾; 0,6583 bei 20,9°⁹⁾; 0,6681 bei 10,8°/4°¹¹⁾; 0,61425 bei 68,6°/4°¹²⁾; 0,67693—0,67713 bei 0°/4°¹³⁾; 0,6603 bei 20°/4°¹¹⁾. Capillaritätskonstante beim Siedep. $a^2 = 4,514$ ¹⁴⁾. Kritische Temperatur 250,3°¹⁵⁾. Kritische Konstanten¹⁶⁾. Molekulare Verbrennungswärme 989,2 Cal.¹⁷⁾; 991,2 Cal.¹⁸⁾; 997,8 Cal.¹⁹⁾. Ausdehnungskoeffizient⁹⁾²⁰⁾. Latente Verdampfungswärme 89,16²¹⁾. Elektromagnetische Drehung 6,661²²⁾. Brechungsvermögen²³⁾²⁴⁾. Dielektrizitätskonstante und Brechungsvermögen²⁵⁾. Elektrische Leitfähigkeit²⁶⁾. Dampfdruck²⁷⁾.

Beim Durchleiten durch ein glühendes Rohr entstehen C_2H_4 , C_3H_6 , gasförmige Glieder der Reihe C_nH_{2n+2} und wenig C_5H_{10} , C_6H_{12} , C_4H_6 , Benzol²⁸⁾. Beim Überleiten der Dämpfe mit Luft über glühendes Platin entstehen Äthylen, Propylen, Butylene, Amylene, Hexylene, Butadien $CH_2 : CH - CH : CH_2$ (?), Formaldehyd $H \cdot CHO$, Kohlensäure und Wasser²⁹⁾. Reagiert mit Chromylchlorid³⁰⁾. Aus Hexan und Brom entsteht Dibromhexan $C_6H_{12}Br_2$ ³¹⁾. Überschüssiges Brom erzeugt bei 120—125° kristallisiertes $C_6H_4Br_8$ neben $C_6H_6Br_8$ und $C_6H_8Br_6$; bei 130—140° entsteht kristallisiertes C_6Br_8 ³²⁾. Beim Eintröpfeln von Brom in siedendes Hexan entsteht nur sekundäres Hexylbromid³³⁾. Bei Zusatz von Brom zu siedendem Hexan entsteht in Gegenwart von Eisendraht 1, 2, 3, 4, 5, 6-Hexabromhexan³⁴⁾. Siedendes Hexan und Brom im Sonnenlicht geben wenig 1-Bromhexan, hauptsächlich 2- und 3-Bromhexan¹¹⁾. Beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid entsteht Pentan¹¹⁾. Verdünnte Salpetersäure

- 1) Erlenmeyer, Jahresber. d. Chemie **1863**, 521.
- 2) Schorlemmer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **161**, 277 [1871]. — Michael, Amer. Chem. Journ. **25**, 421 [1902].
- 3) Michael u. Garner, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 4028 [1901].
- 4) Riche, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **113**, 106 [1860]. — Dale, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **131**, 245 [1864].
- 5) Lebel u. Wassermann, Jahresber. d. Chemie **1885**, 1211.
- 6) Sabatier u. Senderens, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **134**, 1129 [1901].
- 7) Kishner, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **31**, 1036 [1899]; Chem. Centralbl. **1900**, I, 957.
- 8) Brühl, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **200**, 184 [1879].
- 9) Zander, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **214**, 165 [1882].
- 10) Young, Journ. Chem. Soc. **73**, 906 [1898].
- 11) Friedel u. Gorgeu, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **127**, 592 [1898].
- 12) Schiff, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **220**, 87 [1883].
- 13) Francis u. Young, Journ. Chem. Soc. **73**, 930 [1898].
- 14) Schiff, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **223**, 104 [1884].
- 15) Pawlewski, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 2634 [1883].
- 16) Altschul, Zeitschr. f. physikal. Chemie **11**, 590 [1893].
- 17) Stohmann u. Kleber, Journ. f. prakt. Chemie [2] **43**, 9 [1891].
- 18) Stohmann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **278**, 115 [1894].
- 19) Subow, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **33**, 722 [1901]; Chem. Centralbl. **1902**, I, 161.
- 20) Thomas u. Young, Journ. Chem. Soc. **67**, 1071 [1895].
- 21) Jahn, Zeitschr. f. physikal. Chemie **11**, 790 [1893].
- 22) Schönrock, Zeitschr. f. physikal. Chemie **11**, 785 [1893].
- 23) Brühl, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 1066 [1894].
- 24) Eykman, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **14**, 187 [1895].
- 25) Landolt u. Jahn, Zeitschr. f. physikal. Chemie **10**, 297 [1892].
- 26) G. Jaffée, Annalen d. Physik [4] **28**, 326—370 [1908]; Chem. Centralbl. **1909**, I, 1085.
- 27) Norton u. Andrews, Amer. Chem. Journ. **8**, 3 [1886].
- 28) Woringen, Zeitschr. f. physikal. Chemie **34**, 257 [1900].
- 29) Stepski, Monatshefte f. Chemie **23**, 789 [1902].
- 30) Etard, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 236 [1877]; Annales de Chim. et de Phys. [5] **22**, 282 [1880].
- 31) Pelouze u. Cahours, Jahresber. d. Chemie **1862**, 411.
- 32) Wahl, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 402 1234 [1877].
- 33) Schorlemmer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **188**, 250 [1877].
- 34) Herzfelder, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 2437 [1893].

erzeugt bei 120° zwei Nitrohexane¹⁾. Liefert beim Kochen mit konz. Salpetersäure unter Rückfluß primäres Mononitrohexan und primäres 1,1-Dinitrohexan neben Kohlendioxyd, Essigsäure, Bernsteinsäure $\text{COOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ und Oxalsäure $\text{COOH} \cdot \text{COOH}$ ²⁾. — Ein Kohlenwasserstoff C_6H_{14} , vom Siedep. 68,5°, dem spez. Gew. 0,668 und der Dampfdichte 3,038, findet sich in den pennsylvanischen Ölen ³⁾.

1-Chlorhexan $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{Cl} = \text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2\text{Cl}$.

Bildung: Beim Chlorieren von Petrolhexan⁴⁾. — Siedep. 125—128°. Spez. Gew. 0,892. Reines 1-Chlorhexan, aus n-Hexylalkohol (dargestellt durch Reduktion von n-Caprinsäureester mit Natrium), durch starke Salzsäure. Farblose, bewegliche Flüssigkeit von angenehmem Geruch und anregendem Geschmack. In Wasser unlöslich. Siedep. 134—136° (im Dampf) bei 763 mm. Spez. Gew. 0,8720. Brechungsindex $n = 1,42441$. Molekular-Refraktion 35,26. Dampfdichte 4,20.

2-Chlorhexan $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{Cl} = \text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CH}_3$. Aus sec. Hexylalkohol und konz. Salzsäure⁵⁾. Beim Chlorieren von n-Hexan⁶⁾. — Siedep. 125—126°⁶⁾.

Hexylchlorid $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{Cl}$. Aus β -Hexylen und Salzsäure bei verschiedenen Temperaturen^{7) 8)}. Siedep. 116—118°⁷⁾; 122—124°⁷⁾; 123,5°⁸⁾. Spez. Gew. 0,871 bei 24°⁸⁾.

Dichlorhexan $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{Cl}_2$. Aus (Petroleum-) Hexan beim Chlorieren⁴⁾. — Flüssigkeit. Siedep. 180—184°. Spez. Gew. 1,087 bei 20°.

n-Bromhexan, n-Hexylbrom $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{Br} = \text{CH}_2\text{Br} \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{CH}_2\text{Br}$.

Bildung: Aus n-Hexylalkohol und Bromwasserstoffsäure⁹⁾. Beim Bromieren von siedendem n-Hexan (siehe 2-Bromhexan). — Flüssigkeit. Siedep. 155,5° (korr.) bei 743,8 mm. Spez. Gew. 1,1725 bei 20°.

2-Bromhexan $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_3\text{CHBr} \cdot \text{CH}_3$. Entsteht hauptsächlich zusammen mit 3-Bromhexan und wenig 1-Bromhexan aus siedendem Hexan und Brom^{10) 11)}.

3-Bromhexan $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$. Bildung siehe bei 2-Bromhexan.

Hexylenbromid $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{Br}_2$. Bildung: Beim Bromieren von rohem Petroleumhexan¹²⁾. — Flüssigkeit. Siedep. 210—212°.

$\text{C}_6\text{H}_8\text{Br}_6$: aus n-Hexan und überschüssigem Brom bei 130—140°¹³⁾.

$\text{C}_6\text{H}_6\text{Br}_8$: neben $\text{C}_6\text{H}_8\text{Br}_6$ ¹³⁾ und $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}_8$.

Hexabromhexan $\text{C}_6\text{H}_8\text{Br}_6$. 1, 2, 3, 4, 5, 6-Hexabromhexan $\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_2\text{Br}$. Durch Bromieren von siedendem Hexan bei Gegenwart von Eisendraht¹⁴⁾.

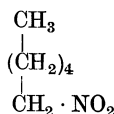
n-Jodhexan, n-Hexyljodid $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{J} = \text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{CH}_2\text{J}$. Aus n-Hexylalkohol und Jodwasserstoffsäure¹⁵⁾. — Flüssigkeit. Siedep. 181,4° (korr.) bei 746,8 mm¹⁶⁾; 179,5°¹⁵⁾. Spez. Gew. 1,4115 bei 17,5°¹⁵⁾; 1,4363 bei 20°¹⁶⁾.

2-Jodhexan $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{J} = \text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{CHJ} \cdot \text{CH}_3$. Durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Dulcit¹⁷⁾, Mannit, Hexylen¹⁸⁾ oder Diallyloxyd¹⁹⁾. — Darstellung^{20) 21) 22)}.

-
- 1) Konowalow, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **26**, 476 [1894]; **27**, 418, [1895].
 2) Worstall, Amer. Chem. Journ. **20**, 206 [1898].
 3) Warren, Mem. Amer. Acad. of Arts and Science **9**; **10**; Amer. Journ. of Science **39**, 327; **40**; **41**; **45**, 262; **46**.
 4) Cahours, Jahresber. d. Chemie **1863**, 525.
 5) Erlenmeyer u. Wanklyn, Jahresber. d. Chemie **1864**, 509.
 6) Schorlemmer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **161**, 272 [1892].
 7) Morgan, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **177**, 305 [1875].
 8) Domac, Monatshefte f. Chemie **2**, 213 [1881]. — Schorlemmer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **199**, 141 [1879].
 9) Lieben u. Janeček, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **187**, 137 [1877].
 10) Friedel u. Gorgeu, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **127**, 592 [1898].
 11) Michael u. Garner, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 4028 [1901].
 12) Pelouze u. Cahours, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **124**, 293 [1862].
 13) Wahl, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 402, 1234 [1877].
 14) Herzfelder, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 2437 [1893].
 15) Franchimont u. Zincke, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **163**, 196 [1872].
 16) Lieben u. Janeček, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **187**, 138 [1877].
 17) Wanklyn u. Erlenmeyer, Jahresber. d. Chemie **1861**, 731; **1862**, 480.
 18) Würtz, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **132**, 306 [1864].
 19) Jekyll, Jahresber. d. Chemie **1870**, 449.
 20) Domac, Monatshefte f. Chemie **2**, 310 [1881].
 21) Hecht, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **165**, 148 [1873]; **209**, 311 [1881].
 22) Erlenmeyer u. Wanklyn, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **135**, 130 [1865].

Flüssigkeit. Siedep. 167° bei 721,3 mm¹⁾; 125,8—126,5° bei 220 mm²⁾. Spez. Gew. 1,4526 bei 0°¹⁾; 1,41631 bei 25°²⁾. Zerfällt bei langem Kochen mit viel Wasser in sek. Hexylalkohol und etwas Hexylen³⁾. Beim Erhitzen mit Jod auf 256° wird Hexan gebildet⁴⁾. Liefert beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid Hexan, Butan und Propan⁵⁾.

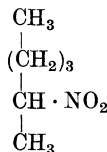
1-Nitrohexan C₆H₁₃O₂N



Bildung: Durch Behandeln von n-Hexan mit rauchender Salpetersäure⁶⁾ neben 1,1-Dinitrohexan, Kohlensäure, Essigsäure, Bernsteinsäure COOH · CH₂ · CH₂ · COOH und Oxalsäure COOH · COOH. Aus Hexyljodid und Silbernitrit neben dem Nitrit (Siedep. 129—130°)⁷⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Hellgelbes Öl von ätherischem Geruch, mit Wasserdämpfen flüchtig⁶⁾. Farblose, bewegliche Flüssigkeit von schwachem Geruch, süßem Geschmack; in Wasser unlöslich⁷⁾. Siedep. 180—181°⁶⁾; 193—194° bei 765 mm; 112° bei 75 mm⁷⁾. Spez. Gew. 0,9605 bei 17°⁶⁾; 0,9488 bei 20°⁷⁾. Leicht löslich in Alkohol und alkoholischen Alkalien, schwer löslich in wässrigen Alkalien, unlöslich in Wasser. Liefert die Nitrolsäurereaktion. Bei der Reduktion mit Eisen und Essigsäure entsteht primäres Hexylamin. Salzsäure bewirkt bei 120° Bildung von Hexansäure.

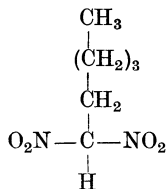
2-Nitrohexan C₆H₁₃O₂N



Bildung: Beim Erhitzen von Normalhexan mit verdünnter Salpetersäure (D 1,075) auf 135°⁸⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Siedep. 176° (korr.). Spez. Gew. 0,9357 bei 20°/0°. Leicht löslich in kochender konz. Kalilauge.

1, 1-Dinitrohexan C₆H₁₂O₄N₂



Bildung: Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Methylhexylketon⁹⁾, Önanth-aldehyd¹⁰⁾ oder n-Hexan¹¹⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Gelbes Öl, leicht löslich in Alkohol und Äther, nicht unzersetzt destillierbar. Wird durch Reduktion in n-Caprinsäure übergeführt. Liefert Salze des Typus MeC₆H₁₁N₂O₄.

1) Hecht, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **165**, 148 [1873]; **209**, 311 [1881].

2) Perkin, Journ. f. prakt. Chemie [2] **31**, 504 [1885].

3) Niederist, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **196**, 351 [1879].

4) Rayman u. Preis, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **213**, 332 [1882].

5) Kluge, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **282**, 227 [1894].

6) Worstall, Amer. Chem. Journ. **20**, 207 [1898]; **21**, 219 [1899].

7) Henry, Bulletin de l'Acad. roy. Belg. **1905**; Chem. Centralbl. **1905**, II, 214.

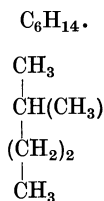
8) Konowalow, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **26**, 476 [1894].

9) Chancel, Jahresber. d. Chemie **1882**, 454.

10) Poncio, Journ. f. prakt. Chemie [2] **53**, 432 [1896].

11) Worstall, Amer. Chem. Journ. **20**, 208 [1898]; **21**, 222 [1899].

2. Isohexan (2-Methylpentan, Äthylisobutyl).



Vorkommen: Im amerikanischen Petroleum¹⁾²⁾. Findet sich auch im rumänischen Erdöl (?)³⁾. Im galizischen Erdöl⁴⁾.

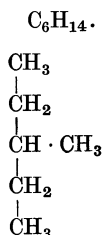
Bildung: Aus Äthyljodid und Isobutyljodid bei Einwirkung von Natrium⁵⁾. Bei 16stündigem Erhitzen von α -Oxy- β -Propylidenbuttersäure mit rotem Phosphor und Jodwasserstoffsäure (spez. Gew. 1,96) auf 180°⁶⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Flüssigkeit. Siedep. 62°⁵⁾. Spez. Gew. 0,7011 bei 0°⁵⁾; 0,6766 bei 0°; 0,61744 bei 62°⁷⁾. Thermische Ausdehnung $1 + 0,00137022 t + 0,0697649 t^2 + 0,0729819 t^3$ ⁷⁾. Gibt ein tertiäres Nitroprodukt durch Salpeterschwefelsäure (1 T. HNO₃, D 1,40, 3 T. H₂SO₄, D 1,84)⁸⁾. Beim Durchleiten durch ein glühendes Rohr entstehen hauptsächlich C₂H₄, C₃H₆ und Gase der Reihe C_nH_{2n+2} neben wenig C₄H₈, C₅H₁₀, C₆H₁₂ und C₄H₆⁹⁾. Ein Kohlenwasserstoff C₆H₁₄ vom Siedep. 61,3°, dem spez. Gew. 0,675 und der Dampfdichte 3,053, findet sich in den pennsylvanischen Ölen¹⁰⁾.

2-Methyl-3-chlorpentan C₆H₁₃Cl = (CH₃)₂ · CHCl · CH₂ · CH₃. Aus Äthylisopropylcarbinol und Phosphorpentachlorid¹¹⁾. Flüssigkeit. Siedep. 115—116,5° (unter Zersetzung) bei 752 mm.

2-Methyl-5-brompentan C₆H₁₃Br = CH₃ · CH(CH₃) · (CH₂)₂ · CH₂Br. Aus dem entsprechenden Alkohol durch Bromwasserstoffsäure¹²⁾. Flüssigkeit. Siedep. 142—145° (korr.). Liefert mit viel Wasser auf 150° erhitzt Hexylen.

3. 3-Methylpentan.



Vorkommen: Findet sich im rumänischen Petroleum (?)³⁾. Flüssigkeit. Siedep. 63—65° bei 748 mm; spez. Gew. 0,6681 bei 19°/4°.

1) Warren, Zeitschr. f. Chemie **1865**, 668.

2) Young, Journ. Chem. Soc. **73**, 906 [1898].

3) Poni u. Costachesco, Annales scientific. de l'Université de Jassy **3**, 95 [1904]; Chem. Centralbl. **1905**, I, 217.

4) Zaloziecki u. Frasch, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 386—391 [1902].

5) Würtz, Jahresber. d. Chemie **1855**, 574.

6) Johann y, Monatshefte f. Chemie **15**, 426 [1894].

7) Thorpe u. Jones, Journ. Chem. Soc. **63**, 276 [1893].

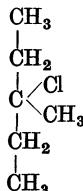
8) Zaloziecki u. Frasch, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 386—391 [1902]. — Markownikoff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 1584 [1902].

9) Norton u. Andrews, Amer. Chem. Journ. **8**, 6 [1886].

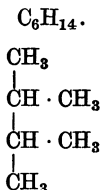
10) Warren, Mem. Amer. Acad. of Arts and Science **9**; **10**; Amer. Journ. of Sc. **39**, 327; **40**; **41**; **45**, 262; **46**.

11) Grigorowitsch u. Pawlow, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **23**, 166 [1891].

12) Lieben u. Zeisel, Monatshefte f. Chemie **4**, 33 [1883].

3-Methyl-3-chlorpentan $C_6H_{13}Cl$ 

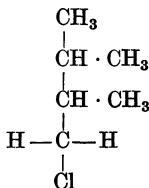
Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Methyldiäthylcarbinol¹⁾. Flüssigkeit. Siedep. 110° (Zersetzung).

4. 2,3-Dimethylbutan (Diisopropyl, s-Tetramethyläthan).

Vorkommen: Im Petroläther von Baku²⁾. In der kaukasischen Naphtha³⁾. Im Gasolin⁴⁾.

Bildung: Bei Einwirkung von Natrium auf eine ätherische Lösung von Isopropyljodid⁵⁾⁶⁾. Aus Pinakon bei Einwirkung von überschüssigem Jodwasserstoff⁷⁾. Beim Glühen von önanthsaurem Barium⁸⁾. Aus Diallyl und Jodwasserstoff⁹⁾. Aus Mannit und überschüssigem Jodwasserstoff¹⁰⁾¹¹⁾. Durch Elektrolyse von isobuttersaurem Kalium⁶⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Siedep. 58°¹²⁾. Spez. Gew. 0,6680 bei 17,5°¹²⁾. Ausdehnungskoeffizient¹²⁾. Verbrennungswärme (als Gas) 999,200 Cal. bei 18°¹³⁾. Beim Chlorieren entsteht hauptsächlich tertiäres Monochlordiisopropyl und nur wenig der primären Monochlorverbindungen²⁾. Wird durch Chromsäure zu Essigsäure und Kohlensäure oxydiert¹⁴⁾. Chlorsulfonsäure erzeugt in lebhafter Reaktion ein fusel- und sulfidartig riechendes Öl¹⁵⁾.

2,3-Dimethyl-1-chlorbutan $C_6H_{13}Cl$ 

Bildung: Beim Chlorieren von Diisopropyl neben anderen Produkten⁵⁾¹⁶⁾¹⁷⁾. Flüssigkeit. Siedep. 123—125°¹⁷⁾; 122°.

1) Butlerow, Bulletin de la Soc. chim. **5**, 24 [1866].

2) Aschan, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 1801 [1898].

3) Markownikoff, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **301**, 179 [1898].

4) Allen, Commerc. organ. Analys. II (s. Anm. Petroleum **1**, 209).

5) Schorlemmer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **144**, 184 [1867].

6) Young u. Fortly, Journ. Chem. Soc. **77**, 1126 [1900].

7) Bouchardat, Zeitschr. f. Chemie **1871**, 699.

8) Riche, Annales de Chim. et de Phys. [3] **59**, 437 [1860].

9) Berthelot, Bulletin de la Soc. chim. **9**, 268 [1868].

10) Bouchardat, Annales de Chim. et de Phys. [5] **6**, 124 [1875].

11) Lebel u. Wassermann, Jahresber. d. Chemie **1855**, 1211.

12) Zander, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **214**, 167 [1882].

13) Thomsen, Thermochemische Untersuchungen **4**, 58 [1889].

14) Beilstein, Handb. d. organ. Chemie. 3. Aufl. **1**, 103 [1893].

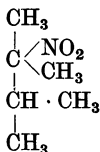
15) Beilstein, Handb. d. organ. Chemie. 3. Aufl. Ergänzungsband **1**, 13 [1901].

16) Silva, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **6**, 36 [1873]; **7**, 953 [1874].

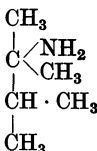
17) Aschan, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 1802 [1898].

Tertiäres Monochlordiisopropyl.

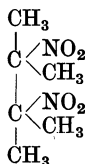
Diisopropylehlorid $C_6H_{12}Cl_2$. Aus Diisopropyl durch Chlorieren¹⁾). Krystalle. Schmelzpt. 160° .

Tertiäres Mononitrodiisopropyl $C_6H_{13}O_2N$ 

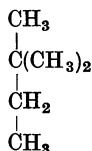
Neben anderen Produkten bei der Nitrierung von Diisopropyl aus amerikanischem (A) und russischem (B) Benzin, vom Siedep. $55-60^\circ$ ³⁾. Siedep. $168-169^\circ$; spez. Gew. 0,9716 bei $0^\circ/0^\circ$ (A); 0,9796 bei $0^\circ/0^\circ$ (B). Erstarrt unter -20° (B). Liefert bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure **das Amin**³⁾



Siedep. $104-105^\circ$ bei 751 mm; spez. Gew. 0,7683 bei $0^\circ/0^\circ$; 0,7514 bei $27^\circ/0^\circ$. Brechungsindex 1,4096 bei 17° . Aus dem Chlorhydrat und Kaliumnitrit entsteht Dimethylisopropylcarbinol⁴⁾. $(CH_3)_2 \cdot C(OH) \cdot C(CH_3)_2$ (Identifizierung).

Ditertiäres Dinitrodiisopropyl $C_6H_{12}O_4N_2$ 

Entsteht neben der Mononitroverbindung³⁾. Schmelzpt. 208° . Unlöslich in wässrigem oder alkoholischem Alkali, wenig löslich in Äther und Petroläther.

5. Tertiäres Hexan (2, 2-Dimethylbutan, Trimethyläthylmethan).

Vorkommen: In der kaukasischen und amerikanischen Naptha⁵⁾, in der Fraktion $50-51^\circ$.

Bildung: Aus tertiärem Butyljodid und Zinkäthyl⁶⁾. Aus Äthylzinkjodid und tertiärem Butyljodid bei 95° neben Äthylen und Isobutylen⁶⁾ 7).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Flüssigkeit. Siedep. $43-48^\circ$ ⁶⁾; 49,6 bis $49,7^\circ$ bei 760 mm⁷⁾. Spez. Gew. 0,6488 bei $20^\circ/0^\circ$ ⁵⁾.

1) Schorlemmer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **144**, 187 [1867].

2) Silva, Bulletin de la Soc. chim. **6**, 36 [1866]; **7**, 953 [1867].

3) M. Konowalow, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **37**, 1119 [1905]; Chem. Centralbl. **1906**, I, 737; vgl. auch Konowalow, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **25**, 498 [1893].

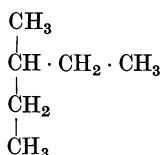
4) Pawlow, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **196**, 123 [1862].

5) Markownikoff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 1446 [1899]; Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **31**, 528 [1899]; Chem. Centralbl. **1899**, II, 472.

6) Goriainow, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **165**, 107 [1872].

7) Limonowitsch, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **31**, 38 [1899].

6. Methyldiäthylmethan, 2-Äthylbutan.



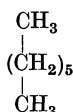
Vorkommen: Im galizischen Erdöl¹⁾. Gibt mit einem Nitriergemisch aus 1 T. Salpetersäure (spez. Gew. 1,404) und 3 T. Schwefelsäure (1,84) tertiäre Nitroderivate²⁾.

Heptane C_7H_{16} .

Mol.-Gewicht 100.

Zusammensetzung: 84,0% C, 16,0% H.

1. Normales Heptan.



Vorkommen: Im amerikanischen³⁾⁴⁾, im galizischen⁵⁾ Petroleum, im Petroleum von Grossny⁶⁾, von Zarskiji Kolodzi⁷⁾. Im Harz von Pinus Sabiniana Douyl⁸⁾⁹⁾¹⁰⁾, im Sekrete von Pinus Jeffrey und Murrayana, Abies concolor var. Lowiniana und Pseudotsuga toxifolia¹¹⁾.

Bildung: Bei der trocknen Destillation von Kannelkohle¹²⁾. Aus Azelainsäure (CO_2H) $\cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ beim Destillieren mit Bariumhydroxyd¹³⁾. Aus Heptylhydrazin und Ferri-cyankalium¹⁴⁾. Aus Heptin und Wasserstoff beim Überleiten über Nickel¹⁵⁾.

Darstellung: Durch Fraktionieren von Benzin.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Flüssigkeit. Siedep. 98° ³⁾; $100,5^\circ$ ¹³⁾; $98,4^\circ$ ⁸⁾; $98,2-98,5^\circ$ ⁴⁾. Spez. Gew. 0,7085 bei 0° ; 0,7006 bei 0° ⁸⁾; 0,68856 bei $14,9^\circ$; 0,6840 bei $20,5^\circ$ ¹³⁾; 0,70186 bei $0^\circ/4^\circ$ ¹⁶⁾; 0,6665 bei 50° ¹⁷⁾; 0,6416 bei 95° . Brechungsindex, Zähigkeit⁸⁾. Magnetisches Drehungsvermögen 7,666 bei 15° ¹⁷⁾. Elektrische Leitfähigkeit¹⁸⁾-Kritische Konstanten¹⁶⁾¹⁹⁾. Beim Eintropfen von Brom in siedendes Heptan entsteht sekun-

1) Zaloziecki u. Frasch, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 386 [1902].

2) Zaloziecki u. Frasch, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 386 [1902]. — Markownikoff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 1584 [1902].

3) Warren, Zeitschr. f. Chemie **1865**, 668.

4) Young, Journ. Chem. Soc. **73**, 906 [1898].

5) Lachowicz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 1620 [1881].

6) Charitschkoff, Chem. Revue üb. d. Fett- u. Harzind. **6**, 198 [1899].

7) Beilstein u. Kurbatoff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 1620 [1881].

8) Thorpe, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **198**, 364 [1879]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 850, 2175 [1879].

9) Schorlemmer u. Thorpe, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **217**, 150 [1883].

10) Renard, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **91**, 419 [1880].

11) Blasdale, Amer. Chem. Soc. **23**, 162 [1901]. — Wenzell, Chem. Centralbl. **1905**, I, 145.

12) Schorlemmer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **125**, 109 [1863].

13) Dale, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **132**, 247 [1864].

14) Kishner, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **31**, 1037 [1899]; Chem. Centralbl. **1900**, I, 957.

15) Sabatier u. Senderens, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **135**, 88 [1901].

16) Francis u. Young, Journ. Chem. Soc. **73**, 921 [1898].

17) Perkin, Journ. Chem. Soc. **69**, 1236 [1896].

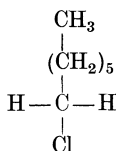
18) G. Jaffé, Annalen d. Physik [4] **28**, 326-370 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, I, 1805.

19) Young, Journ. Chem. Soc. **73**, 675 [1896].

däres Heptylbromid¹⁾²⁾. Beim Kochen mit Salpetersäure unter Rückfluß entstehen Mono- und Dinitroheptan neben Kohlendioxyd, Bernsteinsäure und Oxalsäure³⁾. Ein Kohlenwasserstoff C_7H_{14} vom Siedep. $98,1^\circ$, dem spez. Gew. 0,729 und der Dampfdichte 3,551 findet sich in den pennsylvanischen Ölen⁴⁾.

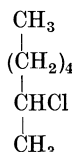
Heptan (?) aus der Harzessenz⁵⁾, den flüchtigeren Bestandteilen des rohen Harzöls aus Kolophonium. Siedep. $95-97^\circ$. Spez. Gew. 0,763 bei 15° .

1-Chlorheptan $C_7H_{15}Cl$



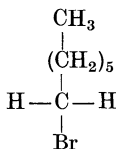
Bildung: Durch Einwirkung von Salzsäure auf Önanthylalkohol⁶⁾. Beim Chlorieren von Petroleumheptan (Siedep. 98°), neben 2-Chlorheptan (siehe dieses). Flüssigkeit. Siedep. $159,2^\circ$ bei 750 mm. Spez. Gew. 0,881 bei 16° .

2-Chlorheptan $C_7H_{15}Cl$



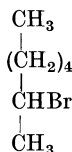
Bildung: Beim Chlorieren von Petroleumheptan (Siedep. 98°) neben n-Heptylchlorid⁷⁾. **Heptylchlorid** $C_7H_{15}Cl$ (Konstitution?). Aus Petroleumheptan (Siedep. 90°) beim Chlorieren⁸⁾. Flüssigkeit. Siedep. $144-158^\circ$.

n-Heptylbromid, 1-Bromheptan $C_7H_{15}Br$



Bildung: Beim Behandeln von n-Heptylalkohol mit Bromwasserstoffsäure⁶⁾. Beim Bromieren von n-Heptan⁹⁾. — Flüssigkeit. Siedep. $178,5^\circ$ bei 750,6 mm⁶⁾; 93° bei 70 mm⁹⁾. Spez. Gew. 1,133 bei 16° ; 1,1577 bei $0^\circ/4^\circ$ ⁹⁾. Gibt beim langen Kochen mit alkoholischem Kali Äthylheptyläther $CH_3 \cdot (CH_2)_5 \cdot CH_2OC_2H_5$ ¹⁰⁾.

2-Bromheptan $C_7H_{15}Br$



Bildung: Beim Bromieren von Heptan verschiedener Herkunft²⁾¹¹⁾. — Flüssigkeit. Siedep. $165-167^\circ$ (geringe Zersetzung). Spez. Gew. 1,422 bei $17,5^\circ$.

Natriumalkoholat verwandelt es unter Bromwasserstoffabspaltung in **Heptylen**.

1) Venable, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **13**, 1650 [1880].

2) Schorlemmer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **188**, 253 [1877].

3) Worstall, Amer. Chem. Journ. **20**, 209 [1898].

4) Warren, Mem. Amer. Acad. of Arts and Science **9**; **10**; Amer. Journ. of Science **39**, 327; **40**; **41**; **45**, 262; **46**.

5) W. A. Tilden, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **13**, 1604 [1880].

6) Cross, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **189**, 3 [1877].

7) Pelouze u. Cahours, Jahresber. d. Chemie **1863**, 528.

8) Schorlemmer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **166**, 172 [1873].

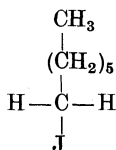
9) Francis u. Young, Journ. Chem. Soc. **73**, 921 [1898].

10) Welt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 1494 [1897].

11) Venable, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **13**, 1650 [1880].

1, 2-Dibromheptan $C_7H_{14}Br_2 = CH_3 \cdot (CH_2)_4 \cdot CHBr \cdot CH_2Br$. Durch Bromieren von Hepten (1) ¹⁾. Flüssigkeit. Siedep. 105—107° bei 15 mm. Alkoholisches Kali führt es in Monobromheptylen und Heptyliden über.

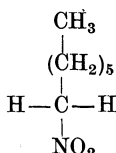
n-Heptyljodid, 1-Jodheptan $C_7H_{15}J$



Bildung: Durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf n-Heptylalkohol²⁾. Darstellung³⁾. Flüssigkeit. Siedep. 203,8°. Spez. Gew. 1,4008 bei 0°.

2-Jodheptan $C_7H_{15}J = CH_3 \cdot CHJ \cdot (CH_2)_4 \cdot CH_3$. Aus 2-Bromheptan durch Umsetzung mit Kaliumjodid in alkoholischer Lösung⁴⁾. Flüssigkeit. Siedep. 98° bei 50 mm. Zerfällt beim Sieden unter gewöhnlichem Druck in Heptylen und Jodwasserstoffsäure.

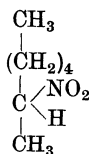
1-Nitroheptan $C_7H_{15}O_2N$



Bildung: Durch Nitrieren von n-Heptan⁵⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Hellgelbes Öl. Siedep. 193—195°. Spez. Gew. 0,9476 bei 17°. Leicht löslich in Alkohol und Äther. Eisenfeile und Essigsäure reduzieren es zu Heptylamin. Gibt die Nitrolsäurereaktion. Bildet Salze.

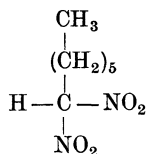
2-Nitroheptan $C_7H_{15}O_2N$



Bildung: Bei langem Erhitzen von Heptan mit verdünnter Salpetersäure (1,075) auf 130°⁶⁾. Beim Kochen der bei 95—100° siedenden Fraktion des amerikanischen Petroleums mit Salpetersäure (1,38)⁷⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Siedep. 194—198°⁶⁾; 193—197°⁷⁾. Spez. Gew. 0,9466 bei 0°⁶⁾; 0,9369 bei 13°⁷⁾. Löslich in warmer, konz. Kalilauge.

1, 1-Dinitroheptan $C_7H_{14}O_4N_2$



Bildung: Durch Nitrieren von n-Heptan⁵⁾. Hellgelbes Öl. Leicht löslich in Alkohol und Äther. Zinn und Salzsäure reduzieren es zu Hydroxylamin und Ammoniak. Liefert Salze; die alkalische Lösung ist tiefrot gefärbt.

1) Welt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 1495 [1897].

2) Cross, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **189**, 4 [1877].

3) Jourdan, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **200**, 104 [1879].

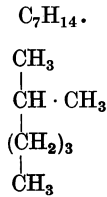
4) Venable, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **13**, 1650 [1880].

5) Worstell, Amer. Chem. Journ. **20**, 210 [1898]; **21**, 226 [1899].

6) Konowalow, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **25**, 481 [1893].

7) Beilstein u. Kurbatow, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **13**, 2029 [1880].

2. Isoheptan (2-Methylhexan, Äthylisoamyl).



Vorkommen: Im amerikanischen Petroleum¹⁾, in dem von Grossny²⁾.

Bildung: Aus Äthyljodid und Isoamyljodid bei Einwirkung von Natrium³⁾. Aus Äthylbromid und Isoamylbromid durch Natrium⁴⁾. Aus Methylisoamylcarbinoljodid $(\text{CH}_3)\text{CHJ}(\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array})$ beim Behandeln mit Zink und Salzsäure⁵⁾. Bei der Elektrolyse eines Gemisches von essigsäurem und önanthsaurem Kalium⁶⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Flüssigkeit. Siedep. 90,5°⁷⁾; 90,3° (korr.)⁸⁾; 89,9—90,4°¹⁾. Spez. Gew. 0,6819 bei 17,5°⁷⁾; 0,69691 bei 0°/4°⁸⁾; 0,70670 bei 0°/4°¹⁾. Ein Kohlenwasserstoff C₇H₁₆ vom Siedep. 90,4°, dem spez. Gew. 0,717 und der Dampfdichte 3,547 findet sich in den pennsylvanischen Ölen⁹⁾.

Isoheptylbromid C₇H₁₅Br. Beim Bromieren von Isoheptan (aus amerikanischem Petroleum)¹⁰⁾. Flüssigkeit. Siedep. 83—84° bei 70 mm. Spez. Gew. 1,1667 bei 0°/4°.

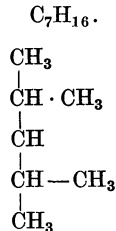
Heptylenbromid C₇H₁₄Br₂. Aus Heptylen (aus Paraffin) beim Bromieren¹¹⁾. Flüssigkeit. Spez. Gew. 1,5146 bei 18,5°. Zersetzt sich bei 150°.

Heptylenbromid C₇H₁₄Br₂. Beim Bromieren von Heptylen, welches aus Pinus sabiniana gewonnen wurde¹²⁾. Flüssigkeit. Siedep. 209—211°. Alkoholisches Kali spaltet Bromwasserstoffsäure ab.

Jodheptan C₇H₁₅J (Konstitution?). Beim Behandeln von Heptan (aus Petroleumheptan [Siedep. 98°] mit Jodphosphor¹³⁾. Flüssigkeit. Siedep. 190°.

Jodheptan C₇H₁₅J (Konstitution?). Durch Addition von Jodwasserstoff an aus Petroleumheptan hergestelltem Heptylen¹⁴⁾. Flüssigkeit. Siedep. 170°.

3. Dimethyl-2,4-pentan, Tetramethylpropan.



Vorkommen: In der Fraktion 80—82° der kaukasischen Naphtha¹⁵⁾.

1) Francis u. Young, Journ. Chem. Soc. **73**, 906, 922 [1898].

2) Charitschkoff, Chem. Revue üb. d. Fett- u. Harzind. **6**, 198 [1908].

3) Würtz, Annales de Chim. et de Phys. [3] **44**, 275 [1855].

4) Grimshaw, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **166**, 163 [1873].

5) Purdie, Journ. Chem. Soc. **39**, 467 [1881].

6) Würtz, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **96**, 372 [1855].

7) Schorlemmer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **136**, 259 [1865].

8) Thorpe, Journ. Chem. Soc. **37**, 216 [1880].

9) Warren, Mem. Amer. Acad. of Arts and Science **9**; **10**; Amer. Journ. of Science **39**, 327; **40**; **41**; **45**, 262; **46**.

10) Francis u. Young, Journ. Chem. Soc. **73**, 921 [1898].

11) Thorpe u. Young, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **165**, 12 [1873].

12) Venable, Journ. Amer. Chem. Soc. **4**, 255 [1882].

13) Schorlemmer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **127**, 316 [1863].

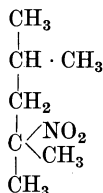
14) Schorlemmer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **127**, 318 [1863].

15) G. Chonin, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **41**, 327—344 [1909]; Chem. Centrabl. **1909**, II, 587.

Bildung: Aus Dimethylisobutylcarbinol $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{OH}) \cdot (\text{CH}_3)_2$ (nach Grignard-Masson aus Isovaleriansäureäthylester und Jodmethylmagnesium; Siedep. 133° bei 749 mm; spez. Gew. 0,8326 bei $0^\circ/0^\circ$, 0,8158 bei $20^\circ/0^\circ$) über das Jodid Dimethyl-2-4-jod-4-pentan $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{J}) \cdot (\text{CH}_3)_2$, (Siedep. $140\text{--}142^\circ$ bei 756 mm), durch Erhitzen des Jodids mit rauchender Jodwasserstoffsäure im Rohr auf $200\text{--}230^\circ$ durch 7 Stunden¹⁾.

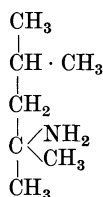
Physikalische und chemische Eigenschaften: Leicht bewegliche, nach Petroleum riechende Flüssigkeit. Siedep. $83\text{--}84^\circ$. Spez. Gew. 0,9671 bei $0^\circ/0^\circ$; 0,6805 bei $20^\circ/0^\circ$. Brechungs-exponent $n_{D,20} = 1,3825$. Leicht löslich in Salpetersäure von 1,52 Dichte.

Dimethyl-2, 4-nitro-4-pentan



aus dem Dimethyl-2-4-pentan mit verdünnter Salpetersäure (spez. Gew. 1,11)²⁾ im Einschmelzrohr bei $100\text{--}105^\circ$ während 9 Stunden. Fast farblose Flüssigkeit von campherartigem Geruch. Siedep. $181\text{--}182^\circ$ bei 742 mm. Spez. Gew. 0,9559 bei $0^\circ/0^\circ$; 0,9309 bei $30^\circ/0^\circ$. Brechungsindex 1,4235.

Dimethyl-2, 4-amino-4-pentan²⁾



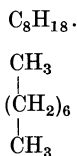
aus der Nitroverbindung mit Zinn und Salzsäure. Farblose Flüssigkeit vom Siedep. $121\text{--}122,2^\circ$ bei 753 mm. Spez. Gew. 0,7887 bei $0^\circ/0^\circ$; 0,7720 bei $20^\circ/0^\circ$. Brechungsexponent $n_{14,5} = 1,4199$. Das synthetische Amin und seine Derivate (Hydrochlorid, Schmelzp. ca. $208\text{--}209^\circ$, Platinchlorid [Zersetzungsp. $180\text{--}183$], Phenylthioharnstoffderivat, Schmelzp. $111\text{--}112^\circ$) sind identisch mit den aus der Naphtha dargestellten Verbindungen.

Octane C_8H_{18} .

Mol.-Gewicht 114.

Zusammensetzung: 84,2% C, 15,8% H.

1. Normales Octan.



Vorkommen: Im Petroleum (Ligroin).

1) G. Chonin, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **40**, 731 [1908]; Chem. Centralbl. **1908**, II, 813. — M. Konowalow, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **37**, 910 [1905]; Chem. Centralbl. **1906**, I, 330.

2) G. Chonin, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **40**, 731 [1908]; Chem. Centralbl. **1908**, II, 813. — M. Konowalow, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **37**, 1122 [1905]; Chem. Centralbl. **1906**, I, 737.

Bildung: Beim Erhitzen von Sebacynsäure $\text{CO}_2\text{H} \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ mit Baryt¹⁾. Aus n-Butyljodid bei Einwirkung von Natrium²⁾. Aus dem Jodid $\text{CH}_3 \cdot \text{CHJ} \cdot \text{C}_6\text{H}_{13}$ des Methylhexylcarbinols durch Reduktion mit Zink und Salzsäure³⁾. Aus dem normalen Octyljodid durch Reduktion mit Natriumamalgam⁴⁾. Bei Einwirkung von Wasser auf die Verbindung $\text{TiCl}_4 \cdot 2 \text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ⁵⁾. Beim Überleiten von α -Octen und Wasserstoff über reduziertes Nickel bei 150°⁶⁾. Aus 2-Octylhydrazin und Ferricyankali⁷⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Flüssigkeit. Siedep. 125,46° (korr.); 124° (korr.)⁷⁾. Spez. Gew. 0,71883 bei 0°/4°. Ausdehnungskoeffizient⁸⁾. Verdampfungswärme. Spez. Wärme⁹⁾. Verbrennungswärme¹⁰⁾. Kritische Konstanten¹¹⁾. Dielektrizitätskonstante, Brechungsvermögen¹²⁾. Elektromagnetische Drehung¹³⁾. Dampfdruck¹⁴⁾. Beim Kochen mit Salpetersäure (spez. Gew. 1,42) entstehen Mono- und Dinitrooctan neben Kohlendioxyd, Essigsäure, Bernsteinsäure und Oxalsäure¹⁵⁾. Ein Kohlenwasserstoff C_8H_{18} vom Siedep. 127,6°, dem spez. Gew. 0,751 und der Dampfdichte 3,990 findet sich in den pennsylvanischen Ölen¹⁶⁾.

n-Chloroctan $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{Cl} = \text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_6 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$. Aus n-Octylalkohol und Salzsäure¹⁷⁾. Flüssigkeit. Siedep. 179,5—180,5°; 182,5—183,5° (korr.)¹⁸⁾; 183,6—184,6°¹⁹⁾. Spez. Gew. 0,87857 bei 15°¹⁸⁾.

2-Chloroctan $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{Cl} = \text{CH}_3 \cdot \text{CHCl} \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{CH}_3$. Durch Einwirkung von Salzsäure oder Phosphorpentachlorid auf Methylhexylcarbinol²⁰⁾. Darstellung²¹⁾. Flüssigkeit. Siedep. 171—173° (korr.). Spez. Gew. 0,87075 bei 15°¹⁸⁾.

n-Bromoctan $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{Br} = \text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_6 \cdot \text{CH}_2\text{Br}$. Durch Einwirkung von Brom bei Gegenwart von Phosphor auf n-Octylalkohol²²⁾. Flüssigkeit. Siedep. 198—200°; 200,3—202,3°¹⁹⁾. Spez. Gew. 1,1178 bei 13°¹⁹⁾; 1,116 bei 16°²²⁾.

2-Bromoctan $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{Br} = \text{CH}_3 \cdot \text{CHBr} \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{CH}_3$. Aus Methylhexylcarbinol und Bromphosphor²³⁾ oder Bromwasserstoffsäure²⁴⁾. Flüssigkeit. Siedep. 191°²⁵⁾; 187,5—188,5° bei 741 mm. Spez. Gew. 1,0989 bei 22°²⁶⁾.

1-Jodoctan $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{J} = \text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_6 \cdot \text{CH}_2\text{J}$. Aus n-Octylalkohol und Jodphosphor²⁷⁾ oder Jodwasserstoffsäure²⁸⁾. Flüssigkeit. Siedep. 194° bei 330 mm; 99° bei 15 mm. Spez. Gew. 1,337 bei 16°/4°²⁹⁾; 1,2994 bei 81,9°. Ausdehnung³⁰⁾.

1) Riche, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **117**, 265 [1861].

2) Schorlemmer, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **161**, 280 [1871].

3) Schorlemmer, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **147**, 227 [1868]; **152**, 152 [1869]; **161**, 281 [1871].

4) Zincke, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **152**, 15 [1869].

5) Paternò u. Peratoner, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **22**, 467 [1889].

6) Sabatier u. Senderens, *Compt. rend. de l'Acad. des Sc.* **134**, 1129 [1901].

7) Kishner, *Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft* **31**, 1037 [1899]; *Chem. Centralbl.* **1900**, I, 957.

8) Thorpe, *Journ. Chem. Soc.* **37**, 217 [1880].

9) Longuinine, *Annales de Chim. et de Phys.* [7] **13**, 289 [1898].

10) Zoubow, *Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft* **30**, 926 [1898].

11) Altschul, *Zeitschr. f. physikal. Chemie* **11**, 590 [1893]. — Young, *Journ. Chem. Soc.* **77**, 1145 [1900].

12) Landolt u. Jahn, *Zeitschr. f. physikal. Chemie* **10**, 297 [1892].

13) Schönrock, *Zeitschr. f. physikal. Chemie* **11**, 785 [1893].

14) Woringer, *Zeitschr. f. physikal. Chemie* **34**, 257 [1900].

15) Worstall, *Amer. Chem. Journ.* **20**, 212 [1898].

16) Warren, *Mem. Amer. Acad. of Arts and Science* **9**; **10**; *Amer. Journ. of Science* **39**, 327; **40**; **41**; **45**, 262; **46**.

17) Zincke, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **152**, 4 [1869].

18) Perkin, *Journ. f. prakt. Chemie* [2] **31**, 495 [1885].

19) Perkin, *Journ. Chem. Soc.* **69**, 1237 [1896].

20) Bonis, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **92**, 398 [1854].

21) Malbot, *Bulletin de la Soc. chim.* [3] **3**, 69 [1890].

22) Zincke, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **152**, 5 [1869].

23) Bonis, *Annales de Chim. et de Phys.* [3] **44**, 130 [1855].

24) Alechin, *Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft* **15**, 175 [1883].

25) Chapman, *Jahresber. d. Chemie* **1865**, 514.

26) Lachowicz, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **220**, 185 [1883].

27) Zincke, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **152**, 2 [1869].

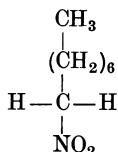
28) Möslinger, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **185**, 55 [1877].

29) Krafft, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **19**, 2222 [1886].

30) Dobriner, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **243**, 29 [1888].

2-Jodoctan $C_8H_{17}J = CH_3 \cdot CHJ \cdot (CH_2)_5CH_3$. Aus Methylhexylcarbinol und Jodphosphor¹⁾. Flüssigkeit. Siedep. 210°; 190° (unter Zersetzung)²⁾. Spez. Gew. 1,310 bei 16°. Liefert beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid Butan³⁾.

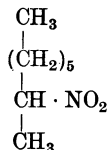
1-Nitroctan $C_8H_{17}O_2N$



Bildung: Aus Normaloctan und Salpetersäure (1,14) beim Kochen⁴⁾. Aus Octyljodid und Silbernitrit⁵⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Hellgelbe, angenehm riechende Flüssigkeit. Siedep. 206—210°³⁾; 205—212°⁵⁾. Spez. Gew. 0,9346 bei 20°⁴⁾.

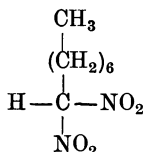
2-Nitroctan $C_8H_{17}O_2N$



Bildung: Beim Erhitzen von Octan mit verdünnter Salpetersäure (1,075) auf 130°⁶⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Siedep. 123—124° bei 40 mm; Siedep. 210—212° (geringe Zersetzung). Spez. Gew. 0,93645 bei 0°.

1, 1-Dinitroctan $C_8H_{16}O_4N_2$



Bildung: Beim Nitrieren von n-Octan⁷⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Gelbes Öl. Zersetzt sich in der Hitze leicht. Liefert Salze; die Lösung in Alkalien ist rot. Spez. Gew. 1,0638 bei 23°.

Octan aus Ohiopetroleum⁸⁾. Flüssigkeit. Siedep. 124—125°. Spez. Gew. 0,7134 bei 20°. Liefert ein Octylchlorid $C_8H_{17}Cl$ vom Siedep. 173—174° bei 760 mm; 89—91° bei 50 mm.

Octan aus Ohiopetroleum⁸⁾. Flüssigkeit. Siedep. 119,5° bei 760 mm. Spez. Gew. 0,7243 bei 20°. Liefert ein Octylchlorid $C_8H_{17}Cl$ vom Siedep. 164—166° bei 760 mm, 83—84° bei 50 mm. Ein Kohlenwasserstoff C_8H_{18} vom Siedep. 119,5°, dem spez. Gew. 0,736 und der Dampfdichte 3,992 findet sich in den pennsylvanischen Ölen⁹⁾.

Nonane C_9H_{20} .

Mol.-Gewicht 128.

Zusammensetzung: 84,4% C, 15,6% H.

α -Nonan (Konstitution?).

C_9H_{20} .

α -Nonan. Aus Petroleum¹⁰⁾. Flüssigkeit. Siedep. 135—137°. Spez. Gew. 0,742 bei 12,4°. Ein Kohlenwasserstoff C_9H_{20} vom Siedep. 150,8°, dem spez. Gew. 0,755, der Dampfdichte 4,60 findet sich in den pennsylvanischen Ölen⁹⁾.

1) Bonis, Jahresber. d. Chemie **1855**, 526.

2) Alechin, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **15**, 174 [1883].

3) Kluge, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **232**, 227 [1894].

4) Worstall, Amer. Chem. Journ. **20**, 213 [1898]; **21**, 228 [1899].

5) Eichler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 1883 [1879].

6) Konowalow, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **25**, 491 [1893].

7) Worstall, Amer. Chem. Journ. **20**, 214 [1898]; **21**, 231 [1899].

8) Mabery u. Hudson, Amer. Chem. Journ. **19**, 255 [1897].

9) Warren, Mem. Amer. Acad. of Arts and Science **9**; **10**; Amer. Journ. of Science **39**, 327; **40**; **41**; **45**, 262; **46**.

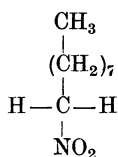
10) Lemoine, Bulletin de la Soc. chim. **41**, 164 [1884].

β -Nonan (Konstitution?).

β -Nonan. Aus Petroleum¹⁾. Flüssigkeit. Siedep. 129,5—131,5° bei 751 mm; 59—60° bei 65 mm; 37,2—40° bei 22 mm. Spez. Gew. 0,743 bei 0°; 0,734 bei 12,7°; 0,725 bei 24,7°.

n-Jodnonan $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{J} = \text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{CH}_2\text{J}$. Aus n-Nonylalkohol und Jodwasserstoff²⁾. Flüssigkeit. Siedep. 117° bei 15 mm. Spez. Gew. 1,3052 bei 0°/4°.

1-Nitrononan $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}$



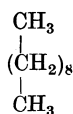
Bildung: Beim Kochen von Nonan mit Salpetersäure ($D = 1,080$)³⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Hellgelbe Flüssigkeit. Siedep. 215 bis 218° (Zersetzung). Spez. Gew. 0,9227 bei 17°.

Decane $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$.

Mol.-Gewicht 142.

Zusammensetzung: 84,5% C, 15,5% H.

1. Normales Decan.

Vorkommen: Im Petroleum⁴⁾. Im pennsylvanischen, kanadischen und im Ohio-petroleum⁵⁾.

Bildung: Aus Caprinsäure $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8 \cdot \text{COOH}$ oder dem Chlorid $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{Cl}_2$ (aus dem Keton $\text{C}_8\text{H}_{17} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$) beim Erhitzen mit Jodwasserstoff und rotem Phosphor auf 210 bis 240°⁶⁾. Bei Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von normalem Octylbromid und Äthyljodid⁷⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Flüssigkeit. Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt dann bei —30 bis —32°. Siedep. 63° bei 15 mm; 90° bei 50 mm; 107° bei 100 mm; 173° bei 760 mm⁶⁾; 161°⁴⁾; 67,5° bei 36 mm⁸⁾; 173—174°⁵⁾. Spez. Gew. 0,7454 bei 0°; 0,7342 bei 15°; 0,7304 bei 20°; 0,6690 bei 99,3°⁶⁾; 0,757 bei 16°⁴⁾; 0,764 bei 0°⁸⁾; 0,753 bei 15,6°; 0,739 bei 33,5°; 0,7467 bei 20°⁵⁾. $n = 1,4093$ ⁵⁾. Latente Verdampfungswärme 60,83 Cal.⁹⁾. Ein Kohlenwasserstoff $\text{C}_{10}\text{H}_{20}$ vom Siedep. 174,9° findet sich im nordamerikanischen Erdöl¹⁰⁾.

1) Lemoine, Bulletin de la Soc. chim. **41**, 164 [1884].

2) Krafft, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 2221 [1886].

3) Worstall, Amer. Chem. Journ. **21**, 233 [1899].

4) Pelouze u. Cahours, Jahresber. d. Chemie **1862**.

5) Mabery, Amer. Chem. Journ. **19**, 419 [1897]. — Mabery u. Hudson, Amer. Chem. Journ. **19**, 482 [1897].

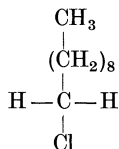
6) Krafft, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 1695 [1882].

7) Lachowicz, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **220**, 179 [1883].

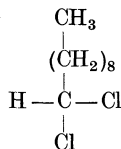
8) Lemoine, Bulletin de la Soc. chim. **41**, 105 [1884].

9) Longuinine, Bulletin de la Soc. chim. [3] **15**, 47 [1896].

10) Warren, Mem. Amer. Acad. of Arts and Science **9**; Amer. Journ. of Science [2] **40**. — Vgl. Höfer, Das Erdöl und seine Verwandten. Braunschweig 1906. 2. Aufl. S. 66.

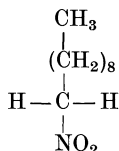
n-Chlordecan $C_{10}H_{21}Cl$ 

Bildung: Durch Chlorieren von n-Decan (aus amerikan. Petroleum)^{1) 2)}. — Flüssigkeit. Siedep. 130—140° bei 80 mm. Spez. Gew. 0,8874. Brechungsexponent $n = 1,4445$.

1, 1-Dichlordecan $C_{10}H_{20}Cl_2$ 

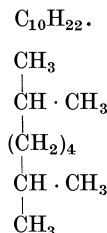
Bildung: Beim Chlorieren des n-Decans (aus amerikanischem Petroleum)^{1) 2)}. — Flüssigkeit. Siedep. 170—171° bei 80 mm; 235—240° bei 747 mm. Brechungsexponent $n_D = 1,4604$.

n-Decyljodid $C_{10}H_{21}J = CH_3 \cdot (CH_2)_8 \cdot CH_2J$. Aus n-Decylalkohol und Jodwasserstoffsäure³⁾. Flüssigkeit. Siedep. 132° bei 15 mm. Spez. Gew. 1,2768 bei 0°/4°.

1-Nitrodecan $C_{10}H_{21}O_2N$ 

Bildung: Beim Kochen von Decan mit Salpetersäure (1,080)⁴⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Gelbe Flüssigkeit. Spez. Gew. 0,9105 bei 15°. Destilliert nicht unzersetzt.

2. 2, 7-Dimethyloctan (Diisoamyl).

Vorkommen: Im pennsylvanischen, kanadischen und im Ohiopetroleum⁵⁾.

Bildung: Aus Isoamyljodid⁶⁾ oder Isoamylbromid⁷⁾ beim Erhitzen mit Natrium auf 140—150°. Bei der Elektrolyse von capronsaurem Alkali⁸⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Flüssigkeit. Siedep. 159,5° bei 751,9 mm⁹⁾; 157,1° bei 732,8 mm¹⁰⁾; 163°³⁾; 159,66°¹¹⁾. Spez. Gew. 0,7358 bei 9,8°/4°; 0,6126 bei 159,4°/4°⁹⁾;

1) Mabery, Amer. Chem. Journ. **19**, 419 [1897].

2) Mabery u. Hudson, Amer. Chem. Journ. **19**, 482 [1897].

3) Krafft, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 2219 [1886].

4) Worstall, Amer. Chem. Journ. **21**, 237 [1899].

5) Mabery, Amer. Chem. Journ. **19**, 419 [1897]. — Mabery u. Hudson, Amer. Chem. Journ. **19**, 482 [1897].

6) Würtz, Jahresber. d. Chemie **1855**, 575.

7) Grimshaw, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 1602 [1877].

8) Brazier u. Gossleth, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **75**, 265 [1850].

9) Schiff, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **200**, 88 [1879].

10) Lachowicz, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **220**, 172 [1883].

11) Longuinine, Annales de Chim. et de Phys. [7] **13**, 289 [1898].

0,72156 bei 22°¹⁾; 0,7479 bei 20°²⁾. Löst sich in 12 T. kaltem Eisessig und in 5 T. Eisessig von 65°¹⁾. Capillaritätskonstante beim Siedep. $a^2 = 3,579$ ³⁾. $n = 1,4083$ ²⁾. Spezifische Wärme, Verdampfungswärme⁴⁾. Brechungsvermögen, Dielektrizitätskonstante⁵⁾. Kritische Temperatur 330,4°. Kritischer Druck 21,3⁶⁾. Elektromagnetische Drehung 10,988⁷⁾. Liefert mit Salpetersäure zwei Mononitroderivate und ein Dinitroderivat⁸⁾.

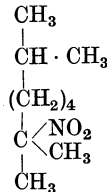
Monochlordiisoamyl $C_{10}H_{21}Cl$. Aus Diisoamyl (aus amerikanischem Petroleum) beim Chlorieren^{9) 10) 11)}. Flüssigkeit. Siedep. 200°⁹⁾; 125—130°^{10) 11)} bei 80 mm. Spez. Gew. 0,8914 bei 20°. Brechungsexponent $n = 1,4424$.

Diisoamylenhydrochlorid $C_{10}H_{21}Cl$. Aus Diisoamylen und Salzsäure¹²⁾. Flüssigkeit. Siedep. 87—89° bei 19 mm. Spez. Gew. 0,8894 bei 14,5°. Wird von alkoholischem Kali unter Abspaltung von Salzsäure in Diisoamylen übergeführt.

Diisoamylenhydrobromid $C_{10}H_{21}Br$. Aus Diisoamylen und Bromwasserstoffsäure¹³⁾. Flüssigkeit. Siedep. 99—101° bei 18 mm. Spez. Gew. 1,0420 bei 0°.

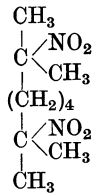
Diisoamylenhydrojodid $C_{10}H_{21}J$. Aus Diisoamylen und Jodwasserstoffsäure¹⁴⁾. Flüssigkeit. Siedep. 114—116° bei 16 mm. Spez. Gew. 1,2340 bei 14,5°.

Nitrodiisoamyl $C_{10}H_{21}O_2N$



Bildung: Aus Diisoamyl beim Nitrieren mit Salpetersäure (1,075) bei 105°¹⁵⁾. — Flüssigkeit. Siedep. 235—237° bei 749 mm (unter Zersetzung); Siedep. 125° bei 22,5 mm. Spez. Gew. 0,9092 bei 20°/4°. Brechungskoeffizient¹⁶⁾. Die flüssige, labile Modifikation entsteht beim Ansäuern des Kaliumsalzes mit Schwefelsäure unter starker Kühlung¹⁷⁾.

Dinitrodiisoamyl $C_{10}H_{20}O_4N_2$



Aus Diisoamyl oder Mononitrodiisoamyl und Salpetersäure neben anderen Körpern¹⁸⁾. —

Physikalische und chemische Eigenschaften: Lange Prismen (aus Benzol). Schmelzp. 101,5—102°. Sublimiert leicht. Leicht löslich in Benzol, ziemlich schwer löslich in Äther.

-
- 1) Lachowicz, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **220**, 172 [1883].
 2) Würtz, *Jahresber. d. Chemie* **1855**, 575.
 3) Schiff, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **223**, 104 [1884].
 4) Longuinine, *Annales de Chim. et de Phys.* [7] **13**, 289 [1898].
 5) Landolt u. Jahn, *Zeitschr. f. physikal. Chemie* **10**, 297 [1892].
 6) Altschul, *Zeitschr. f. physikal. Chemie* **11**, 590 [1893].
 7) Schönrock, *Zeitschr. f. physikal. Chemie* **11**, 785 [1893].
 8) Konowalow, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **29**, 2199 [1896]; *Chem. Centralbl.* **1906**, II, 314.
 9) Schorlemmer, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **129**, 246 [1864].
 10) Mabery, *Amer. Chem. Journ.* **19**, 419 [1897].
 11) Mabery u. Hudson, *Amer. Chem. Journ.* **19**, 482 [1897].
 12) Kondakow, *Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft* **28**, 800 [1896].
 13) Kondakow, *Journ. f. prakt. Chemie* [2] **54**, 459 [1896].
 14) Kondakow, *Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft* **28**, 801 [1896].
 15) Konowalow, *Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft* **28**, 1855 [1896].
 16) Konowalow, *Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft* **27**, 418 [1895].
 17) Konowalow, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **29**, 2198 [1896].
 18) Konowalow, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **29**, 2199 [1896].

Decan aus Paraffin durch Druckdestillation¹⁾. Siedep. 166—168°. Spez. Gew. 0,7399 bei 13,5°. Dampfdichte 72,8 (ber. 71).

Decan aus Rosenöl²⁾, durch Erhitzen von Roseol mit 30—40 Vol. bei 0° gesättigter Jodwasserstoffsäure auf 180—200° (12 Stunden). Siedep. 158—159° bei 745 mm.

Decan aus Pennsylvania-³⁾, Ohio-⁴⁾, Kanadapetroleum⁵⁾; die Fraktion 162—163° enthält reichlich Mesitylen, das durch Behandeln mit Salpeter-Schwefelsäure entfernt wird. Siedep. 163—164° bei 760 mm. Spez. Gew. 0,7479 bei 20°. Dampfdichte nach Hofmann 4,91 (ber. 4,91), Mol.-Gew. nach Beckmann 142 (ber. 142). Absorbiert leicht Chlor unter Erwärmung und lebhafter Salzsäureentwicklung. Es bildet dabei ein

Monochlordecan C₁₀H₂₁Cl. Siedep. 125—130° bei 80 mm; 197—203° unter Zersetzung. Spez. Gew. 0,8914 bei 20°. (Von Pelouze und Cahours ist ein Monochlorid: Siedep. 200 bis 204° erhalten worden), und ein

Dichlordecan C₁₀H₂₀Cl₂. Siedep. 160—170° bei 80 mm. Spez. Gew. 1,0187 bei 20°.

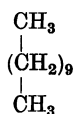
Decan aus Pennsylvania-⁶⁾, Ohio-⁷⁾ und Kanadapetroleum⁸⁾.

Undecane C₁₁H₂₄.

Mol.-Gewicht 156.

Zusammensetzung: 84,6% C, 15,4% H.

1. Normales Undecan.

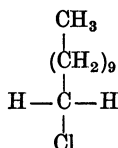


Vorkommen: Im pennsylvanischen und im Ohio-petroleum⁹⁾¹⁰⁾. Im flüchtigen Ameisenöl, das bei der Destillation von *Formica rufa* L. mit Wasser oder Alkohol erhalten wird (?¹¹⁾).

Bildung: Aus Undecylsäure oder aus dem aus Rautenöl und Phosphor-pentachlorid entstehenden Chlorid C₁₁H₂₂Cl₂ beim Erhitzen mit Jodwasserstoff und Phosphor auf 210—240°¹²⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Flüssigkeit. Erstarrt in der Kälte und schmilzt dann bei —26,5°¹²⁾. Siedep. 81° bei 15 mm; 96,5° bei 30 mm; 127° bei 100 mm; 194,5° bei 760 mm¹²⁾; 196—197°¹⁰⁾; 127,8—128,2° bei 100 mm; 192—194° bei 720 mm¹¹⁾. Spez. Gew. 0,7559 bei 0°/4°; 0,7448 bei 15°/4°; 0,7411 bei 20°/4°; 0,6816 bei 99°/4°¹²⁾; 0,7581 bei 20°¹⁰⁾; 0,73995¹¹⁾. n = 1,4158¹⁰⁾.

n-Chlorundecan C₁₁H₂₃Cl



Bildung: Beim Chlorieren von n-Undecan (aus amerikanischem Petroleum)¹⁰⁾¹³⁾. — Flüssigkeit. Siedep. 145—150° bei 80 mm. Spez. Gew. 0,8721 bei 20°. Brechungs-exponent n = 1,4433.

¹⁾ Thorpe u. Young, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **165**, 23 [1873].

²⁾ Markownikoff u. Reformatzki, *Journ. f. prakt. Chemie* [2] **48**, 308 [1893].

³⁾ Mabery, *Amer. Chem. Journ.* **19**, 425 [1897].

⁴⁾ Mabery, *Amer. Chem. Journ.* **19**, 446 [1897].

⁵⁾ Mabery, *Amer. Chem. Journ.* **19**, 460 [1897].

⁶⁾ Mabery, *Amer. Chem. Journ.* **19**, 429 [1897].

⁷⁾ Mabery, *Amer. Chem. Journ.* **19**, 448 [1897].

⁸⁾ Mabery, *Amer. Chem. Journ.* **19**, 464 [1897].

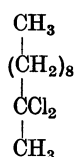
⁹⁾ Mabery, *Amer. Chem. Journ.* **19**, 419, 433, 454, 484 [1897].

¹⁰⁾ Mabery u. Hudson, *Amer. Chem. Journ.* **19**, 482 [1897].

¹¹⁾ Schall, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **25**, 1489 [1892].

¹²⁾ Krafft, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **15**, 1697 [1882].

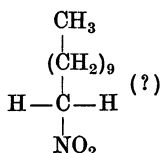
¹³⁾ Mabery, *Amer. Chem. Journ.* **19**, 419 [1897].

Undecylchlorid $C_{11}H_{22}Cl_2$ 

Durch Behandeln von Rautenöl ($CH_3COC_9H_{19}$) mit Phosphorpentachlorid¹⁾. Flüssigkeit. Siedep. 270°. Spaltet schon bei der Destillation ein Molekül Salzsäure ab, mit alkoholischer Kalilauge leicht auch das zweite Molekül.

1, 2-Dibromundecan $C_{11}H_{22}Br_2$. Siedep.₁₈ = 161°²⁾.

n-Nitroundecan $C_{11}H_{23}O_2N$

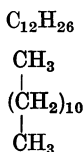


Bildung: Beim Kochen von n-Undecan mit Salpetersäure³⁾. — Gelbe Flüssigkeit. Spez. Gew. 0,9001. Destilliert nicht unzersetzt. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

Normales Dodecan.

Mol.-Gewicht 170.

Zusammensetzung: 84,7% C, 15,3% H.

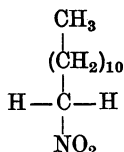


Vorkommen: Im pennsylvanischen und im Ohiopetroleum⁴⁾ ⁵⁾.

Bildung: Aus Laurinsäure $CH_3 \cdot (CH_2)_{10} \cdot COOH$ beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 210—240°⁶⁾. Aus β -Hexyljodid bei Einwirkung von Zink und Salzsäure (?) oder bei der Elektrolyse von önanthsaurem Alkali(?)⁷⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Flüssigkeit. Erstarrt in der Kälte und schmilzt dann bei -12° ⁶⁾. Siedep. 98° bei 15 mm⁶⁾; $113,8^\circ$ bei 30 mm; $145,5^\circ$ bei 100 mm; $214,5^\circ$ bei 760 mm; 201° ⁷⁾; $214-216^\circ$ bei 760 mm⁷⁾. Spez. Gew. 0,7655 bei $0^\circ/4^\circ$ ⁶⁾; 0,7548 bei $15^\circ/4^\circ$; 0,7511 bei $20^\circ/4^\circ$; 0,6930 bei $99,1^\circ/4^\circ$; 0,7738 bei 17° ⁷⁾; 0,7684 bei 20° . $n = 1,4209$ ⁵⁾. Ein von Pelouze und Cahours⁸⁾ beschriebenes Dodecan, Siedep. 196° , dessen Chlorid bei $242-245^\circ$ siedet und das spez. Gewicht 0,933 bei 22° besitzt, ist ein Undecan⁹⁾.

n-Chlordodecan $C_{12}H_{25}Cl$



Bildung: Aus n-Dodecan (aus amerikanischem Petroleum) beim Chlorieren⁴⁾ ⁵⁾. — Flüssigkeit. Siedep. $142-153^\circ$ bei 80 mm. Spez. Gew. 0,8919 bei 20° . Brechungsexponent $n = 1,4456$.

1) Giesecke, Zeitschr. f. Chemie **1870**, 431.

2) Jeffreys, Amer. Chem. Journ. **22**, 40 [1900].

3) Worstall, Amer. Chem. Journ. **21**, 237 [1899].

4) Mabery, Amer. Chem. Journ. **19**, 419 [1897].

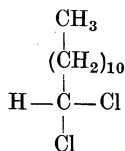
5) Mabery u. Hudson, Amer. Chem. Journ. **19**, 482 [1897].

6) Krafft, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 1697 [1882].

7) Schorlemmer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **161**, 277 [1872].

8) Pelouze u. Cahours, Jahresber. d. Chemie **1863**, 530.

9) Mabery, Journ. Soc. Chem. Ind. **19**, 502 [1907]; Chem. Centralbl. **1900**, II, 452.

n-Dichlordodecan $C_{12}H_{24}Cl_2$ 

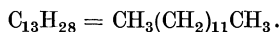
Bildung: Beim Chlorieren von n-Dodecan (aus Ohio Petroleum) ^{1) 2)}. — Flüssigkeit. Siedep. 190—200° bei 80 mm. Brechungsexponent $n = 1,4650$.

Dodecylbromid $C_{12}H_{24}Br_2$. Durch Bromieren von Dodecylen ³⁾. — Flüssigkeit. Schmelzp. -15° .

Tridecan.

Mol.-Gewicht 184.

Zusammensetzung: 84,78% C, 15,22% H.



Vorkommen: Im pennsylvanischen Petroleum ⁴⁾.

Bildung: Beim Erhitzen der Tridecylsäure oder ihres Chlorides mit Phosphor und Jodwasserstoffsäure im Rohr auf 210—240° ⁵⁾. Bei der Destillation von myristinsäurem Barium mit Natriummethylat im Vakuum ⁶⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: n-Tridecan: Schmelzp. $-6,2^\circ$. Siedep. 114° bei 15 mm; 234° bei 760 mm. Spez. Gew. 0,7715 bei 0°/4°; 0,7608 bei 15°; 0,7008 bei 99° ⁵⁾.

Tridecan aus kanadischem Petroleum: Siedep. 221—222°. Spez. Gew. 0,7834 bei 20°. Brechungsindex 1,4354 bei 20° ⁴⁾. Molekularrefraktion 66,67. Gibt ein

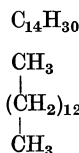
Monochlortridecan ⁷⁾ $C_{13}H_{27}Cl$. Siedep. 135—140° bei 12 mm. Spez. Gew. 0,8973 bei 20°. Brechungsindex $n = 1,451$.

Ein als **Tridecan** beschriebener Kohlenwasserstoff mit Siedep. 216° und einem Monochlorderivat vom Siedep. 258—260°, der von Pelouze und Cahours ⁸⁾ isoliert wurde, ist ein Dodecan ⁹⁾.

Tetradecan.

Mol.-Gewicht 198.

Zusammensetzung: 84,85% C, 15,15% H.



Vorkommen: Im pennsylvanischem Rohöl ⁷⁾.

Bildung: Beim Erhitzen von Myristinsäure $CH_3 \cdot (CH_2)_{12} \cdot CO_2H$ mit Phosphor und Jodwasserstoffsäure ⁷⁾. Aus Normalheptyljodid und Natrium ¹⁰⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: n-Tetradecan: Schmelzp. $+5,5^\circ$. Siedep. 129,5° bei 15 mm; 145,5° bei 30 mm; 158° bei 50 mm; 178,5° bei 100 mm; 252,5° bei 760 mm. Spez. Gew. 0,7738 bei 5,4°; 0,7715 bei 10°; 0,7645 bei 20°; 0,7078 bei 99,2° ¹¹⁾.

1) Mabery, Amer. Chem. Journ. **19**, 419 [1897].

2) Mabery u. Hudson, Amer. Chem. Journ. **19**, 482 [1897].

3) Krafft, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 1371 [1884].

4) Mabery, Amer. Chem. Journ. **28**, 170 [1902].

5) Krafft, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 1699 [1882]. — Sorabji, Journ. Chem. Soc. **47**, 37 [1885].

6) Mai, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 2134 [1889].

7) Mabery, Amer. Chem. Journ. **28**, 171 [1902].

8) Pelouze u. Cahours, Jahresber. d. Chemie **1863**, 530.

9) Krafft, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 1700 [1886].

10) Sorabji, Journ. Chem. Soc. **47**, 91 [1885].

11) Krafft, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 2223 [1886].

Petroleumtetradecan: Siedep. 142—143° bei 50 mm; 236—238° (unter geringer Zersetzung) bei 760 mm. Spez. Gew. 0,7814 bei 20°. Brechungsindex 1,4360¹⁾. Molekularrefraktion 66,36. Gibt bei der Chlorierung ein

Monochlortetradecan²⁾ C₁₄H₂₉Cl. Siedep. 150—153° bei 20 mm; spez. Gew. 0,9185 bei 20°; und ein

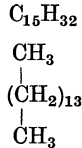
Dichlortetradecan³⁾ C₁₄H₂₈Cl₂. Siedep. 175—180° bei 17 mm; spez. Gew. 1,032 bei 20°.

Ein **Chlortetradecan** C₁₄H₂₉Cl, vom Siedep. 280°, aus einem amerikanischen Petroleum⁴⁾.

Pentadecane.

Mol.-Gewicht 212.

Zusammensetzung: 84,90% C, 15,10% H.



Vorkommen: In Kämpferiaarten⁵⁾. Im pennsylvanischen Petroleum⁶⁾.

Bildung: Beim Erhitzen von Pentadecylsäure oder ihrem Chloride mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 240°⁷⁾. Bei der Destillation von palmitinsäurem Barium mit Natrium-methylat im Vakuum⁸⁾.

n-Pentadecan: Schmelzp. 10°. Siedep. 144° bei 15 mm; 160° bei 30 mm; 173° bei 50 mm; 194° bei 100 mm; 270,5° bei 760 mm. Spez. Gew. 0,7758 bei 10°; 0,7724 bei 15°; 0,7698 bei 20°; 0,7136 bei 99,3°⁷⁾.

Pentadecan aus Petroleum.⁶⁾ Siedep. 158—159° bei 50 mm; 256—257° bei Atmosphärendruck. Spez. Gew. 0,7896 bei 20°. Brechungsindex 1,4413. Molekularrefraktion 70,49. Gibt ein

Dichlorid C₁₅H₃₀Cl₂⁹⁾. Siedep. 175—180° bei 13 mm. Spez. Gew. 1,0045 bei 20°. Mol.-Gew. in Benzol 283,2 (ber. 281).

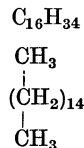
Monochlorid C₁₅H₂₉Cl aus einem Petroleumpentadecan⁴⁾.

n-Pentadecylbromid C₁₅H₃₁Br = C₁₄H₂₉ · CH₂Br. Aus n-Pentadecylalkohol und Bromwasserstoffsäure¹⁰⁾. Schmelzp. 14—15°.

Hexadecane.

Mol.-Gewicht 226.

Zusammensetzung: 84,94% C, 15,06% H.



Vorkommen: Ein Hexadecan ist im Rosenöl, wo es den festen geruchlosen Bestandteil bildet, gefunden worden¹¹⁾; ferner im pennsylvanischen Petroleum¹²⁾.

1) Mabery, Amer. Chem. Journ. **28**, 171 [1902].

2) Mabery, Amer. Chem. Journ. **28**, 172 [1902].

3) Mabery, Amer. Chem. Journ. **28**, 173 [1902].

4) Pelouze u. Cahours, Jahresber. d. Chemie **1863**, 530.

5) Van Romburgh, Chem. Centralbl. **1903**, I, 1086.

6) Mabery, Amer. Chem. Journ. **28**, 173 [1902]; Journ. Soc. Chem. Ind. **19**, 502—508 [1900]; Chem. Centralbl. **1900**, II, 453.

7) Krafft, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 1700 [1882].

8) Mai, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 2134 [1889].

9) Mabery, Amer. Chem. Journ. **28**, 174 [1902].

10) Panics, Monatshefte f. Chemie **15**, 12 [1894].

11) Reformatzky u. Markownikoff, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **24**, 685 [1892].

12) Ch. F. Mabery, Journ. Soc. Chem. Ind. **19**, 502 [1900]; Chem. Centralbl. **1900**, II, 452; Amer. Chem. Journ. **28**, 174 [1902].

Bildung: Das n-Hexadecan $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_{14} \cdot \text{CH}_3$ wird erhalten durch Erhitzen von Palmitinsäure mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 240° 1). Aus normalem Octyljodid und Natrium 2); aus Octyljodid mit Zink und Salzsäure 3).

Physikalische und chemische Eigenschaften: n-Hexadecan: Perlmutterglänzende Blättchen. Schmelzp. $19-20^\circ$ 4). Siedep. $157,5^\circ$ bei 15 mm. Spez. Gew. 0,7754 bei $18^\circ/4^\circ$.

Hexadecan aus Petroleum. 5) Siedep. $174-175^\circ$ bei 50 mm; $274-275^\circ$ bei 760 mm. Spez. Gew. 0,7911 bei 20° . Brechungsindex 1,4413. Molekularrefraktion 78,55. Liefert ein

Dichlorhexadecan $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{Cl}_2$ 6), Siedep. $208-210^\circ$ bei 16 mm; spez. Gew. 1,0314 bei 20° .

Hexadecan aus Rosenöl. Tafeln aus Alkohol. Schmelzp. $36,5-36,8^\circ$; Siedep. 350 bis 380° . Schwer löslich in Alkohol von 75%.

Cetylchlorid $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{Cl} = \text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_{14} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$. Aus Cetylalkohol durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid 7). Siedep. 113° bei 0,0 mm 8); 289° (unter Zersetzung) 7). Spez. Gew. 0,8412 bei 12° .

Cetylbromid $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{Br} = \text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_{14} \cdot \text{CH}_2\text{Br}$. Aus Cetylalkohol und Bromphosphor 9). Schmelzp. 15° .

Cetyljodid $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{J} = \text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14} \cdot \text{CH}_2\text{J}$. Aus Cetylalkohol durch Jodphosphor 10).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Blättrige Krystalle. Schmelzp. 22° 10). Siedep. 128° 8) bei 0,0 mm; 211° (korr.) 10) bei 15 mm. Spez. Gew. 1,0733 bei $80,8^\circ/4^\circ$ 8). Brechungsvermögen 11). Liefert bei der Einwirkung von Natriumamalgam den Kohlenwasserstoff Dotriacontan $\text{C}_{32}\text{H}_{66}$ 10) 12) 13).

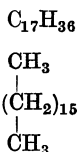
Cetenbromid $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{Br}_2$. Aus Ceten und Brom 14). Krystalle aus Alkohol. Schmelzp. $13,5^\circ$. Siedep. $225-227^\circ$ bei 15 mm 15). Bromabspaltung durch Alkali 16).

α - α - β -**Tetrabromhexadecan** $\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{Br}_4$. Flüssigkeit 17).

Heptadecane.

Mol.-Gewicht 240.

Zusammensetzung: 85,0% C, 15,0% H.



Vorkommen: Im pennsylvanischen Petroleum 18); im Braunkohlenparaffin 19).

Bildung des n-Heptadecans $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_{15} \cdot \text{CH}_3$. Beim Erhitzen von Margarinsäure $\text{C}_{17}\text{H}_{34}\text{O}_2$ oder des Chlorids $\text{C}_{17}\text{H}_{34}\text{Cl}_2$ (aus dem Keton $\text{C}_{15}\text{H}_{31} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$) mit Jodwasserstoff

- 1) Krafft, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 1702 [1882].
- 2) Zincke, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **152**, 15 [1869].
- 3) Sorabji, Journ. Chem. Soc. **47**, 38 [1885].
- 4) Lachowicz, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **220**, 181 [1883].
- 5) Ch. F. Mabery, Journ. Chem. Soc. Ind. **19**, 502 [1900]; Chem. Centralbl. **1900**, II, 452; Amer. Chem. Soc. **28**, 174 [1902].
- 6) Mabery, Amer. Chem. Journ. **28**, 175 [1902].
- 7) Tüttschew, Jahresber. d. Chemie **1860**, 406.
- 8) Krafft u. Weilandt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 1325 [1896].
- 9) Fridau, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **83**, 15 [1852].
- 10) Krafft, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 2219 [1886].
- 11) Eykman, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **12**, 181 [1893]; **14**, 188 [1895].
- 12) Lebedew, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **16** [2], 299 [1884].
- 13) Sorabji, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 2219 [1886].
- 14) Krafft, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 1373 [1884].
- 15) Krafft u. Grosjean, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 2353 [1890].
- 16) Krafft u. Reuter, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 2245 [1892].
- 17) Krafft u. Reuter, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 3586 [1900].
- 18) Mabery, Journ. Soc. Chem. Ind. **19**, 502 [1900]; Chem. Centralbl. **1900**, II, 452.
- 19) Krafft, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 2261 [1888].

und Phosphor¹⁾. Aus stearinsäurem Barium und Natriummethylat bei der Destillation im Vakuum²⁾.

n-Heptadecan. Schmelzp. 22,5°. Siedep. 187,5° bei 30 mm; 201,5° bei 50 mm; 223° bei 100 mm; 303° bei 760 mm. Spez. Gew. 0,7766 bei 22,5°/4°¹⁾; 0,7714 bei 30°; 0,7245 bei 99°. Siedep. 81° bei 0,0 mm; 170° bei 15 mm³⁾; Brechungsindex⁴⁾.

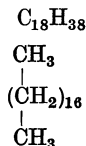
Heptadecan aus Petroleum. Siedep. 188—189° bei 50 mm; 288—289° bei 760 mm (unter geringer Zersetzung). Schmelzp. 10°⁵⁾. Gibt ein

Monochlorheptadecan C₁₇H₃₅Cl⁶⁾. Siedep. 175—177° bei 15 mm. Spez. Gew. 0,8962 bei 20°.

Octodecane.

Mol.-Gewicht 254.

Zusammensetzung: 85,04% C, 14,96% H.



Vorkommen: Im Braunkohlenparaffin⁷⁾. Im canadischen⁸⁾ und pennsylvanischen⁶⁾ Petroleum.

Bildung des n-Octodecan: Beim Erhitzen von Stearinsäure mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor¹⁾. Aus n-Nonyljodid und Natrium⁹⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schmelzp. 28°. Siedep. 181,5° bei 15 mm; 200° bei 30 mm; 214,5° bei 50 mm; 236° bei 100 mm; 317° bei 760 mm¹⁾; 98° bei 0 mm³⁾. Brechungsindex⁴⁾. Spez. Gew. 0,7768 (flüssig) bei 28°/4°; 0,7754 bei 30°; 0,7685 bei 40°; 0,7288 bei 99°¹⁾.

Octodecan aus Petroleum.⁸⁾ Siedep. 199—200° bei 50 mm; 300—301° bei 760 mm (unter teilweiser Zersetzung). Schmelzp. 20°. Spez. Gew. 0,7830 bei 20°/20°. Brechungsindex n₂₀ = 1,440. Molekularrefraktion 84,53. Gibt ein

Octodecanchlorid C₁₈H₃₇Cl¹⁰⁾. Siedep. 185—190° bei 15 mm. Spez. Gew. 0,9041 bei 20°.

Octodecylenbromid C₁₈H₃₆Br₂. Aus Octodecylen und Brom¹¹⁾. Silberglänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp. 24°.

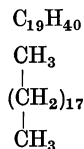
Octodecyljodid C₁₈H₃₇J.

Bildung: Aus n-Octylalkohol und Jodwasserstoff. — Blättchen (aus Ligroin). Schmelzp. 42—43°¹²⁾; 33,5°¹³⁾. Schwer löslich in kaltem Alkohol.

Nonadecane.

Mol.-Gewicht 268.

Zusammensetzung: 85,07% C, 14,93% H.



1) Krafft, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 1702 [1882].

2) Mai, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 2133 [1889].

3) Krafft u. Weilandt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 1323 [1896].

4) Eykman, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **15**, 57 [1896].

5) Mabery, Amer. Chem. Journ. **28**, 176 [1902].

6) Mabery, Amer. Chem. Journ. **28**, 177 [1902].

7) Krafft, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 2261 [1888].

8) F. Mabery, Journ. Soc. Chem. Ind. **19**, 502 [1900]; Chem. Centralbl. **1900**, II, 452.

9) Krafft, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 2221 [1886].

10) Mabery, Amer. Chem. Journ. **28**, 178 [1902].

11) Krafft, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 1373 [1884].

12) Schweizer, Jahresber. d. Chemie **1884**, 1193.

13) Krafft, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 2984 [1886].

Vorkommen: Im Braunkohlenparaffin¹⁾; im canadischen²⁾ und pennsylvanischen³⁾ Petroleum.

Bildung des n-Nonadecan: Durch Erhitzen des Chlorides $C_{17}H_{35} \cdot CCl_2 \cdot CH_3$ mit Phosphor und Jodwasserstoffsäure⁴⁾.

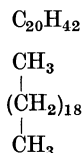
Physikalische und chemische Eigenschaften des n-Nonadecan: Schmelzpt. 32° . Siedep. 111° bei 0 mm⁵⁾; 193° bei 15 mm; 212° bei 30 mm; $226,5^\circ$ bei 50 mm; 248° bei 100 mm; 330° bei 760 mm⁴⁾. Spez. Gew. 0,7774 (flüssig) bei $32^\circ/4^\circ$; 0,7720 bei $40^\circ/4^\circ$; 0,7323 bei $99^\circ/4^\circ$. Brechungsindex⁶⁾.

Nonadecan aus Petroleum³⁾. Siedep. $210-212^\circ$ bei 50 mm. Schmelzpt. $33-34^\circ$. Spez. Gew. 0,7725 bei $30^\circ/30^\circ$. Brechungsindex 1,4522. Molekularrefraktion 88,68.

Eikosane.

Mol.-Gewicht 282.

Zusammensetzung: 85,11% C, 14,89% H.



Vorkommen: Im Braunkohlenparaffin⁷⁾; im pennsylvanischen Erdöl⁸⁾.

Bildung des n-Eikosan: Aus dem Chlorid $C_{20}H_{40}Cl_2$ (aus dem Keton $C_{13}H_{37} \cdot CO \cdot CH_3$) durch Erhitzen mit Jodwasserstoff und Phosphor auf 240° ⁸⁾. Beim Erhitzen von n-Decyljodid mit Natrium⁹⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schmelzpt. $36,7^\circ$ ⁹⁾. Siedep. 111° bei 0 mm⁵⁾. Siedep. 205° bei 15 mm⁹⁾. Spez. Gew. 0,7779 (flüssig) bei $36,7^\circ/4^\circ$; 0,7487 bei $80,2^\circ/4^\circ$; 0,7363 bei $99,2^\circ/4^\circ$. Brechungsindex⁶⁾.

Bryonan.



Vorkommen: In den Blättern von Bryonia dioica¹⁰⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Nadeln. Schmelzpt. 69° . Siedep. 400° . Unlöslich in Alkohol.

Heneikosane.

Mol.-Gewicht 296.

Zusammensetzung: 85,14% C, 14,86% H.



Vorkommen: Im canadischen¹¹⁾ und pennsylvanischen¹²⁾ Petroleum. Im Braunkohlenparaffin¹⁾.

1) Krafft, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 2261 [1888].

2) F. Mabery, Journ. Soc. Chem. Ind. **19**, 502 [1900]; Chem. Centralbl. **1900**, II, 452.

3) F. Mabery, Amer. Chem. Journ. **28**, 181 [1902].

4) Krafft, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 1704 [1882].

5) Krafft u. Weilandt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 1323 [1896].

6) Eykman, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **15**, 57 [1896].

7) Krafft, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 2261 [1888]. — Lippmann u.

Hamliczek, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 69 [1879].

8) Krafft, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 1717 [1882].

9) Krafft, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 2220 [1886].

10) Étard, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, Ref. 287 [1892].

11) Mabery, Journ. Soc. Chem. Ind. **19**, 502 [1900].

12) Mabery, Amer. Chem. Journ. **28**, 185 [1902].

Bildung des n-Heneikosans: Aus dem Chlorid $C_{10}H_{21} \cdot CCl_2 \cdot C_{10}H_{21}$ beim Erhitzen mit Jodwasserstoff und Phosphor auf 240° ¹⁾. Aus erucasäurem Barium und Natriummethylat beim Destillieren im Vakuum ²⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schmelzp. $40,4^\circ$. Siedep. 129° bei 0 mm^3); 215° bei 15 mm . Spez. Gew. $0,7783$ bei $40,4^\circ/4^\circ$; $0,7557$ bei $74,7^\circ/4^\circ$; $0,7406$ bei $98,9^\circ/4^\circ$ ¹⁾. Siedep. $201\text{--}202^\circ$ bei 11 mm . Spez. Gew. $0,8048$ bei 15° ; $0,8015$ bei 20° ; $0,7981$ bei 25° ²⁾. Brechungsindex ⁴⁾.

Petroleumheneikosan. ⁵⁾ Siedep. $230\text{--}231^\circ$ bei 50 mm . Schmelzp. $40\text{--}41^\circ$. Leicht löslich in Äther, unlöslich in Alkohol.

Dokosane.

Mol.-Gewicht 308.

Zusammensetzung: $85,16\%$ C, $14,84\%$ H.



Vorkommen: Im canadischen ⁶⁾ und pennsylvanischen ⁷⁾ Petroleum. In den Destillationsprodukten von Schmelzkohle ⁸⁾. Im Braunkohlenparaffin ⁹⁾.

Bildung des n-Dokosans: Aus dem Chlorid $C_{15}H_{31} \cdot CCl_2 \cdot C_6H_{13}$ durch Erhitzen mit Jodwasserstoff und Phosphor auf 210° ¹⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schmelzp. $44,4^\circ$. Siedep. $136,5^\circ$ bei 0 mm^3); $224,5^\circ$ bei 15 mm^1). Spez. Gew. $0,7782$ bei $44,4^\circ/4^\circ$; $0,7549$ bei $79,6^\circ/4^\circ$; $0,7422$ bei $99,2^\circ/4^\circ$. Brechungsindex ⁴⁾.

Dokosan aus pennsylvanischem Petroleum ⁷⁾. Siedep. $240\text{--}242^\circ$ bei 50 mm . Schmelzp. 44° . Spez. Gew. $0,7796$ bei 60° .

Dokosan. Aus dem Benzol-extrakt von Schmelzkohle ⁸⁾, bildet weiße Nadelchen vom Schmelzp. $52\text{--}53^\circ$, die aus der Fraktion vom Siedep. $195\text{--}220^\circ$ bei 20 mm isoliert wurden.

Trikosane.

Mol.-Gewicht 322.

Zusammensetzung: $85,18\%$ C, $14,82\%$ H.



Vorkommen: Im Braunkohlenparaffin ⁹⁾. Im amerikanischen Handelsparaffin ¹⁰⁾. Im canadischen ⁶⁾ und pennsylvanischen ¹¹⁾ Petroleum.

Bildung des n-Trikosans: Durch Erhitzen des Chlorids $C_{11}H_{23} \cdot CCl_2 \cdot C_{11}H_{23}$ mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 240° ¹⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften des n-Trikosans: ¹⁾ Glänzende Blättchen aus Alkohol-Äthergemisch. Schmelzp. $47,7^\circ$. Siedep. $142,5^\circ$ bei 0 mm^3); 234° bei $15\text{ mm}^9)$. Spez. Gew. $0,7785$ bei $47,7^\circ/4^\circ$; $0,7570$ bei $80,8^\circ/4^\circ$; $0,7456$ bei $98,8^\circ/4^\circ$. Brechungsindex ⁴⁾.

Trikosan aus Paraffin ¹⁰⁾. Siedep. $256\text{--}258^\circ$ bei 40 mm . Schmelzp. 48° . Spez. Gew. $0,7836$ bei 60° . Mol.-Gewicht 319.

Trikosan aus canadischem Petroleum. ⁶⁾ ¹¹⁾ Siedep. $258\text{--}260^\circ$ bei 50 mm . Schmelzp. 45° . Spez. Gew. $0,7897$ bei 60° .

1) Krafft, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 1718 [1882].

2) Mai, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 2135 [1889].

3) Krafft u. Weilandt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 1323 [1896].

4) Eykman, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **15**, 57 [1896].

5) Mabery, Amer. Chem. Journ. **28**, 185 [1902].

6) Mabery, Journ. Soc. Chem. Ind. **19**, 502 [1900].

7) Mabery, Amer. Chem. Journ. **28**, 186 [1902].

8) Hübner, Chem. Centralbl. **1906**, II, 180.

9) Krafft, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 2261 [1888].

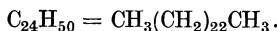
10) Mabery, Amer. Chem. Soc. **33**, 286 [1905].

11) Mabery, Amer. Chem. Journ. **28**, 188 [1902].

Tetrakosane.

Mol.-Gewicht 338.

Zusammensetzung: 85,21% C, 14,79% H.



Vorkommen: Im canadischen¹⁾ und pennsylvanischen²⁾ Rohöl; im Handelsparaffin³⁾; in der salbenförmigen, hellgelben Masse, die sich in beträchtlicher Menge aus dem Rohöl einiger pennsylvanischer Petroleumquellen, besonders bei Coreopolis, abscheidet⁴⁾.

Bildung des n-Tetrakosans. Durch Erhitzen des Chlorids $C_{17}H_{35} \cdot CCl_2 \cdot C_6H_{23}$ mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 240°⁵⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften des n-Tetrakosans: Schmelzp. 51,1°. Siedep. 243° bei 15 mm. Spez. Gew. 0,7786 (flüssig) bei 51,1°/4°; 0,7628 bei 76°/4°; 0,7481 bei 98,9°/4°.

Tetrakosan aus pennsylvanischem Rohpetroleum²⁾. Siedep. 272—274° bei 50 mm. Schmelzp. 50—51°. Spez. Gew. 0,7900 bei 60°.

Tetrakosan aus Handelsparaffin³⁾. Siedep. 272—274° bei 40 mm. Schmelzp. 50 bis 51°. Mol.-Gewicht 335.

Tetrakosan aus canadischem Petroleum^{1) 2)}. Siedep. 272—274° bei 50 mm. Schmelzp. 48°. Spez. Gew. 0,7742 bei 60°/4°.

Tetrakosan aus fester Abscheidung⁴⁾. Siedep. 272—274° bei 50 mm. Schmelzp. 50 bis 51°. Spez. Gew. 0,7900 bei 60°.

Pentakosane.

Mol.-Gewicht 352.

Zusammensetzung: 85,23% C, 14,77% H.

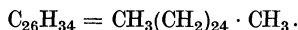


Vorkommen: Aus amerikanischem Handelsparaffin isoliert⁴⁾. Siedep. 282—284° bei 40 mm; Schmelzp. 53—54°; spez. Gew. 0,7941 bei 60°. — Auch aus canadischem¹⁾ und pennsylvanischem⁶⁾ Petroleum. Siedep. 280—282° bei 50 mm; Schmelzp. 53—54°.

Hexakosane.

Mol.-Gewicht 366.

Zusammensetzung: 85,24% C, 14,76% H.

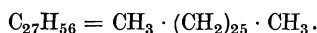


Vorkommen: Aus amerikanischem Handelsparaffin isoliert⁴⁾. Siedep. 294—296° bei 40 mm; Schmelzp. 55—56°; spez. Gew. 0,7968 bei 60°⁴⁾. — Aus canadischem¹⁾, pennsylvanischem⁷⁾ und japanischem⁸⁾ Petroleum. Siedep. 292—294° bei 50 mm; Schmelzp. 58°; spez. Gew. 0,7977 bei 60°.

Heptakosane.

Mol.-Gewicht 380.

Zusammensetzung: 85,27% C, 14,73% H.



Vorkommen: Im Bienenwachs⁹⁾. Im amerikanischen Tabak¹⁰⁾.

1) Mabery, Journ. Soc. Chem. Ind. **19**, 502 [1900].

2) Mabery, Amer. Chem. Journ. **28**, 190 [1905].

3) Mabery, Amer. Chem. Journ. **33**, 287 [1905].

4) Mabery, Amer. Chem. Soc. **33**, 280 [1905].

5) Krafft, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 1718 [1882].

6) Mabery, Amer. Chem. Journ. **28**, 192 [1902].

7) Mabery, Amer. Chem. Journ. **28**, 193 [1902].

8) Mabery u. Shinichi Takano, Amer. Chem. Journ. **25**, 304 [1901].

9) Schwalb, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **235**, 117 [1886].

10) T. E. Thorpe u. Holmes, Proc. Chem. Soc. **17**, 170 [1901]; Chem. Centralbl. **1901**, II, 395.

Bildung des n-Heptakosans: Aus dem Chlorid $C_{13}H_{27} \cdot CCl_2 \cdot C_{13}H_{27}$ durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 240° ¹⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften des n-Heptakosans: Schmelzp. $59,5^\circ$. Siedep. 270° bei 15 mm ¹⁾; Siedep. 172° bei 0 mm ²⁾. Spez. Gew. 0,7796 bei $59^\circ/4^\circ$; 0,7659 bei $80,8^\circ/4^\circ$; 0,7545 bei $99^\circ/4^\circ$. Fast unlöslich in Alkohol, ziemlich löslich in Äther.

Heptakosan. Aus Tabakblättern ³⁾. Im Petrolätherextrakt amerikanischer Tabake neben dem Kohlenwasserstoff $C_{31}H_{64}$ aufgefunden. Schmelzp. $59,3$ — $59,8^\circ$. Beide Kohlenwasserstoffe kommen zu etwa 1% vor. Die in den Tabaken vorhandene Mischung schmilzt bei 63 — 65° . Sie dürfte identisch sein mit der aus Kentuckytabak extrahierten weißen Substanz vom Schmelzp. 63 — 65° ⁴⁾ und der auch aus dem Tabakrauch isolierten Verbindung vom Schmelzp. $64,5^\circ$ ⁴⁾, die als Melissinsäuremelissylester angesprochen worden ist ⁴⁾.

Heptakosan (?) aus Neroliöl ⁵⁾. Silberglänzende Blättchen aus Essigäther. Schmelzp. 54 — 56° . Der Kohlenwasserstoff ist mit dem in der Literatur erwähnten, beim Abkühlen des Öls oder beim Lösen in Alkohol sich ausscheidenden Nerolicampher oder Aurate, dem früher eine wesentliche Wirkung im Geruch des Neroliöls zugeschrieben wurde, welches aber geruchlos ist, identisch ⁶⁾.

Octokosane.

Mol.-Gewicht 394.

Zusammensetzung: 85,28% C, 14,72% H.



Kohlenwasserstoff aus dem canadischen ⁷⁾ und pennsylvanischen ⁸⁾ Petroleum. Siedep. 310 — 312° bei 50 mm. Schmelzp. 60° . Spez. Gew. 0,7945 bei 70° . — Aus Handelsparaffin ⁹⁾. Schmelzp. 60° . Siedep. 316 — 318° bei 40 mm.

Nonokosane.

Mol.-Gewicht 408.

Zusammensetzung: 85,30% C, 14,70% H.

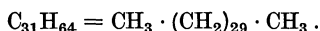


Kohlenwasserstoff aus Handelsparaffin ¹⁰⁾. Schmelzp. 62 — 63° . Siedep. 346 — 348° bei 40 mm.

Hentriakontane.

Mol.-Gewicht 436.

Zusammensetzung: 85,32% C, 14,68% H.



Vorkommen: Im Bienenwachs ¹¹⁾. Im amerikanischen Tabak ³⁾. In festen Abscheidungen aus pennsylvanischen Rohölsorten ¹²⁾. In den Blättern von *Gymnema silvestre* R. Br. (Wachsüberzug?) ¹³⁾. Im Gummilack ¹⁴⁾.

Bildung des n-Hentriakontans: Durch Erhitzen des Chlorids $C_{15}H_{31} \cdot CCl_2 \cdot C_{15}H_{31}$ mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 240° ¹⁾. Aus erucasäurem Barium und Natrium-methylat bei der Destillation im Vakuum ¹⁵⁾.

1) Krafft, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 1714 [1882].

2) Krafft u. Weilandt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 1323 [1896].

3) Chem. Centralbl. **1901**, II, 395.

4) Kießling, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 2432 [1883].

5) H. u. E. Erdmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 1214 [1899].

6) Hesse u. Zeitschel, Journ. f. prakt. Chemie [2] **66**, 493 [1902].

7) Mabery, Journ. Soc. Chem. Ind. **19**, 502 [1900].

8) Mabery, Amer. Chem. Journ. **28**, 195 [1902].

9) Mabery, Amer. Chem. Soc. **33**, 242 [1905].

10) Mabery, Amer. Chem. Soc. **33**, 243 [1905].

11) Schwalb, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **235**, 117 [1886].

12) Mabery, Amer. Chem. Soc. **33**, 251 [1905].

13) F. B. Power u. Fr. Tutin, Pharmazeut. Journ. [4] **19**, 234 [1904].

14) Étard u. Wallée, Chem. Centralbl. **1906**, II, 243.

15) Mai, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 2135 [1889].

Physikalische und chemische Eigenschaften des n-Hentriakontans: Schmelzp. $68,1^{\circ}$ ¹⁾. Siedep. 302° bei 15 mm¹⁾; 199° bei 0,0 mm²⁾. Spez. Gew. 0,7808 bei $68,1^{\circ}/4^{\circ}$ (flüssig); 0,7730 bei $80,8^{\circ}/4^{\circ}$; 0,7619 bei $98,8^{\circ}/4^{\circ}$ ¹⁾.

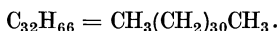
Hentriakontan aus Petroleum. Schmelzp. 66° . Spez. Gew. 0,7997 bei 70° . Siedep. 316 — 318° bei 50 mm³⁾.

Hentriakontan aus Tabakblättern⁴⁾. Schmelzp. $67,8$ — $68,5^{\circ}$. Siehe bei Heptakosan aus Tabakblättern.

Dotriakontane.

Mol.-Gewicht 450.

Zusammensetzung: 85,33% C, 14,67% H.



Vorkommen: In festen Abscheidungen gewisser pennsylvanischer Rohölsorten⁵⁾.

Bildung des n-Dotriakontan: Aus Cetyljodid und Natriumamalgam⁶⁾ ⁷⁾ ⁸⁾.

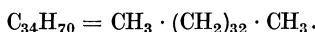
Physikalische und chemische Eigenschaften des n-Dotriakontan: Schmelzp. $70,5^{\circ}$ ⁸⁾. Siedep. 205° bei 0 mm²⁾; 310° bei 15 mm⁸⁾ ohne Zersetzung. Spez. Gew. 0,8005 bei 75° . In kaltem Alkohol und Ligroin fast unlöslich; löslich in siedendem Äther; leicht löslich in kochendem Eisessig.

Dotriakontan aus Petroleum⁵⁾. Siedep. 328 — 330° bei 50 mm. Schmelzp. 67 — 68° . Spez. Gew. 0,8005 bei 75° .

Tettriakontane.

Mol.-Gewicht 478.

Zusammensetzung: 85,36% C, 14,64% H.



Vorkommen: In festen Abscheidungen gewisser pennsylvanischer Rohöle⁵⁾. Schmelzp. 71 — 72° . Spez. Gew. 0,8009 bei 80° . Siedep. 366 — 368° bei 50 mm.

Pentatriakontane.

Mol.-Gewicht 492.

Zusammensetzung: 85,37% C, 14,63% H.



Vorkommen: In festen Abscheidungen gewisser pennsylvanischer Rohöle⁹⁾.

Bildung des n-Pentatriakontan: Beim Erhitzen des Chlorids $C_{17}H_{35} \cdot CCl_2 \cdot C_{17}H_{35}$ mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 240° ¹⁰⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften des n-Pentatriakontan: Schmelzp. $74,70^{\circ}$ ¹⁰⁾. Siedep. 331° bei 15 mm¹⁰⁾. Spez. Gew. 0,7816 (flüssig) bei $74,7^{\circ}/4^{\circ}$ ¹⁰⁾; 0,7775 bei $80,8^{\circ}/4^{\circ}$; 0,7664 bei $99,2^{\circ}/4^{\circ}$. Schwer löslich in siedendem Äther.

Pentatriakontan aus Petroleum⁹⁾. Schmelzp. 76° . Siedep. 380 — 384° bei 50 mm. Spez. Gew. 0,8052 bei 80° .

Ein **Paraffin** vom Schmelzp. 61° , spez. Gew. 0,7966 bei 70° , ist aus pennsylvanischem Rohöl durch bloßes Verdunsten im Luftstrom und Fällen des Rückstandes mit Amylalkohol-Alkohol zu wiederholten Malen isoliert worden¹¹⁾.

1) Krafft, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 1714 [1882].

2) Krafft u. Weilandt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 1323 [1896].

3) Mabery, Amer. Chem. Soc. **33**, 251 [1905].

4) Chem. Centralbl. **1901**, II, 395.

5) Mabery, Amer. Chem. Soc. **33**, 5 [1905].

6) Lebedew, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft [2] **16**, 299 [1884].

7) Sorabji, Journ. Chem. Soc. **47**, 39 [1885].

8) Krafft, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 2219 [1886].

9) Mabery, Amer. Chem. Soc. **33**, 6 [1905].

10) Krafft, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 1715 [1882].

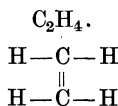
11) Mabery u. Sieplein, Amer. Chem. Soc. **33**, 277 [1905].

Olefine C_nH_{2n} .

Äthylen (Äthen, Elayl, ölbildendes Gas).

Mol.-Gewicht 26.

Zusammensetzung: 85,71% C, 14,29% H.



Vorkommen: Ist im nordamerikanischen Petroleum (Schorlemmer und Chandler) nachgewiesen worden; in verschiedenen Erdgasen findet es sich zu mehreren Zehnteln bis einigen Prozenten¹⁾. Im Leuchtgas.

Bildung: Aus Alkohol durch Wasserabspaltung, durch Kochen mit konz. Schwefelsäure, zuerst erhalten im Jahre 1795²⁾; bei der trocknen Destillation organischer Substanzen; beim Überleiten von Schwefelwasserstoff- und Schwefelkohlenstoffdämpfen über glühendes Kupfer³⁾. Aus Äthylidenchlorid $CH_3 \cdot CHCl_2$ und Natrium⁴⁾; aus Urancarbid und Wasser (neben anderen Kohlenwasserstoffen)⁵⁾; aus Glykoldibromhydrin $CH_2(OH) \cdot CH_2Br$ durch Zinkstaub und Alkohol⁶⁾; aus Natriumammonium und Acetylen⁷⁾.

Darstellung: 1 Gewichtsteil abs. Alkohol wird mit 6 Gewichtsteilen konz. Schwefelsäure in einem geräumigen Kolben auf 160–170° bis zur beginnenden Gasentwicklung erhitzt, und diese unter Vermeidung zu heftigen Schäumens durch Zutropfen eines Gemisches aus 1 Gewichtsteil Alkohol und 2 Gewichtsteilen Schwefelsäure in lebhaftem Gang erhalten. Äther- und Alkoholdämpfe werden durch konz. Schwefelsäure, sodann durch Natronlauge schweifige Säure absorbiert⁸⁾. In der Wirkungsweise auf Alkohol kann die Schwefelsäure durch Borsäureanhydrid ersetzt werden⁹⁾; die Reinigung des Äthylens kann durch Verdichten und nochmaliges Sieden bei –80° erzielt werden⁹⁾. Ganz reines Äthylen erhält man aus Äthylenbromid und Zink in alkoholischer Lösung¹⁰⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farbloses Gas. Schmelzpt. –169°. Erstarrungsp. –181°¹¹⁾. Siedep. –105°¹²⁾; –103 bis –104°¹³⁾; –102,7° bei 757 mm¹⁴⁾; –103° bei 750 mm; –105° bei 546 mm; –108° bei 441 mm; –115,5° bei 246 mm; –126° bei 170 mm; –139° bei 51 mm; –150,4° bei 9,8 mm¹⁵⁾. Verflüssigt sich bei –1,1° und 42¹/₂ Atm., bei +1° und 45 Atm., bei 4° und 50 Atm., bei 8° und 56 Atm., bei 10° und 60 Atm.²⁾. Kritische Temperatur 13°. Spez. Gew. 0,9784 (Luft 1). Spez. Gew. des flüssigen Äthylens 0,386 bei 3°; 0,361 bei 6°; 0,306 bei 6,2°; 0,335 bei 8°; 0,353 bei –3,7°; 0,414 bei –21°¹⁶⁾; 0,6095 bei –102,7°¹⁷⁾. Dampfspannung für die Temperatur von –104° bis 9,9°¹⁸⁾. Brechungsvermögen des flüssigen Äthylens¹⁹⁾, des gasförmigen²⁰⁾. Absorption durch

1) Höfer, Das Erdöl und seine Verwandten. Braunschweig 1906. 2. Aufl. S. 65, 101, 102.

2) Deimann, Paets v. Troostwyk, Bondt u. Lauwerenburgh, Crel's chemische Annalen **1795** [2], 195, 310, 430.

3) Berthelot, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **108**, 194 [1858].

4) Tollens, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **137**, 311 [1866].

5) Moissan, Bulletin de la Soc. chim. [3] **17**, 15 [1897].

6) Mokiewsky, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **30**, 900 [1898]; Chem. Centralbl. **1899**, I, 591.

7) Moissan, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **127**, 914 [1898].

8) Erlenmeyer u. Bunte, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **168**, 64 [1873]; **192**, 244 [1878].

9) Villard, Annales de Chim. et de Phys. [7] **10**, 389 [1897].

10) Sabanejew, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **30**, 900 [1898]; Chem. Centralbl. **1899**, I, 591.

11) Olszewski, Monatshefte f. Chemie **8**, 72 [1887].

12) Cailletet, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **94**, 1224 [1882].

13) Wroblewski u. Olszewski, Monatshefte f. Chemie **4**, 338 [1883].

14) Ladenburg u. Krügel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 49, 1821 [1899].

15) Olszewski, Jahresber. d. Chemie **1884**, 198.

16) Cailletet u. Mathias, Jahresber. d. Chemie **1886**, 66.

17) Ladenburg u. Krügel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 1417 [1899].

18) Villard, Annales de Chim. et de Phys. [7] **10**, 395 [1897].

19) Bleekrode, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **4**, 80 [1885].

20) Kannonikow, Journ. f. prakt. Chemie [2] **31**, 361 [1885].

Wasser beträgt für t° $0,25629 - 0,0091363 t + 0,000188108 t^2$ Volumina Äthylen¹⁾. Absorption durch Alkohol vom spez. Gew. 0,792 bei 20° für t° $3,59498 - 0,057716 t + 0,0006812 t^2$ Volumina Äthylen²⁾. Verbrennungswärme für 1 Mol. (bei 18°) $333,350$ Cal.³⁾; bei konstantem Druck $341,1$ Cal.⁴⁾. Verbrennt mit leuchtender Flamme.

Äthylen ist bis 350° beständig, bei höherem Erhitzen⁵⁾⁶⁾ wird es unter Bildung polymerer Alkylene und von Kohlenwasserstoffen der Paraffin-, der Acetylen- und der aromatischen Reihe zerlegt⁷⁾⁸⁾. — Durch den Induktionsfunken bildet sich Acetylen und Wasserstoff, dann weiter Kohle und Wasserstoff⁹⁾. Beim Überleiten über feinverteiltes Nickel bildet sich bei 300° Kohlenstoff, Wasserstoff, Methan und Äther. Palladium, Platin, Eisen, Kobalt und Kupfer üben keine derartige Wirkung aus¹⁰⁾. Zerfall durch den elektrischen Funken¹¹⁾. Verhalten zu glühendem Magnesium¹²⁾.

Äthylen läßt sich nicht wie seine Homologen durch Kondensationsmittel (Schwefelsäure, Chlorzink, Fluorbor) polymerisieren¹³⁾. Polymerisation durch dunkle elektrische Entladung¹⁴⁾¹⁵⁾. — Reaktion bei Gegenwart von Stickstoff¹⁶⁾. Polymerisation mittels Aluminiumchlorid¹⁷⁾.

Addition von Wasserstoff erfolgt erst bei Rotglut; es stellt sich ein Gleichgewicht $C_2H_4 + H_2 \rightleftharpoons C_2H_6$ ein¹⁸⁾. Die Reaktion verläuft vollständig bei gewöhnlicher Temperatur durch Platinmohr¹⁹⁾.

Mit Sauerstoff gibt Äthylen ein heftig explodierendes Gemenge, noch leichter mit ozonisiertem Sauerstoff²⁰⁾. Mit wenig Sauerstoff bildet sich bei 400° viel Trioxymethylen, mit Kohlensäure entsteht unter denselben Bedingungen Aldehyd²¹⁾. — Äthylen-Knallgasgemisch¹¹⁾. Fraktionierte Verbrennung in Methan(Äthan)wasserstoffgemisch²²⁾.

Eine 5proz. Kaliumpermanganatlösung oxydiert Äthylen fast sofort²³⁾. In der Kälte bildet sich Äthylenglykol und wenig Ameisensäure²⁴⁾. Rauchende Salpetersäure oxydiert zu Oxalsäure. Höchstkonzentrierte Salpetersäure bildet Äthylennitrat; Chromsäure bewirkt erst bei 120° Oxydation zu Aldehyd²⁵⁾; vollständige Oxydation²⁶⁾.

Addition von Halogenwasserstoff: Brom- und Jodwasserstoff, jedoch nicht Chlorwasserstoff, werden bei 100° addiert zu $CH_3 \cdot CH_2X$ ²⁷⁾. Bei Gegenwart von Aluminiumbromid entsteht Bromäthyl bereits bei 0° . Bei $60-70^{\circ}$ verläuft dann die Reaktion unter Bildung

1) Bunsen, Gasometrische Methoden. Braunschweig 1871. 2. Aufl. S. 217.

2) Carius, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **94**, 133 [1855].

3) Thomson, Thermochemische Untersuchungen **4**, 64 [1889]. — Berthelot, Annales de Chim. et de Phys. [5] **23**, 180 [1881].

4) Berthelot u. Matignon, Annales de Chim. et de Phys. [6] **30**, 557 [1893].

5) Beilsteins Handbuch d. organ. Chemie. 3. Aufl. **1**, 112.

6) Berthelot, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **139**, 277 [1866].

7) Day, Amer. Chem. Journ. **8**, 159 [1886].

8) Norton u. Noyes, Amer. Chem. Journ. **8**, 362 [1886].

9) De Wilde, Zeitschr. f. Chemie **1866**, 735.

10) Sabatier u. Senderens, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **124**, 616, 1358 [1897].

11) W. Misteli, Journ. f. Gasbel. **48**, 802 [1905]; Chem. Centralbl. **1905**, II, 1075.

12) Lidow u. Kusnezow, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **37**, 940—943 [1905]; Chem. Centralbl. **1906**, I, 330.

13) Butlerow u. Goriainow, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **169**, 146 [1873].

14) Losanitsch u. Jovitschitsch, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 138 [1897].

15) J. N. Collie, Proc. Chem. Soc. **21**, 201 [1905].

16) Berthelot, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **126**, 569 [1898].

17) Aschan, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **324**, 1 [1902].

18) Berthelot, Annales de Chim. et de Phys. [4] **9**, 431 [1867]; Bulletin de la Soc. chim. **39**, 145 [1883].

19) De Wilde, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **7**, 354 [1874].

20) Houzeau u. Renard, Jahresber. d. Chemie **1873**, 319.

21) Schützenberger, Bulletin de la Soc. chim. **31**, 482 [1879].

22) F. Richardt, Inaug.-Diss. Karlsruhe S. 1; Journ. f. Gasbel. **47**, 566 [1904]; Chem. Centralbl. **1904**, II, 365.

23) V. Meyer u. Saam, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 1939 [1897].

24) Wagner, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 1234 [1888]. — Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd: Carius, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **126**, 209 [1863].

25) Berthelot, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **150**, 373 [1869].

26) O. u. F. Zeidler, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **197**, 246 [1879].

27) Berthelot, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **104**, 184 [1857]; **115**, 114 [1860].

von viel Grenzkohlenwasserstoffen und der Verbindung $\text{AlBr}_3 \cdot \text{C}_4\text{H}_8$: einer dicken Flüssigkeit, die von Wasser unter Bildung schwer flüchtiger ungesättigter Kohlenwasserstoffe (Polyolefine) zersetzt wird¹⁾.

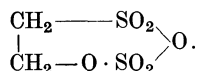
Addition von Halogenen, besonders von Chlor und Brom, erfolgt sehr leicht und unter Wärmeentwicklung. Leitet man ein äthylenhaltiges Gas durch Brom, so wird das Äthylen (nebst anderen ungesättigten Kohlenwasserstoffen) absorbiert, und nach dem Lösen des überschüssigen Broms mit Alkali kann das Äthylenbromid als in Wasser unlösliches Öl leicht isoliert werden (Regenerierung durch Zinkstaub s. oben).

Leitet man Äthylen in vollkommen trocknen Äther und läßt gleichzeitig flüssige Untersalpetersäure eintropfen, so bildet sich

1, 2 (s)-Dinitroäthan $\text{CH}_2(\text{NO}_2) \cdot \text{CH}_2(\text{NO}_2)$ ²⁾. Vierseitige Prismen oder Tafeln, Schmelzp. 37,5°, die in Wasser unlöslich, in Äther und Alkohol leicht löslich sind und bei höherer Temperatur unter teilweiser Zersetzung sublimieren.

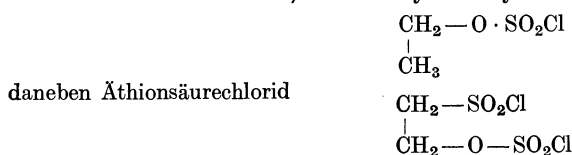
Beim Durchleiten von Stickstoffdioxid durch die ätherische Lösung von Äthylen entsteht **Äthylennitrosit** $\text{CH}_2(\text{NO}_2) \cdot \text{CH} : \text{N}(\text{OH})$ (?)³⁾. Glänzende, nadelförmige Krystalle. Schmelzp. 116—117° (unter Zersetzung). Läßt sich zu Äthylendiamin reduzieren.

Stickstoffdioxid bildet Äthylennitrit, Salpetersäureanhydrid Äthylenglykoldinitrat³⁾. Schwefeltrioxyd verbindet sich mit Äthylen zu Carbylsulfat⁴⁾



Auch rauchende Schwefelsäure absorbiert Äthylen leicht. Geschwindigkeit der Absorption durch konz. Schwefelsäure⁵⁾. Bei 160—170° absorbiert dieselbe vollkommen⁶⁾ unter Bildung von Äthylschwefelsäure⁷⁾.

Mit Chlorsulfonsäure⁸⁾ bildet Äthylen Äthylschwefelsäurechlorid



Unterchlorige Säure HOCl , in wässriger Lösung, absorbiert Äthylen unter Bildung von Glykolchlorhydrin⁹⁾



Unterchlorigsäureanhydrid bewirkt Bildung von Chloressigsäurechloräthylester. Chlordioxyd und Äthylen bilden Chloressigsäure. Chlorschwefel (S_2Cl_2 und SCL_2) und Äthylen bilden $\text{C}_2\text{H}_4\text{SCL}_2$ und $(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{S}_2\text{Cl}_2$, nicht unzersetzt flüchtige Verbindungen¹⁰⁾.

Additionsprodukte des Äthylens mit Eisenbromür, Platinchlorür und -bromür, Iridiumchlorid und anderen Metallhaloidsalzen¹¹⁾.

Äthylenplatinchlorür¹²⁾ $\text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{PtCl}_2$. Bildet sich auch beim Erwärmen von Platinchlorid mit Alkohol unter teilweiser Oxydation des Alkohols zu Aldehyd.



1) Gustavson, Journ. f. prakt. Chemie [2] **34**, 161 [1886].

2) Semenow, Jahresber. d. Chemie **1864**, 480.

3) Demjanow, Chem. Centralbl. **1899**, I, 1064.

4) Regnault, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **25**, 32 [1838]. — Magnus, Poggend. Annalen **47**, 509 [1839].

5) Fritsche, Journ. f. prakt. Chemie **20**, 266 [1879].

6) Butlerow u. Gorjainow, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **6**, 196 [1873].

7) Faraday u. Hennel, Poggend. Annalen **9**, 21.

8) Baumstark, Zeitschr. f. Chemie **1867**, 566.

9) Carius, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **126**, 197 [1863].

10) Guthrie, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **113**, 270 [1860]; **116**, 235 [1860]; **119**, 90 [1861]; **121**, 108 [1862]. — Niemann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **113**, 288 [1860].

11) Chojnacki, Zeitschr. f. Chemie **1870**, 419. — Sadtler, Bulletin de la Soc. chim. **17**, 54 [1872].

12) Zeise, Poggend. Annalen **21**, 497; **40**, 234. — Griess u. Martius, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **120**, 324 [1862]. — Birnbaum, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **145**, 67 [1868].

Chloräthylen (Vinylehlorid) $C_2H_3Cl = CH_2 : CHCl$. Durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf Äthylenchlorid CH_2Cl-CH_2Cl ¹⁾ oder Äthylidenchlorid $CH_3 \cdot CHCl_2$ ²⁾.

Darstellung: Man erwärmt ein Gemisch von Äthylenchlorid und alkoholischem Kali, das 4 Tage in der Kälte gestanden hat. Gas. Siedep. —18 bis —15°. Polymerisiert sich im Sonnenlicht.

1, 2-Dichloräthylen $C_2H_2Cl_2 = ClHC : CHCl$. Bildung: Bei der Destillation der Antimonpentachlorid-Acetylendoppelverbindung ($C_2H_2 \cdot SbCl_5$)³⁾. Durch Einleiten von Acetylen in eine wässrige Chlorjodlösung neben anderen Produkten⁴⁾. Durch Reduktion der alkoholischen Lösung des symmetrischen Dibromdichloräthans mit Zink⁵⁾. Flüssigkeit. Siedep. 55°.

1, 1-Dichloräthylen $C_2H_2Cl_2 = CH_2 \cdot CCl_2$. Bildung: Aus Chloräthylenchlorid ($CH_2Cl \cdot CCl_2H$) und alkoholischem Kali⁶⁾.

Darstellung: Aus (28 g) Essigsäuretrichloräthylester, (100 g) 98proz. Alkohol und (30 g) Zinkspänen⁷⁾. — Flüssigkeit. Siedep. 37°⁸⁾; 33,5—35°. Spez. Gew. 1,250 bei 15°. Addiert Chlor. Polymerisiert sich leicht unter Bildung einer amorphen Masse.

Trichloräthylen $C_2HCl_3 = CHCl : CCl_2$. Bildung: Aus Hexachloräthan durch Reduktion mit Zink und Schwefelsäure⁸⁾. Aus Tetrachloräthan durch Einwirkung von alkoholischem Kali⁹⁾. — Flüssigkeit. Siedep. 88°. Gibt beim Erhitzen mit alkoholischem Kali den Äther $CHCl = CCl(OC_2H_5)$.

Perchloräthylen $C_2Cl_4 = CCl_2 : CCl_2$. Bildung: Aus Hexachloräthan durch Chlorabspaltung bei starker Hitze¹⁰⁾ oder durch Reduktionsmittel (z. B. alkoholisches Kaliumsulfhydrat)¹¹⁾. Beim Durchleiten von Tetrachlorkohlenstoff durch ein rotglühendes Rohr¹¹⁾. Bei anhaltendem Kochen aus Chloral und Aluminiumchlorid¹²⁾. — Darstellung: Perchloräthan wird mit der doppelten Menge Anilin destilliert; das Destillat wird dann nochmals der Destillation mit der doppelten Menge Anilin unterworfen¹³⁾. Man erhitzt Pentachloräthan mit $\frac{1}{20}$ seines Gewichtes an Aluminiumchlorid langsam auf 100°¹⁴⁾. — Flüssigkeit. Siedep. 120—121° bei 743,7 mm; Siedep. 121°. Spez. Gew. 1,6595 bei 0°; 1,619 bei 20°; 1,6312 bei 9,4°/4°, 1,44865 bei 120°/4°¹⁵⁾. Addiert im Sonnenlichte Chlor; unter Wasser wird gleichzeitig Trichloressigsäure gebildet. Natriumalkoholat bildet bei 100—120° im wesentlichen Dichloressigester und diäthylätherglyoxylsaures Natrium¹⁶⁾. Ozon erzeugt Phosgen und Trichloracetylchlorid¹⁷⁾¹⁸⁾.

Bromäthylen, Vinylbromid $C_2H_3Br = CHBr : CH_2$. Bildung: Aus Äthylenbromid¹⁹⁾ oder Äthylidenbromid²⁰⁾ und alkoholischem Kali. Aus Acetylen und Bromwasserstoffsäure²¹⁾. — Darstellung: Man überschichtet Äthylenbromid mit wässriger Kalilauge und läßt Alkohol zutropfen, bis vollkommene Mischung eintritt²²⁾ und erwärmt dann auf 40—50°. — Leicht bewegliche, ätherisch riechende Flüssigkeit, in Wasser etwas löslich. Siedep. 16° bei

1) Regnault, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **14**, 28 [1835].

2) Würtz u. Frapolli, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **108**, 224 [1858].

3) Berthelot u. Jungfleisch, Annalen d. Chemie u. Pharmazie, Suppl. **7**, 253 [1870].

4) Sabanejew, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **216**, 262 [1882].

5) Regnault, Journ. f. prakt. Chemie **18**, 80 [1840].

6) Faworsky u. Jocitsch, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **30**, 998 [1898]; Chem. Centralbl. **1899**, I, 777.

7) Krämer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **3**, 261 [1870].

8) Fischer, Jahresber. d. Chemie **1864**, 481.

9) Berthelot u. Jungfleisch, Annalen d. Chemie u. Pharmazie, Suppl. **7**, 255 [1870].

10) Faraday, Annales de Chim. et de Phys. [2] **18**, 48 [1821].

11) Regnault, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **33**, 324, 333 [1840].

12) Combes, Annales de Chim. et de Phys. [6] **12**, 269 [1887].

13) Bourgoin, Bulletin de la Soc. chim. **23**, 344 [1875].

14) Mouneyrat, Bulletin de la Soc. chim. [3] **19**, 182 [1898].

15) R. Schiff, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **220**, 97 [1883].

16) Geuther u. Fischer, Jahresber. d. Chemie **1864**, 316. — Geuther u. Brockhoff, Jahresber. d. Chemie **1873**, 314.

17) Besson, Bulletin de la Soc. chim. [3] **11**, 918 [1894].

18) Swarts, Chem. Centralbl. **1899**, I, 588.

19) Regnault, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **15**, 63 [1835].

20) Beilstein, Jahresber. d. Chemie **1861**, 609.

21) Reboul, Jahresber. d. Chemie **1872**, 304. — Baumann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **163**, 312 [1872].

22) Semenow, Jahresber. d. Chemie **1864**, 141. — Glinsky, Jahresber. d. Chemie **1867**, 675.

750° mm¹). Spez. Gew. 1,5286 bei 11°/4°, 1,5167 bei 14°/4°¹). Im Sonnenlicht polymerisiert es sich zu einer festen weißen Masse, welche das spez. Gew. 2,075 besitzt und in Alkohol und Äther vollständig unlöslich ist. Zusatz von Jod verhindert die Polymerisation. Heißes alkoholisches Kali erzeugt Acetylen²), ebenso in Wasser suspendiertes Bleioxyd beim Kochen³). Wird leicht von konz. Schwefelsäure absorbiert; bei der Destillation entsteht Crotonaldehyd CH₃ · CH : CH · CHO⁴).

1, 2-Dibromäthylen C₂H₂Br₂ = CHBr : CHBr. Bildung: Beim Bromieren von Acetylen in alkoholischer Lösung⁵). Durch Reduktion von Acetylentetrabromid mit Zink⁶) oder amalgamiertem Aluminium⁷). — Darstellung⁷). — Flüssigkeit. Siedep. 110—112°; 109,4° (korr.). Spez. Gew. 2,2983 bei 0°⁸). Ausdehnung⁸). Mit alkoholischem Kali entsteht Bromacetylen CBr ≡ CH, Acetylen und Dibromvinyläthyläther⁹).

1, 1-Dibromäthylen C₂H₂Br₂ = CBr₂ : CH₂. Bildung: Aus Bromäthylenbromid BrCH₂ · CHBr₂ und alkoholischem Kali¹⁰). — Darstellung: Ein Gemisch von 1 Mol. Bromäthylenbromid, 2 Mol. Kaliumacetat, 1/2 Mol. Kaliumcarbonat und überschüssigem Alkohol erhitzt man 24 Stunden zum Sieden¹¹). — Flüssigkeit. Siedep. 91—92° bei 754°. Spez. Gew. 2,1780 bei 20,6°/4°¹²). Polymerisiert sich zu einer festen Verbindung.

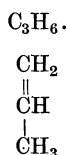
Perbromäthylen C₂Br₄ = CBr₂ : CBr₂. Bildung: Bei der Einwirkung von Brom auf Alkohol oder Äther¹³). Bei der Einwirkung von alkoholischem Kali auf Pentabromäthan¹⁴). Beim vorsichtigen Versetzen von geschlämtem Acetylsilber mit Brom¹⁵). — Tafeln. Schmelzp. 53°; 56°. Siedep. 100° bei 15 mm.

Vinyljodid C₂H₃J = CH₂ : CHJ. Bildung: Durch Einwirkung einer alkoholischen Jodkaliumlösung auf Äthylenchlorid¹⁶) oder Äthylidenchlorid¹⁷). — Flüssigkeit. Siedep. 56°. Spez. Gew. 2,09 bei 0°.

Propylen.

Mol.-Gewicht 42.

Zusammensetzung: 85,7% C, 14,3% H.



Vorkommen: Es findet sich im amerikanischen¹⁸) und galizischen¹⁹) Petroleum.

1) Anschütz, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **221**, 141 [1883]. — Lwow, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 1259 [1878].

2) Miasnikow, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **118**, 330 [1861].

3) Kutscherow, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 1534 [1881].

4) Zeisel, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **191**, 370 [1878].

5) Gray, Journ. Chem. Soc. **71**, 1023 [1897]. — Sabanejew, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **178**, 116 [1875].

6) Sabanejew, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **216**, 252 [1882].

7) Mouren, Bulletin de la Soc. chim. [3] **21**, 99 [1899].

8) Weegmann, Zeitschr. f. physikal. Chemie **2**, 236 [1888].

9) Sabanejew, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **17**, 173 [1885].

10) Sawitsch, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **122**, 183 [1862]. — Reboul, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **124**, 270 [1862]. — Fontaine, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **156**, 260 [1870].

11) Demole, Bulletin de la Soc. chim. **29**, 205 [1878].

12) Anschütz, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **221**, 142 [1883].

13) Löwig, Poggend. Annalen **16**, 397.

14) Merz u. Weith, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 2238 [1878].

15) Nef, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **298**, 334 [1897].

16) Regnault, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **15**, 69 [1835]. — Baumann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **163**, 309, 319 [1872].

17) Gustavson, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **7**, 731 [1874].

18) Warren, Mem. Amer. Acad. of Arts and Science **9**; Amer. Journ. of Science [2] **40**.

19) Sutschew, Journ. f. prakt. Chemie **93**, 394 [1864]. — Lachowicz, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **220**, 188 [1883].

Bildung: Durch Einwirkung von Zinkstaub auf die alkoholischen Lösungen von 1-Brompropyläthyläther oder Allylbromid¹⁾. Beim Durchleiten vieler organischer Verbindungen in Dampfform durch rotglühende Röhren, insbesondere aus Fuselöl²⁾, Petroläther³⁾ und Trimethylen⁴⁾. Beim Glühen eines Gemisches von Calciumoxalat und Kaliumacetat⁵⁾. Durch Einwirkung von Zinkäthyl auf Tetrachlorkohlenstoff⁶⁾, Bromoform⁷⁾ oder Dichloroacetal⁸⁾. Durch Einwirkung von Natrium auf $\text{CH}_3 \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{CH}_3$ ⁹⁾ oder $\text{CH}_3 \cdot \text{CBr}_2 \cdot \text{CH}_3$ ¹⁰⁾, von alkoholischem Kali auf Normal-¹¹⁾ oder Isopropyljodid¹²⁾. Aus Allyljodid durch Reduktion mit Zink und Schwefelsäure¹³⁾. Beim Erwärmen von Thymol mit Phosphorsäureanhydrid¹⁴⁾.

Darstellung: Man läßt eine Lösung von Allyljodid in Alkohol oder Eisessig auf Zink fließen¹⁴⁾¹⁵⁾¹⁶⁾. Man versetzt Isopropylalkohol mit der $3/4$ -fachen Menge geschmolzenen Zinkchlorides und destilliert nach 24 Stunden¹⁷⁾. Man läßt Propylalkohol auf Phosphorsäureanhydrid träufeln¹⁸⁾. Man gewinnt es als Nebenprodukt bei der Darstellung von Allyljodid aus Glycerin und PJ_2 ¹⁹⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Gas. Siedep. $50,2^\circ$ bei 749 mm²⁰⁾; absoluter Siedep. 93° ²¹⁾. Verflüssigung unter Druck²²⁾. Verbrennungswärme bei konstantem Druck (für 1 Mol.) 499,3 Cal.²³⁾ bei 18° ; 492,740 Cal.²⁴⁾. Molekularbrechungsvermögen²⁵⁾. Absorption durch Wasser²⁶⁾. Abs. Alkohol löst 12—13 Vol., konz. Schwefelsäure 200 Vol. Propylen²⁷⁾ bzw. 1 g H_2SO_4 löst 470 cem Propylen²⁸⁾. Die Lösung in Schwefelsäure gibt beim Kochen mit Wasser Isopropylalkohol. Addiert Halogenwasserstoff unter Bildung von Isopropylhalogeniden.

3-Chlorpropylen, Allylchlorid $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl} = \text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2\text{Cl}$. Bildung. Aus Allylalkohol und Salzsäure²⁹⁾, bzw. Phosphortrichlorid³⁰⁾. Aus Allyljodid durch Umsetzung mit Quecksilberchlorid³¹⁾. — Darstellung²⁹⁾. — Flüssigkeit. Siedep. 46° ³⁰⁾; Siedep. $44,8 - 45^\circ$ bei 756,2 mm³²⁾. Spez. Gew. 0,9547 bei 0° ³⁰⁾; 0,90565 bei $44,8^\circ/4^\circ$ ³²⁾. Ausdehnungskoeffizient³²⁾. Addiert Salzsäure unter Bildung von Propylenchlorid $\text{CH}_3 \cdot \text{CHCl} - \text{CH}_2\text{Cl}$. Mit

1) Wolkow u. Menshutkin, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **30**, 559 [1898]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 3071 [1898].

2) Reynolds, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **77**, 118 [1851].

3) Prunier, Jahresber. d. Chemie **1873**, 347.

4) Tanatar, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 702, 1965 [1899].

5) Dusart, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **97**, 127 [1856].

6) Beilstein u. Rieth, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **124**, 242 [1862].

7) Beilstein u. Alexejew, Jahresber. d. Chemie **1864**, 470.

8) Paternò, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **150**, 134 [1869].

9) Friedel u. Ladenburg, Zeitschr. f. Chemie **1868**, 48.

10) Reboul, Annales de Chim. et de Phys. [5] **14**, 488 [1878].

11) Freund, Monatshefte f. Chemie **3**, 633 [1882].

12) Erlenmeyer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **139**, 228 [1866].

13) Berthelot u. Luca, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **92**, 309 [1854].

14) Engelhardt u. Latschinow, Zeitschr. f. Chemie **1869**, 616.

15) Linnemann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **161**, 54 [1872].

16) Gladstone u. Tribe, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **6**, 1550 [1873]. — Niederist, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **196**, 358 [1879].

17) Friedel u. Silva, Jahresber. d. Chemie **1873**, 322.

18) Beilstein u. Wiegand, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 1498 [1882].

19) Berthelot u. Luca, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **92**, 309 [1854]. — Oppenheim, Annalen d. Chemie u. Pharmazie, Suppl. **6**, 354 [1868].

20) Ladenburg u. Krügel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 1821 [1899].

21) Nadeschdin, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **15**, [2], 26 [1883].

22) Molschanowski, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **21**, 32 [1889].

23) Berthelot u. Matignon, Bulletin de la Soc. chim. [3] **11**, 739 [1894].

24) Thomsen, Thermochemische Untersuchungen **4**, 66 [1886]. — Berthelot, Annales de Chim. et de Phys. [5] **23**, 184 [1891].

25) Kanonnikow, Journ. f. prakt. Chemie [2] **31**, 361 [1885].

26) Thau, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **123**, 187 [1862].

27) Berthelot, Jahresber. d. Chemie **1855**, 611.

28) Berthelot, Annales de Chim. et de Phys. [7] **4**, 104 [1895].

29) Eltekow, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **14**, 394 [1882].

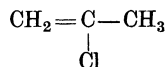
30) Tollens, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **156**, 154 [1870].

31) Oppenheim, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **140**, 205 [1866].

32) R. Schiff, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **220**, 98 [1883]. — Brühl, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **200**, 179 [1879].

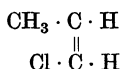
rauchender Bromwasserstoffsäure entsteht n-Propylen-1-chloro-3-bromid neben wenig $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_3$. Jodwasserstoffsäure bildet Isopropyljodid. Brom liefert das Additionsprodukt $\text{CH}_2\text{Br}-\text{CHBr}-\text{CH}_2\text{Cl}$. Siedep. 195° . Verhalten gegen konz. Schwefelsäure und Wasser¹⁾. Alkoholisches Kali erzeugt Äthylallyläther $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$.

2-Chlorpropylen $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}$



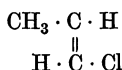
Bildung: Aus Propylenchlorid²⁾ $\text{CH}_3 \cdot \text{CHCl}-\text{CH}_2\text{Cl}$ oder Chloracetol³⁾ $(\text{CH}_3)_2\text{CCl}_2$ und alkoholischem Kali. Bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Aceton⁴⁾. — Flüssigkeit. Siedep. 23° ⁴⁾. Spez. Gew. 0,931 bei 0° ⁴⁾.

1-Chlorpropylen $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}$



Bildung: Aus Propylenchlorid⁵⁾ oder Propylidenchlorid²⁾ durch Einwirkung von alkoholischem Kali. — Flüssigkeit. Siedep. $35-36^\circ$. Alkoholisches Kali führt es in Allylen $\text{CH}_3 \cdot \text{C} \equiv \text{CH}$ über.

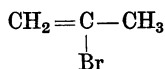
Iso-1-chlorpropylen $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}$



Bildung: Durch Kochen von α, β -Dichlorbuttersäure mit einem Überschuß von Natriumcarbonat⁶⁾. — Flüssigkeit. Siedep. $33,2-33,5^\circ$ bei 752 mm. Die Zerlegung in Allylen und Salzsäure durch alkoholisches Kali erfolgt sehr schnell.

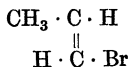
1-Allylbromid $\text{C}_3\text{H}_5\text{Br} = \text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{CH}_2\text{Br}$. Bildung: Aus Allylalkohol und Phosphortribromid⁷⁾. — Darstellung: Man kocht Allylalkohol, welcher bei 0° mit Bromwasserstoff gesättigt wurde, mehrere Stunden⁸⁾. — Flüssigkeit. Siedep. $70-71^\circ$ bei 753,3 mm. Spez. Gew. 1,461 bei 0° ; 1,463 bei 15° ; 1,4336 bei 17° .

2 (β)-Brompropylen $\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}$



Bildung: Aus Bromacetol⁹⁾ oder Propylenbromid¹⁰⁾ und alkoholischem Kali. Aus Allylen $\text{CH} \equiv \text{C} \cdot \text{CH}_3$ und konz. Bromwasserstoffsäure⁹⁾. — Flüssigkeit. Siedep. $47-48^\circ$ bei 742 mm. Spez. Gew. 1,362 bei 20° .

Iso-3-brompropylen $\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}$



Bildung: Neben der β -Verbindung beim Behandeln von Propylenbromid mit alkoholischem Kali¹¹⁾. — Flüssigkeit. Siedep. $59,5-60^\circ$ bei 740 mm. Spez. Gew. 1,428 bei $19,5^\circ$.

Allyljodid $\text{C}_3\text{H}_5\text{J} = \text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{CH}_2\text{J}$. Bildung: Durch Einwirkung von Jod und gelbem Phosphor auf Glycerin¹²⁾. — Darstellung^{13) 14)}. — Flüssigkeit. Siedep. $101,5-102^\circ$; $102,5-102,8^\circ$. Spez. Gew. 1,848 bei 12° . Zerfällt beim langen Erhitzen mit viel Wasser in Allylalkohol und Jodwasserstoffsäure¹⁵⁾.

1) Oppenheim, Annalen d. Chemie u. Pharmazie, Suppl. **6**, 367 [1868].

2) Reboul, Annales de Chim. et de Phys. [5] **14**, 462 [1878].

3) Friedel, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **134**, 263 [1865].

4) Oppenheim, Annalen d. Chemie u. Pharmazie, Suppl. **6**, 357 [1868].

5) Cahours, Jahresber. d. Chemie **1850**, 496.

6) Wislicenus, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **248**, 297 [1888].

7) Tollens, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **156**, 152 [1870].

8) Jacobi u. Merling, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **278**, 11 [1894].

9) Reboul, Annales de Chim. et de Phys. [5] **14**, 474 [1878].

10) Reynolds, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **77**, 122 [1851].

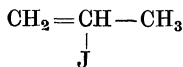
11) Reboul, Annales de Chim. et de Phys. [5] **14**, 479 [1878].

12) Berthelot u. Luca, Annales de Chim. et de Phys. [3] **43**, 257 [1855].

13) Wagner, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **9**, 1810 [1876].

14) Béhal, Bulletin de la Soc. chim. **47**, 876 [1887].

15) Niederist, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **196**, 350 [1879].

2 (β)-Jodpropylen C_3H_5J 

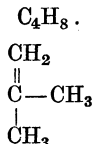
Bildung: Durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf Jodacetol $CH_3 \cdot CJ_2 \cdot CH_3$ ¹⁾ 2). — Physikalische und chemische Eigenschaften: Siedep. 82° ¹⁾; $93-103^\circ$ ⁹⁾. Spez. Gew. 1,8028 bei $16,4^\circ$ ²⁾.

1-Nitropropen; Nitroallyl $C_3H_5O_2N = CH_2 : CH \cdot CH_2 \cdot NO_2$. Bildung: Aus Allylbromid oder -jodid und Silbernitrit ³⁾ 4). — Farblose Flüssigkeit. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther. Siedep. $87-89^\circ$ bei 180 mm; Siedep. $125-130^\circ$ bei 760 mm. Spez. Gew. 1,051 bei 21° .

 γ -Butylen = Methylpropen (Isobutylen).

Mol.-Gewicht 56.

Zusammensetzung: 85,7% C, 14,3% H.



Vorkommen: Im nordamerikanischen Rohöl ⁵⁾.

Bildung: Bei der Destillation von Steinkohlen ⁶⁾, Fetten ⁷⁾, überhaupt beim Erhitzen von organischen Substanzen auf hohe Temperaturen ⁸⁾ 9). Durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf Butyljodid oder Isobutyljodid ¹⁰⁾. Beim Erhitzen von Trimethylcarbinol mit verdünnter Schwefelsäure ¹⁰⁾.

Darstellung: Aus Isobutylalkohol und Schwefelsäure ¹¹⁾ ¹²⁾ ¹³⁾. Aus alkoholischem Kali und Isobutyljodid ¹⁴⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Gas. Siedep. -6° ¹⁴⁾. Verflüssigt sich bei $15-18^\circ$ und $2-2\frac{1}{2}$ Atm. ¹⁴⁾. Absoluter Siedep. $150,7^\circ$ ¹⁵⁾. Butylen aus Petroleum, Siedep. -5° ¹³⁾. Verbrennungswärme (bei 18°) 650,620 Cal. ¹⁶⁾. Addiert Haloidsäuren unter Bildung von tertiärem Butyljodid bzw. -chlorid. Jodwasserstoffsäure ($D = 1,75$) führt zur teilweisen Bildung von Trimethylcarbinol $(CH_3)_3 \cdot C(OH)$. Wird von 3 T. Schwefelsäure und 1 T. Wasser völlig absorbiert; bei der Destillation dieser Lösung geht Trimethylcarbinol über. Mit unterchloriger Säure entsteht $(CH_3)_2 \cdot CCl \cdot CH_2OH$, mit Acetylchlorid in Gegenwart von Zinkchlorid $(CH_3)_2CCl \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ ¹⁷⁾. Chlor liefert Isobutenylchlorid und Isocrotylchlorid ¹⁸⁾. Über Oxydation durch Kaliumpermanganat s. Wagner ¹⁹⁾ und F. und O. Zeidler ²⁰⁾. Isobutylen polymerisiert sich leicht zu Triisobutylen.

1) Semenow, Zeitschr. f. Chemie **1865**, 725.

2) Oppenheim, Zeitschr. f. Chemie **1865**, 719.

3) V. Meyer u. Askenasy, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 1701 [1892].

4) Henry, Chem. Centralbl. **1898**, I, 192.

5) Schorlemmer u. Chandler, zit. nach H. Höfer, Das Erdöl und seine Verwandten. Braunschweig 1906. 2. Aufl. S. 65.

6) Colson, Bulletin de la Soc. chim. **48**, 57 [1887].

7) Faraday, Poggend. Annalen **5**, 303.

8) Würtz, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **104**, 249 [1857].

9) Butlerow, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **145**, 277 [1868]. — Prunier, Jahresber. d. Chemie **1873**, 347.

10) Butlerow, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **144**, 19 [1867].

11) Puchot, Annales de Chim. et de Phys. [5] **28**, 508 [1883].

12) Lermonow, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **196**, 117 [1879].

13) Schestukow, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **16**, 510 [1884]; **18**, 211 [1886].

14) Butlerow, Zeitschr. f. Chemie **1870**, 238. — Saytzev wendet die doppelte Menge KOH wie Butlerow an.

15) Nadeschdin, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft [2] **15**, 27 [1883].

16) Thomsen, Thermochemische Untersuchungen **4**, 70 [1886].

17) Kondakow, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **26**, 12 [1894].

18) Schestukow, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **16**, 488 [1884].

19) Wagner, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 1232 [1888].

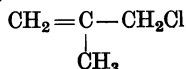
20) F. u. O. Zeidler, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **197**, 251 [1879].

Triisobutylene $C_{12}H_{24} = (CH_3)_2C : C(C[CH_3]_3)_2$. Aus Isobutylene und Schwefelsäure¹⁾. Aus Isobutylene, Calciumoxyd und Trimethylcarbinoljodid bei 100° ²⁾ 3). Bei der Einwirkung von Zinkoxyd auf tertiäres Butyljodid in der Kälte⁴⁾. Durch Kondensation von Isobutylalkohol und Isobutylchlorid mit Zinkchlorid⁵⁾.

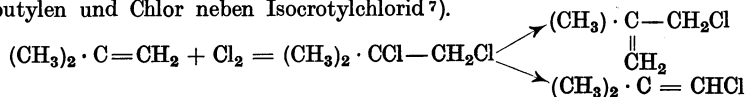
Darstellung⁶⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Flüssigkeit. Siedep. $177,5$ bis $178,5^\circ$ ²⁾. Spez. Gew. $0,774$ bei 0° . Absorbiert langsam Sauerstoff; Chromsäure und Permanganat oxydieren lebhaft; desgleichen Brom. Hierbei entstehen Additions- und Substitutionsprodukte.

2-Methyl-3-chlorpropylen C_4H_7Cl

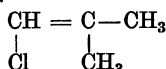


Aus Isobutylene und Chlor neben Isocrotylchlorid⁷⁾.

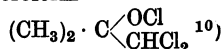


Flüssigkeit. Siedep. $72-75^\circ$. Spez. Gew. $0,9555$ bei 0° . Mit alkoholischem Kali gibt es Äthylisobutenyläther $CH_2 : C(CH_3) \cdot CH_2OC_2H_5$; mit Kaliumcarbonat Isopropylcarbinol $(CH_3)_2CH \cdot CH_2OH$.

2-Methyl-1-chlorpropylen C_4H_7Cl



Bildung: Aus Isobutylidenchlorid und alkoholischem Kali oder Ammoniak⁸⁾. Beim Chlorieren von Isobutylene neben Isobutylchlorid⁹⁾. Durch Einwirkung von Zinkstaub auf die alkoholische Lösung von Acetonchloroform



Flüssigkeit. Siedep. $62-65^\circ$ ⁹⁾; $65-68^\circ$ ¹⁰⁾. Spez. Gew. $0,9785$ bei 12° ¹⁰⁾. Liefert beim Erhitzen mit viel Wasser quantitativ Isobutyraldehyd $CHCl = C(CH_3)_2 \rightarrow CH(OH) = C(CH_3)_2 \rightarrow CHO \cdot CH(CH_3)_2$. Natriumalkoholat erzeugt Äthylisocrotyläther.

Nitrobutylene $C_4H_7O_2N$. Bildung: Beim Behandeln von Trimethylcarbinol mit Salpetersäure¹¹⁾. — Darstellung¹²⁾. — Schwachgelbes Öl. Siedep. $154-158^\circ$ (unter Zersetzung). Bildet beim Kochen mit viel Wasser Aceton und Nitromethan.

Isobutylennitrit $C_4H_9O_4N_2$. Aus Isobutylene und konz. Salpetersäure¹³⁾. — Krystalle.

Amylene.

Mol.-Gewicht 70.

Zusammensetzung: $85,7\%$ C, $14,3\%$ H.



Vorkommen: Amylene kommen im pennsylvanischen Petroleum vor¹⁴⁾, ferner im Destillat des Erdpechs von Pechelborn (nativ?).

1) Butlerow, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **6**, 561 [1873].

2) Lermontow, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **10**, 238 [1878].

3) Lermontow, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **196**, 119 [1879].

4) Dobrin, Journ. Chem. Soc. **37**, 239 [1880].

5) Malbot u. Gentil, Annales de Chim. et de Phys. [6] **19**, 394 [1890].

6) Butlerow, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **11**, 198 [1879].

7) Schestukow, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **16**, 495 [1884].

8) Oeconomides, Bulletin de la Soc. chim. **35**, 498 [1881].

9) Schestukow, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **16**, 498 [1884].

10) Jocitsch, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **30**, 921 [1898]; Chem. Centralbl. **1899**, I, 606.

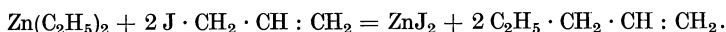
11) Haitinger, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **193**, 366 [1878].

12) Haitinger, Monatshefte f. Chemie **2**, 286 [1881].

13) Haitinger, Monatshefte f. Chemie **2**, 287 [1881].

14) Warren, Mem. Amer. Acad. of Arts and Science **9**; Amer. Journ. of Science [2] **40**. — Schorlemmer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **161**, 269 [1872].

Bildung: Bei der Einwirkung von Zinkäthyl auf Allyljodid sollte normalerweise das Amylen $C_2H_5 \cdot CH_2 - CH = CH_2$ (Propyläthylen) entstehen:

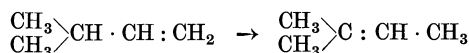


Es bildet sich aber ein Gemenge verschiedener Kohlenwasserstoffe¹⁾.

Auch die in der Natur vorkommenden Amylene sind in ihrer Konstitution verschiedenartig und nicht bestimmt aufzuklären. Es hängt dies mit ihrer großen Veränderlichkeit zusammen, die leicht zu Umlagerungen und Polymerisationen führen.

Darstellung: Zur Darstellung von Amylen wird dem gewöhnlichen Gärungsamylalkohol Wasser entzogen. Geschieht die Wasserentziehung über das Jodid durch Behandeln desselben mit alkoholischem Kali²⁾, so erhält man aus dem Gärungsamylalkohol, der vorwiegend aus dem inaktiven Isobutylcarbinol $\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_3 \end{matrix} > CH \cdot CH_2 \cdot CH_2(OH)$ neben wenig optisch aktivem Sekundärbutylcarbinol $\begin{matrix} CH_3 \cdot CH_2 \\ | \\ CH_3 \end{matrix} > CH \cdot CH_2(OH)$ besteht, dementsprechend³⁾ ein Gemisch von Isopropyläthylen $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH : CH_2$ und unsymmetrischem Methyläthyläthylen $(CH_3)(C_2H_5)C : CH_2$, das bei 23–27° siedet. Zur Trennung des Gemenges behandelt man mit Schwefelsäure (2 Vol. konz. H_2SO_4 und 1 Vol. H_2O), die das Isopropyläthylen ungelöst läßt.

Das „gewöhnliche „käufliche Amylen“ wird durch Einwirkung von Chlorzink auf Fuselöl erhalten⁴⁾ und siedet bei 22–45°. Es enthält nicht nur ungesättigte Kohlenwasserstoffe, darunter ein Amylen mit unverzweigter Kohlenstoffkette, sondern auch reichliche Mengen Pentan⁵⁾. Beim Behandeln mit Schwefelsäure (1 Vol. H_2SO_4 und 1 Vol. H_2O) bei niedriger Temperatur bleiben das normale Amylen und das Pentan ungelöst. Der Hauptbestandteil des Reaktionsprodukts ist aber nicht das direkt aus dem inaktiven Amylalkohol durch Wasserabspaltung entstehende Isopropyläthylen, sondern hauptsächlich das daraus durch die umlagernde Wirkung des Chlorzinks gebildete Trimethyläthylen $(CH_3)_2C : CH(CH_3)$:



Der in der Schwefelsäure lösliche Teil des „käuflichen Amylens“ besteht daher überwiegend aus diesen Trimethyläthylen und ferner aus dem unsymmetrischen Methyläthyläthylen $(CH_3)(C_2H_5) \cdot C : CH_2$, das aus dem optisch aktiven Amylalkohol gebildet wurde. Durch Zersetzung der schwefelsauren Lösung mit Wasser entsteht daher fast quantitativ tertiärer Amylalkohol $(CH_3)_2 \cdot C(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_3$, den man als Schlafmittel empfohlen hat⁶⁾.

Die physikalisch-chemischen Eigenschaften der verschiedenen Amylene enthält folgende Tabelle:

Name	Formel	Schmelz- ° C	Siedep. ° C	Spez. Gewicht bei 0°
Symm. Methyläthyläthylen ⁷⁾ . . .	$CH_3 \cdot CH : CH \cdot C_2H_5$	—	+36	—
Isopropyläthylen ⁸⁾	$(CH_3)_2CH \cdot CH : CH_2$	—	+20—21	0,648
Unsymm. Methyläthyläthylen ⁹⁾	$(CH_3)(C_2H_5)C : CH_2$	—	31—32	0,670
Trimethyläthylen ⁹⁾	$(CH_3)_2C : CH(CH_3)$	—	36—38	0,678

2-Chlor-pentan $C_5H_9Cl = CH_2 : CCl \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. Durch alkoholisches Kali aus 2,2-Dichlorpentan¹⁰⁾. Flüssigkeit. Siedep. 95—97°. Spez. Gew. 0,872 bei 5,1°.

1) Würtz, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **123**, 203 [1862]; **127**, 55 [1863]; **148**, 131 [1868].

2) Flawitzky, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **179**, 347 [1875].

3) Wischnegradsky, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **190**, 351 [1877]. — Eltekoff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 707 [1877].

4) Balard, Annales de Chim. et de Phys. [3] **12**, 320 [1844]. — Würtz, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **128**, 225, 316 [1863]. — Bauer, Journ. f. prakt. Chemie **84**, 257 [1861]. — Etard, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **86**, 488 [1878].

5) Wischnegradsky, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **190**, 328 [1877].

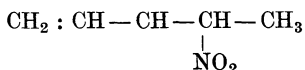
6) Pharmaz. Centralhalle **28**, 338; **29**, 15; **30**, 7, 68.

7) Wagner u. Saytzeff, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **175**, 373 [1874].

8) Flawitzky, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 992 [1878].

9) Le Bel, Jahresber. d. Chemie **1876**, 347.

10) Bruylants, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **8**, 411 [1875].

Nitropenten $C_5H_9O_2N$ 

Aus Allyljodid und Kaliumnitroäthan in alkoholischer Lösung¹⁾. Öl, das sich beim Destillieren zersetzt. Bei der Reduktion liefert es ein Amin $C_5H_9NH_2$ vom Siedep. 85°.

Amylene im Destillat des Erdpeches von Pechelbronn (Elsaß). Es finden sich zwei Amylene vor²⁾. Bei Einwirkung von Salzsäure entstehen Dimethyläthylcarbinolchlorid und Methylpropylcarbinolchlorid, so daß den Amylenen die Formeln $(CH_3)_2 \cdot C : CH \cdot CH_3$ oder $(C_2H_5) \cdot C(CH_3) : CH_2$ bzw. $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CH_3$ oder $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$ zukommen.

Amylen beim Überhitzen von Paraffin. Siedep. 35—37°³⁾.

Amylen bei der Destillation der Kalkseifen aus Fischtran⁴⁾. Siedep. 34,5—35,6°.

Polymethylene und Terpene.

Cyclische Polymethylene C_nH_{2n} .

Allgemeine Eigenschaften der Naphtene:⁵⁾ Die cyclischen Polymethylene stehen in ihrem Verhalten den Paraffinen nahe. Die Naphthene des Erdöls⁶⁾ leiten sich vom Penta- und Hexamethylen⁷⁾ und von Hexahydrobenzolderivaten ab. Mit Ausnahme der Halogene sind sie gegen die meisten Reagenzien sehr beständig. Mit verdünnter Salpetersäure liefern sie wie die Paraffine beim Erhitzen Nitroprodukte, die sich zu Aminen reduzieren lassen. Von konz. Salpetersäure werden sie weitgehend oxydiert, von Salpeterschwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen und können so von aromatischen Beimischungen befreit werden⁸⁾. Bei der Oxydation mit Salpetersäure bilden sich vorwiegend zweibasische Säuren. Aus Hexamethylen Adipinsäure, aus Pentamethylen Glutarsäure. Kaliumpermanganat greift bei neutraler und alkalischer Reaktion kaum an. Jodwasserstoff wirkt auf cyclische Polymethylene isomerisierend; die zuerst von Wreden⁹⁾ durch Erhitzen von Benzol, Toluol, Xylol und Cymol mit Jodwasserstoffsäure in Gegenwart von Phosphor auf 150—280° erhaltenen Hexahydroderivate haben sich als Derivate des Methylpentamethylens erwiesen¹⁰⁾. Brom wirkt beim Erwärmen und schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Bromwasserstoffabspaltung ein, besonders bei Gegenwart von etwas Aluminiumbromid. In diesem Fall erstreckt sich die Wirkung nur auf den Kern, der dabei in einen Benzolkern umgelagert wird¹¹⁾. Chlor wirkt unter Bildung von Mono- und Polysubstitutionsprodukten ein, um so leichter, je einfacher die Struktur des Kohlenwasserstoffs ist. Chlorieren mit feuchtem Chlor (man läßt den zu chlorierenden Kohlenwasserstoff auf Wasser schwimmen) begünstigt die Bildung von Monochloriden. Die Chloride lassen sich durch Halogenwasserstoffabspaltung leicht in Naphthylene verwandeln; die Dichloride liefern dabei terpenartige Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-4} . Durch etwa 24stündiges Erhitzen mit der sechsfachen Menge rauchender Jodwasserstoffsäure auf 130—140° gehen die Chloride in Jodide über. Diese liefern in der Kälte mit Silberacetat Essigsäureester der Naphthenole. Von konz. Schwefelsäure werden die Naphthene nicht angegriffen, durch rauchende Schwefelsäure im Überschuß entstehen Sulfosäuren und Harze neben flüchtigen Verbindungen.

1) Gal, Jahresber. d. Chemie **1873**, 333.

2) Le Bel, Bulletin de la Soc. chim. **17**, 3 [1872]; **18**, 166 [1872].

3) Thorpe u. Young, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **165**, 7 [1873].

4) Warren u. Storer, Jahresber. d. Chemie **1868**, 229.

5) Siehe R. A. Wischin, Die Naphthene. Braunschweig 1901.

6) Beilstein u. Kurbatoff, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **5**, 238, 307 [1873]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **13**, 1818, 2028 [1880].

7) Markownikoff u. Oglobin, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **15**, 237, 307 [1883]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 1873 [1883].

8) Markownikoff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 1441 [1899].

9) Wreden, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **9**, 242 [1877]; Annalen d. Chemie u. Pharmazie **187**, 163 [1877].

10) Kießner, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **23**, 20 [1891]; **24**, 450 [1892].

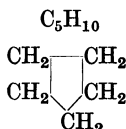
11) Gustavson, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **15**, 401 [1883].

Zur Darstellung der Nitroderivate erhitzt man nach Konowaloff etwa 5 ccm des Kohlenwasserstoffs mit 25 ccm Salpetersäure im geschlossenen Rohr 12 Stunden auf 120 bis 130°. Je nach der Natur des Kohlenwasserstoffs benutzt man eine Säure vom spez. Gew. 1,025, 1,050 oder 1,075. Das rohe Nitrierungsprodukt enthält neben unangegriffenem Kohlenwasserstoff ein Gemisch von sekundären und tertiären Mononitro- und von Dinitrokörpern, die zunächst durch Fraktionieren getrennt werden. Die Mononitroprodukte trennt man dann mittels Natriummethylat und Wasser durch Bildung der löslichen sekundären Natriumsalze.

Pentamethylen (Cyclopentan).

Mol.-Gewicht 70.

Zusammensetzung: 85,7% C, 14,3% H.



Vorkommen: Im kaukasischen Petroleum (in der Fraktion 48—51°)¹⁾. Im amerikanischen Petroleum²⁾.

Bildung: Aus Pentamethylenbromid $\text{CH}_2\text{Br} \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{CH}_2\text{Br}$ durch Einwirkung von Zinkstaub und Alkohol³⁾. Aus Jodcyclohexan durch Reduktion mit granuliertem Zink und rauchender Salzsäure in alkoholischer Lösung⁴⁾.

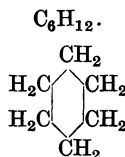
Physikalische und chemische Eigenschaften: Ölige Flüssigkeit vom Siedep. 50,2—50,8°. Spez. Gew. 0,7506 bei 20,5°/4°. Brechungsvermögen⁴⁾. Salpetersäure liefert einen (sekundären) Nitrokörper und Glutarsäure. Brom wirkt erst bei höherer Temperatur substituierend.

Kohlenwasserstoffe C_6H_{12} .

Mol.-Gewicht 84.

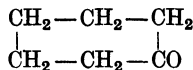
Zusammensetzung: 85,7% C, 14,3% H.

Hexanaphthen aus Erdöl.



Vorkommen: Wurde aus dem kaukasischen⁵⁾, aus dem galizischen und amerikanischen⁶⁾ Erdöl isoliert. Im italienischen Erdöl von Valleia⁷⁾.

Darstellung: Aus der Fraktion 80—82° der kaukasischen Naphtha⁸⁾. Aus Hexamethylen dibromid und Natrium⁹⁾; durch Reduktion des Pimelinketons



über den Alkohol und das Jodid¹⁰⁾.

1) Markownikoff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 975 [1897].

2) Young, Journ. Chem. Soc. **73**, 906 [1898].

3) Gustavson u. Demjanow, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **21**, 344 [1889].

4) J. Wislicenus u. Hentzschel, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **275**, 327 [1898].

5) Markownikoff u. Konowaloff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 577, 1234 [1895]; Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **30**, 156 [1898].

6) E. C. Fortey, Proc. Chem. Soc. **71**, 161 [1897]. — Mabery u. Hudson, Chem. Centralbl. **1900**, II, 453.

7) L. Balbiano u. M. Palladini, Gazzetta chimica ital. **32**, I, 437—447 [1902]. — Balbiano u. Zeppa, Gazzetta chimica ital. **33**, II, 42 [1903].

8) Markownikoff, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **301**, 154 [1898].

9) E. Haworth u. W. H. Perkin jun., Chem.-Ztg. **28**, 787 [1894].

10) Bayer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **278**, 111 [1894]. — Zelinsky, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **17**, 215 [1895]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 1341 [1895].

Physikalische und chemische Eigenschaften: Flüssigkeit von reinem Benzingeruch. Siedep. 80—82°¹⁾; 80,5—80,6°²⁾; 77—80°³⁾; 81—82° bei 74 mm⁴⁾. Spez. Gew. 0,769 bei 15°¹⁾; 0,7722 bei 0°²⁾; 0,7764 bei 20°/4°⁴⁾. Erstarrt bei —46°, nach dem Absaugen des flüssig gebliebenen Teils bei —11°⁵⁾.

Chlorid C₆H₁₁ · Cl. Durch feuchtes Chlor unter Ausschluß direkten Sonnenlichts. Farblose Flüssigkeit, in reinem Zustand ziemlich beständig. Siedep. 142° bei 750 mm¹⁾; 141,3—141,6° bei 768 mm²⁾. Spez. Gew. 0,978 bei 15°¹⁾; 0,9991 bei 0°²⁾. Reagiert mit alkoholischer Kalilauge ziemlich schwierig unter Bildung des ungesättigten Kohlenwasserstoffs C₆H₁₀ neben dem Äther C₆H₁₁ · OC₂H₅.

Dichlorid C₆H₁₀Cl₂. Durch trocknes Chlor aus dem siedenden Naphten neben Mono- und Polychloriden. Farblose, an der Luft rasch blau werdende Flüssigkeit. Siedep. 194 bis 195°²⁾.

Jodid C₆H₁₁ · J. Aus dem Chlorid in sehr schlechter Ausbeute mit Jodwasserstoff und rotem Phosphor bei 140—145°⁶⁾, auch aus Cyclohexanol und Jodwasserstoff bei Wasserbadtemperatur⁷⁾. Leicht veränderlich. Siedep. 193° bei 765 mm. Spez. Gew. 1,626 bei 15°.

1, 4-Dijodocyclohexan C₆H₁₀J₂. Entsteht in zwei Formen, der flüssigen Cis- und der kristallinen Transform, aus Chinit durch Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 100°. Cisform: Flüssigkeit. Transform: In Alkohol lösliche Krystalle vom Schmelzp. 144—145°⁸⁾.

Bromid C₆H₁₁Br. Farblose Flüssigkeit. Siedep. 162—163° (unter schwacher Zersetzung)²⁾.

Bromid (C₆H₁₁Br₃ + C₆H₅Br₇). Farblose Prismen. Schmelzp. 121,5—122,5°⁹⁾.

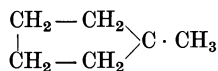
Nitrohexanaphthen C₆H₁₁ · NO₂. Mit Salpetersäure 1,52 in der Kälte oder bei 50°. Vorteilhaft erhitzt man mit verdünnter Salpetersäure (1,076) den Kohlenwasserstoff 10 Stunden auf 115—120°⁶⁾. Die Fraktion 106—110° des Reaktionsprodukts wird mit methylalkoholischer Natronlauge von tertiären Nitrokörpern befreit. Das reine Nitrat ist eine gelbliche Flüssigkeit vom Siedep. 109° bei 40 mm und 205,5—206° bei 768 mm. Erstarrt bei —34°¹⁰⁾. Riecht nitrobenzolähnlich. Spez. Gew. 1,0759 bei 0°; 1,0605 bei 20°. Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub das

Amidohexanaphthen C₆H₁₁ · NH₂. Farblose Flüssigkeit vom Siedep. 134—135°. Spez. Gew. 0,88216 bei 0°; 0,86478 bei 20°. Riecht stark nach Ammoniak, ist in Wasser leicht löslich, gibt mit Kohlensäure carbaminsäure Salze.

Hydrochlorid C₆H₁₁ · NH₂ · HCl. Schmelzp. 204—205° aus konz. wässriger Lösung, 206—208,5° aus alkoholischer Lösung mit Äther gefällt.

Benzoylderivat C₆H₁₁NH · C₇H₅O. Farblose Nadeln. Schmelzp. 146—146,5°. Schwer löslich in verdünntem Alkohol, leicht löslich in abs. Alkohol und in Äther.

Hexamethylen wird durch 8stündiges Erhitzen zum Teil zu einem niedriger siedenden Kohlenwasserstoff, wahrscheinlich Methylpentamethylen¹¹⁾



isomerisiert; ähnlich wirkt bei gelinder Einwirkung Aluminiumchlorid.

¹⁾ Markownikoff u. Konowaloff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 577, 1234 [1895]; Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **30**, 156 [1898].

²⁾ E. C. Fortey, Proc. Chem. Soc. **71**, 161 [1897].

³⁾ E. Haworth u. W. H. Perkin jun., Chem.-Ztg. **28**, 787 [1894].

⁴⁾ Bayer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **278**, 111 [1894]. — Zelinsky, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **17**, 215 [1895]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 1341 [1899].

⁵⁾ Markownikoff, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **31**, 356 [1899].

⁶⁾ Markownikoff, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **302**, 15 [1898].

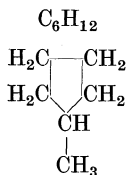
⁷⁾ Bayer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **278**, 107 [1894].

⁸⁾ Bayer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **278**, 96 [1894].

⁹⁾ Markownikoff, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **30**, 161 [1898].

¹⁰⁾ Markownikoff, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **31**, 356 [1899]; Chem. Centralbl. **1899**, II, 19.

¹¹⁾ Aschan, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **324**, 1 [1902].

Methylpentamethylen.

Vorkommen: In der bei 70° siedenden Fraktion des Erdöls von Apscheron¹⁾ (Baku). Im italienischen Erdöl von Vallea²⁾.

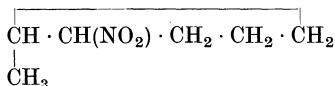
Darstellung: Entsteht durch molekulare Umlagerung bei der Hydrogenisierung von Benzol mit Jodwasserstoffsäure³⁾. Aus dem Dibromid $\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{CHBr} \cdot \text{CH}_3$ und Natrium⁴⁾. Durch Reduktion des Ketons aus dem β -methyladipinsäuren Calcium über Alkohol und Jodid oder über das Amin⁵⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Flüssigkeit. Siedep. 70—71° (Perkin); 71—73° (Kißner). Spez. Gew. 0,7648 bei 0°; 0,7488 bei 20° (Kißner); 0,743 bei 20° (Markownikoff). Brechungsindex 1,4101 bei 20°. Molekularrefraktion 27,80 (Kißner). Erstarrt nicht bei -79°.

Einwirkung von Chlor. Erfolgt leicht bei gewöhnlicher Temperatur. Vorteilhaft leitet man Chlor bei 45° durch Wasser, auf welchem der Kohlenwasserstoff schwimmt. Das Reaktionsprodukt siedet bei 125—127°, wobei es fast vollständig in Salzsäure und das Hexanaphthylen $\text{C}_6\text{H}_{10} = \text{CH}_3 \cdot \text{C} = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2$, Siedep. 70—72°, zerfällt.

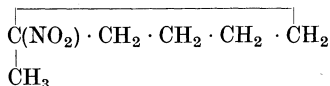
Tertiäres Chlorid $\text{CH}_3 \cdot \text{CCl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2$ erhält man außer bei der Chlorierung

des Methylpentamethylens auch aus dem entsprechenden Alkohol mit rauchender Salzsäure; siedet unter Zersetzung in das Naphthylen und Salzsäure bei 122—123°; unzersetzt bei ca. 400 mm Druck von 97—98°⁶⁾.

Sekundäres o-Methylnitropentamethylen

Durch Ausziehen des Nitrierungsproduktes, das man durch zweimal 9stündiges Erhitzen der Fraktion 70—73° aus Erdöl (Baku) mit Salpetersäure vom spez. Gew. 1,075 auf 115° erhält, mit starker alkoholischer Natronlauge, die das tertiäre Nitroprodukt nicht aufnimmt. Farblose Flüssigkeit, deren Geruch an Anisöl und gleichzeitig an Nitrobenzol erinnert. Siedep. 97—99° bei 40 mm; 184—185° bei 758 mm. Spez. Gew. 1,0462 bei 0°.

Das **sekundäre Amin** siedet bei 121—122° (bei 738 mm). Spez. Gew. 0,8179 bei 0°. Nimmt leicht Wasser auf, ist dagegen in Wasser schwer löslich.

Tertiäres Methylnitropentamethylen

Bildung s. das sekundäre Produkt. Farblose Flüssigkeit von campherähnlichem Geruch. Siedet unter 40 mm bei 92° unzersetzt; bei 755 mm von 177—184° unter Zersetzung. Spez. Gew. 1,0568 bei 0°; 1,0453 bei 15°.

¹⁾ Markownikoff, Konowaloff u. Miller, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **27**, 179 [1895]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 1234 [1895].

²⁾ Balbiano u. Palladini, Gazzetta chimica ital. **32**, I, 437—449 [1902]. — Balbiano u. Zeppa, Gazzetta chimica ital. **33**, II, 42 [1903].

³⁾ N. Kißner, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **26**, 375 [1894]; **29**, 210, 531, 584 [1897].

⁴⁾ Perkin jun., Journ. Chem. Soc. **53**, 213 [1888].

⁵⁾ Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 3513 [1893]; **26**, 774 [1894]. — Markownikoff, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **30**, 11 [1898]; Annalen d. Chemie u. Pharmazie **307**, 335 [1899].

⁶⁾ Markownikoff, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **31**, 234 [1899]; Chem. Centralbl. **1899**, I, 1212.

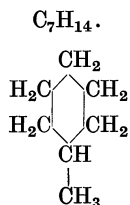
Tertiäres Amin. Farblose Flüssigkeit von ammoniakalischem Geruch; raucht an der Luft; ist in Wasser leicht löslich. Siedep. 114° bei 753 mm. Spez. Gew. 0,8367 bei 0°; 0,8197 bei 20°.

Kohlenwasserstoffe C₇H₁₄.

Mol.-Gewicht 98.

Zusammensetzung: 85,7% C, 14,3% H.

Methylcyclohexan.



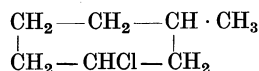
Vorkommen: In der kaukasischen Naphtha. Im kalifornischen Petroleum¹⁾.

Bildung:²⁾ Durch Reduktion von β -Methylcyclohexylbromid mit Zinkstaub und Alkohol und Reinigen des Reaktionsproduktes vor der Fraktionierung mit Kaliumpermanganatlösung und Salpeterschwefelsäure.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Reines Methylcyclohexan²⁾. Siedep. 100,2° bei 751 mm; 28° bei 60 mm. Schmelzp. —146°. Spez. Gew. 0,7859 bei 0°/0°; 0,7697 bei 20°/0°; 0,774 bei 15°/15°. Gibt mit Brom und einer Spur Aluminiumbromid Pentabromtoluol³⁾; mit roter rauchender Salpetersäure unter heftiger Reaktion hauptsächlich Bernsteinsäure. Jodwasserstoff ist bei hoher Temperatur ohne Einwirkung. Rauchende Schwefelsäure mit 15% Anhydrid löst langsam ohne Bildung von Toluolsulfosäure.

Heptanaphthen aus Erdöl.⁴⁾ Aus der Fraktion 85—105° der Apscheronschen Naphtha. Siedep. 100—101°. Spez. Gew. 0,7778 bei 0°; 0,7624 bei 17,5°. Dampfdichte 3,57.

1-Methyl-3-chlorcyclohexan C₇H₁₃Cl



Aus β -Methylcyclohexanol und Salzsäure (D = 1,19) bei 70°; entsteht in zwei Stereoisomeren⁵⁾. Siedep. 63,5—65° bei 40 mm. Spez. Gew. 0,9664 bei 20°; 0,9844 bei 0°/0°. Identisch mit dem aus dem Naphthakohlenwasserstoff erhaltenen Chlorid. Mit Jodwasserstoff und rotem Phosphor entsteht bei 130—140°

1-Methyl-2-chlorcyclohexan. Siedep. 65—67° bei 40 mm. Spez. Gew. 0,960 bei 15°/15°. Beim Destillieren sehr beständig. Findet sich neben der 3-Chlorverbindung in dem Chlorierungsprodukt des Naphthakohlenwasserstoffes.

Das Chlorid gibt ein **Heptanaphthylen**³⁾ C₇H₁₂. Farblose bewegliche Flüssigkeit. Siedep. 102—104°. Spez. Gew. 0,8085 bei 0°; 0,7910 bei 20°.

1-Methyl-3-jodcyclohexan.⁶⁾ Bildet sich auch aus β -Methylcyclohexanol und Jodwasserstoff vom spez. Gew. 1,96 in der Kälte. Zwei Stereoisomere. Siedep. des beständigen Jodids 107° bei 40 mm; 101—102° bei 30 mm; 205—206° bei 734 mm. Spez. Gew. 1,523 bei 15°/15°.

¹⁾ Mabery u. Hudson, Chem. Centralbl. **1900**, II, 453.

²⁾ Markownikoff, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **35**, 1023 [1903]; Chem. Centralbl. **1904**, I, 1345.

³⁾ Spindler, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **23**, 40 [1891].

⁴⁾ J. Milkowsky, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **17**, 37 [1885]. Über Fraktionierung des Chlorids vgl. auch Spindler, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **23**, 40 [1891].

⁵⁾ Markownikoff, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **32**, 302, 305 [1900]; Chem. Centralbl. **1900**, II, 630.

⁶⁾ Zelinsky, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 1534 [1897]. — Knoevenagel, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **297**, 154 [1897]. — Wallach, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **289**, 343 [1896].

Kohlenwasserstoff aus kaukasischer Naphtha¹⁾. Siedep. 91—93°. Daraus ein tertiäres Nitroprodukt $C_7H_{13} \cdot NO_2$. Siedep. 98—99° bei 40 mm. Tertiäres Amin, Siedep. 131 bis 132°. Spez. Gew. 0,8299 bei 0°/0°; 0,8122 bei 20°/0°. Daraus ein Alkohol, Siedep. 144 bis 145,0°. Spez. Gew. 0,8806 bei 0°/0°.

Kohlenwasserstoff aus kalifornischem Petroleum²⁾. Siedep. 96—98°. Spez. Gew. 0,7413. **Chlorid** $C_7H_{13}Cl$ ³⁾.

Dimethylpentamethylen, im italienischen Erdöl von Valleia⁴⁾.

Heptamethylen⁵⁾ aus Harzessenz. Siedep. 95—98°. Spez. Gew. 0,742.

Kohlenwasserstoffe C_8H_{18} .

Mol.-Gewicht 112.

Zusammensetzung: 85,7% C, 14,3% H.

Octonaphthen. Kohlenwasserstoff aus dem kaukasischen Erdöl, aus der Fraktion 116—120° isoliert⁶⁾. Siedep. 119°. Spez. Gew. 0,7649 bei 0°; 0,7503 bei 18°. Durch **Chlor** entstehen mehrere isomere Chloride: a) Siedep. 164—167°. Spez. Gew. 0,9159 bei 20°; b) Siedep. 169—172°. Spez. Gew. 0,923 bei 20°; c) Siedep. 174—176°. Spez. Gew. 0,9374 bei 20°⁷⁾. Aus Chlorid a) erhält man über das Jodid einen Alkohol, der zu einem Keton oxydiert werden kann. Chlorid c) liefert ein Acetat vom Siedep. 196—200°. Chlorid b) liefert⁷⁾ mit Zinkstaub in Benzol (nicht in Toluol)⁸⁾ das **Octonaphthylen** C_8H_{14} . Siedep. 118—121°.

Isocetonaphthen findet sich nach dem Octonaphthen in der Fraktion 122—125°⁹⁾. Siedep. 122—124°; größtenteils 122,3°. Spez. Gew. 0,7768 bei 0°; 0,7637 bei 17,5°.

Das Gemisch der **Chloride** destilliert hauptsächlich bei 176—182°, wobei sich **Isocetonaphthylen** C_8H_{14} , Siedep. 128—129°, bildet; das **Nitroprodukt** bei 123—126°, das Amin bei 160°. Spez. Gew. des Amins 0,8580 bei 0°.

Kohlenwasserstoff aus kalifornischem Petroleum¹⁰⁾. Siedep. 124—125°. Spez. Gew. 0,7532 bei 20°. **Chlorid** $C_8H_{15}Cl$ ¹¹⁾.

Kohlenwasserstoff aus japanischem Petroleum¹²⁾.

Kohlenwasserstoff aus Harzessenz¹³⁾. Siedep. 120—123°. Spez. Gew. 0,764.

Kohlenwasserstoff aus Bergamottöl und Citronenöl¹⁴⁾. Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Buttersäure.

Kohlenwasserstoffe C_9H_{18} .

Mol.-Gewicht 126.

Zusammensetzung: 85,7% C, 14,3% H.

Nononaphthen aus Erdöl von Apscheron, aus der Fraktion 135—140°¹⁵⁾. Siedep. 135—136°. Spez. Gew. 0,7808 bei 0°; 0,7652 bei 20° (Markownikoff und Oglobin). Ausdehnungskoeffizient zwischen 0° und 20° 0,00078. Optisch inaktiv. Verbrennungswärme 10 958 Cal. Liefert beim Chlorieren neben etwas Nononaphthylen C_9H_{16} ein Gemisch isomerer Mono- und Polychloride.

1) Markownikoff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 976 [1897].

2) Mabery u. Hudson, Amer. Chem. Journ. **25**, 257, 266, 270, 273, 275, 279 [1901].

3) Mabery u. Sieplein, Amer. Chem. Journ. **25**, 286 [1901].

4) Paolini u. Zappa, Gazzetta chimica ital. **33**, II, 42 [1903].

5) Renard, Bulletin de la Soc. chim. **39**, 540 [1883].

6) Beilstein u. Kurbatoff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **13**, 1820 [1880]. — Markownikoff u. Oglobin, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **15**, 329 [1883].

7) Jakowkin, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **16**, 294 [1884].

8) Shukowski, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **27**, 303 [1895].

9) M. Putochin, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **16**, 295 [1884].

10) Mabery u. Hudson, Amer. Chem. Journ. **25**, 259, 266, 270, 273, 276, 280 [1901].

11) Mabery u. Sieplein, Amer. Chem. Journ. **25**, 290 [1901].

12) Mabery u. Shinicho Takano, Amer. Chem. Journ. **25**, 297 [1901].

13) Renard, Bulletin de la Soc. chim. **39**, 541 [1883].

14) Burgess u. Page, Proc. Chem. Soc. **20**, 181 [1904].

15) Markownikoff u. Oglobin, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **15**, 331 [1883]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 1873 [1883]. — Kurbatow, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 966 [1883]. — Konowaloff, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **16**, 296 [1884]; **22**, 4, 118 [1890]; **23**, 446 [1891]; **25**, 389, 422 [1893].

a) **Chlorid** $C_9H_{17}Cl$. Siedep. 182—184°. Spez. Gew. 0,9288 bei 20°. Gibt ein **Acetat** $C_9H_{17} \cdot OC_2H_5O$ vom Siedep. 200—203°, das nach Früchten riecht.

b) **Chlorid** $C_9H_{17} \cdot Cl$. Siedep. 185—188°. Spez. Gew. 0,9375 bei 20°. Gibt einen Alkohol, Siedep. 185—195°, dieser ein Keton; ferner ein Jodid, Siedep. 100—110° bei 24 mm, das einen Alkohol $C_9H_{17} \cdot OH$ vom Siedep. 190—192° liefert.

c) **Dichlorid** $C_9H_{16}Cl_2$. Siedep. 225—235°.

Nononaphthylen C_9H_{16} . Aus dem Monojodid und Silbernitrat¹⁾. Siedep. 135—137°. Spez. Gewicht 0,8086 bei 0°. Gibt ein Bromid $C_9H_{16}Br_2$. Aus Chlornaphthen und alkoholischem Kali bildet sich ein isomeres Nononaphthylen, das bei 131—133° siedet.

Mit Brom und etwas Aluminiumbromid entsteht Tribrompseudocumol (Schmelzp. 225 bis 226°). Mit rauchender Schwefelsäure entsteht Pseudocumolmono- und Disulfosäure.

Nitroprodukte. Durch Erhitzen des Kohlenwasserstoffs mit dem 4fachen Volumen Salpetersäure (1 T. Säure 1,38 und 2 T. Wasser) während 5—6 Stunden auf 120—130° erhält man das **Nitroprodukt** $C_9H_{15} \cdot NO_2$. Schwach gelbliches, in konz. Lauge nur wenig lösliches Öl vom Siedep. 218—220°. Gibt bei der Reduktion ein Amin vom Siedep. 170—174°, dessen Hydrochlorid aus konz. wässriger Lösung in Blättern oder Nadeln kristallisiert.

Durch verdünnte Salpetersäure entsteht ein

sekundäres Nitroprodukt $C_9H_{17} \cdot NO_2$. Siedep. 130—132° bei 40 mm; 224—226° bei 1 Atm., spez. Gew. 0,9947 bei 0°, das mit Brom und Kalilauge das **Bromid** $C_9H_{16}Br \cdot NO_2$, spez. Gew. 1,3330 bei 0°, und bei der Reduktion neben wenig **Keton** $C_9H_{16}O$ das **Amin** $C_9H_{17} \cdot NH_2$, farblose, bewegliche Flüssigkeit vom Siedep. 175,5—177,5° bei 752 mm und dem spez. Gew. 0,8434 bei 0° liefert. Zugleich mit dem sekundären Nitroprodukt entsteht ein

tertiäres Nitroprodukt $C_9H_{17} \cdot NO_2$. Farblose Flüssigkeit. Siedep. 128—130° bei 40 mm; 220—226° bei 1 Atm. (unter starker Zersetzung). Spez. Gew. 0,9905 bei 0°. Das Amin $C_9H_{17} \cdot NH_2$ siedet von 173—175° bei 751 mm.

Acetat $CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_9H_{17}$. Aus dem Jodid und Silberacetat. Ist eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit vom Siedep. 208,5°. Spez. Gew. 0,9200 bei 20°/20°; 0,91836 bei 20°/0°. Erstarrt beim Abkühlen.

Nononaphthen im Steinkohlenteer. In den Abfällen der Nitroxylbereitung aus Steinkohlenteerxylyl findet sich ein Nononaphthen C_9H_{18} ²⁾. Siedep. 137—139°. Spez. Gewicht 0,7662 bei 15°, das sich dem Nononaphthen aus dem Erdöl von Apscheron sehr ähnlich verhält. Nitrierung durch 8stündiges Erwärmen mit dem 5fachen Volumen Salpetersäure (Dichte 1,075) auf 125—130° liefert ein Nitriergemisch vom Siedep. 125—135° bei 40 mm, hauptsächlich tertiäre, weniger sekundäre und keine primären Nitroverbindungen enthaltend.

Sekundäres Nitrononaphthen $C_9H_{17}O_2N$. Farblose, sich allmählich gelb färbende Flüssigkeit, von scharfem, charakteristischem Geruch. Siedep. 220—224° unter Zersetzung; 115—120° bei 15 mm. Spez. Gewicht 0,9778 bei 20°. Gibt mit Brom ein Bromid $C_9H_{16}O_2NBr$. Das sekundäre **Amin** $C_9H_{17}NH_2$ hat den Siedep. 175—177° bei 748 mm. Spez. Gewicht 0,8314 bei 20°, Brechungsindex 1,445 bei 20°. — Pikrat $C_{15}H_{22}O_7N_4$. Viereckige Blättchen. Schmelzp. 173—174°. — Chloroplatinat $(C_9H_{17}NH_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$. Glänzende, gelbe Blättchen und Nadeln, verkohlt bei 290°. — **Oxalat** zersetzt sich bei 205°.

Tertiäres Nitrononaphthen $C_9H_{17}O_2N$. Anfangs farblos, später gelb. Siedep. 217 bis 225° unter Zersetzung; 102—105° bei 12 mm. Dichte 0,9771 bei 20°. Brechungskoeffizient 1,449 bei 20°. Das bei der Reduktion entstehende Amin läßt sich durch sein Pikrat zerlegen. Dasselbe löst sich nur zum Teil in Benzol, der Rückstand kann aus heißem Wasser umkristallisiert werden. — **Tertiäres Amin** $C_9H_{17}NH_2$ aus dem in Benzol löslichen Pikrat. Siedep. 175—176° bei 760 mm. Spez. Gewicht 0,8205 bei 15°; Brechungsindex 1,447 bei 21°. — Pikrat $C_{15}H_{22}O_7N_4$. Schmelzp. 176—177°. — Hydrochlorid $C_9H_{17}NH_2 \cdot HCl$. Schmelzp. ungefähr 155°. — Oxalat $C_{20}H_{40}O_4N_2$. Zersetzt sich bei ca. 270° unter Bräunung. — Platinchloridpopsalz ölig, später erstarrend. — **Tertiäres Amin** $C_9H_{17}NH_2$ aus dem in Benzol unlöslichen Pikrat. Siedep. 172—173° bei 773 mm. Spez. Gewicht 0,85 bei 20°; Brechungsindex 1,448. — Pikrat $C_{15}H_{22}O_7N_4$. Schmelzp. 187—188°. — Hydrochlorid $C_9H_{17}NH_2 \cdot HCl$. Schmelzp. 184—185°. $(C_9H_{17}NH_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$. Orange gelbe, kuvertförmige Blättchen. Zersetzt sich bei 290°, das Goldsalz bei 193—194°, das Oxalat bei 265°. Bei der Chlorierung mit feuchtem Chlor bei 30° in zerstreutem Tageslicht entstehen Monochloride $C_9H_{17}Cl$.

1) Konowalow, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **22**, 131 [1890].

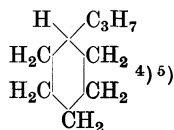
2) F. B. Ahrens, L. v. Mozdzenski, Zeitschr. f. angew. Chemie **21**, 1411 [1908].

Siedep. 103—104° bei 40 mm. Spez. Gewicht 0,9229 bei 20°. Das Bromierungsprodukt zersetzt sich bei der Destillation unter Bromwasserstoffabspaltung. Mit Brom und Aluminiumbromid entsteht **Tribrompseudocumol**. Schmelzpt. 234°.

Kohlenwasserstoff aus kalifornischem Petroleum¹⁾, Siedep. 134—135°, spez. Gew. 0,7591. Liefert mit Salpetersäure ein Nitroderivat vom Schmelzpt. 85° (Dinitromesitylen Schmelzpt. 86° [?]). **Chlorid** C₉H₁₇Cl²⁾.

Kohlenwasserstoff aus japanischem Petroleum³⁾.

Nonylen aus der Harzessenz: **Hexahydrocumol**



Siedep. 147—150°. Spez. Gew. 0,787 bei 20°.

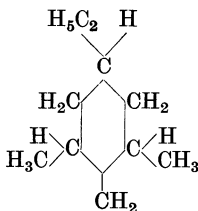
Kohlenwasserstoffe C₁₀H₂₀.

Mol.-Gewicht 140.

Zusammensetzung: 85,7% C, 14,3% H.

I. **α-Decanaphthen** aus der Naphtha von Apscheron; findet sich in der Fraktion 155 bis 165°^{6) 7)}. Siedep. 160—162°⁶⁾; 162—164°⁷⁾. Spez. Gew. 0,795 bei 0°; 0,783 bei 15°⁶⁾; 0,7936 bei 0°⁷⁾. Liefert mit Chlor ein **Monochlorid** C₁₀H₁₉Cl. Siedep. 202—206°. Spez. Gew. 0,9390 bei 0°⁶⁾. Siedep. 206—209°. Spez. Gew. 0,9335 bei 0°⁷⁾. Das **Acetat** C₁₀H₁₉O · C₂H₃O, angenehm nach Früchten riechende Flüssigkeit, siedet bei 227 bis 229°, spez. Gew. 0,9269 bei 0°, entsteht aus dem Chlorid mit Natriumacetat neben zwei isomeren Naphthylenen C₁₀H₁₈. Der **Alkohol** C₁₀H₁₉ · OH siedet bei 215°. Spez. Gew. 0,8856 bei 0°. **Dichlorid** C₁₀H₁₈Cl₂ siedet bei 60 mm von 160—165°. Gibt mit Chinolin ein **Terpen** C₁₀H₁₆ vom Siedep. 162—170°. **Chlorid** C₁₀H₁₇Cl₃. Siedep. 180—190° bei 60 mm.

II. **β-Decanaphthen** aus der Fraktion 160—170° der Naphtha von Apscheron⁸⁾: **s-Dimethyläthyl-naphthen** C₁₀H₂₀⁹⁾.



Die nach wiederholtem Fraktionieren und Behandeln mit rauchender Schwefelsäure resultierende Fraktion 168—170° enthält noch 2% Pseudocumol; nach Behandeln mit Salpeter-Schwefelsäure erhält man reines Decanaphthen¹⁰⁾. Siedep. 168,5—170° bei 752 mm. Spez. Gew. 0,7929 bei 20°/0°. Brom liefert bei Gegenwart von etwas Aluminiumbromid ein Gemisch von C₁₀H₁₁Br₃ und C₁₀H₁₀Br₄. Jod liefert unter anderen Produkten einen Kohlenwasserstoff, der beim Bromieren das Bromid C₁₀H₁₁Br₃ gibt, das wahrscheinlich mit dem **Tribromid** des **s-Dimethyläthylbenzols** identisch ist.

1) Mabery u. Hudson, Amer. Chem. Journ. **25**, 260 [1901].

2) Mabery u. Sieplein, Amer. Chem. Journ. **25**, 291 [1901].

3) Mabery u. Shinichi Takano, Amer. Chem. Journ. **25**, 302 [1901].

4) Kelbe, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 1970 [1886].

5) Renard, Annales de Chim. et de Phys. [1] **6**, 229 [1885].

6) Markownikoff u. Oglobin, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **15**, 332 [1883].

7) Zubkoff, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **22**, 64 [1890].

8) Markownikoff u. Subkoff, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **25**, 385 [1893]; Chem. Centralbl. **1893**, II, 857.

9) Markownikoff, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **30**, 605 [1898]; Chem. Centralbl. **1899**, I, 177.

10) Markownikoff u. Rudewitsch, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **30**, 586 [1898]; Chem. Centralbl. **1899**, I, 176.

Mit Chlor entstehen 2 **Monochloride** $C_{10}H_{19}Cl$. I. Siedep. 145—147° bei 110 mm; 213—216° bei ca. 760 mm. Spez. Gew. 0,9464 bei 20°/0°; 0,9612 bei 0°/0°. — II. Siedep. 147 bis 149° bei 110 mm; 216—219° bei ca. 760 mm. Spez. Gew. 0,9637 bei 0°/0°. — Ferner ein **Dichlorid** $C_{10}H_{18}Cl_2$. Siedep. 164—167° bei 60 mm. Spez. Gew. 1,0865 bei 20°/0°; 1,1022 bei 0°/0° und Polychloride.

Naphthylene $C_{10}H_{18}$. Aus den Monochloriden mit Natriumacetat neben den Essigestern. α) Siedep. 167,5—169°. β) Siedep. 169—171°. Lieferrn mit Brom ein

Decanaphthylendibromid $C_{10}H_{18}Br_2$. Siedep. 135—145° bei 23 mm neben wenig

Decanaphthenbromid $C_{10}H_{19}Br$. Siedep. 100—110° bei 23 mm.

Nitrosylchloridderivat. Ölig.

Essigsäuredecanaphthenester Siedep. 236—239°, besitzt Fruchtgeruch, spez. Gew. 0,9323 bei 0°/0°. Gibt durch Verseifung das

Decanaphthenol $C_{10}H_{19} \cdot OH$. Farblose Flüssigkeit; bei —18° noch flüssig. Siedep. 223,5—225,5°. Spez. Gew. 0,9064 bei 0°/0°; 0,8932 bei 20°/0°. Gibt ein Keton vom Siedep. 213—218°.

Terpen $C_{10}H_{16}$. Aus dem Dichlorid $C_{10}H_{18}Cl_2$ und Chinolin. Siedep. 173—177° bei 747 mm. Spez. Gew. 0,8618 bei 0°/0°.

Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{14}$. In geringer Menge mit wasserfreiem Kupfersulfat (bei 280°) aus den Naphthylenen oder aus Decanaphthenchlorid.

Salpetersäure 1,41 wirkt in der Kälte auf das β -Decanaphthen nicht ein, nach 6stündigem Erwärmen resultiert ein auch bei 20 mm nicht unzersetzt destillierendes Öl, das bei der Reduktion ein neutrales Produkt, Siedep. 210—215°, und ein Amingemisch, Siedep. 204 bis 220°, liefert.

Mit verdünnter Salpetersäure (spez. Gew. 1,075) entsteht bei 5—6stündigem Erhitzen auf 120—125° ein Gemisch von tertiären und sekundären Nitroprodukten.

Tertiäres Nitrodecanaphthen $C_{10}H_{19}NO_2$. Siedep. 146—148° bei 40 mm. Spez. Gew. 0,9977 bei 0°/0°; 0,9831 bei 20°/0°. Liefert ein

tertiäres Aminodecanaphthen. Siedep. 199—201° bei 754 mm. Spez. Gew. 0,8675 bei 0°/0°; 0,85305 bei 20°/0°. Brechungsexponent $n_D^{20} = 1,45209$.

Sekundäres Nitrodecanaphthen $C_{10}H_{19}NO_2$. Siedep. 148—150° bei 40 mm. Spez. Gew. 0,9931 bei 0°/0°; 0,9778 bei 20°/0°. Brechungsexponent $n_D^{20} = 1,4529$. Gibt mit Brom und Kalilauge ein

Bromonitrodecanaphthen $C_{10}H_{18}Br \cdot NO_2$. Farbloses, mit Wasserdämpfen flüchtiges Öl. Spez. Gew. 1,3740 bei 0°/0°; 1,3552 bei 20°/0°. Bei der Reduktion gibt das sekundäre Nitrodecanaphthen ein

sekundäres Aminodecanaphthen, Siedep. 202—204° bei 757 mm. Spez. Gew. 0,8683 bei 0°/0°; 0,85499 bei 20°/0°. Brechungsexponent $n_D^{20} = 1,45679$.

Keton aus tertiärem Amidodecanaphthen, Siedep. 200—210°, und

Keton aus sekundärem Amidodecanaphthen, Siedep. 200—215°, werden aus den neutralen Reduktionsprodukten durch Wasserdampfdestillation erhalten.

Naphthenol $C_{10}H_{20}O$. Aus dem tertiären Amidodecanaphthen (neben Naphthylen $C_{10}H_{18}$, Siedep. 167,5—171°. Spez. Gew. 0,8316 bei 0°/0°). Siedep. 204—206° bei 749 mm.

Naphthenol $C_{10}H_{20}O$, aus sekundärem Amidodecanaphthen, Siedep. 207—211°, ist ein Gemisch von tertiärem und sekundärem Alkohol.

III. **Isodecanaphthen** aus dem Erdöl von Balachany und Bibi-Eybat. Siedep. 150 bis 152°. Spez. Gew. 0,8043 bei 0° (Balachany) und 0,8072 bei 0° (Bibi-Eybat). **Chlorid** $C_{10}H_{19}Cl$. Siedep. 197—200°. Spez. Gew. 0,9679 bei 0°, neben anderen Chloriden. Liefert ein **Jodid** $C_{10}H_{19}Cl$, Siedep. 140—143° bei 40 mm; spez. Gew. 1,3437 bei 0° und ein Isomeres vom Siedep. 137—140°.

Deken aus dem Erdöl von Burmah¹). Siedep. 175,8° (korr.). Spez. Gew. 0,823 bei 0°.

Kohlenwasserstoff aus kalifornischem Petroleum²). Siedep. 161—162°. Spez. Gew. 0,7841 bei 20°. **Chlorid** $C_{10}H_{19}Cl$ ³). Siedep. 105—110° bei 50 mm. Spez. Gewicht 0,9470 bei 20°.

Kohlenwasserstoff aus dem japanischen Petroleum⁴). Siedep. 160—162°. Spez. Gewicht 0,7902 bei 20°. Brechungsindex 1,4418.

1) Warren u. Storer, Zeitschr. f. Chemie 1868, 231.

2) Mabery u. Hudson, Amer. Chem. Journ. 25, 262, 267, 271, 273, 280 [1901].

3) Mabery u. Sieplein, Amer. Chem. Journ. 25, 292 [1901].

4) Mabery u. Shinichi Takano, Amer. Chem. Journ. 25, 302 [1901].

Kohlenwasserstoffe C₁₁H₂₂.

Mol.-Gewicht 154.

Zusammensetzung: 85,7% C, 14,3% H.

Kohlenwasserstoff aus canadischem Petroleum¹⁾ 2). Siedep. 196—197°. Spez. Gew. 0,7729 bei 20°. Brechungsexponent $n = 1,4219$.

Kohlenwasserstoff aus California-Petroleum³⁾. Siedep. 195°. Spez. Gew. 0,8044 bei 20°. Siedep. 125—130° bei 35 mm. Spez. Gewicht 0,9583 bei 20°. Brechungsindex 1,476. Gibt ein **Chlorid** C₁₁H₂₁Cl⁴⁾.

Kohlenwasserstoff aus japanischem Petroleum⁵⁾. Siedep. 190—192°. Spez. Gewicht 0,8061 bei 20°.

Kohlenwasserstoff aus der Fraktion 180—185° der Naphtha von Apscheron⁶⁾. Siedep. 179—181°. Spez. Gew. 0,8119 bei 0°. Liefert beim Chlorieren in der Hitze ein flüssiges Gemenge von Isomerin⁷⁾. Siedep. 210—225°.

Kohlenwasserstoffe C₁₂H₂₄.

Mol.-Gewicht 168.

Zusammensetzung: 85,7% C, 14,3% H.

Kohlenwasserstoff aus dem Trentonkalkpetroleum von Ohio⁸⁾. Siedep. 211—213°. Spez. Gew. 0,7970 bei 20°. Brechungsindex 1,4350. Molekularrefraktion 55,0 (ber. 54,24). Mol.-Gew. 173 (ber. 168).

Kohlenwasserstoff aus dem canadischen Petroleum⁹⁾. Siedep. 216° bei 760 mm. **Chlorid** C₁₂H₂₃Cl. Siedep. 160° bei 15 mm. Spez. Gew. 0,9145 bei 20°.

Ein **Kohlenwasserstoff** C₁₂H₂₄ vom Siedep. 216,2° findet sich im nordamerikanischen Erdöle²⁾.

Kohlenwasserstoff aus dem Erdöl von Burmah¹⁰⁾. Siedep. 232,7° (korr.). Spez. Gew. 0,8445 bei 0°.

Kohlenwasserstoff aus dem californischen Petroleum (Santa Barbara)¹¹⁾. Siedep. 216°. Brechungsexponent 1,4649. **Chlorid** C₁₂H₁₃Cl¹²⁾. Siedep. 130—135° bei 17 mm. Spez. Gewicht 0,9616 bei 20°. Brechungsindex 1,480.

Kohlenwasserstoff aus japanischem Petroleum¹³⁾.

Kohlenwasserstoff aus der Fraktion 196—197° der Naphtha von Apscheron¹⁴⁾. Siedep. 196,9—197°. Spez. Gew. 0,8055 bei 14°.

Kohlenwasserstoffe C₁₃H₂₆.

Mol.-Gewicht 182.

Zusammensetzung: 85,7% C, 14,3% H.

Kohlenwasserstoff aus dem canadischen Petroleum⁹⁾. Siedep. 228—230° bei 760 mm. Spez. Gew. 0,8087 bei 20°. **Chlorid** C₁₃H₂₅Cl¹⁵⁾. Siedep. 165° bei 15 mm. Spez. Gew. 0,9221 bei 20°.

1) Mabery, Amer. Chem. Journ. **19**, 467 [1897].

2) Warren, Mem. Amer. Acad. of Arts and Science **9**; **10**; Amer. Journ. of Science **39**, 327; **40**; **41**; **45**, 262; **46**.

3) Mabery u. Hudson, Amer. Chem. Journ. **25**, 263, 268, 271, 280 [1901].

4) Mabery u. Sieplein, Amer. Chem. Journ. **25**, 293 [1901].

5) Mabery u. Shinichi Takano, Amer. Chem. Journ. **25**, 302 [1901].

6) Kißner, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **15**, 335 [1883].

7) Markownikoff u. Oglobin, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **15**, 337 [1883].

8) Ch. Mabery u. O. Palm, Amer. Chem. Journ. **33**, 254 [1905].

9) Mabery, Amer. Chem. Journ. **33**, 264 [1905].

10) Warren u. Storer, Zeitschr. f. Chemie **1868**, 231.

11) Mabery u. Hudson, Amer. Chem. Journ. **25**, 264 [1901].

12) Mabery u. Sieplein, Amer. Chem. Journ. **25**, 294 [1901].

13) Mabery u. Shinichi Takano, Amer. Chem. Journ. **25**, 303 [1901].

14) Markownikoff u. Oglobin, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **15**, 338 [1883].

15) Mabery, Amer. Chem. Journ. **33**, 265 [1905].

Kohlenwasserstoff aus dem Trentonkalkpetroleum (Ohio)¹⁾. Siedep. 223—225°; 123—125° bei 30 mm. Spez. Gew. 0,8055 bei 20°. Brechungsindex 1,4400. Molekularrefraktion 59,55. Mol.-Gew. 181,6.

Kohlenwasserstoff aus California-Petroleum²⁾. Siedep. 230—232°. Spez. Gewicht 0,8134 bei 20°. Brechungsindex 1,4745. **Chlorid** C₁₃H₂₅Cl³⁾. Siedep. 140—145° bei 17 mm. Spez. Gewicht 0,9747 bei 20°.

Ein **Kohlenwasserstoff** C₁₃H₂₆ vom Siedep. 235,0° findet sich im nordamerikanischen Erdöl⁴⁾.

Kohlenwasserstoff aus dem Erdöl von Burmah⁵⁾. Siedep. 232,7° (korr.). Spez. Gew. 0,8445 bei 0°.

Kohlenwasserstoffe C₁₄H₂₈.

Mol.-Gewicht 196.

Zusammensetzung: 85,7% C, 14,3% H.

Kohlenwasserstoff aus canadischem Petroleum⁶⁾. Siedep. 141—143° bei 50 mm. Spez. Gew. 0,8096 bei 20°. **Chlorid** C₁₄H₂₇Cl. Siedep. 180° bei 15 mm. Spez. Gew. 0,9288 bei 20°.

Kohlenwasserstoff aus Trentonkalkpetroleum (Ohio)⁷⁾. Siedep. 138—140° bei 30 mm. Spez. Gew. 0,8129 bei 20°. Brechungsindex 1,4437. Molekularrefraktion 64,10. Mol.-Gew. 195,2.

Tetradecanaphthen aus Californiapetroleum⁸⁾. Siedep. 144—146° bei 50 mm. Spez. Gewicht 0,8154. Brechungsindex 1,4423. **Chlorid** C₁₄H₂₉Cl³⁾. Siedep. 150—155° bei 13 mm. Spez. Gewicht 0,9748 bei 20°/20°. Brechungsindex 1,493.

Tetradecanaphthen aus russischem Petroleum (Baku)⁹⁾. Siedep. 240—241° (korr.). Spez. Gew. 0,8390 bei 0°; 0,8190 bei 17°.

Kohlenwasserstoff aus russischem Petroleum. Siedep. 240—250°¹⁰⁾.

Kohlenwasserstoffe C₁₅H₃₀.

Mol.-Gewicht 210.

Zusammensetzung: 85,7% C, 14,3% H.

Kohlenwasserstoff aus canadischem Petroleum¹¹⁾. Siedep. 159—160° bei 50 mm. Spez. Gew. 0,8192 bei 20°. Brechungsindex 1,452. **Chlorid** C₁₅H₂₉Cl¹²⁾. Siedep. 190° bei 15 mm. Spez. Gew. 0,9358 bei 20°. Brechungsindex 1,455.

Kohlenwasserstoff aus Trentonkalkpetroleum (Ohio)¹³⁾. Siedep. 152—154° bei 30 mm. Spez. Gew. 0,8204 bei 20°. Brechungsindex 1,4480. Molekularrefraktion 68,50. Mol.-Gew. 208,3.

Kohlenwasserstoff aus californischem Petroleum⁸⁾. Siedep. 160—162° bei 50 mm. Spez. Gew. 0,8171. — **Chlorid** C₁₅H₂₉Cl³⁾. Siedep. 170—175° bei 14 mm. Spez. Gew. 0,9771 bei 20°/20°. Brechungsindex 1,493.

Pentadecanaphthen aus russischem Petroleum (Baku)¹⁴⁾. Siedep. 246—248°. Spez. Gew. 0,8294 bei 17°; 0,8265 bei 20°. Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Oxalsäure, Essigsäure und andere flüchtige Säuren.

Kohlenwasserstoff aus russischem Petroleum¹⁵⁾. Siedep. 240—250°.

1) Mabery u. Palm, Amer. Chem. Journ. **33**, 265 [1905].

2) Mabery u. Hudson, Amer. Chem. Journ. **25**, 281 [1901].

3) Mabery u. Sieplein, Amer. Chem. Journ. **25**, 295 [1901].

4) Warren, Mem. Amer. Acad. of Arts and Science **9**; **10**; Amer. Journ. of Science **39**, 327; **40**; **41**; **45**, 262; **46**.

5) Warren u. Storer, Zeitschr. f. Chemie **1868**, 232.

6) Mabery, Amer. Chem. Journ. **33**, 265 [1905].

7) Mabery u. Palm, Amer. Chem. Journ. **33**, 255 [1905].

8) Mabery u. Hudson, Amer. Chem. Journ. **25**, 282 [1901].

9) Markownikoff u. Oglobin, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **15**, 339 [1883].

10) Markownikoff u. Oglobin, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **14**, 36 [1882].

11) Mabery, Amer. Chem. Journ. **33**, 267 [1905].

12) Mabery, Amer. Chem. Journ. **33**, 268 [1905].

13) Mabery u. Palm, Amer. Chem. Journ. **33**, 256 [1905].

14) Mabery u. Sieplein, Amer. Chem. Journ. **25**, 296 [1901].

15) Markownikoff u. Oglobin, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 734 [1882].

Kohlenwasserstoffe C₁₆H₃₂.

Mol.-Gewicht 224.

Zusammensetzung: 85,7% C, 14,3% H.

Kohlenwasserstoff aus Trentonkalkpetroleum (Ohio)¹). Siedep. 164—168° bei 30 mm. Spez. Gew. 0,8254 bei 20°. Brechungsindex 1,4510. Molekularrefraktion 73,08. Mol.-Gew. 226.**Kohlenwasserstoffe C₁₇H₃₄.**

Mol.-Gewicht 238.

Zusammensetzung: 85,7% C, 14,3% H.

Kohlenwasserstoff aus Trentonkalkpetroleum (Ohio)¹). Siedep. 177—179° bei 30 mm. Spez. Gew. 0,8335 bei 20°. Brechungsindex 1,4545. Molekularrefraktion 77,50. Mol.-Gew. 238.**Kohlenwasserstoffe C₁₈H₃₆.**

Mol.-Gewicht 252.

Zusammensetzung: 85,7% C, 14,3% H.

Anthemen. Aus den Blüten von *Anthemis nobilis* durch Extraktion mit Ligroin²). Feine mikroskopische Nadeln. Schmelzp. 63—64°. Siedep. 440°. Spez. Gew. 0,942 bei 15°. Geruch- und geschmacklos.**Kohlenwasserstoffe C₁₉H₃₈.**

Mol.-Gewicht 266.

Zusammensetzung: 85,7% C, 14,3% H.

Kohlenwasserstoff aus pennsylvanischem Petroleum³). Brechungsindex 1,4515. Mol.-Gew. 267.**Kohlenwasserstoffe C₂₁H₄₂.**

Mol.-Gewicht 294.

Zusammensetzung: 85,7% C, 14,3% H.

Kohlenwasserstoff aus dem pennsylvanischen Petroleum⁴). Siedep. 230—232° bei 50 mm. Spez. Gew. 0,8424 bei 20°.**Kohlenwasserstoffe C₂₂H₄₄.**

Mol.-Gewicht 308.

Zusammensetzung: 85,7% C, 14,3% H.

Kohlenwasserstoff aus dem pennsylvanischen Petroleum⁵). Siedep. 240—242° bei 50 mm. Spez. Gew. 0,8296 bei 20°.**Kohlenwasserstoffe C₂₃H₄₆.**

Mol.-Gewicht 322.

Zusammensetzung: 85,7% C, 14,3% H.

Kohlenwasserstoff aus pennsylvanischem Petroleum⁶). Siedep. 258—260° bei 50 mm. Spez. Gew. 0,8569 bei 20°. Brechungsindex 1,4714. Molekularrefraktion 105,31.**Kohlenwasserstoffe C₂₄H₄₈.**

Mol.-Gewicht 336.

Zusammensetzung: 85,7% C, 14,3% H.

Kohlenwasserstoff aus pennsylvanischem Petroleum⁷). Siedep. 272—274° bei 50 mm. Spez. Gew. 0,8582 bei 20°/40°. Brechungsindex 1,4726. Molekularrefraktion 109,75.¹) Mabery u. Palm, Amer. Chem. Journ. **33**, 257 [1905].²) Naudin, Bulletin de la Soc. chim. **41**, 484 [1884].³) Mabery, Amer. Chem. Journ. **28**, 182 [1902].⁴) Mabery, Amer. Chem. Journ. **28**, 185 [1902].⁵) Mabery, Amer. Chem. Journ. **28**, 186 [1902].⁶) Mabery, Amer. Chem. Journ. **28**, 188 [1902].⁷) Mabery, Amer. Chem. Journ. **28**, 190 [1902].

Kohlenwasserstoffe C₂₆H₅₂.

Mol.-Gewicht 364.

Zusammensetzung: 85,7% C, 14,3% H.

Kohlenwasserstoff aus pennsylvanischem Petroleum¹⁾. Siedep. 280—282° bei 50 mm. Spez. Gew. 0,8580 bei 20°. Brechungsindex 1,4725. Molekularrefraktion 119,12.

Kohlenwasserstoffe C₂₇H₅₄.

Mol.-Gewicht 378.

Zusammensetzung: 85,7% C, 14,3% H.

Ceroten.C₂₇H₅₄.**Vorkommen:** Im Wiesenheu²⁾. Krystalle. Schmelzp. 65—66°.

Bei der Destillation von chinesischem Wachs wird ein **Ceroten** C₂₇H₅₄³⁾ erhalten, das eine paraffinartige Masse vom Schmelzp. 57—58° vorstellt.

Kohlenwasserstoffe C₃₀H₆₀.

Mol.-Gewicht 420.

Zusammensetzung: 85,7% C, 14,3% H.

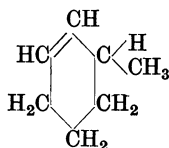
Melen.C₃₀H₆₀.**Vorkommen:** Es findet sich im pennsylvanischen Petroleum⁴⁾.**Bildung:** Bei der Destillation von Bienenwachs⁵⁾ 6).**Physikalische und chemische Eigenschaften:** Krystalle. Schmelzp. 62°.**Cyclische Polymethylene C_nH_{2n-2} (Naphthylene).**

Die ungesättigten cyclischen Kohlenwasserstoffe geben mit Formaldehyd und Schwefelsäure feste, schwer lösliche Kondensationsprodukte, sog. Formolite, und können dadurch von den anderen Kohlenwasserstoffen getrennt werden⁷⁾. Zum Teil liegen in den wasserstoffärmeren Verbindungen C_nH_{2n-2} nicht ungesättigte Verbindungen vor, sondern polycyclische Ringsysteme; jedoch ist diese Frage noch sehr wenig geklärt.

Kohlenwasserstoffe C₇H₁₂.

Mol.-Gewicht 96.

Zusammensetzung: 87,5% C, 12,5% H.

Kohlenwasserstoff aus der Harzessenz, Tetrahydrotoluol⁸⁾.

1) Mabery, Amer. Chem. Journ. **28**, 192 [1902].

2) König u. Kiesow, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **6**, 500 [1873].

3) Brodie, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **67**, 210 [1848].

4) Storer, Zeitschr. f. Chemie **1868**, 231.

5) Ettling, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **2**, 255 [1832].

6) Brodie, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **71**, 156 [1849].

7) Nastjukoff, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **36**, 881 [1904]; Chem. Centralbl. **1904**, II, 1043. — V. F. Herr, Petroleum **1909**, 1339; Chem.-Ztg. **34**, 893 [1910].

8) Renard, Annales de Chim. et de Phys. [6] **1**, 231 [1884]. — Maquenne, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **114**, 677, 918, 1066 [1892]; Bulletin de la Soc. chim. **9**, 129, [1893].

Siedep. 103—105°. Spez. Gew. 0,797 bei 18°. Absorbiert lebhaft Sauerstoff. Mit konz. Schwefelsäure entstehen neben Hexahydrotoluol und etwas Toluol zwei isomere Diheptine (C_7H_{12})₂, Siedep. 230—235°, von denen das eine in der Schwefelsäure löslich und an der Luft leicht oxydierbar, das andere darin unlöslich und an der Luft beständig ist.

Kohlenwasserstoffe C_8H_{14} .

Mol.-Gewicht 110.

Zusammensetzung: 87,3% C, 12,7% H.

Kohlenwasserstoff aus Louisianapetroleum (Jennings)¹). Siedep. 120,5°. Spez. Gew. 0,7747 bei 24°/4°. Brechungsindex 1,4260 bei 25°.

Kohlenwasserstoff aus der Harzessenz, Tetrahydroxylol $C_6H_8(CH_3)_2$ ²). Siedep. 129—132°. Spez. Gewicht 0,8158 bei 20°. Addiert in Äther 2 Atome Brom; bei direkter Bromeinwirkung entsteht ein **Tribromderivat** $C_8H_{11}Br_3$. Krystalle aus Äther. Schmelzp. 246°.

Kohlenwasserstoffe C_9H_{16} .

Mol.-Gewicht 124.

Zusammensetzung: 12,9% C, 87,1% H.

Kohlenwasserstoff aus Louisianapetroleum¹). Siedep. 145,7°. Spez. Gew. 0,7992 bei 24°/4°. Brechungsindex 1,4370 bei 25°.

Kohlenwasserstoff aus der Harzessenz³), Tetrahydrocumol $C_6H_9(C_3H_7)$. Siedep. 155°.

Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{18}$.

Mol.-Gewicht 138.

Zusammensetzung: 87,0% C, 13,0% H.

Kohlenwasserstoff aus Harzessenz. Siedep. 149—152°⁴). Wird von Chlorwasserstoff, Salpetersäure oder Brom (im Dunkeln) nicht angegriffen.

Kohlenwasserstoff aus Louisianapetroleum (Jennings)¹). Siedep. 168—170° bei 760 mm. Spez. Gew. 0,8146 bei 22°/4°. Brechungsindex 1,4460 bei 25°.

Kohlenwasserstoffe $C_{11}H_{20}$.

Mol.-Gewicht 152.

Zusammensetzung: 86,8% C, 13,2% H.

Kohlenwasserstoff aus Louisianapetroleum (Jennings)⁵). Siedep. 180—185° bei 760 mm; 110—115° bei 80 mm. Spez. Gew. 0,8373 bei 22°. Riecht terpeninartig.

Kohlenwasserstoffe $C_{12}H_{22}$.

Mol.-Gewicht 166.

Zusammensetzung: 86,8% C, 13,2% H.

Kohlenwasserstoff aus Louisianapetroleum (Anse la Butte)⁶). Siedep. 205—210° bei 760 mm. Spez. Gew. 0,8479 bei 27 mm. Besitzt Terpeninölgeruch.

Kohlenwasserstoff aus Louisianapetroleum (Welsh)⁵). Siedep. 145—150° bei 80 mm. Spez. Gew. 0,8551 bei 22°. Brechungsindex 1,4662 bei 25°.

Kohlenwasserstoff aus Louisianapetroleum (Jennings)¹). Siedep. 215—217° bei 760 mm. Spez. Gew. 0,8511 bei 22°/4°. Brechungsindex 1,4640 bei 25°.

1) Coates, Journ. Amer. Chem. Soc. **28**, 387 [1906].

2) Renard, Annales de Chim. et de Phys. [6] **1**, 236 [1884].

3) Renard, Annales de Chim. et de Phys. [6] **1**, 239 [1884].

4) Renard, Bulletin de la Soc. chim. **36**, 215 [1881]; **38**, 252 [1882].

5) Coates u. Best, Journ. Amer. Chem. Soc. **27**, 1317 [1905].

6) Coates u. Best, Journ. Amer. Chem. Soc. **25**, 1158 [1903].

Kohlenwasserstoffe C₁₃H₂₄.

Mol.-Gewicht 180.

Zusammensetzung: 86,7% C, 13,3% H.

Kohlenwasserstoff aus californischem Rohöl (Santa Barbara) ¹⁾. Siedep. 150—155° bei 60 mm. Spez. Gew. 0,8621 bei 20°. Brechungsindex 1,4681. Mol.-Gewicht 181,5.**Kohlenwasserstoff** aus Louisianapetroleum (Jennings) ²⁾. Siedep. 150—155° bei 80 mm; 235—238° bei 760 mm ³⁾. Spez. Gew. 0,8649 bei 22°. Brechungsindex 1,4692 bei 25°.**Kohlenwasserstoff** aus Louisianapetroleum (Welsh) ²⁾. Siedep. 165—170° bei 100 mm. Spez. Gew. 0,8679 bei 25°. Brechungsindex 1,4666 bei 25°.**Kohlenwasserstoff** aus Louisianapetroleum (Bayon Bouillou) ²⁾. Siedep. 140—145° bei 33 mm. Spez. Gew. 0,8557 bei 25°. Brechungsindex 1,4691 bei 25°.**Kohlenwasserstoffe C₁₄H₂₆.**

Mol.-Gewicht 196.

Zusammensetzung: 85,7% C, 14,3% H.

Kohlenwasserstoff aus Louisianapetroleum ⁴⁾ (Anse la Butte). Siedep. 160—165° bei 60 mm. Spez. Gew. 0,8785 bei 29°.**Kohlenwasserstoff** aus Texaspetroleum ⁵⁾. Siedep. 125—130° bei 25 mm. Spez. Gew. 0,8711. Mol.-Refr. 62,39.**Kohlenwasserstoff** aus Gondangwachs ⁶⁾ (Cera fici cerifluae) (nativ?). Siedep. 220°.**Kohlenwasserstoffe C₁₅H₂₈.**

Mol.-Gewicht 208.

Zusammensetzung: 86,5% C, 13,5% H.

Kohlenwasserstoff aus Texaspetroleum ⁷⁾. Siedep. 140—145° bei 25 mm. Spez. Gew. 0,8788.**Kohlenwasserstoffe C₁₆H₃₀.**

Mol.-Gewicht 222.

Zusammensetzung: 86,5% C, 13,5% H.

Kohlenwasserstoff aus Texaspetroleum ⁷⁾. Siedep. 160—165° bei 25 mm. Spez. Gew. 0,8894. Brechungsindex 1,4672.**Kohlenwasserstoff** aus californischem Rohöl (Santa Barbara) ⁸⁾. Siedep. 175—180° bei 60 mm. Spez. Gew. 0,8808 bei 20°. Brechungsindex 1,47°. Mol.-Gewicht 216,7.**Kohlenwasserstoffe C₁₇H₃₂.**

Mol.-Gewicht 236.

Zusammensetzung: 86,4% C, 13,6% H.

Kohlenwasserstoff aus Louisianapetroleum (Welsh) ²⁾. Siedep. 175—180° bei 33 mm. Spez. Gew. 0,8736 bei 28°. Brechungsindex 1,4760 bei 25°.**Kohlenwasserstoff** aus Texaspetroleum ⁷⁾. Siedep. 175—180° bei 25 mm. Spez. Gewicht 0,8966.**Kohlenwasserstoffe C₁₉H₃₆.**

Mol.-Gewicht 264.

Zusammensetzung: 86,4% C, 13,6% H.

Kohlenwasserstoff aus Trentonkalkpetroleum ⁹⁾ (Ohio). Siedep. 198—202° bei 30 mm. Spez. Gew. 0,8471 bei 20°. Brechungsindex 1,4614. Molekularrefraktion 85,57.¹⁾ Mabery, Amer. Chem. Journ. **33**, 271 [1905].²⁾ Coates u. Best, Journ. Amer. Chem. Soc. **27**, 1317 [1905].³⁾ Coates, Journ. Amer. Chem. Soc. **28**, 387 [1906].⁴⁾ Coates u. Best, Journ. Amer. Chem. Soc. **25**, 1158 [1903].⁵⁾ Mabery u. Buck, Journ. Amer. Chem. Soc. **22**, 554 [1900].⁶⁾ Greshoff u. Sack, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **20**, 73 [1901].⁷⁾ Mabery u. Buck, Journ. Amer. Chem. Soc. **22**, 555 [1900].⁸⁾ Mabery, Amer. Chem. Journ. **33**, 272 [1905].⁹⁾ Mabery u. Palm, Amer. Chem. Journ. **33**, 258 [1905].

Kohlenwasserstoff aus Texaspetroleum¹⁾. Siedep. 195—200° bei 25 mm. Spez. Gew. 0,9070.

Kohlenwasserstoff aus dem Petroleum von Grossny²⁾. Spez. Gew. 0,908.

Kohlenwasserstoffe $C_{21}H_{40}$.

Mol.-Gewicht 292.

Zusammensetzung: 86,3% C, 13,7% H.

Kohlenwasserstoff aus Trentonkalkpetroleum (Ohio)³⁾. Siedep. 213—217° bei 30 mm. Spez. Gew. 0,8417 bei 20°. Brechungsindex 1,4650.

Kohlenwasserstoff aus Petroleum von Grossny²⁾. Spez. Gew. 0,908.

Kohlenwasserstoffe $C_{22}H_{42}$.

Mol.-Gewicht 306.

Zusammensetzung: 86,3% C, 13,7% H.

Kohlenwasserstoff aus Trentonkalkpetroleum (Ohio)⁴⁾. Siedep. 224—227° bei 30 mm. Spez. Gew. 0,8614 bei 20°. Brechungsindex 1,4690.

Kohlenwasserstoff aus Petroleum von Grossny²⁾. Spez. Gew. 0,908.

Kohlenwasserstoffe $C_{24}H_{46}$.

Mol.-Gewicht 334.

Zusammensetzung: 86,2% C, 13,8% H.

Kohlenwasserstoff aus Trentonkalkpetroleum (Ohio)⁵⁾. Siedep. 237—240°. Spez. Gew. 0,8639 bei 20°. Brechungsindex 1,4715.

Kohlenwasserstoff aus dem Petroleum von Grossny²⁾. Spez. Gew. 0,913.

Kohlenwasserstoffe $C_{27}H_{52}$.

Mol.-Gewicht 376.

Zusammensetzung: 86,2% C, 13,8% H.

Kohlenwasserstoff aus pennsylvanischem Petroleum⁶⁾. Siedep. 292—294° bei 50 mm. Spez. Gew. 0,8688 bei 26°. Brechungsindex 1,4722. Molekularrefraktion 1,4722.

Kohlenwasserstoffe $C_{28}H_{54}$.

Mol.-Gewicht 390.

Zusammensetzung: 86,1% C, 13,9% H.

Kohlenwasserstoff aus pennsylvanischem Petroleum⁷⁾. Siedep. 310—312° bei 50 mm. Spez. Gew. 0,8694 bei 20°. Brechungsexponent 1,480. Molekularrefraktion 126,78.

Kohlenwasserstoffe $C_{35}H_{68}$.

Mol.-Gewicht 488.

Zusammensetzung: 86,1% C, 13,9% H.

Kohlenwasserstoff aus dem Petroleum von Grossny²⁾. Spez. Gew. 0,916.

Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-4} .

Kohlenwasserstoffe C_6H_8 .

Mol.-Gewicht 80.

Zusammensetzung: 90,0% C, 10,0% H.

Hexen aus dem Steinöl von Amiano⁸⁾. Siedep. 85,5°.

1) Mabery u. Buck, Journ. Amer. Chem. Soc. **22**, 555 [1900].

2) Charitschkoff, Chem. Revue üb. d. Fett- u. Harzind. **10**, **11** [1903/04]; Chem. Centralbl. **1904**, I, 409.

3) Mabery u. Palm, Journ. Amer. Chem. Soc. **33**, 258 [1900].

4) Mabery u. Palm, Amer. Chem. Journ. **33**, 259 [1905].

5) Mabery u. Palm, Amer. Chem. Journ. **33**, 260 [1905].

6) Mabery, Amer. Chem. Journ. **28**, 193 [1902].

7) Mabery, Amer. Chem. Journ. **28**, 195 [1902].

8) Dumas, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **6**, 257 [1833].

Kohlenwasserstoffe C₁₀H₁₆.

Mol.-Gewicht 136.

Zusammensetzung: 88,2% C, 11,8% H.

Kohlenwasserstoff aus Naphtha¹⁾. Siedep. 173—176°.**Kohlenwasserstoffe C₁₄H₂₄.**

Mol.-Gewicht 192.

Zusammensetzung: 88,5% C, 11,5% H.

Kohlenwasserstoff aus (Kännelkohle-)Teeröl²⁾. Siedep. 240°.**Kohlenwasserstoffe C₁₆H₂₈.**

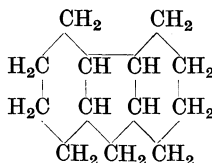
Mol.-Gewicht 218.

Zusammensetzung: 87,3% C, 12,7% H.

Kohlenwasserstoff aus Teeröl der Kännelkohle³⁾ (nativ?). Siedep. 280°.**Kohlenwasserstoff** aus Louisianapetroleum⁴⁾ (Jennings). Siedep. 200—205° bei 80 mm. Spez. Gew. 0,8801 bei 22°. Brechungsindex 1,4805 bei 25°.**Kohlenwasserstoff** aus Louisianapetroleum⁴⁾ (Bayon Bouillou). Siedep. 170—175° bei 33 mm. Spez. Gew. 0,8871 bei 29°. Brechungsindex 1,4828 bei 25°.**Kohlenwasserstoffe C₁₇H₃₀.**

Mol.-Gewicht 234.

Zusammensetzung: 87,2% C, 12,8% H.

Kohlenwasserstoff aus Louisianapetroleum (Anse la Butte)⁵⁾. Spez. Gew. 0,9009 bei 29°. Wahrscheinlich ein Derivat des Dihexahydrofluorens**Kohlenwasserstoff** aus Santa-Barbarapetroleum (Californien)⁶⁾. Siedep. 190—195° bei 60 mm. Spez. Gew. 0,8919 bei 20°. Brechungsindex 1,4778. Mol.-Gew. 240.**Kohlenwasserstoff** aus Louisianapetroleum (Bayon Bouillou)⁴⁾. Siedep. 190—195° bei 33 mm. Spez. Gew. 0,8966 bei 27°. Brechungsindex 1,4883.**Kohlenwasserstoffe C₁₈H₃₂.**

Mol.-Gewicht 248.

Zusammensetzung: 87,1% C, 12,9% H.

Kohlenwasserstoff aus Louisianapetroleum⁴⁾ (Bayon Bouillou). Siedep. 200—205° bei 33 mm. Spez. Gew. 0,9006 bei 27°. Brechungsindex 1,4916 bei 25°.**Kohlenwasserstoff** aus Santa-Barbarapetroleum (Californien)⁷⁾. Siedep. 210—215° bei 60 mm. Spez. Gew. 0,8996 bei 20°. Brechungsindex 1,484 bei 20°. Mol.-Refrakt. 78,86. Mol.-Gew. 248.

1) Rudewitsch, Journ. f. prakt. Chemie [2] **48**, 191 [1893]; Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **25**, 284 [1893].

2) Schorlemmer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **139**, 245 [1866].

3) Schorlemmer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **139**, 246 [1866].

4) Coates u. Best, Journ. Amer. Chem. Soc. **27**, 1317 [1905].

5) Coates u. Best, Journ. Amer. Chem. Soc. **25**, 1158 [1903].

6) Mabery, Amer. Chem. Journ. **33**, 272 [1905].

7) Mabery, Amer. Chem. Journ. **33**, 273 [1905].

Kohlenwasserstoffe C₁₉H₃₄.

Mol.-Gewicht 262.

Zusammensetzung: 87,0% C, 13,0% H.

Kohlenwasserstoff aus dem Louisianapetroleum (Bayon Bouillou)¹⁾. Siedep. 225 bis 230° bei 33 mm. Spez. Gew. 0,9104 bei 28°. Brechungsindex 1,4972 bei 25°.**Kohlenwasserstoffe C₂₁H₃₈.**

Mol.-Gewicht 290.

Zusammensetzung: 86,9% C, 13,1% H.

Kohlenwasserstoff aus Texaspetroleum²⁾. Siedep. 215—220° bei 25 mm. Spez. Gew. 0,9163.**Kohlenwasserstoffe C₂₃H₄₂.**

Mol.-Gewicht 318.

Zusammensetzung: 86,8% C, 13,2% H.

Kohlenwasserstoff aus dem Trentonkalkpetroleum (Ohio)³⁾. Siedep. 253—255° bei 30 mm. Spez. Gew. 0,8842 bei 20°. Brechungsindex 1,4797.**Kohlenwasserstoff** aus dem Texaspetroleum²⁾. Siedep. 240—245° bei 25 mm. Spez. Gew. 0,9306.**Kohlenwasserstoffe C₂₄H₄₄.**

Mol.-Gewicht 332.

Zusammensetzung: 86,8% C, 13,2% H.

Kohlenwasserstoff aus Trentonkalkpetroleum (Ohio)⁴⁾. Siedep. 263—265° bei 30 mm. Spez. Gew. 0,8864 bei 20°. Brechungsindex 1,4802.**Kohlenwasserstoff** aus Santa-Barbarapetroleum (Californien)⁵⁾. Siedep. 250—255° bei 60 mm. Spez. Gew. 0,9299 bei 20°. Mol.-Gewicht in Naphthalin 329, 330.**Kohlenwasserstoff C₂₅H₄₆.**

Mol.-Gewicht 346.

Zusammensetzung: 86,7% C, 13,3% H.

Kohlenwasserstoff aus Trentonkalkpetroleum (Ohio)⁴⁾. Siedep. 275—278° bei 30 mm. Spez. Gew. 0,8912 bei 20°. Brechungsindex 1,4810.**Kohlenwasserstoff** aus Texaspetroleum²⁾. Siedep. 270—275° bei 25 mm. Spez. Gew. 0,9410.**Kohlenwasserstoffe C₂₇H₅₀.**

Mol.-Gewicht 374.

Zusammensetzung: 86,6% C, 13,4% H.

Kohlenwasserstoff aus dem canadischen Petroleum. Spez. Gew. 0,8688 bei 26°.**Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6}.****Kohlenwasserstoff C₁₀H₁₄.**

Mol.-Gewicht 134.

Zusammensetzung: 89,6% C, 10,4% H.

Wurde im Petroleum von Colibasi in Rumänien gefunden⁶⁾, in den zwischen 90° und 200° übergelenden Anteilen. Weder seiner physikalischen noch seiner chemischen Beschaffenheit nach näher untersucht.1) Coates u. Best, Journ. Amer. Chem. Soc. **27**, 1317 [1905].2) Mabery u. Buck, Journ. Amer. Chem. Soc. **22**, 555 [1900].3) Mabery u. Palm, Amer. Chem. Journ. **33**, 261 [1905].4) Mabery u. Palm, Amer. Chem. Journ. **33**, 262 [1905].5) Mabery, Amer. Chem. Journ. **33**, 274 [1905].6) Poni, Moniteur intérêts pétrol. Roumains **3** [1902]. — Höfer, Das Erdöl und seine Verwandten. Braunschweig 1906. 2. Aufl. S. 73.

Kohlenwasserstoff $C_{11}H_{16}$.

Mol.-Gewicht 148.

Zusammensetzung: 89,2% C, 10,8% H.

Vorkommen: Im kaukasischen Petroleum, in den Fraktionen 180—190°¹⁾.**Darstellung:** Durch Behandeln der Fraktion mit rauchender Schwefelsäure und Trennung der Calciumsalze der entstandenen Sulfosäuren mittels Alkohols, in dem $(C_{11}H_{15} \cdot SO_3)Ca$ ungelöst bleibt. Dieses Salz wird ins Natriumsalz übergeführt und dieses aus Alkohol umkrystallisiert. Krystallisiert mit $H_2O : C_{11}H_{15} \cdot SO_3Na + 4 H_2O$. In Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich.**Physikalische und chemische Eigenschaften:** Flüssigkeit.**Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-8} .****Kohlenwasserstoff $C_{11}H_{14}$.**

Mol.-Gewicht 146.

Zusammensetzung: 90,4% C, 9,6% H.

Vorkommen: In der Fraktion 240—250° des Petroleums von Baku²⁾.**Darstellung:** Die Trennung von den beigemengten Kohlenwasserstoffen erfolgt in Form ihrer Sulfosäuresalze (s. bei $C_{11}H_{16}$). Aus dem Salz $C_{11}H_{13} \cdot SO_3Na$ erhält man den Kohlenwasserstoff durch Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 170°³⁾.**Physikalische und chemische Eigenschaften:** Flüssigkeit vom Siedep. 240°.**Derivate:** Bromid $C_{11}H_{13}Br$ entsteht aus $C_{11}H_{14}$ durch Einwirkung von Brom in der Kälte.**Sulfosäure** entsteht durch Einwirkung rauchender Schwefelsäure auf $C_{11}H_{14}$. Bildet ein in Alkohol leicht lösliches und durch Äther ausfällbares Natriumsalz.**Kohlenwasserstoffe $C_{27}H_{46}$.**

Mol.-Gewicht 370.

Zusammensetzung: 87,6% C, 12,4% H.

Kohlenwasserstoff aus Santa-Barbarapetroleum (Californien)⁴⁾. Aus der Fraktion vom Siedep. 310—315° bei 60 mm, die sehr dickflüssig und viscos ist und zur Reinigung mit konz. Säure zuvor mit Gasolin verdünnt wurde. Spez. Gew. 0,9451 bei 20°. Brechungsindex 1,5146. Mol.-Gew. 372.**Kohlenwasserstoffe $C_{29}H_{50}$.**

Mol.-Gewicht 398.

Zusammensetzung: 87,4% C, 12,6% H.

Kohlenwasserstoff aus Santa-Barbarapetroleum (Californien)⁵⁾. Aus der Fraktion vom Siedep. 340—345° bei 60 mm isoliert wie $C_{27}H_{46}$. Sehr viscoses, hellgelbes Öl, das bei gewöhnlicher Temperatur kaum fließt. Spez. Gew. 0,9778 bei 20°.**Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-10} .****Kohlenwasserstoff $C_{11}H_{12}$.**

Mol.-Gewicht 144.

Zusammensetzung: 91,7% C, 8,3% H.

Im Petroleum von Baku in den Fraktionen 240—250°⁶⁾. Flüssigkeit. Siedep. 245 bis 255°. Gibt bei der Einwirkung von Brom ein Bromid $C_{11}H_{11}Br$.1) Markownikoff, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **234**, 98 [1886].2) Markownikoff u. Oglobin, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **234**, 111 [1886].3) Markownikoff u. Oglobin, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **15**, 323 [1833].4) Mabery, Amer. Chem. Journ. **33**, 274 [1905].5) Mabery, Amer. Chem. Journ. **33**, 275 [1905].6) Markownikoff, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **234**, 113 [1886].

Kohlenwasserstoff $C_{12}H_{14}$.

Mol.-Gewicht 158.

Zusammensetzung: 91,1% C, 8,9% H.

Vorkommen: Im Petroleum von Baku, in den Fraktionen 240—250°¹⁾.

Darstellung: Durch Einwirkung rauchender Schwefelsäure werden die Kohlenwasserstoffe dieser Fraktion in Sulfosäure übergeführt, die durch fraktionierte Krystallisation ihrer Kalksalze getrennt werden. Zuerst krystallisiert das am schwersten lösliche sulfosaure Salz des Kohlenwasserstoffs $C_{13}H_{14}$ aus. Die übrigen sulfosauren Salze werden in Natronsalze übergeführt und mit Alkohol behandelt, wobei das sulfosaure Salz des Kohlenwasserstoffs $C_{11}H_{14}$ in Lösung geht, während das des Kohlenwasserstoffs $C_{12}H_{14}$ zurückbleibt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Flüssigkeit. Siedep. 240—245°²⁾. Spez. Gew. 0,982 bei 15°²⁾. Vereinigt sich nicht direkt mit Halogenen.

Derivat: Disulfosäure $C_{12}H_{14}S_2O_6 = C_{12}H_{12}(SO_3H)_2$. Bildet ein in Alkohol schwer lösliches Natriumsalz $C_{12}H_{12}(SO_3Na)_2 \cdot 3 H_2O$ und ein in kaltem Wasser sehr schwer, in heißem leichter lösliches Bariumsalz $C_{12}H_{12}(SO_3)_2Ba \cdot 6 H_2O$.

Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-12} .

Kohlenwasserstoff $C_{13}H_{14}$.

Mol.-Gewicht 170.

Zusammensetzung: 91,8% C, 8,2% H.

Aus dem Petroleum von Baku, in den Fraktionen 240—250° (neben $C_{11}H_{14}$ und $C_{12}H_{14}$)³⁾.

Darstellung: Durch Überführung des Kohlenwasserstoffs der Fraktion 240—250° in ihre Sulfosäuren (s. bei $C_{12}H_{14}$)³⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Flüssigkeit. Vereinigt sich nicht direkt mit Halogenen.

Derivat: Sulfosäure $C_{13}H_{14} \cdot SO_3 = C_{13}H_{13} \cdot SO_3H$. Entsteht durch Einwirkung rauchender Schwefelsäure auf $C_{13}H_{14}$. Bildet in Wasser sehr schwer lösliche Barium- und Calciumsalze; ferner in kaltem Wasser schwer, in heißem leicht lösliches Natronsalz $C_{13}H_{13} \cdot SO_3Na \cdot H_2O$.

Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-16} .

Sequoien.

Mol.-Gewicht 166.

Zusammensetzung: 94,0% C, 6,0% H.

$C_{13}H_{10}$.

Vorkommen: In den Nadeln von *Sequoia gigantea* Torr. (californischer Riesenbaum)⁴⁾.

Darstellung: Aus den Nadeln durch Wasserdampfdestillation. Es sammelt sich in den ersten Destillaten (während die späteren flüssige Kohlenwasserstoffverbindungen enthalten), aus denen es beim Ausäthern in den Äther geht. Nach dem Abdestillieren des Äthers wird der feste Rückstand aus verdünnter Essigsäure umkrystallisiert.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Kleine, blattförmige Krystalle von schwach bläulicher Fluorescenz. Geruchlos⁵⁾. Schmelzp. 105°. Siedep. 290—300°. Löst sich in konz. Schwefelsäure nicht in der Kälte, erst beim Erwärmen. Liefert ein rotes Pikrat. Rauchende Salpetersäure wirkt nitrierend und liefert einen krystallisierten Nitrokörper. Chromsäure (mit Essigsäure) liefert unter anderen Oxydationsprodukten eine Verbindung $C_{13}H_{10}O_2$ (?) vom Schmelzp. 170°. In Benzol schwer löslich; krystallisiert daraus in feinen Nadelchen; in Alkalien unlöslich.

1) Markownikoff u. Oglobin, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **234**, 111 [1886].

2) Krämer u. Böttcher, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 601 [1893].

3) Markownikoff u. Oglobin, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **234**, 110 [1886].

4) Lunge u. Steinkauler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **13**, 1656 [1880].

5) Lunge u. Steinkauler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 2203 [1881].

Kohlenwasserstoffe unbestimmter Konstitution.

Kohlenwasserstoffe $(\text{CH}_2)_n$. Zusammensetzung: 85,7% C, 14,3% H. **Leken**, aus dem Ozokerit von Tscheleken¹⁾. Schmelzp. 79°. Spez. Gew. 0,9392.

Kohlenwasserstoffe (C_2H_4) . Zusammensetzung: 85,7% C, 14,3% H. Ein paraffinartiger Kohlenwasserstoff (C_2H_4) ²⁾ ist aus *Chrysanthemum cinnerariaefolium* (dem Hauptbestandteil des gewöhnlichen Insektenpulvers) isoliert worden. Farblose Schuppen von Perlmutter glanz. Schmelzp. 64°. Sehr leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform; fast unlöslich in kaltem Alkohol, wenig löslich in warmem.

Kohlenwasserstoff (C_4H_8) ³⁾. Mol.-Gewicht $(51)_n$. Zusammensetzung: 94,3% C, 5,7% H. In den letzten Anteilen der Destillationsprodukte des Petroleums von Sagara (Japan). Kleine Krystalle aus Benzol. Siedep. 280—285°. In Äther, Chloroform, Benzol, Alkohol und Ligroin löslich. Gibt mit Chromsäure ein rotes Chinon, wird von Brom unter Bromwasserstoffentwicklung angegriffen. Bildet ein rötlichbraunes, wenig beständiges Pikrat.

Kohlenwasserstoff $(\text{C}_5\text{H}_8)_n$ ⁴⁾. Mol.-Gewicht 68. Zusammensetzung 88,2% C, 11,8% H. Aus dem Milchsafte von *Asclepias syriaca* L.; noch nicht ganz rein isoliert; kautschukähnlich.

Kohlenwasserstoff $\text{C}_{15}\text{H}_{10} = (\text{C}_3\text{H}_2)_n$. Mol.-Gewicht 190. Zusammensetzung: 94,7% C, 5,3% H. **Succisteren** (nativ?)⁵⁾. In den zuletzt übergehenden Destillationsprodukten des Bernsteins. Weiße, platte Nadeln. Schmelzp. 178°. Siedep. oberhalb 300° unter geringer Zersetzung.

Pertusaren.

Mol.-Gewicht 820.

Zusammensetzung: 87,8% C, 12,2% H.



Vorkommen: In *Pertusaria communis* neben Pertusarin und Pertusaridin (atlasglänzende blattförmige Krystalle vom Schmelzp. 242°)⁶⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Blättchenförmige Krystalle vom Schmelzp. 286°. Destilliert anscheinend ohne Zersetzung. In Alkohol sehr schwer löslich, besser in heißem Chloroform; in Alkalien oder Säuren unlöslich.

¹⁾ Beilstein u. Wiegand, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 1548 [1883]; **32**, 2944 [1899].

²⁾ F. Marino Zuco, Gazzetta chimica ital. **19**, 209 [1889].

³⁾ Divers u. Nakamura, Journ. Chem. Soc. **47**, 925 [1885].

⁴⁾ Marek, Journ. f. prakt. Chemie [2] **68**, 393 [1903].

⁵⁾ Pelletier u. Walter, Annales de Chim. et de Phys. [3] **9**, 96 [1843].

⁶⁾ Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **58**, 505 [1898].

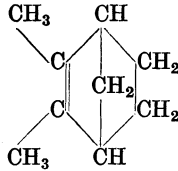
Kohlenwasserstoffe der Terpenreihe.¹⁾

I. Terpene.

Terpene.

Mol.-Gew. 122.

Zusammensetzung: 88,52% C, 11,48% H.

Santen C_9H_{14} 

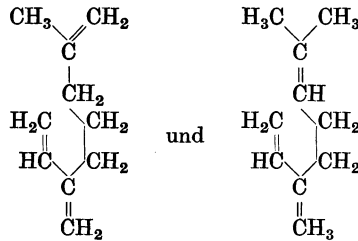
Siedep. 31—33° bei 9 mm. Spez. Gew. 0,863 bei 20°. Brechungsexponent $n_D = 1,46658$.
Pol. ± 0 .

(Bd. VII, S. 266.)

Olefinische Terpene.

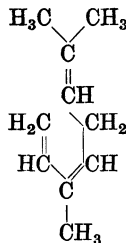
Mol.-Gew. 136.

Zusammensetzung: 88,24% C, 11,76% H.

Myrcen $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ (2, 6-Dimethyloctatrien-2, 6 (9), 7).

Siedep. 166° bei 760 mm. Spez. Gew. 0,8013 bei 15°. Brechungsexponent $n_D = 1,4700$.
Optisch inaktiv. Dispersion 2,24.

(Bd. VII, S. 271.)

Ocimen $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ (2, 6-Dimethyloctatrien-2, 5, 7).

Siedep. 73—74° bei 21 mm; 81° bei 30 mm. Spez. Gew. 0,831 bei 15°. Brechungsexponent $n_D = 1,4861$ (Enklaar). Spez. Gew. 0,801 bei 15°; 0,794 bei 22°. Brechungsexponent $n_D = 1,4861$ (van Romburgh). Optisch inaktiv. Dispersion 2,24.

(Bd. VII, S. 272.)

¹⁾ Dieselben werden hier nur ganz kurz angeführt und es wird bei jedem von ihnen auf die ausführliche Behandlung in dem Abschnitt „Terpene und Campher“ von K. Bartelt, Peking, des VII. Bandes dieses Handlexikons hingewiesen.

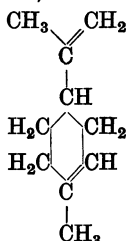
Cyclische Terpene.

Mol.-Gewicht 136.

Zusammensetzung: 80,24% C, 11,76% H.



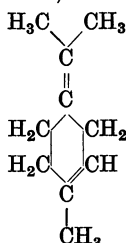
Limonen $C_{10}H_{16}$ ($\Delta^{1,8(9)}$ -p-Menthadien)



Synonyma: Citren, Hesperiden, Carven, Camphen, Isoterpen, Terpilien. Siedep. 175—176°. Spez. Gew. 0,843 bei 20°. Brechungsexponent $n_D = 1,4746$. Spez. Drehung $[\alpha]_D = +123,40^\circ$ (aus Kümmelöl); $[\alpha]_D = +125^\circ 36'$ (100 mm-Rohr) (synthetisch aus Limonentetrabromid); $[\alpha]_D = -106^\circ$ (aus dem Öl von *Pinus silvestris*).

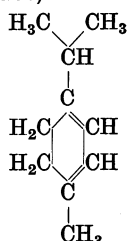
Dipenten = i-Limonen. Siedep. des Dipenten 177—178°. — (Bd. VII, S. 273.)

Terpinolen $C_{10}H_{16}$ ($\Delta^{1,4(6)}$ -p-Menthadien)



Siedep. 184—188° (unter Polymerisation); 75° bei 14 mm. Spez. Gew. ca. 0,855 bei 20°. Optisch inaktiv. — (Bd. VII, S. 285.)

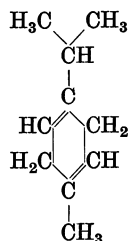
Terpinen $C_{10}H_{16}$. Siedep. ca. 178—181°. Spez. Gew. ca. 0,845 bei 20°. Brechungsexponent n_D ca. 1,479—1,485. Das Nitrit hat den Schmelzpt. 155°. Terpinen ist wahrscheinlich (vgl. Bd. VII, S. 286) ein Gemenge von:



Carvenen

(Bd. VII, S. 287)

und

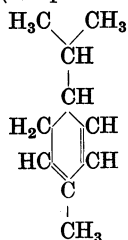


γ -Terpinen

(Bd. VII, S. 291)

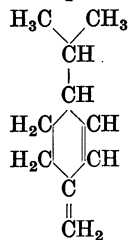
Ob Carvenen in der Natur vorkommt, ist zweifelhaft. — γ -Terpinen: Siedep. 179—181°. Spez. Gew. 0,846 bei 20°. Brechungsexponent $n_D = 1,480$. Pol. ∓ 8 (Mittelwerte).

Phellandrene $C_{10}H_{16}$ ($\Delta^{2,6}$ -p-Menthadien und $\Delta^{1(7)2}$ -p-Menthadien)



n-(α)-Phellandren

und



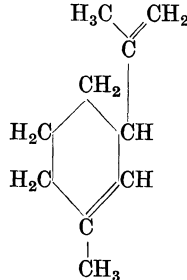
pseudo-(β)-Phellandren.

Die in der Natur vorkommenden „Phellandrene“ sind gewöhnlich ein Gemisch der beiden angeführten Terpene.

n-Phellandren; Siedep. ca. 62—65° bei 12 mm; 173—176°. Spez. Gew. 0,842 bei 20°. — Pseudo-Phellandren: Siedep. 170—172°. Spez. Gew. 0,848 bei 20°. Brechungsexponent $n_D = 1,4788$. Optisch aktiv, sowohl in rechts wie linksdrehender Modifikation.

(Bd. VII, S. 295.)

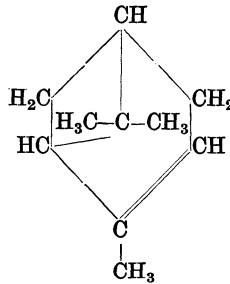
Silvestren $C_{10}H_{16}$ ($\Delta^{1,8(9)}$ -m-Menthadien; **Carvestren** = i-Silvestren)



Siedep. 175—176°. Spez. Gew. 0,848 bei 20°. Brechungsexponent $n_D = 1,47573$. Höchste beobachtete Drehung $[\alpha]_D = 66,32^\circ$.

(Bd. VII, S. 301.)

Pinen $C_{10}H_{16}$ (1, 7, 7-Trimethylbicyclo-[1, 1, 3]-hepten-1)

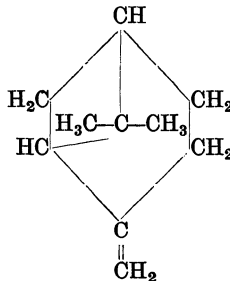


Frühere Bezeichnungsweise für Pinen: Australen (d-Pinen, Terebenthen, l-Pinen), Eucalypten, Massogen, Lauren und andere, je nach dem Ausgangsmaterial. Siedep. 155—156°. Spez. Gew. 0,858 bei 20°. Brechungsexponent $n_D = 1,4655$. Höchste beobachtete optische Drehung ist $[\alpha]_D = +45,04^\circ$ (aus *Pinus cembra* L.); $[\alpha]_D = -43,36^\circ$ (aus französischem Terpentinöl). (Bd. VII, S. 304.)

Firpen $C_{10}H_{16}$. Durch Destillation des rohen Harzes der Douglas-Fichte (*Pseudotsuga taxifolia*) gewonnen¹⁾. Siedep. 153—153,7°. Spez. Gew. 0,8598 bei 20°. Brechungsexponent $n_{D_{20}} = 1,47299$. Spez. Drehung $[\alpha]_D = -47,2^\circ$.

(Bd. VII, S. 328.)

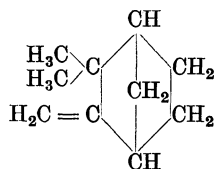
Nopin $C_{10}H_{16}$ (β -Pinen, 1-Methen-7, 7-dimethylbicyclo-[1, 1, 3]-hepten).



Siedep. ca. 160—165°. Spez. Gew. 0,868—0,870 bei 20°. Brechungsexponent $n_D = \text{ca. } 1,470$. (Bd. VII, S. 329.)

¹⁾ Frankforter u. Frary, Journ. Amer. Chem. Soc. **28**, 1467 [1906]; Chem. Centralbl. **1906**, II, 1843.

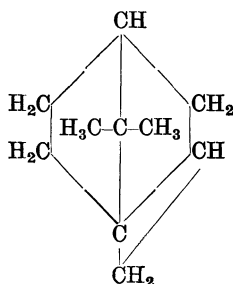
Camphen $C_{10}H_{16}$ (6-Methen-5, 5-dimethylbicyclo-[1, 2, 2]-hepten)



Schmelzp. 51—52°. Erstarrungsp. 50°. Siedep. 158,5—159,5°. Brechungsexponent $n_{D,4}$ = 1,45514 (für synthetisches Camphen aus Pinenhydrochlorid). Schmelzp. 53,5—54°. Erstarrungsp. 53—52,5°. Spez. Gew. 0,83808 bei 58,6°/4°. Brechungsexponent $n_{D,58,6}$ = 1,45314 (für synthetisches Camphen aus Borneol). Das in der Natur aufgefundene Camphen sowie das nicht völlig gereinigte Handelsprodukt schmelzen bei 48—49°.

(Bd. VII, S. 332.)

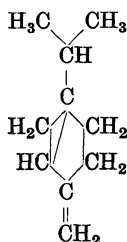
Fenchene $C_{10}H_{16}$ (Trimethylbicyclo-[1, 2, 2]-heptene). Nicht einheitliche Gemische von sowohl ringungesättigten wie semicyclischen Fenchenen, deren Konstitution noch nicht festgelegt ist. Für ein ziemlich einheitliches d, l- und auch l, d-Fenchene, aus Fenchylamin durch Einwirkung von salpetriger Säure, nimmt Wallach die Formel eines tricyclischen Terpens an



Mittelwerte für ringungesättigte Fenchene: Siedep. 140—145°. Spez. Gew. ca. 0,840 bei 20°. Brechungsexponent n_D = ca. 1,45°. — Die semicyclischen Fenchene sieden etwas höher (Siedep. ca. 155°) und haben ein etwas höheres Volumgewicht und etwas höheren Brechungsexponenten (d_{20} = ca. 0,866, n_D = ca. 1,467).

(Bd. VII, S. 344.)

Sabinen $C_{10}H_{16}$ (1-Methen-4-isopropylbicyclo-[0, 1, 3]-hexan)



Siedep. 167—168°. Spez. Gew. 0,840 bei 20°. Brechungsexponent n_D = 1,468. Optisch aktiv (ca. 61°).

(Bd. VII, S. 348.)

II. Sesquiterpene.

Mol.-Gewicht 204.

Zusammensetzung: 88,24% C, 11,76% H.



Leichtes Sesquiterpen aus Citronellöl. Siedep. 157° bei 15 mm. Spez. Gew. 0,8643. Brechungsexponent n_D = 1,51845. Schwach rechtsdrehend.

(Bd. VII, S. 351.)

Zingiberen. Siedep. ca. 270° (unter Zersetzung); 160—161° bei 32 mm. Spez. Gew. 0,8731 bei 20°. Brechungsexponent $n_D = 1,49399$. Optisch linksdrehend.

(Bd. VII, S. 352.)

Sesquiterpen im Birkenrindenöl. Siedep. 255—256° bei 744 mm. Spez. Gew. 0,8844 bei 20°. $[\alpha]_D = -2,05^\circ$.

(Bd. VII, S. 352.)

Limnen. Siedep. 262—263° bei 756 mm. Spez. Gew. 0,873 bei 15°. Brechungsexponent $n_{D_{15}} = 1,4935$.

(Bd. VII, S. 352.)

Carlinen. Siedep. 139—141° bei 20 mm. Spez. Gew. 0,8733 bei 22,8°. Brechungsexponent $n_D = 1,492$.

(Bd. VII, S. 353.)

Bisabolen. Siedep. 259—260,3°. Spez. Gew. 0,8914 bei 17°. Brechungsexponent $n_D = 1,4608$ (regeneriert aus Trihydrochlorid).

(Band VII, S. 353.)

Cadinen. Siedep. 270—275°. Spez. Gew. 0,925 bei 15°. Brechungsexponent $n_{D_{20}} = 1,508$. Optisch rechts- und linksdrehend. Leicht löslich in Äther, schwer löslich in Alkohol und Eisessig.

(Bd. VII, S. 353.)

Caryophyllen. Als Gemisch Siedep. 255—258°; 119—120° bei 9 mm. Spez. Gew. 0,902 bei 20°. Brechungsexponent $n_D = 1,501$. Optisch aktiv. Isoliert wurden daraus die Kohlenwasserstoffe:

I. Siedep. 132—134° bei 16 mm. Spez. Gew. 0,90346 bei 20°. Brechungsexponent $n_D = 1,49973$; $[\alpha]_{D_{20}} = -4,67^\circ$.

II. Siedep. 128—128,5° bei 17 mm. Spez. Gew. 0,91034 bei 17°. Brechungsexponent $n_{D_{17}} = 1,49899$; $[\alpha]_{D_{17}} = -23,57^\circ$.

Neben diesen beiden Kohlenwasserstoffen scheint noch ein dritter vorhanden zu sein, dem folgende Daten zukämen: Siedep. 123—124° bei 14,5 mm. Spez. Gew. 0,899 bei 20°. Brechungsexponent $n_{D_{20}} = 1,49617$. Zweifach ungesättigt.

(Bd. VII, S. 354.)

Santalene. α -Santalene: Siedep. 118—120° bei 9 mm. Spez. Gew. 0,8984 bei 20°. Brechungsexponent $n_D = 1,491$; $[\alpha]_D = -15^\circ$. — β -Santalene: Siedep. 125—127° bei 9 mm. Spez. Gew. 0,892 bei 20°. Brechungsexponent $n_D = 1,4932$; $[\alpha]_D = -35^\circ$.

(Bd. VII, S. 356.)

Humulen. Siedep. 260—262°. Spez. Gew. 0,900 bei 15 mm. Brechungsexponent $n_\alpha = 1,4978$. Optisch rechtsdrehend ($[\alpha]_D = +1^\circ$ bis ca. $+5^\circ$).

(Bd. VII, S. 357.)

Über weitere Sesquiterpene $C_{15}H_{24}$, über **Patschulene**, **Cedrene**, **Cloven**, **Vetiven** und den Sesquiterpenen aus verschiedenen ätherischen Ölen s. Bd. VII, S. 358—361; über **Diterpene** und **Polyterpene**, die bisher nicht als fertig gebildete Produkte unter den Bestandteilen der ätherischen Öle aufgefunden wurden, sondern nur als Derivate, über **Colophen**, **Metaterebenten**, **Diterpilen**, **Diterpen** aus Menthon, **Dicinen**, **Paracajeputen** und **Dicarvenen** von der Zusammensetzung $C_{20}H_{32}$, über **Amyriline** $C_{30}H_{48}$ und über **Triterpen** $C_{40}H_{64}$ s. ebenda S. 361—363.

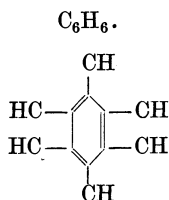
Aromatische Kohlenwasserstoffe.

Von
Fritz Baum-Berlin.

Benzol.

Mol.-Gewicht 78.

Zusammensetzung: 92,3% C, 7,7% H.



Vorkommen: Benzol, sowie seine Homologen Toluol $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_3$, die Xylole $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot (\text{CH}_3)_2$, Cumol $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} \cdot (\text{CH}_3)_2$, Cymol $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{CH} \cdot (\text{CH}_3)_2$, 1, 3, 5-Trimethylbenzol $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3$ (Mesitylen), 1, 2, 4-Trimethylbenzol $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3$ (Pseudocumol) und andere, sind im Erdöl ziemlich verbreitet, meist jedoch nur in geringer Menge. Reichliche Mengen wurden im kalifornischen Petroleum¹⁾, etwas weniger im japanischen¹⁾, noch geringere Mengen im pennsylvanischen¹⁾ Erdöl gefunden. Das Erdöl von Kolibasi²⁾ (Rumänien) gibt in der Fraktion 90—200° ca. 29% aromatische Kohlenwasserstoffe, Grossnyer Naphtha in der Fraktion bis 105° 3,79% Benzol³⁾. Siehe ferner über den Nachweis von Benzol im nordamerikanischen⁴⁾ Petroleum, im galizischen von Klenczani⁵⁾, im rumänischen von Berka bei Buzen⁶⁾, im Erdöl von Baku⁷⁾, von Zarskiji Kolodzi (Gouvernement Tiflis)⁸⁾, von Rangun (Ostindien)⁹⁾, von Echigo (Japan)¹⁰⁾ und im italienischen von Valleia¹¹⁾. Benzol im Erdöl von Kryg (Galizien)¹²⁾. Die Bildung der aromatischen Kohlenwasserstoffe in Petroleum ist wahrscheinlich auf die aromatischen Kerne der Eiweißreste zurückzuführen, die im ersten Stadium der Petro-

1) Mabery, Journ. Soc. Chem. Ind. **19**, 502 [1902]; Chem. Centralbl. **1900**, II, 452.

2) Poni, Moniteur d'intérêts Pétr. Roumains **3** [1902].

3) Markownikoff, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **34**, 635 [1902]; Chem. Centralbl. **1902**, II, 1227.

4) Warren de la Rue u. H. Müller, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **115**, 19 [1860]. — Schorlemmer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **127**, 311 [1863]. — Mabery, Proc. Amer. philos. Soc. **36**, 133 [1897]. — Joung, Journ. Chem. Soc. **73**, 906 [1898].

5) Pebal, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **113**, 151 [1860]. — Lachowicz, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **220**, 188 [1883]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 2663 [1883]. — Pawlewski, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 1915 [1885].

6) Edelleanu u. Filiti, Bulletin de la Soc. chim. [3] **23**, 382 [1900].

7) Markownikoff u. Oglobin, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 1875 [1883]. — De Boissieu, Chem.-Ztg. **1892**.

8) Beilstein u. Kurbatoff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **13**, 1818, 2028 [1880].

9) Warren de la Rue u. Müller, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **115**, 19 [1860].

10) Shinichi-Takano, Congrès internat. de Petrol, Paris 1900.

11) Balbiano u. Palladini, Gazzetta chimica ital. **32**, I, 437 [1902]. — Balbiano u. Zeppa, Gazzetta chimica ital. **33**, II, 42 [1903].

12) Zaloziecki, Anzeiger d. Akad. d. Wissensch. Krakau **1903**, 228; Chem. Centralbl. **1903**, II, 194.

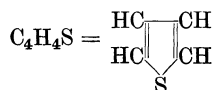
leumbildung der Fäulnis unterlagen¹⁾. Auch eine nachträgliche Oxydation von hydrierten Kohlenwasserstoffen, den Naphthenen, ist dafür nicht ausgeschlossen, da sie durch Erhitzen mit Schwefel in aromatische Kohlenwasserstoffe übergeführt werden können²⁾. Für das Benzol selbst ist aber ein derartiger Prozeß wegen der großen Leichtigkeit, mit der Hexahydrobenzol zu Methylpentamethylen isomerisiert wird, wenig wahrscheinlich³⁾.

Die Entdeckung des Benzols⁴⁾ fällt in das Jahr 1825, in dem Faraday es als flüssige Abscheidung in leuchtenschwach gewordenem, aus Öl bereitetem, komprimiertem Leuchtgas auffand. Im Steinkohlenteer wurde es im Jahre 1845 von A. W. Hofmann aufgefunden.

Bildung: Benzol bildet sich bei der Destillation von Benzoesäure $C_6H_5 \cdot COOH$ ⁵⁾, von Phthalsäure $C_6H_4 \begin{matrix} \swarrow COOH \\ \searrow COOH \end{matrix}$ ⁶⁾ und der Chinasäure, Hexahydrotetraoxybenzoesäure $C_6H \cdot H_6 \cdot (OH)_4 \cdot CO_2H$ mit Natronkalk⁷⁾; durch Oxydation von Toluol mit Bleioxyd bei 335°⁸⁾. Beim Überleiten von Chlorbenzol oder höher chlorierten Benzolen mit Wasserstoffgas über fein verteiltes Nickel bei 270° neben Salzsäuregas und etwas Diphenyl. Bromide reagieren analog, aber schwieriger; bei Jodderivaten hört die Reaktion durch Bildung von Jodnickel bald auf⁹⁾. Durch Polymerisation von Acetylen bei Rotglut¹⁰⁾. Ebenso entsteht es beim Durchleiten der Dämpfe von Petroleum, Terpentinöl und anderen organischen Substanzen durch rotglühende Röhren¹¹⁾. Ferner bildet es sich auch bei der trocknen Destillation der Steinkohle, wodurch es in größten Mengen gewonnen wird.

Das Steinkohlenbenzol ist immer schwefelhaltig und gibt infolgedessen beim Schütteln mit Isatin und Vitriolöl eine intensive Blaufärbung. Benzol aus reinem benzoesauren Kalk zeigt diese Reaktion nicht. Dies wurde die Veranlassung zur Entdeckung des Thiophens durch Victor Meyer¹²⁾.

Darstellung: Zur Darstellung ganz reinen Benzols destilliert man, wie schon erwähnt, Benzoesäure mit der dreifachen Menge Kalk. Im großen wird es aus dem leichten Steinkohlenteeröl gewonnen, ferner aus den Kokereigasen durch Waschen derselben mit schweren Ölen. Zur Reinigung wird es mit Lauge und Säure behandelt und rektifiziert. Von den gleichsiedenden Kohlenwasserstoffen kann es durch Ausfrieren und Auspressen befreit werden. Zur Befreiung von Thiophen



schüttelt man mit wenig konz. Schwefelsäure, die das Thiophen rascher unter Sulfurierung löst als Benzol. Die Verluste an Benzol sind dabei geringer, und die nötige Menge Schwefelsäure wird vermindert, wenn man das Benzol vorher bis zu etwa 0,2—0,5% mit Salpetrigsäuregas (aus Natriumnitrit und Schwefelsäure) einige Stunden stehen läßt, das auf das Thiophen verharzend wirkt, wodurch es von der konz. Schwefelsäure leichter angegriffen wird¹³⁾. Zur Befreiung von Thiophen kann man das Benzol auch mit Aluminiumchlorid kochen und davon abdestillieren¹⁴⁾. Oder man erhitzt $\frac{1}{2}$ Stunde mit einer essigsäuren, wässrigen Lösung von Quecksilberoxyd auf dem Wasserbade, wodurch die Thiophenquecksilberverbindung $C_4H_2S(HgOCOCH_3) \cdot Hg(OH)$ quantitativ abgeschieden wird¹⁵⁾ (S. 166). Durch tagelanges Erhitzen mit 15% Chlorschwefel wird das Benzol auch thiophenfrei¹⁶⁾.

1) Neuberger, Biochem. Zeitschr. **1**, 368 [1907].

2) Markownikoff u. Spady, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **19**, 516 [1887].

3) Aschan, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **324**, 1 [1902].

4) A. W. Hofmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 1270 [1890].

5) Mitscherlich, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **9**, 39 [1834].

6) Maignac, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **42**, 217 [1842].

7) Wöhler, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **51**, 146 [1844].

8) Vincent, Bulletin de la Soc. chim. [3] **4**, 7 [1890].

9) Sabatier u. Mailhe, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **138**, 245 [1904]. — Vgl. dazu Berthelot, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **138**, 248 [1904].

10) Berthelot, Annales de Chim. et de Phys. [4] **9**, 469 [1866].

11) Beilstein, Handb. d. organ. Chemie, **3**. Aufl., **2**, 22.

12) V. Meyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 1465 [1883].

13) Schwalbe, Zeitschr. f. Farb- u. Textilchemie **4**, 113 [1906].

14) Haller u. Michel, Bulletin de la Soc. chim. [3] **15**, 1067 [1896]; D. R. P. 79 505; Friedländer's Fortschritte der Teerfarbenfabrikation **4**, 31.

15) Dimroth, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 759 [1899].

16) Lippmann u. Pollak, Monatshefte f. Chemie **23**, 669 [1902].

Reinigung von thiophenhaltigem Benzol durch Kondensation des Thiophens mit Formaldehyd, Acetaldehyd, Phthalsäurealdehyd oder anderen Aldehyden mittels eines geeigneten Kondensationsmittels und Abtreiben des gereinigten Benzols mittels Wasserdampf¹⁾.

Zur Befreiung des Benzols von Schwefelkohlenstoff²⁾ behandelt man das feuchte Benzol mit etwas Ammoniakgas (0,25%). Thiophenfreies, zugleich auch phenol- und pyridinfreies Benzol und dessen Homologe lassen sich nach dem Verfahren von Nikiforoff durch Erhitzen von Naphtha und Naphtharückständen zuerst auf 525—550° bei 1 Atm., dann auf 1200° bei 2 Atm. gewinnen^{3) 4)}.

Physiologische Eigenschaften: Benzol wirkt nicht ätzend, aber auf Wunden schmerzhaft. Die eingeatmeten Dämpfe erzeugen Kopfschmerz, Schwindel, Ohrensausen usw., dann leichte, motorische zentrale Erregungen, die sich bis zu Konvulsionen steigern können, schließlich narkoseartige Lähmung. Auch kann es zu chronischen Veränderungen der Organe kommen. In Fabriken ist es bei mangelhafter Ventilation oder beim Reinigen geleerter, großer Reservoirs durch angehäufte Benzoldämpfe wiederholt zu schweren Vergiftungsfällen gekommen, einige darunter mit tödlichem Ausgang. Regelmäßig zeigten sich hämolytische Wirkungen.

Die Ausscheidung aus dem Körper erfolgt teils durch die Atemluft, teils nach der Oxydation zu Phenol als gepaarte Schwefelsäure. Für niedere Organismen ist Benzol ein starkes Gift⁵⁾. Quantitative Untersuchungen über die Aufnahme von Benzol durch Tier und Mensch⁶⁾. Die Löslichkeit von Benzol ist in Serum größer als in Wasser (bei 15° 0,6%, resp. 0,15%)⁷⁾.

Bei der Leuchtgasvergiftung läßt sich die Benzolvergiftung von der Kohlenoxydvergiftung unterscheiden (Vahlen und Kunkel). Ein Leuchtgasstrom wirkt ebenso wie ein Luftstrom mit dem gleichen Benzolgehalt auf den isolierten Froschmuskel (Sartorius) so ein, daß sich derselbe zu kontrahieren beginnt, und nach etwa 1/2 Stunde maximal kontrahiert ist und opak und starr wird; von Benzol befreites Leuchtgas läßt wie eine CO- oder N-Atmosphäre den Muskel mehrere Stunden erregbar. Die Wirkung des Benzols wird weder durch Toluol, Xylol, Methan, Acetylen, noch die aus Petroleum durch Luft austreibbaren Kohlenwasserstoffe hervorgerufen. Auch die Erregungszustände lebender Frösche in einer Leuchtgasatmosphäre sind durch den Benzolgehalt hervorgerufen⁸⁾.

Ein mit Benzol sterilisierter und dann gut durchlüfteter Boden gibt einen erhöhten Ertrag bei Kulturversuchen mit Erbse⁹⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Flüssigkeit, erstarrt bei 0° zu rhombischen Prismen¹⁰⁾. Schmelzp. 5,42°¹¹⁾, 5,4°¹²⁾, 5,44°¹³⁾. Änderung des Schmelzpunktes mit dem Druck¹⁴⁾. Siedep. 80,36° (Regnault), 80,2°¹⁵⁾, 80,12° bei 757,3 mm¹²⁾. Spez. Gewicht 0,89864 bis 0,0009393 t+0,00000206 t². Spez. Gewicht des luftfreien Benzols 0,89408 bei 0°/4°, 0,88885 bei 5°/4°, 0,88376 bei 10°/4°, 0,87868 bei 15°/4°, 0,87360 bei 20°/4°, 0,87255 bei 25°/4°, 0,86718 bei 30°/4°, 0,86184 bei 35°/4°, 0,85649 bei 40°/4°, 0,85106 bei 45°/4°, 0,84393 bei 50°/4°, 0,83968 bei 55°/4°, 0,83450 bei 60°/4°, 0,82893 bei 65°/4°, 0,82339 bei 70°/4°, 0,81789 bei 75°/4°, 0,81239 bei 80°/4°, 0,81196 bei 80,4°/4°¹⁶⁾. Spez. Gewicht 0,87661 bei 25°/25°¹²⁾, 0,8799 bei 20°/4°¹⁷⁾,

1) Badische Anilin- u. Sodafabrik, D. R. P. 211 239; Chem. Centralbl. **1909**, II, 666.

2) Schwalbe, Zeitschr. f. Farben- u. Textilchemie **3**, 461 [1905].

3) W. N. Oglobin, Zeitschr. f. Farben- u. Textilchemie **3**, 293 [1905].

4) A. Nikiforoff, D. R. P. 229 070 [1908]; Chem. Centralbl. **1910**, II, 513.

5) Nach Kobert, Lehrbuch der Intoxikationen. 2. Aufl. Stuttgart 1906. **2**, 133, 926. Ebd. ausführliche Literaturangaben.

6) Lehmann, Archiv f. Hyg. **72**, 307—326 [1910].

7) B. Moore u. E. Roaf, Proc. Roy. Soc. **77** B, 86 [1904].

8) R. Stähelin, Chem. News **89**, 74 [1904].

9) Nobbe u. Richter, Landw. Versuchsstationen **60**, 433 [1905].

10) Groth, Jahresber. d. Chemie **1870**, 2.

11) Lachowicz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 2207 [1888].

12) Linneberger, Amer. Chem. Journ. **18**, 437 [1896].

13) Meyer, Chem. Centralbl. **1909**, II, 1842.

14) Hulett, Zeitschr. f. physikal. Chemie **28**, 653 [1899]. — Tamann, Wiedemanns Annalen d. Physik **66**, 481.

15) Longuinine, Annales de Chim. et de Phys. [7] **3**, 289 [1894].

16) Lachowicz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 2210 [1888].

17) Brühl, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 1066 [1894].

0,89137 bei $8,5^\circ/4^\circ$ 1). Spez. Gewicht $D_4^t = 0,8991$ ($1 - 0,001192t$) 2). Ältere Bestimmungen 3-5), Siedepunkt und spez. Gewicht bei vermindertem Druck 6). Tension des Benzols bei verschiedenen Temperaturen 7). Dampfspannung gegen Wasser 8). Kritische Temperatur $296,4^\circ$ 9); $290,5^\circ$ 10), kritischer Druck 50,1 Atm. 10). Capillaritätskonstante beim Siedep. $a^2 = 5,245$ 11). Capillaritätskonstante (und Mol.-Gewicht) 12). Tropfengewicht (Beziehung zu Mol.-Gewicht und kritischer Temperatur) 13). Oberflächenspannung 14) = $27,97^{15)}$, $\gamma_t = 30,64$ ($1 - 0,00416t$) 2). Spez. Kohäsion $\alpha_t^2 = 6,970$ ($1 - 0,00329t$) 2), Beziehung zwischen spez. Kohäsion, Mol.-Gewicht und abs. Siedetemperatur 2). Kompressibilität 15). Binnendruck 1792 16). Molekulare Attraktion 17). Turbulente Reibung 18). 1000 ccm Wasser lösen 0,82 ccm Benzol; 1000 ccm Benzol lösen 2,11 ccm Wasser 19). Spez. Wärme 20) 21) 22). Mittlere spez. Wärme zwischen t und t_1° : $0,3834 + 0,0005215(t + t_1^\circ)$. Spez. Wärme zwischen -185 und $+20^\circ$: $0,176$ 23).

Schmelzwärme 29,089 Cal. 24); 30,39 (unter Berechnung der Menge des geschmolzenen Benzols aus seiner Volumänderung und Zuführung einer gemessenen Wärmemenge durch den elektrischen Strom) 25). Verdampfungswärme 93,4 Cal. 26). Thermochemie 27). Verbrennungswärme des flüssigen Benzols 776,000 Cal. 28); 779,530 Cal. 29); des dampfförmigen bei 17° 787,488 Cal. 29). Die Verbrennungswärme des Benzols ist 797,9 Cal., nicht nach Berthelot 782,2 Cal. 30). Verhältnis der Verbrennungswärme des Benzols zu der des Zuckers (adiabatisch bestimmt) 2,5342 : 1 (nach Stohmann 2,527 : 1) 31).

Molekulare Siedep.-Erhöhung für 100 g Benzol $24,3^\circ$, für 100 ccm Benzol $29,7^\circ$ 32). Abnorme Gefrierpunktniedrigungen in Benzol, Einfluß der Substituenten darauf 33). Kryoskopisches Verhalten in Anilin- und Dimethylanilinlösung 34). Genaue Bestimmung des Molekulargewichts aus der Dampfdichte 35).

-
- 1) Perkin, Journ. Chem. Soc. **77**, 273 [1900].
 2) Walden, Chem. Centralbl. **1909**, I, 892.
 3) Adricenz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **6**, 442 [1873].
 4) Pisati u. Paternò, Jahresber. d. Chemie **1874**, 368.
 5) Janovsky, Monatshefte f. Chemie **1**, 311, 514 [1880].
 6) Neubeck, Zeitschr. f. physikal. Chemie **11**, 590 [1893].
 7) Kahlbaum, Zeitschr. f. physikal. Chemie **26**, 586 [1898].
 8) Anthonow, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **39**, 342 [1907]; Chem. Centralbl. **1907**, II, 1295.
 9) Schmidt, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **266**, 287 [1891].
 10) Altschul, Zeitschr. f. physikal. Chemie **11**, 590 [1898].
 11) R. Schiff, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **223**, 104 [1884].
 12) Dutoit u. Mojoiu, Journ. de Chim. phys. **7**, 169 [1909].
 13) Morgan u. Higgins, Chem. Centralbl. **1908**, II, 1316.
 14) Renard u. Guye, Journ. de Chim. phys. **5**, 81 [1907].
 15) Ritzel, Zeitschr. f. physikal. Chemie **60**, 319 [1907].
 16) Winther, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **38**, 397 [1905].
 17) Mills, Chem. Centralbl. **1909**, II, 2113.
 18) Bose u. Rauert, Chem. Centralbl. **1909**, II, 407.
 19) Herz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 2671 [1898].
 20) Longuinine, Annales de Chim. et de Phys. [7] **13**, 289 [1898].
 21) Faurcrand, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **136**, 945 [1903].
 22) Timofejew, Chem. Centralbl. **1908**, II, 429.
 23) Nordmeyer u. Bernoulli, Berichte d. Deutsch. physikal. Gesellschaft **5**, 175 [1907].
 24) Petterson, Journ. f. prakt. Chemie [2] **24**, 160 [1881].
 25) Meyer, Chem. Centralbl. **1909**, II, 1842.
 26) R. Schiff, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **234**, 344 [1886]. — Jahn, Zeitschr. f. physikal. Chemie **11**, 790 [1893].
 27) Redgrove, Chem. Centralbl. **1907**, II, 678.
 28) Berthelot, Annales de Chim. et de Phys. [5] **23**, 193 [1881].
 29) Stohmann, Radatz u. Herzberg, Journ. f. prakt. Chemie [2] **33**, 257 [1886].
 30) Thomsen, Zeitschr. f. physikal. Chemie **51**, 657 [1905].
 31) Richards, Henderson u. Frevert, Zeitschr. f. physikal. Chemie **59**, 532 [1907].
 32) Beckmann, Zeitschr. f. physikal. Chemie **53**, 137 [1905].
 33) Auwers, Mann u. Gierig, Zeitschr. f. physikal. Chemie **42**, 513 [1903].
 34) Ampola u. Rimatori, Gazzetta chimica ital. **27**, I, 39, 51 [1897].
 35) W. Ramsay u. Steel, Zeitschr. f. physikal. Chemie **44**, 348 [1903].

Brechungsexponent $n_D^t = 1,514742 - 0,00066500 t$ ¹⁾. $n_D^{15} = 1,50095$ ²⁾. $n_\alpha^{18} = 1,50043$ ³⁾; $n_\alpha^{20} = 1,4967$ ⁴⁾. Molekulares Brechungsvermögen ⁵⁻⁸⁾. Brechungsexponent und Dispersion ⁹⁾. Brechungsvermögen und „neutralkonjugierter Zustand“ des Benzols ¹⁰⁾. Inkrement der Molekularrefraktion bei Ersatz eines in Verbindung mit anderen ungesättigten Gruppen stehenden Wasserstoffatoms durch C_6H_5 ¹¹⁾.

Chemische Konstanten des Benzols ¹²⁾. Absorptionsspektrum des Benzols ^{13) 14)}; des Dampfs ¹⁵⁾; des Benzoldampfs bei verschiedenen Temperaturen und Drucken und von Benzol-lösungen ¹⁶⁾. Absorptionsspektrum im Ultraviolett ^{17) 18) 19)}. Über ultraviolette Fluoreszenz ^{20) 21)}; Phosphoreszenz ²²⁾. Dispersion des elektrischen Spektrums ²³⁾. Magnetisches Drehungsvermögen ^{11,29 bei 12,8°} ²⁴⁾. Dielektrizitätskonstante ^{25) 26) 27)}. Erhöhung des Leitvermögens durch Radiumstrahlen ^{28) 29)}. Über Luminiscenz durch Radiumstrahlen ³⁰⁾. Spez. molekulare Ionisation durch α -, β - und γ -Strahlen ³¹⁾.

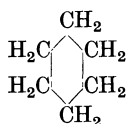
Beziehungen zwischen chemischer und kristallographischer Struktur des Benzols ³²⁾. Über stereochemische Formulierung des Benzols ³³⁻³⁶⁾. Über das Ringsystem in Benzol-derivaten ³⁷⁾. Fluoreszenz als Zustandsänderung des Benzolrings ³⁸⁾. Valenzhypothesen des Benzols ³⁹⁾. Konstitution des Benzols und Ozonidbildung ⁴⁰⁾. Die Doppelbindungen des Ben-

- 1) Weegmann, Zeitschr. f. physikal. Chemie **2**, 236 [1888].
- 2) A. Pauly, Zeitschr. f. wissenschaftl. Mikroskopie **22**, 344 [1906].
- 3) Eykmann, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **12**, 174 [1898].
- 4) Brühl, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 1066 [1894].
- 5) Kanonnikow, Journ. f. prakt. Chemie [2] **31**, 352 [1885].
- 6) Landolt u. Jahn, Zeitschr. f. physikal. Chemie **10**, 303 [1892].
- 7) Perkin, Journ. Chem. Soc. **77**, 273 [1898].
- 8) Chilesotti, Gazzetta chimica ital. **30**, I, 151 [1900].
- 9) Erfle, Annalen d. Physik [4] **24**, 672 [1907].
- 10) Brühl, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 878 [1907].
- 11) Ida Smedley, Proc. Chem. Soc. **23**, 295 [1907].; Journ. Chem. Soc. **93**, 372 [1908].
- 12) Nernst, Chem. Centralbl. **1906**, II, 399.
- 13) Spring, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **16**, 1 [1898].
- 14) Hartley u. Dobbie, Journ. Chem. Soc. **73**, 695 [1898].
- 15) Konie, Jahresber. d. Chemie **1885**, 326.
- 16) Hartley, Proc. Roy. Soc. **80** A, 162 [1908].
- 17) Baly u. Collie, Journ. Chem. Soc. **87**, 1332 [1905].
- 18) W. Friedrichs, Zeitschr. f. wissenschaftl. Photogr., Photophysik u. Photochemie **3**, 154 [1905].
- 19) Grebe, Zeitschr. f. wissenschaftl. Photogr., Photophysik u. Photochemie **3**, 376 [1905].
- 20) Stark, Physikal. Zeitschr. **8**, 81 [1907].
- 21) Stark u. Meyer, Physikal. Zeitschr. **8**, 250 [1907].
- 22) Dzierzbicki u. Kowalski, Chem. Centralbl. **1909**, II, 959.
- 23) Colley, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft, Physikal. Abt. **40**, 283 [1908]; Chem. Centralbl. **1908**, II, 1425.
- 24) Perkin, Journ. Chem. Soc. **69**, 1241 [1896]; **91**, 806 [1907]; Proc. Chem. Soc. **23**, 110 [1906].
- 25) Landolt u. Jahn, Zeitschr. f. physikal. Chemie **10**, 298 [1892].
- 26) Drude, Zeitschr. f. physikal. Chemie **23**, 309, 313 [1897].
- 27) Turner, Zeitschr. f. physikal. Chemie **35**, 412 [1900].
- 28) Rhighi, Atti della R. Accad. dei Lincei Roma [5] **14**, II, 207 [1908].
- 29) Jaffé, Annalen d. Physik [4] **28**, 257 [1908].
- 30) Webster, Chem. News **94**, 293 [1906]. — Francesconi u. Bargellini, Atti della R. Accad. dei Lincei [5] **15**, II, 184 [1906].
- 31) Kleeman, Proc. Roy. Soc. **79** A, 220 [1907].
- 32) Barlow u. Pope, Proc. Chem. Soc. **22**, 264 [1906].
- 33) Graebe, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 526 [1902].
- 34) Marckwald, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 703 [1902].
- 35) Marsh, Proc. Chem. Soc. **18**, 164 [1902].
- 36) H. J. Jones u. Kewley, Proc. of the Cambridge Philosophic Soc. **12**, 122 [1903]; Chem. Centralbl. **1903**, I, 1338.
- 37) Kauffmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 3668 [1902]. — Kauffmann u. Beiswenger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 561 [1903].
- 38) Kauffmann u. Beiswenger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 2612 [1904]. — Kauffmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 2941 [1904].
- 39) Michael, Journ. f. prakt. Chemie [2] **68**, 487 [1903].
- 40) Harries, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **343**, 311 [1906].

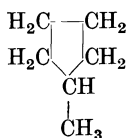
zols erscheinen vollständig gesättigt, da die Verbrennungswärme der Doppelbindungen doppelt so groß ist wie die der einfachen Bindungen¹⁾. Übertragung der Thieleschen Benzolformel auf die Elektronentheorie²⁾. Ring- und Valenzelektronen des Benzolkerns³⁾.

Benzol löst leicht Harze, Fette usw. Es löst Jod mit intensiv roter Farbe und ist dadurch als Indicator in der Jodometrie brauchbar (empfindlicher als Stärkekleisterlösung⁴⁾).

Bei der pyrogenen Zersetzung entsteht aus Benzol Diphenyl $C_6H_5 \cdot C_6H_5$, Diphenylbenzol $C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_5$ und Isodiphenylbenzol, Triphenylen $C_{18}H_{12}$ und andere Produkte⁵⁾. Produkte bei Gegenwart von Äthylen⁶⁾ 7). Durchspringende Induktionsfunken erzeugen aus flüssigem Benzol ein Gasgemisch von etwa $\frac{2}{5}$ Acetylen und $\frac{3}{5}$ Wasserstoff⁸⁾. Zersetzung durch elektrische Schwingungen⁹⁾. Pyrogene Zersetzung des Benzols bei verschiedenen Temperaturen¹⁰⁾. Zersetzung durch glühendes Magnesium¹¹⁾. Einwirkung der dunklen elektrischen Entladung¹²⁾ bei Gegenwart von Wasserstoff, von Methan, Äthylen, Acetylen, Kohlenoxyd und Schwefelkohlenstoff¹²⁾, bei Gegenwart von Stickstoff¹³⁾, bei Gegenwart von Argon und Quecksilber¹⁴⁾. Jodwasserstoff greift Benzol nur in stärkster Konzentration erst bei 280° an¹⁵⁾ 16); es resultiert aber nicht Hexahydrobenzol

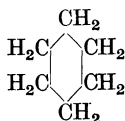


sondern durch Isomerisation des letzteren Methylpentamethylen¹⁷⁾



Hydrierung durch Platin- oder Palladiummoor bei gewöhnlicher Temperatur¹⁸⁾. Über Reduktionskatalyse¹⁹⁾.

Benzol (25 g) geht mit Nickeloxydul (2 g) und mit auf 100—120 Atm. komprimiertem Wasserstoff bei 250° in $1\frac{1}{2}$ Stunden vollständig in Hexahydrobenzol



1) Swietoslawski, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **40**, 1692 [1908]; Chem. Centralbl. **1909**, I, 980.

2) Kauffmann, Physikal. Zeitschr. **9**, 34 [1908].

3) Stark, Physikal. Zeitschr. **9**, 85 [1908].

4) Schwewow, Zeitschr. f. analyt. Chemie **44**, 85 [1905].

5) Berthelot, Jahresber. d. Chemie **1856**, 540. — Schultz, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **174**, 229 [1874]. — Schmidt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **7**, 1365 [1874]; Annalen d. Chemie u. Pharmazie **203**, 118 [1880].

6) Berthelot, Bulletin de la Soc. chim. **7**, 275 [1862].

7) Ferko, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 660 [1887].

8) Destrem, Bulletin de la Soc. chim. **42**, 267 [1884].

9) De Hemptinne, Zeitschr. f. physikal. Chemie **25**, 298 [1898].

10) G. W. Mc Kee, Journ. Soc. Chem. Ind. **23**, 403 [1904].

11) Novak, Zeitschr. f. physikal. Chemie **73**, 513 [1910].

12) Losanitsch, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 2683 [1908].

13) Berthelot, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **124**, 528 [1897].

14) Berthelot, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **129**, 78 [1899].

15) Wreden, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **9**, 252 [1877]; Annalen d. Chemie u. Pharmazie **187**, 163 [1877].

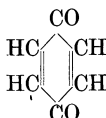
16) Berthelot, Bulletin de la Soc. chim. **28**, 498 [1877].

17) Kißner, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **23**, 20 [1891]; **24**, 450 [1892]; **26**, 375 [1894]; **29**, 210, 491, 584, 953 [1897].

18) Lunge u. Akunow, Zeitschr. f. angew. Chemie **24**, 191 [1910].

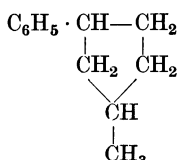
19) Ipatiew, Chem. Centralbl. **1906**, II, 87.

über. Bei 290° zerfällt letzteres in Methan, Benzol und Kohlenstoff. Nickeloxyd wirkt langsamer als Nickeloxydul, aber bedeutend rascher als Nickel. Eine Reduktion des Nickeloxys findet nur ganz unbedeutend statt¹⁾. Oxydation durch den elektrischen Strom in alkoholisch-schwefelsaurer Lösung zu Hydrochinon²⁾. Oxydation zu Phenol durch Palladiumwasserstoff bei Gegenwart von Luft und Wasser³⁾. Oxydation durch Wasserstoffsperoxyd zu Phenol und Oxalsäure⁴⁾, Reaktion bei Gegenwart von Ferrosulfat⁵⁾. Oxydation durch Carosche Säure und Kaliumpermanganat⁶⁾, durch Braunstein und verdünnte Schwefelsäure⁷⁾, durch Chromylchlorid in Eisessiglösung⁷⁾. Oxydation durch Silberperoxyd (Mischung von Kaliumpersulfat und Silbernitrat) zu Benzochinon⁸⁾



Ozon trocken bei höchstens 10° 10—12 Stunden durch reines Benzol geleitet, gibt Ozobenzol $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6$, amorphes, sehr leicht zersetzliches Pulver. Mit Wasser bildet sich sogleich Kohlensäure, Ameisensäure und Essigsäure⁹⁾. Neben dem Ozobenzol bildet sich nur wenig Phenol [vgl. dazu die älteren Untersuchungen ⁴⁾¹⁰⁾¹¹⁾]. Benzol nimmt kein Ozon auf; die beschriebenen Ozonide (Honzeau und Renard, Weiß und Harries) bilden sich bei sorgfältiger Trocknung des ozonisierten Luftstroms nur in ganz untergeordnetem Maße¹²⁾.

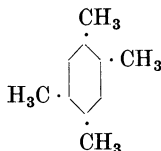
Benzol reagiert in mannigfaltiger Weise bei Gegenwart von Aluminiumchlorid. Beim Erhitzen von 5 T. Benzol mit 1 T. Aluminiumchlorid im Rohr auf 200° entstehen Toluol, Äthylbenzol und Diphenyl¹³⁾. Läßt man Benzol mit fein pulverisiertem Aluminiumchlorid nach Sättigen mit Chlorwasserstoff¹⁴⁾ mehrere Wochen stehen oder erwärmt unter Druck einige Stunden auf dem Wasserbad, so läßt sich aus dem Reaktionsprodukt 1-Methyl-3-phenylcyclopentan



(Siedep. 230—232°, $D_4^{16} = 0,937$, Brechungsindex $n_D^{16} = 1,521$ °. Mol.-Gewicht 51,97) isolieren.

Ferner findet sich Diphenylcyclohexan $\text{C}_6\text{H}_{10} \begin{array}{l} \langle \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ vor. Siedep. 170°.

Leitet man durch das Benzol-Aluminiumchloridgemisch bei 75—85° Chlormethyl, so entsteht wesentlich s. Durol $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_4$ ¹⁵⁾



1) Ipatiew, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 1281 [1907]; Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **39**, 693 [1907].

2) Gattermann u. Friedrichs, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 1942 [1894].

3) Hoppe, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **12**, 1552 [1834].

4) Leeds, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 975 [1881].

5) Cross, Beavan u. Heiberg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 723 [1900].

6) Bayer u. Villiger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 2496 [1900].

7) Carius, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **148**, 50 [1868].

8) Kempf, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **38**, 3963 [1905].

9) Renard, Bulletin de la Soc. chim. [3] **13**, 940 [1895].

10) Renard u. Houzeau, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **170**, 123 [1873].

11) Nencki u. Giacosa, Zeitschr. f. physiol. Chemie **4**, 339 [1880].

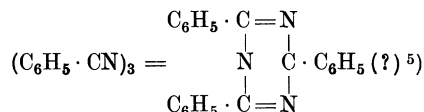
12) Molinari, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 4154 [1907].

13) Friedel u. Crafts, Bulletin de la Soc. chim. **39**, 306 [1883].

14) Gustavson, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **146**, 640 [1908].

15) Friedel u. Crafts, Annales de Chim. et de Phys. [6] **1**, 459 [1884].

Auch andere Chloride und Bromide können verwendet werden. Dabei tritt bei primären Chloriden eine Umlagerung ein, indem der Benzolkern nicht an die Stelle des Chlors, sondern an ein benachbartes, wasserstoffärmeres Kohlenstoffatom tritt¹⁾. Sekundäre und tertiäre Chloride reagieren normal. Verhalten des Isoamyl- und Isobutylrests²⁾. Benzol reagiert ferner in Gegenwart von Aluminiumchlorid³⁾ mit Chloriden der ein- und zweiwertigen Säuren unter Bildung von Ketonen, mit Kohlenoxychlorid, mit Chlorcyan ClCN, mit Phosphortrichlorid PCl₃ und mit Chlorschwefel ClS. Es entstehen die Verbindungen CH₃CO · C₆H₅, CO(C₆H₅)₂, C₆H₅ · CN, C₆H₅PCl₂ und Phenylmercaptan (C₆H₅)SH, Phenylsulfid (C₆H₅)₂S und Diphenylsulfid (C₆H₅)₂S₂⁴⁾. Bei der Einwirkung von Bromcyan bildet sich das Nitril sowie Brombenzol nur als Nebenprodukt, als Hauptprodukt entsteht Kyaphenin



Kondensation von Benzol und Oxalylechlorid mittels Aluminiumchlorids zu Benzophenon (C₂H₅)₂CO oder zu C₆H₅ · COCl⁶⁾.

Über den Verlauf der Friedel-Craftsschen Reaktion mit Aluminiumchlorid⁷⁾ 8). Ersatz des Aluminiumchlorids bei der Friedel-Craftsschen Synthese durch Aluminium und Quecksilberchlorid⁹⁾. Reaktion zwischen Aluminium, Quecksilberchlorid und Benzol¹⁰⁾.

Bei Gegenwart von Aluminiumchlorid reagiert Benzol ferner mit Tetrachlorkohlenstoff (unter Bildung von Triphenylchlormethan Cl · C $\begin{array}{c} \swarrow C_6H_5 \\ \swarrow C_6H_5 \\ \searrow C_6H_5 \end{array}$)¹¹⁾, mit Pentachloräthan, Hexachloräthan oder Perchloräthylen (unter Bildung von Anthracen C₁₄H₁₀)¹²⁾, mit Methylchlorid¹³⁾, mit Trichloräthan¹⁴⁾, mit Dichloräthan¹⁴⁾, mit Äthylchlormethyläther¹⁵⁾, mit Chloral¹⁶⁾. Benzol und Chlorpikrin¹⁷⁾ CCl₃NO₂ liefern mit Aluminiumchlorid hauptsächlich Triphenylmethan CH(C₆H₅)₃ neben Triphenylcarbinol C(C₆H₅)₃ · OH¹⁸⁾; Äthylnitrat gibt so Nitrobenzol¹⁸⁾. Umsetzung mit Knallquecksilber¹⁹⁾.

Einwirkung von Nickelcarbonyl auf Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid²⁰⁾. Schwefel und Aluminiumchlorid geben mit siedendem Benzol Thiophenol, Phenylsulfid und Phenylensulfid (C₆H₅S)₂²¹⁾. Schweflige Säure wird in der Kälte bereits von Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid absorbiert, unter Bildung von Benzolsulfinsäure C₆H₅ · SO₂H. In der Siedehitze entsteht Diphenylsulfoxyd C₆H₅ · SO · C₆H₅, ebenso beim Kochen mit Thionylchlorid SOCl₂¹³⁾. Durch Erhitzen mit Sulfurylchlorid SO₂Cl₂ auf 150—160° liefert

1) Schramm, Monatshefte f. Chemie **9**, 624 [1888].

2) Konowalow u. Egorow, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **30**, 1031 [1898]; Chem. Centrbl. **1899**, I, 776. — Konowalow, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **30**, 1036 [1898]; Chem. Centrbl. **1899**, I, 777.

3) Friedel u. Crafts, Annales de Chim. et de Phys. [6] **1**, 449 [1884].

4) Friedel u. Crafts, Annales de Chim. et de Phys. [6] **1**, 530 [1884].

5) Scholl u. Nörr, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 1052 [1900].

6) Staudinger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 3558 [1908].

7) Gustavson, Journ. f. prakt. Chemie [2] **68**, 209 [1903]; Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **140**, 940 [1904].

8) Boeseken, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **19**, 19 [1900]; **20**, 103 [1901]; **22**, 301 [1903]; **24**, 209 [1905].

9) Radziewanowski, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 1139 [1895].

10) Gulewitsch, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 1560 [1905].

11) Gomberg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 3144 [1900].

12) Mouneyrat, Bulletin de la Soc. chim. [3] **19**, 554, 557 [1898].

13) Friedel u. Crafts, Annales de Chim. et de Phys. [6] **11**, 264 [1887].

14) Gardeur, Chem. Centrbl. **1898**, I, 439.

15) Verley, Bulletin de la Soc. chim. [3] **17**, 914 [1897].

16) Biltz, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **296**, 219 [1897].

17) Elbs, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 1274 [1883].

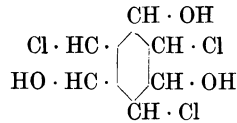
18) Boedtker, Bulletin de la Soc. chim. [4] **3**, 726 [1908].

19) Scholl, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 3495 [1899].

20) Dewar u. Jones, Journ. Chem. Soc. **85**, 212 [1904].

21) Friedel u. Crafts, Annales de Chim. et de Phys. [6] **17**, 437 [1889].

Benzol Chlorbenzol, bei Gegenwart von Aluminiumchlorid erfolgt die Reaktion leichter und liefert auch noch Benzolsulfosäurechlorid neben wenig Sulfobenzid¹⁾. Auch durch Eisenchlorid erfolgt Chlorierung zu Chlorbenzol²⁾. Einwirkung von Ferribromid³⁾. Ohne Aluminiumchlorid reagiert Schwefelchlorid SCl₂ mit Benzol erst bei 250° und bildet C₆H₅Cl; durch Zinkstaub kann die Reaktionstemperatur bedeutend herabgesetzt werden⁴⁾ und es entstehen dieselben Produkte wie mit AlCl₃. Schwefeldichlorid liefert mit Benzol bei 120° in Gegenwart von Jod Diphenylhexasulfid, Antimontrisulfid gibt bei Rotglut Diphenyl⁵⁾. Aluminiumamalgam gibt mit Schwefelchlorür und Benzol Diphenylendisulfid⁶⁾ (C₆H₄S)₂. Durch Erhitzen mit Alkyljodiden allein auf 250° bei Gegenwart von Jod kann Benzol in Homologe verwandelt werden, mit Jodmethyl z. B. in Toluol⁷⁾. Unterchlorige Säure addiert sich an Benzol zu Phenoxtrichlorhydrin C₆H₉O₃Cl₃⁸⁾



Einwirkung von Chlormonoxyd⁹⁾; Chlordioxyd wirkt substituierend, zugleich oxydierend. Einwirkung von Phosphorpentoxyd auf Benzol (Bildung von Benzoldimetaphosphorsäure C₆H₅ · P₂O₅H)¹⁰⁾.

Kondensation von Benzol mit Formaldehyd durch konz. Schwefelsäure: Formolitreaktion¹¹⁾. Benzol, Toluol, sowie sonstige, aber nur cyclische ungesättigte Kohlenwasserstoffe (aus der Naphtha) reagieren energisch mit Formaldehyd und konz. Schwefelsäure unter Bildung fester, gelbbrauner, amorpher, unschmelzbarer und in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslicher Produkte.

Über Gesetzmäßigkeiten bei der Substitution des Benzols und seiner Derivate^{12–15)}. Einfluß der Substituenten¹⁵⁾, fortschreitende Chlorierung des Benzols bei Gegenwart von Aluminiumquecksilber¹⁶⁾, Chemische Dynamik bei der Reaktion zwischen Chlor und Benzol unter dem Einfluß verschiedener katalytischer Agenzien und von Licht¹⁷⁾. Hemmender Einfluß von gelöstem Sauerstoff bei der photochemischen Reaktion¹⁸⁾. Chlorierung mit Bleisuperchloridchlorammonium PbCl₄ · 2NH₄Cl¹⁹⁾. Einwirkung von Nitriltetrasulfat (Nitriltetrasulfat NO₂ · OSO₂ · O · SO₂ · O · SO₂ · OSO₂ · NO₂, entsteht durch Einleiten von N₂O₅ in Schwefelsäureanhydrid SO₃; destilliert vollständig zwischen 210–220°, erstarrt zu Kristallen vom Schmelzp. 124–125°, auf Benzol führt zur Bildung von Nitrobenzol und Benzolsulfosäure; läßt man umgekehrt das Benzol zum Nitrobenzoltetrasulfat zulaufen, so bildet sich m-Dinitrobenzol²⁰⁾. Einwirkung von Benzoylnitrat C₆H₅ · CO · ONO₂²¹⁾.

-
- 1) Thöl u. Eberhard, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 2941 [1893].
 - 2) Thomas, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **126**, 212 [1898].
 - 3) Thomas, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **128**, 1577 [1898].
 - 4) Schmidt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 1173 [1878].
 - 5) Merz u. Weith, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **4**, 394 [1871].
 - 6) Cohen u. Skirrow, Journ. Chem. Soc. **75**, 887 [1899].
 - 7) Raymann u. Preis, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **223**, 317 [1884].
 - 8) Carius, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **136**, 323 [1865].
 - 9) Scholl u. Nörr, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 723 [1900].
 - 10) Giran, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **129**, 964 [1899].
 - 11) Nastjukoff, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **35**, 824 [1903]; **36**, 881 [1904]; Chem. Centralbl. **1903**, II, 1425; **1904**, II, 1042. — F. Herr, Chem.-Ztg. **34**, 893 [1910].
 - 12) Vorländer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **320**, 122 [1901].
 - 13) Flürschheim, Journ. f. prakt. Chemie [2] **66**, 321 [1902].
 - 14) Kauffmann, Journ. f. prakt. Chemie [2] **67**, 334 [1903]; Zeitschr. f. Farben- u. Textilchemie **2**, 109 [1904].
 - 15) Blanksma, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **23**, 202 [1904].
 - 16) Cohen u. Hartley, Journ. Chem. Soc. **87**, 1360 [1905].
 - 17) Slator, Proc. Chem. Soc. **19**, 135 [1903]; Journ. Chem. Soc. **83**, 729 [1903]; Zeitschr. f. physikal. Chemie **48**, 513 [1904].
 - 18) E. Goldberg, Zeitschr. f. wissenschaft. Photographie, Photophysik u. Photochemie **4**, 61 [1906].
 - 19) Seyewetz u. Biot, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **135**, 1120 [1902]; Bulletin de la Soc. chim. [3] **29**, 221 [1903].
 - 20) Pictet u. Karl, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **145**, 238 [1907].
 - 21) Francis Francis, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 3798 [1906].

Benzol addiert bei -75° 3 Mol. Chlorwasserstoff unter Bildung einer flüssigen Verbindung¹⁾. Benzol verbindet sich mit Aluminiumchlorid zu $3\text{C}_6\text{H}_6 \cdot \text{AlCl}_3$ ²⁾, mit Aluminiumbromid zu $3\text{C}_6\text{H}_6 \cdot \text{AlBr}_3$ ³⁾, mit Antimontrichlorid zu $2\text{C}_6\text{H}_6 \cdot 3\text{SbCl}_3$ ⁴⁾. Die Zerlegung der Benzol-Aluminiumbromidverbindung durch Elektrolyse⁵⁾ erfolgt unter Abscheidung von 3 Gramm-Molen Benzol für ein elektrochemisches Äquivalent. Gemäß dem Erstarrungsdiagramm bildet Benzol mit Aluminiumchlorid und -bromid überhaupt keine Molekularverbindung⁶⁾, dagegen existieren mit Antimon die Verbindungen $2\text{SbCl}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ und $2\text{SbBr}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ ⁷⁾. Benzol und Metallsulfide⁸⁾.

Mit $\text{CrO}_2 \cdot \text{Cl}_2$ entsteht beim Kochen die Verbindung $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot 2\text{CrO}_2\text{Cl}$, die mit Wasser Chinon liefert⁹⁾.

Aus Benzol und Kalium entsteht bei $240-250^{\circ}$ Benzolkalium $\text{C}_6\text{H}_5\text{K}$ und $\text{C}_6\text{H}_4\text{K}_2$ ¹⁰⁾, das sich an der Luft heftig entzündet¹⁰⁾. Verhalten des Benzols gegen Natrium¹¹⁾. Benzol bildet mit einer ammoniakalischen Nickelcyanammoniaklösung eine feste Verbindung $\text{Ni}(\text{CN})_2 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$, violettlichweißes, krystallinisches Pulver, das sich über Schwefelsäure im Vakuum wochenlang unzersetzt hält. Die Homologen des Benzols geben diese Reaktion nicht¹²⁾.

Benzol reagiert mit Quecksilberacetat erst bei mehrstündigem Erhitzen auf $110-120^{\circ}$ unter Bildung von Phenylendiquecksilberacetat $\text{C}_6\text{H}_4(\text{Hg} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5\text{O})_2$ neben Phenylquecksilberacetat $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{Hg} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2$ ¹³⁾ ¹⁴⁾, während etwa beigemisches Thiophen schon durch $1/2$ stündiges Erwärmen mit einer essigsäuren, wässrigen Quecksilberacetatlösung als $\text{C}_4\text{H}_2\text{S}(\text{HgOCOCH}_3)_2$ $\text{Hg} \cdot \text{OH}$ abgeschieden wird¹⁴⁾. Einwirkung von NO_2 ¹⁵⁾.

Benzolpikrat $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_7\text{N} = \text{C}_6\text{H}_6 \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3 \cdot \text{OH}$. Bildet sich beim Lösen von Pikrinsäure in siedendem Benzol. Hellgelbe, rhombische Krystalle vom Schmelzp. $85-90^{\circ}$. Wird durch Wasser zersetzt, löst sich in Alkohol und in Äther, kann aber nicht daraus umkrystallisiert werden. Gibt an der Luft sehr leicht Benzol ab¹⁶⁾. Durch Ammoniak kann die Pikrinsäure leicht abgespalten werden. Schmelzp. des Pikrats $84,3^{\circ}$ ¹⁷⁾.

Trennung des Benzols und seiner Homologen von wasserstoffreicheren Kohlenwasserstoffen¹⁸⁾. Die aromatischen Kohlenwasserstoffe werden durch rauchende Schwefelsäure leicht unter Bildung von Sulfonsäuren gelöst. Durch Erhitzen der Sulfonsäuren oder ihrer Salze mit dem gleichen Gewicht Vitriolöl auf $110-170^{\circ}$ und Durchleiten von Wasserdampf können die Kohlenwasserstoffe wieder abgespalten werden. Die Säuren isomerer Kohlenwasserstoffe lassen sich dabei durch den verschiedenen Grad ihrer Zersetzlichkeit voneinander trennen¹⁹⁾ ²⁰⁾. Über die Ausführung siehe ²¹⁾ ²²⁾, über die Spaltung mit Phosphorsäure²³⁾.

Benzol und seine Homologen lassen sich auch durch ihre Löslichkeit in rauchender Salpetersäure von den Fettkohlenwasserstoffen trennen. Es entstehen Nitroderivate. Zur

1) Vorländer u. Joebert, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **341**, 80—98 [1905].

2) Gustavson, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **10**, 390 [1878]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 2151 [1878]; **22**, 447 [1889]. — Vgl. dagegen Friedel u. Crafts, Annales de Chim. et de Phys. [6] **14**, 467 [1888].

3) Gustavson, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **10**, 305 [1878]; **14**, 354 [1882]; **15**, 53 [1883].

4) Smith u. Watson, Journ. Chem. Soc. **41**, 411 [1882].

5) Neminski u. Plotnikow, Chem. Centralbl. **1908**, II, 1505.

6) Menshutkin, Chem. Centralbl. **1910**, I, 168.

7) Menshutkin, Chem. Centralbl. **1910**, II, 378.

8) Jordis u. Schweizer, Chem. Centralbl. **1910**, I, 1582.

9) Etard, Annales de Chim. et de Phys. [5] **22**, 269 [1881].

10) Abeljanz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **9**, 10 [1876].

11) Schützenberger, Bulletin de la Soc. chim. **37**, 50 [1882].

12) Hoffmann u. Arnoldi, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 339 [1906].

13) Dimroth, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 2154 [1898].

14) Dimroth, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 759 [1899].

15) Leeds, Amer. Chem. Journ. **2**, 277 [1880].

16) Fritzsche, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **109**, 247 [1859].

17) Schultz u. Würth, Journ. f. Gasbeleuchtung **48**, 125 [1905]; Chem. Centralbl. **1905**, I, 1443.

18) Beilstein, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **133**, 34 [1865].

19) Armstrong u. Müller, Journ. Chem. Soc. **45**, 148 [1884].

20) Friedel u. Crafts, Bulletin de la Soc. chim. **42**, 66 [1884].

21) Kelbe, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 93 [1886].

22) Heinichen, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **253**, 274 [1889].

23) Friedel u. Crafts, Bulletin de la Soc. chim. [2] **22**, 577 [1874].

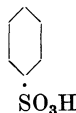
gleichzeitigen Trennung von den Naphthenen empfiehlt sich Nitroschwefelsäure¹⁾ (Gemenge aus 2 Vol. Schwefelsäure + 1 Vol. rauchender Salpetersäure = OH · SO₂ · O · NO(OH)₂).

Zum Nachweis des Benzols reduziert man das beim Behandeln mit Salpetersäure erhaltene Nitroprodukt und prüft mit Chlorkalk auf Anilin (Violettfröbung). Mit Salpeterschwefelsäure entsteht Dinitrobenzol¹⁾. Quantitative Bestimmung des Benzols als Dinitrobenzol^{2) 3) 4)}.

Bestimmung des Gesamtschwefels^{5) 6)}; des Schwefelkohlenstoffs^{5) 6) 7)} und des Thiophens⁵⁾; Bestimmung des Schwefelkohlenstoffs als Schwefelsäure durch Oxydation des bei der Behandlung mit alkoholischem Kali gebildeten Xanthogenats mit Wasserstoffsperoxyd⁸⁾, Gesamtschwefelgehalt des Rohbenzols liegt unter 0,8%, des 90 proz. Handelsbenzols unter 0,4%⁹⁾. Bestimmung des Benzols im Leuchtgas durch Absorption in abs. Alkohol¹⁰⁾, in einer ammoniakalischen Nickelhydroxylösung¹¹⁾, durch eine ammoniakalische Nickelcyanidlösung¹²⁾, durch Ausschütteln eines bestimmten Volumens mit Salpeter-Schwefelsäure^{13) 14)}. Ferner^{15) 16)}. Nachweis von Toluol durch Behandeln des Nitrierungsproduktes mit pulverigem Ätznatron¹⁷⁾. Gelbbraunföbung zeigt Nitrotoluol an (Ätznatron reagiert im Gegensatz zu Ätzkali bei gewöhnlicher Temperatur nicht mit Nitrobenzol¹⁸⁾). Nachweis und Abscheidung von Benzol (aus Petroleum) durch Nickelcyanammoniak siehe S. 166. Nachweis von Benzol in Terpentinöl¹⁹⁾. Quantitativer und qualitativer Nachweis kleiner Mengen Benzol im Spiritus²⁰⁾.

Sulfurierung des Benzols. Benzol wird durch konz. Schwefelsäure leicht in Benzolsulfosäure C₆H₅ · SO₃H übergeföhrt. Mit rauchender Schwefelsäure entsteht ein Gemisch von Meta- und Paradisulfobenzoessäure C₆H₄(SO₃H)₂, beim Erhitzen unter Zusatz von Phosphor-pentoxyd auf 280—290° können 3 Sulforeste in den Kern eingeföhrt werden. Zur Abscheidung der gebildeten Sulfosäuren verdünnt man das Rohprodukt mit dem doppelten Volumen Wasser und sättigt mit festem Kochsalz²¹⁾. Das auf diese Weise ausgeföllte Natriumsalz der Sulfosäure wird aus Alkohol umkrystallisiert. Benzolsulfosäurechlorid C₆H₅ · SO₂Cl wird durch Zink und Schwefelsäure zu Thiophenol C₆H₅ · SH reduziert. Durch Reduktion mit Zinkstaub in ätherischer Lösung erhält man das Zinksalz der Benzolsulfinsäure C₆H₅ · SO · OH²²⁾, ebenso aus den Chloriden der Benzoldisulfosäuren Benzoldisulfinsäure C₆H₄ · (SO · OH)₂²³⁾.

Benzolsulfonsäure C₆H₅O₃S



- 1) Markownikow, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **301**, 162 [1898].
- 2) Harbeck u. Lunge, Zeitschr. f. anorgan. Chemie **16**, 26 [1904].
- 3) Pfeiffer, Chem. Centralbl. **1899**, II, 976.
- 4) Haber, Chem. Centralbl. **1900**, I, 1309.
- 5) G. Schwalbe, Zeitschr. f. Farben- u. Textilchemie **4**, 113 [1906].
- 6) Johnson, Chem. Centralbl. **1906**, II, 1283.
- 7) Goldberg, Zeitschr. f. angew. Chemie **9**, 12, 75 [1896].
- 8) Stavoronius, Journ. f. Gasbeleuchtung **49**, 8 [1906]. — Vgl. Petersen, Zeitschr. f. analyt. Chemie **42** [1903].
- 9) Spilker, Chem.-Ztg. **34**, 677 [1910].
- 10) Hempel u. Dennis, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 1162 [1891].
- 11) L. M. Dennis u. J. G. O'Neill, Journ. Amer. Chem. Soc. **25**, 503 [1903]. — Vgl. dagegen Morton, Journ. Amer. Chem. Soc. **28**, 1728 [1906].
- 12) Dennis u. Mc Carthy, Journ. Amer. Chem. Soc. **30**, 233 [1908].
- 13) Harbeck u. Lunge, Zeitschr. f. anorgan. Chemie **16**, 41 [1904].
- 14) Otto u. Pfeiffer, Journ. f. Gasbeleuchtung **42**, 697 [1904]; Chem.-Ztg. **28**, 884 [1904].
- 15) Sainte Claire Deville, Journ. f. Gasbeleuchtung **32**, 652 [1894].
- 16) Haber u. Öchelhäuser, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 2700 [1896]. — Journ. f. Gasbeleuchtung **48**, 804 [1905].
- 17) Raikow u. Urewitsch, Chem.-Ztg. **30**, 295 [1906].
- 18) Vgl. S. 176.
- 19) Böhme, Chem. Centralbl. **1906**, II, 560.
- 20) Holde u. Winterfeld, Chem.-Ztg. **32**, 313 [1908]; Mitteil. d. Königl. Mater.-Prüfungsamts Groß-Lichterfelde-West **26**, 154 [1908].
- 21) Gattermann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 2121 [1891].
- 22) Schiller u. Otto, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **9**, 1585 [1876].
- 23) J. Troeger u. W. Meine, Journ. f. prakt. Chemie [2] **68**, 313 [1903].

Wurde zuerst von Mitscherlich aus Benzol und rauchender Schwefelsäure erhalten¹⁾. Zur Darstellung mischt man gleiche Volumina Benzol und englische Schwefelsäure und erhitzt gelinde 20—30 Stunden am Rückflußkühler²⁾, oder läßt nach Zumischen von trockner, geglähter Infusorienerde in solcher Menge, daß sich ein noch beweglicher Brei bildet, einen Tag stehen³⁾. Ausfällung des Natriumsalzes aus dem Sulfurierungsgemisch mit Kochsalzlösung (spez. Gewicht 1,151)⁴⁾. Zerfließliche Nadeln⁵⁾ mit $1\frac{1}{2}$ H₂O⁶⁾, große Tafeln mit 1 H₂O⁷⁾. Läßt sich im Vakuum des Kathodenlichts unzersetzt destillieren und liefert so eine strahligkrystallinische Masse vom Schmelzp. 65—66°. Siedep. 135—137° bei 0 mm⁸⁾. Nach älteren Angaben ist der Schmelzp. der wasserhaltigen Säure 43,0—44,0°, der wasserfreien 50—51°⁹⁾. Ist sehr leicht löslich in Alkohol und in Wasser, sehr schwer in Benzol, unlöslich in Äther und Schwefelkohlenstoff.

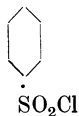
Einfluß auf die alkoholische Gärung¹⁰⁾. Bildungs- und Neutralisationswärme¹¹⁾; elektrisches Leitvermögen der Säure und der Alkalisalze¹²⁾, des Magnesiumsalzes¹³⁾. Adsorptionsgleichgewicht von Lösungen der Säure mit Tierkohle¹⁴⁾. Molekulargewicht in absoluter Schwefelsäure¹⁵⁾. Salze der Benzolsulfonsäure⁵⁾^{16—19)}. Bildung von Äthern aus Alkoholen mittels Benzolsulfosäure²⁰⁾²¹⁾. Bildungsgeschwindigkeit einfacher Äther aus Benzolsulfosäureestern und primären Grenzalkoholen²²⁾. Verseifungskinetik des Benzolsulfosäuremethyl-esters²³⁾²⁴⁾. Geschwindigkeit der Nitrierung²⁵⁾.

Methylester C₇H₈O₃S = C₆H₅ · SO₃ · CH₃²⁶⁾²⁷⁾. Flüssig. Siedep. 150° bei 15 mm²⁷⁾, 149° bei 13 mm²⁵⁾. Aus dem Chlorid und Methylalkohol.

Äthylester C₈H₁₀O₃S = C₆H₅ · SO₃ · C₂H₅^{26—29)}. Flüssig. Siedep. 156° bei 15 mm²⁷⁾.

Anhydrid C₁₂H₁₀S₂O₃ = (C₆H₅ · SO₂)₂O. Aus benzolsulfonsaurem Silber und Benzol- sulfochlorid bei 160—180°³⁰⁾. Zerfließliche Prismen aus Chloroform. Schmelzp. 54°.

Benzolsulfochlorid C₆H₅ · SO₂Cl



- 1) Mitscherlich, Poggend. Annalen d. Physik **31**, 283, 634 [1835].
- 2) Michael u. Adair, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 585 [1877].
- 3) Wendt, D. R. P. 71 556; Friedländers Fortschritte der Teerfarbenfabrikation **3**, 19.
- 4) Hochstetter, Amer. Chem. Soc. **20**, 550 [1898].
- 5) Freund, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **120**, 80 [1861].
- 6) Otto, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **141**, 369 [1867].
- 7) R. Hübner, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **223**, 240 [1884].
- 8) Krafft u. Wilke, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 3207 [1900].
- 9) Norton u. Westenhoff, Amer. Chem. Journ. **10**, 129 [1888].
- 10) Rosenblatt u. Rozenband, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **149**, 309 [1909].
- 11) Berthelot, Annales de Chim. et de Phys. [5] **9**, 297 [1876].
- 12) Ostwald, Zeitschr. f. physikal. Chemie **1**, 76, 81, 84, 86 [1887].
- 13) Walden, Zeitschr. f. physikal. Chemie **1**, 531 [1887].
- 14) Freundlich, Zeitschr. f. physikal. Chemie **57**, 385 [1907].
- 15) Hantzsch, Zeitschr. f. physikal. Chemie **65**, 41 [1909].
- 16) Kalle, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **119**, 161 [1861].
- 17) Norton u. Schmidt, Amer. Chem. Journ. **10**, 136 [1888]. — Norton, Chem. Centralbl. **1897**, II, 1139.
- 18) Loeb u. Nernst, Zeitschr. f. physikal. Chemie **2**, 975 [1888].
- 19) Curtius u. Lorenzen, Journ. f. prakt. Chemie [2] **58**, 177 [1898].
- 20) Krafft u. Roos, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 2255 [1892].
- 21) Schroeter u. Sondag, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 1924 [1908].
- 22) M. Rosenfeld u. Freiberg, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **34**, 422 [1902]; Chem. Centralbl. **1902**, II, 86.
- 23) R. Wegscheider, Zeitschr. f. physikal. Chemie **41**, 52 [1902]. — R. Wegscheider u. M. Furche, Monatshefte f. Chemie **23**, 1097 [1904].
- 24) A. Praetorius, Monatshefte f. Chemie **26**, 1 [1907]; **27**, 465 [1908]; **28**, 767 [1909].
- 25) Martinsen, Zeitschr. f. physikal. Chemie **59**, 605 [1907].
- 26) R. Hübner, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **223**, 237 [1884].
- 27) Krafft u. Roos, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 2257 [1892].
- 28) Schiller u. Otto, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **9**, 1639 [1876].
- 29) Otto u. Rössing, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 1225 [1886].
- 30) Abrahall, Journ. Chem. Soc. **49**, 692 [1886].

Entsteht aus benzolsulfonsauren Salzen und Phosphorpentachlorid¹⁾. Zur Darstellung erhitzt man ein inniges Gemisch von 10 T. sorgfältig getrocknetem benzolsulfonsauren Natrium mit 5,5 T. Phosphorpentachlorid ca. 4 Stunden auf 130° unter Rückflußkühlung. Ausbeute 97%²⁾. Darstellung durch langsames Zutropfen von Benzol zu überschüssiger Chlorsulfonsäure bei 20—25°³⁾. Flüssigkeit. Schmelztp. 14,5°⁴⁾. Siedep. 116,3° bei 10,7 mm, 177° bei 100 mm; siedet oberhalb 350 mm nur unter teilweiser Zersetzung²⁾. Siedep. 251,5°⁵⁾. Spez. Gewicht 1,3949 bei 4°, 1,3842 bei 15°/15°, 1,3766 bei 25°/25°⁵⁾. Magnetisches Drehungsvermögen 14,16 bei 16,6°⁵⁾.

Das Benzolsulfochlorid ist in Wasser fast unlöslich und wird nur wenig davon angegriffen; leicht löslich in Alkohol unter langsamer Esterbildung. Reagiert lebhaft mit wässrigem Ammoniak unter Bildung von Amid, sowie mit primären und sekundären Basen (siehe unten).

Es wird durch Zink und Schwefelsäure, auch durch konz. Jodkaliumlösung⁶⁾ zu Thiophenol



reduziert. Verhalten gegen Schwefelwasserstoff⁷⁾. Bei der elektrolytischen Reduktion an Nickeldraht-Elektroden in zweifach-normaler Schwefelsäure mit oder ohne Zusatz von Titantrichlorid bei 80° entsteht auch Benzolmercaptan⁸⁾.

Trennung primärer und sekundärer Basen durch Benzolsulfochlorid. Die ursprünglich von Hinsberg angegebene Methode⁹⁾, die auf der Alkalilöslichkeit der Produkte aus primären, und der Alkaliunlöslichkeit der Produkte aus sekundären Basen beruht, bedarf einer Modifikation, da sich bei der Darstellung der Monobenzolsulfonylderivate $\text{R} \cdot \text{NH} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ anormalerweise¹⁰⁾ auch alkaliunlösliche Dibenzolsulfonamide $\text{R} \cdot \text{N}(\text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2$ bilden können, ferner deswegen, weil die Monobenzolsulfonylprodukte der höheren primären Amine (von der Reihe C_6 an) in wässrigem Alkali unlöslich sind. Die anormalen Dibenzolsulfonamide lassen sich mit alkoholischem Natriumäthylat in der Wärme leicht verseifen zu den normalen Derivaten $\text{R} \cdot \text{NH} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ ¹¹⁾. Die primären Benzolsulfonamide mit mehr als 6 C-Atomen geben mit Natrium und Äther unter Wasserstoffentwicklung ätherunlösliche Natriumsalze, dagegen sind die Benzolsulfonamide sekundärer Basen ausnahmslos in Äther löslich und werden von Natrium nicht angegriffen¹¹⁾.

Bei der Trennung primärer Basen mit weniger als 7 Kohlenstoffatomen¹¹⁾ von sekundären Basen fügt man zu dem Gemisch der Basen mit 4 Mol.-Gewichten 12 proz. Kalilauge (bei leicht flüchtigen Aminen unter Eiskühlung) 1½ Mol. Benzolsulfochlorid allmählich zu, erwärmt zum Schluß zur Zerstörung des Chlorids, säuert mit Salzsäure an und äthert aus oder saugt den Niederschlag ab. Das Rohprodukt wird mit Natriumäthylatlösung (in der Fettreihe auch eventuell nur mit überschüssiger 12 proz. Kalilauge) ¼ Stunde gekocht, mit Wasser verdünnt, der Alkohol verjagt und das ungelöste Benzolsulfonamid der sekundären Base abfiltriert. Aus dem Filtrat erhält man durch Ansäuern das primäre Benzolsulfonamid. Es läßt sich durch Erhitzen mit Salzsäure oder Schwefelsäure auf 120—150° spalten.

Bei der Trennung aliphatischer und hydrocyclischer Basen mit mehr als 6 Kohlenstoffatomen¹¹⁾ wird nach der Behandlung mit Natriumäthylat das trockne Rohprodukt in trockenem Äther 6—8 Stunden mit Natrium erwärmt. Es bleibt das unlösliche Natrium Salz der

1) Gerhardt u. Chiozza, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **87**, 299 [1853].

2) Bourgeois, *Recueil des travaux chim. des Pays-Bas* **18**, 432 [1899]. — Vgl. Otto, *Zeitschr. f. Chemie* **1866**, 106.

3) Pummerer, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **42**, 1802, 2274 [1909]. — Ullmann, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **42**, 2058 [1909].

4) Krafft u. Roos, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **25**, 2257 [1892].

5) Perkin, *Journ. Chem. Soc.* **69**, 1244 [1896].

6) Langmuir, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **28**, 96 [1895].

7) Otto, *Journ. f. prakt. Chemie* [2] **37**, 213 [1888]; [2] **49**, 380 [1894].

8) Fichter u. Bernoulli, *Zeitschr. f. Elektrochemie* **13**, 310 [1907].

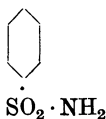
9) Hinsberg, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **23**, 2963 [1880].

10) Vgl. Solonina, *Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft* **29**, 404 [1897]; **31**, 640 [1899]; *Chem. Centralbl.* **1897**, II, 848; **1899**, II, 687.

11) Hinsberg u. Keßler, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **38**, 906 [1905].

primären Benzolsulfonamide zurück, während im Äther die Benzolsulfonderivate der sekundären Basen gelöst bleiben.

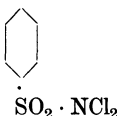
Benzolsulfonsäureamid $C_6H_7NO_2S$



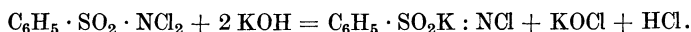
Aus Benzolsulfochlorid und Ammoniak bzw. Ammoniumcarbonat¹⁾. Durch Reduktion von Benzolsulfonazid mit Zink und Eisessig²⁾. Aus benzolsulfinsaurem Ammonium und Natriumhypochloritlösung³⁾. Nadeln (aus Wasser), Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp. 147—148°⁴⁾; 149°⁵⁾; 150°⁶⁾; 153°²⁾; 156°⁷⁾. Leicht löslich in Alkohol und Äther, in Wasser lösen sich bei 16° 4,3 g im Liter⁴⁾. Bei der Einwirkung von Kaliumamid in flüssigem Ammoniak entstehen Mono- und Dikaliumbenzolsulfonamid $C_6H_5 \cdot SO_2NHK$ und $C_6H_5 \cdot SO_2NK_2$ ⁸⁾.

Halogenderivate des Benzolsulfonamids: Durch Auflösen des Sulfamids in Chlorkalklösung und Ansäuern mit Essigsäure entsteht das sehr beständige, gut kristallisierende

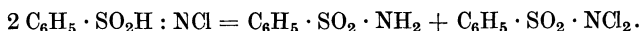
Benzolsulfondichloramid^{8) 9)} $C_6H_5O_2NCl_2S$



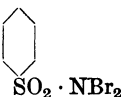
Farblose Platten. Schmelzp. 76°, Zersetzungsp. 200°. Wird durch siedendes Wasser nicht hydrolysiert. Reagiert mit Halogenwasserstoffsäuren heftig unter Freiwerden von Halogen und Regenerierung von Sulfamid, ebenso mit Alkohol unter Bildung von Unterchlorigsäureester $C_2H_5 \cdot OCl$. Löst sich in Alkali unter Bildung des Alkalisalzes von Benzolsulfomonochlorid:



Beim Ansäuern liefert dieses Salz ein Gemisch von Benzolsulfamid und Benzoldichlorsulfonamid:

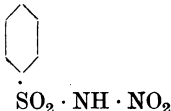


Benzolsulfondibromamid $C_6HO_2NBr_2S$



Aus Benzolsulfonamid und unterbromigsaurem Kalium auf Zusatz von verdünnter Essigsäure¹⁰⁾, oder durch Eintragen des feingepulverten Amids in eine gekühlte Lösung von unterbromiger Säure (aus Brom und gelbem Quecksilberoxyd)¹¹⁾. Schmelzp. 115—116°.

Benzolsulfonnitramid $C_6H_6O_4 \cdot N_2S$



Aus Benzolsulfonamid, stickoxydfreier Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,48 und Vitriolöl¹²⁾. Große Tafeln aus Alkohol, schmelzen gegen 100° unter stürmischer Zersetzung. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther.

1) Gerhardt u. Chancel, Jahresber. d. Chemie **1852**, 434.

2) Stenhouse, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **140**, 294 [1866].

3) John u. Thomas, Journ. Chem. Soc. **95**, 342 [1909].

4) Meyer u. Ador, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **159**, 11 [1871].

5) Otto, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **141**, 374 [1867].

6) Schotten u. Schlömann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 3695 [1891].

7) Hybbeneth, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **221**, 206 [1883].

8) Franklin u. Stafford, Amer. Chem. Journ. **28**, 83 [1902]; Chem. Centralbl. **1902**, II,

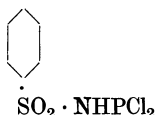
788. — Vgl. auch Sachs, Chem. Centralbl. **1906**, II, 1431.

9) Chattaway, Proc. Chem. Soc. **20**, 167 [1904]; Journ. Chem. Soc. **87**, 145 [1905].

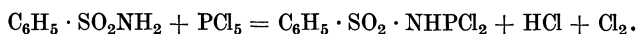
10) Hoogewerff u. van Dorp, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **6**, 378 [1887].

11) Chattaway, Journ. Chem. Soc. **87**, 145 [1905]; Chem. Centralbl. **1905**, I, 1011.

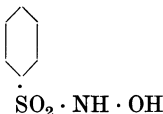
12) Hinsberg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 1093 [1892].

Benzolsulfondichlorphosphoramid $C_6H_5O_2NCl_2SP$ 

Bildet sich beim Erwärmen von Benzolsulfamid mit Phosphorpentachlorid¹⁾:



Schmelzpt. 130—131°.

Benzsulhydroxamsäure $C_6H_7O_3NS$ ²⁾

Entsteht neben benzulfonsaurem Hydroxylamin bei allmählichem Eintragen von Benzolsulfonchlorid in eine abs. alkoholische Hydroxylaminlösung. Rhombische Tafeln aus Wasser. Schmelzpt. ca. 126° unter beginnender Zersetzung. — **Diacetylderivat** $C_{10}H_{11}O_5NS = C_6H_5(C_2H_3O)_2O_3NS$. Dünne Prismen aus abs. Alkohol. Schmelzpt. 85°.

Benzoldisulfonsäuren $C_6H_6O_6S_2 = C_6H_4 \cdot (SO_3H)_2$. Bei 3—4stündigem Erhitzen von 500 g Benzol mit 1500 g rauchender Schwefelsäure entsteht hauptsächlich m- und p-Benzoldisulfonsäure³⁾ ⁴⁾. Die Bildung der p-Säure überwiegt beim Einleiten von Benzoldämpfen in auf 240° erhitzte Schwefelsäure⁵⁾, auch Erhöhung der Temperatur und Verlängerung der Einwirkung begünstigt ihre Bildung. Zur Trennung der Isomeren fraktioniert man die Kaliumsalze aus Alkohol, wobei zuerst fast nur reines m-Salz, dann ein Gemisch der beiden Isomeren und schließlich fast nur reines p-Salz erhalten wird. Zur Prüfung dient die Darstellung der Chloride. Schmelzpt. des m-Chlorids $C_6H_4 \cdot (SO_2Cl)_2$ 61°, des p-Chlorids $C_6H_4(SO_2Cl)_2$ 132° ⁴⁾. Die Trennung kann durch Überführung der Kaliumsalze in Chloride oder Amide vervollständigt werden⁶⁾.

Beim Sulfonieren von Benzol mit reiner konz. Schwefelsäure bei 240—250° entsteht fast nur Metadisulfonsäure, Paradisulfonsäure nur in kleiner Menge (bis 1%). Durch Zusatz von wenig Quecksilber zur Schwefelsäure entstehen Meta- und Paradisulfonsäure im Verhältnis 2 : 1. Sie lassen sich leicht in Gestalt der Natronsalze trennen, da das Salz der Parasäure in einer konz. Lösung des Salzes der Metasäure fast unlöslich ist. Die freien Säuren werden durch Erhitzen mit konz. Schwefelsäure und wenig Quecksilber als Katalysator auf 240—250° bis zur Erreichung eines Gleichgewichts ineinander umgewandelt, das bei etwa 1 T. Parasäure auf 2 T. Metasäure liegt. Die Natronsalze beider Säuren werden durch Erhitzen mit reiner konz. Schwefelsäure auf 240—250° in 1, 3, 5-Benzoltrisulfonsäure verwandelt⁷⁾. Bei der Kalischmelze bilden beide Säuren nur Resorcin, dagegen entsteht bei der Destillation der Kalisalze mit Cyankalium aus der m-Verbindung Isophthalsäurenitril



aus der p-Verbindung Terephthalsäurenitril



1) Wichelhaus, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **2**, 502 [1869].

2) Piloty, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 1560 [1896].

3) Barth u. Senhofer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **8**, 1477 [1875].

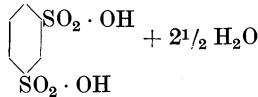
4) J. Troeger u. W. Meine, Journ. f. prakt. Chemie [2] **68**, 313 [1903].

5) Egli, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **8**, 817 [1875].

6) Körner u. Monselise, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **9**, 583 [1876].

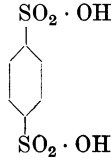
7) Behrend u. Mertelsmann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **378**, 365 [1911].

m-Benzoldisulfonsäure $C_6H_4 \cdot (SO_3H)_2 + 2^{1/2} H_2O$



Zur Darstellung siehe noch¹⁾. Ist sehr zerfließlich²⁾. Salze^{2) 3) 4)}. — **Chlorid** $m-C_6H_4 \cdot (SO_2Cl)_2$ ⁵⁾. Aus dem Natriumsalz und Phosphorpentachlorid⁶⁾. Große monokline⁷⁾ Prismen. Schmelzp. 63° ⁸⁾; Siedep. 145° bei 1,0 mm, 155° bei 10,5 mm, $210,7^\circ$ bei 20 mm⁶⁾. — **Amid** $C_6H_3O_4N_2S_2 = m-C_6H_4(SO_2NH_2)_2$ ^{3) 9)}. Nadeln. Schmelzp. 229° .

p-Benzoldisulfonsäure $C_6H_4O_6S_2$

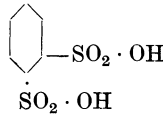


Bildung siehe oben. Salze^{3) 10)}.

p-Benzoldisulfosäurechlorid $C_6H_4O_4Cl_2S_2 = p-C_6H_4 \cdot (SO_2Cl)_2$. Schmelzp. 131° ¹¹⁾, 139° ¹²⁾.

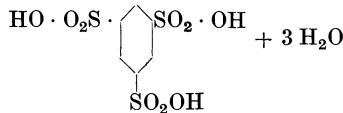
p-Benzoldisulfosäureamid $C_6H_3O_4N_2S_2 = p-C_6H_4(SO_2NH_2)_2$. Schmelzp. 288° ¹¹⁾.

o-Benzoldisulfonsäure $C_6H_6O_6S_2$



ist, ausgehend von der m-Nitrobenzolsulfosäure, durch weiteres Sulfurieren der m-Amidobenzolsulfosäure und Eliminierung der NH_2 -Gruppe dargestellt worden¹³⁾. Abweichende Eigenschaften von der so gewonnenen Disulfosäure zeigt die aus derjenigen 4-Brombenzoldisulfosäure-(1, 2) durch Kochen mit Zinkstaub und Natronlauge gewonnene Disulfosäure, die bei der Oxydation von 4-Bromphenyl-xanthogensäureäthylester-sulfosäure-(2) mit Permanganat gewonnen wird¹⁴⁾. Salze^{13) 14)}. — **Chlorid** $C_6H_4O_2Cl_2S_2 = o-C_6H_4 \cdot (SO_2Cl)_2$. Vierseitige Tafeln. Schmelzp. 105° ¹³⁾. Monokline Prismen. Schmelzp. 143° ¹⁴⁾. — **Amid** $C_6H_3O_4N_2S_2 = o-C_6H_4(SO_2NH_2)_2$. Nadeln. Schmelzp. $238-239^\circ$ ¹³⁾. Monokline Prismen, 252° ¹⁴⁾.

Benzoltrisulfonsäure $C_6H_6O_9S_3$. 1, 3, 5-Benzoltrisulfonsäure $C_6H_3(SO_3H)_3 + 3 H_2O$



Man stellt sie entweder durch direktes Erhitzen von Benzol mit Vitriolöl und Phosphorpentoxyd auf $280-290^\circ$ ¹⁵⁾, oder aus m-benzoldisulfonsaurem Kalium durch starkes Erhitzen mit Vitriolöl

1) Heintelmann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **188**, 159 [1877].

2) Barth u. Senhofer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **8**, 1478 [1875].

3) Körner u. Monselise, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **9**, 583 [1876].

4) Reiche, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **203**, 69 [1880].

5) Heumann u. Köchlin, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 483 [1883].

6) Bourgeois, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **18**, 444 [1899].

7) Köbig, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 2424 [1886].

8) Vgl. Pazschke, Journ. f. prakt. Chemie [2] **2**, 418 [1871].

9) Vgl. Nölting, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **8**, 1113 [1874].

10) Garrick, Zeitschr. f. Chemie **1869**, 550.

11) Körner u. Monselise, Gazzetta chimica ital. **6**, 141 [1876].

12) Jackson u. Wing, Amer. Chem. Journ. **9**, 332 [1887].

13) Drebes, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **9**, 553 [1876].

14) Armstrong u. Napper, Proc. Chem. Soc. Nr. 226.

15) Senhofer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **174**, 243 [1874].

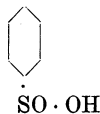
dar¹⁾. Krystallisiert in flachen, zerfließlichen Nadeln. Hält bei 100° noch 3 H₂O zurück. Salze^{1) 2) 3)}.

Benzoltrisulfonsäuretriäthylester C₁₂H₁₈O₉S₃ = C₆H₅ · SC₂ · OC₂H₅)₃ ⁴⁾. Triklone Krystalle aus Benzol. Schmelzp. 147°.

Benzoltrisulfonsäurechlorid C₆H₅O₆Cl₃S₃ = C₆H₅(SO₂Cl)₃ ⁴⁾. Seidenglänzende Nadeln aus Chloroform. Schmelzp. 184°.

Benzoltrisulfonsäureamid C₆H₉O₆N₃S₃ = C₆H₅(SO₂ · NH₂)₃ ⁵⁾. Seideglänzende Nadeln. Schmelzp. 310—315°.

Benzolsulfinsäure C₆H₅SO₂



Aus Benzol und schwefliger Säure bei Gegenwart von Aluminiumchlorid ^{6) 7)}. An Stelle von schwefliger Säure kann auch Thionylchlorid verwendet werden ⁸⁾. Zur Darstellung reduziert man Benzolsulfochlorid in alkoholischer Lösung mit Zinkstaub ⁹⁾ oder läßt schweflige Säure auf Diazoniumsulfat C₆H₅ · N · (O · SO₃H) bei Gegenwart von Kupferpulver ¹⁰⁾, Kupfer-



oxydul oder Kupferoxydulhydrat ¹¹⁾ einwirken. Dabei ist ein Zusatz von Alkohol nützlich ¹²⁾. Prismen. Schmelzp. 83—84° ¹³⁾. Farblose Nadeln. Schmelzp. 85° ¹⁴⁾. Zersetzt sich über 100°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem, in Alkohol und Äther. Schon bei gewöhnlicher Temperatur, besonders bei Anwesenheit von Salzsäure zersetzlich ¹⁵⁾.

Eisenchlorid erzeugt einen orangegelben Niederschlag ¹⁶⁾, aus stark saurer Lösung wird dadurch die Sulfinsäure quantitativ als Ferrisalz C₁₈H₂₁O₆S₃Fe = (C₆H₅SO · O)₃Fe gefällt ¹⁴⁾. Mit Alkali gibt dasselbe die Alkalisalze der Benzolsulfinsäure ¹⁴⁾. Aus der konz. wässrigen Lösung der Alkalisalze wird die Benzolsulfinsäure durch Mineralsäuren krystallinisch gefällt. Das Natriumsalz der Sulfinsäure wird durch eine Lösung von unterchlorigsaurem Natrium in Benzolsulfochlorid C₆H₅ · SO₂Cl verwandelt ¹⁴⁾; zersetzt man das Eisensalz mit Ammoniak und fügt dann unterchlorigsaures Natrium hinzu, so bildet sich Benzolsulfamid C₆H₅ · SO₂ · NH₂ ¹⁴⁾.

Benzolsulfinsäureäthylester C₈H₁₀O₂S = C₆H₅ · SO · OC₂H₅ ^{17) 18)}. Nicht destillierbare, in Wasser unlösliche Flüssigkeit. Spez. Gewicht 1,1410 bei 20°.

Benzolsulfinsäureanhydrid C₁₂H₁₀O₃S₂ = C₆H₅ · SO · OSO · C₆H₅ ¹⁹⁾. Aus Benzolsulfinsäure durch Einwirkung von Acetanhydrid. Schmelzp. 66—67°.

1) Jackson u. Wing, Amer. Chem. Journ. **9**, 329 [1887].

2) Senhofer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **174**, 243 [1874].

3) Huntington, Amer. Chem. Journ. **9**, 333 [1887].

4) Jackson u. Wing, Amer. Chem. Journ. **9**, 337 [1887].

5) Jackson u. Wing, Amer. Chem. Journ. **9**, 339 [1887].

6) Friedel u. Crafts, Annales de Chim. et de Phys. [6] **14**, 443 [1888].

7) Adrianowsky, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **11**, 119 [1879].

8) S. Smiles u. R. Le Rosignol, Proc. Chem. Soc. **24**, 61 [1908]; Journ. Chem. Soc. **93**, 745 [1908]; Chem. Centralbl. **1908**, II, 237. — Vgl. auch Knoll & Co., D. R. P. 171 789; Chem. Centralbl. **1906**, II, 469.

9) Schiller u. Otto, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **9**, 1585 [1876].

10) Gattermann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 1136 [1899]; D. R. P. 95 830; Chem. Centralbl. **1898**, I, 813.

11) Gattermann, D. R. P. 100 702; Chem. Centralbl. **1899**, I, 765.

12) Basler chemische Fabrik, D. R. P. 130 119; Chem. Centralbl. **1902**, I, 959.

13) R. Otto, Journ. f. prakt. Chemie [2] **30**, 177 [1884].

14) J. Thomas, Journ. Chem. Soc. **95**, 342 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, I, 1649.

15) Otto, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **145**, 317 [1868]. — Pauly u. Otto, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 2181 [1877].

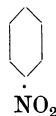
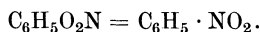
16) Piloty, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 1563 [1896].

17) Otto u. Rössing, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 2495 [1885].

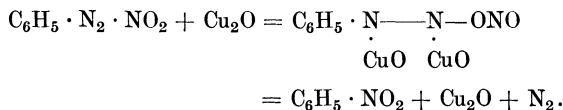
18) Otto, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 309 [1893].

19) Knoevenagel u. Polack, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 3323 [1908].

Nitrobenzol.



Bildung: Wurde 1834 von Mitscherlich bei der Behandlung von Benzol mit Salpetersäure entdeckt¹⁾. Es bildet sich auch durch Rückoxydation von Anilin²⁾ 3), Phenylhydroxylamin⁴⁾ und Nitrosobenzol⁴⁾ durch verschiedene Oxydationsmittel. Wird aus Anilin auch durch Behandeln der Diazoverbindung mit frisch bereitetem Kupferoxydul erhalten⁶⁾:



Auch Quecksilbernitrit und fein verteiltes Kupfer wirken auf das Benzoldiazoniumnitrat in gleicher Weise⁷⁾.

Zur technischen Darstellung läßt man zu Benzol ein Gemenge von ungefähr gleichen Teilen Salpeter- und Schwefelsäure unter lebhaftem Röhren in einem gußeisernen Zylinder zufließen. Das Reaktionsprodukt wird mit Wasser und Alkali gewaschen, dann unverändertes Benzol zum größten Teil mit Wasserdampf abgeblasen und der Rückstand rektifiziert⁸⁾. Geschwindigkeit der Nitrierung, Einfluß der Mengenverhältnisse der reagierenden Stoffe auf den Reaktionsverlauf⁹⁾.

Physiologische Eigenschaften: In einem Fall von Nitrobenzolvergiftung¹⁰⁾ wurde im Harn Nitrobenzol, Glykuronsäure und ein beträchtlicher Teil p-Aminophenol aufgefunden. Nachweis des Aminophenols durch die Indophenolreaktion, Abscheidung als Diacetyl- und als Benzoylverbindung. Bei einem Kaninchen rufen 0,5—0,7 g per os nach 4—6 Stunden leichte Vergiftungserscheinungen hervor. Expirationsluft und Harn riechen nach Nitrobenzol. Im Harn ist p-Aminophenol nachweisbar. Auf der Höhe der Vergiftung ist das Blut braunrot, mit einem Absorptionsstreifen in Rot¹⁰⁾.

Nitrobenzol ist im Gegensatz zu seinen Homologen, die im Körper leicht zu Carbonsäuren verbrannt werden, giftig¹¹⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Gelbe Flüssigkeit von bittermandelähnlichem Geruch. Erstarrt bei +3° zu Nadeln¹⁾. Schmelzp. +3,6°¹²⁾, +5°¹³⁾. Der Schmelzp. des ganz wasserfreien Nitrobenzols ist 5,71—5,72°; er sinkt an der Luft sehr leicht durch Feuchtigkeitsaufnahme auf 5,23°¹⁴⁾. Abhängigkeit des Schmelzpunktes vom Druck¹⁵⁾. Siedep. 210,8°¹⁶⁾ 17). Siedep. 84,5° bei 8,68 mm, 95° bei 16,68 mm, 108° bei 32,84 mm, 116,4° bei 51 mm, 121,3° bei 76 mm, 209,4° bei 745,4 mm, 209° (korr.) bei 760 mm¹⁸⁾, 210,85 bei 760 mm¹⁹⁾. Siedep.

1) Mitscherlich, Poggend. Annalen d. Physik **31**, 625 [1835].

2) Bamberger u. Meimberg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 496 [1893].

3) Caro, Zeitschr. f. angew. Chemie **1898**, 845.

4) Bamberger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 118 [1900]. — Bamberger u. Brady, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 273 [1900].

5) Schmidt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 2918 [1899].

6) Sandmeyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 1494 [1887].

7) Hantzsch u. Blagden, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 2551 [1900].

8) G. Schultz, Chemie des Steinkohlenteers.

9) Giersbach u. Keßler, Zeitschr. f. physikal. Chemie **2**, 693 [1888].

10) E. Meyer, Zeitschr. f. physiol. Chemie **46**, 497 [1905].

11) Jaffé, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **7**, 1673 [1885].

12) Linebarger, Amer. Chem. Journ. **18**, 437 [1896].

13) Friswell, Journ. Chem. Soc. **71**, 1011 [1897].

14) Hansen, Zeitschr. f. physikal. Chemie **48**, 593 [1904].

15) Tammann, Wiedemanns Annalen d. Physik **66**, 491.

16) Perkin, Journ. Chem. Soc. **69**, 1239 [1896].

17) Brühl, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **200**, 188 [1879].

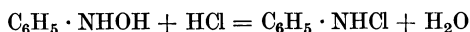
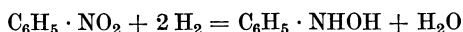
18) Kahlbaum, Siedetemperatur und Druck.

19) Timmermans, Bulletin de la Soc. chim. de Belg. **24**, 244 [1910].

und spez. Gewicht bei vermindertem Druck¹⁾. Spez. Gewicht 1,2002 bei 0°; 1,1866 bei 14,4°²⁾; 1,2220 bei 3,8°/4°; 1,2116 bei 13°/4°; 1,1931 bei 28°/4°³⁾; 1,2020 bei 25°⁴⁾; 1,2193 bei 4°/4°; 1,2093 bei 15°/15°; 1,2020 bei 25°/25°; 1,1836 bei 60°/60°⁵⁾ [1,20328 bei 20°/4°; 1,3440 bei 1,5°/4° (fest)]; 1,2229 bei 0°/4°⁶⁾. Latente Schmelzwärme 22,30 Cal.⁶⁾. Latente Verdampfungswärme 89,85⁷⁾. Dispersion⁸⁾. Absorptionsspektrum⁹⁾. Nitrobenzoldampf ist schwach grünlichgelb gefärbt, es gibt im durchfallenden Licht kein Bandenspektrum¹⁰⁾. Kryoskopisches Verhalten¹¹⁾¹²⁾. Molekulare Siedepunkterhöhung 50,1°⁷⁾, 50,4°¹³⁾. Die Gefrierkonstante des Nitrobenzols¹⁴⁾ liegt über 80 (höchster Wert, mit J₂ beobachtet, 84,6, mit Benzil 81,4); durch die starke Hygroskopizität sinkt der Wert leicht bis auf 70. Wirkt nicht dissoziierend; wirkt auf Benzoesäure vollständig, auf Zimtsäure teilweise assoziierend¹⁴⁾. Elektrischer Widerstand bei 18° 437 000—600 000 Ω¹⁴⁾. Dielektrizitätskonstante¹⁵⁻¹⁸⁾. Elektrische Absorption¹⁷⁾. Magnetisches Drehungsvermögen 9,36 bei 1°³⁾.

Nitrobenzol wird von Chlor und von Brom bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen, bei Gegenwart von Jod oder von Antimonchlorid bildet sich m-Chlornitrobenzol neben wenig p-Chlornitrobenzol. Bei 250° entsteht aus Nitrobenzol und Brom fast nur Tetrabrombenzol¹⁹⁾. Reaktionskinetik der Chlorierung bei Gegenwart von SnCl₄, AlCl₃ und FeCl₃ als Katalysatoren²⁰⁾. Bei ca. 250° wird konz. Salzsäure von Nitrobenzol oxydiert unter Bildung von Dichloranilin; Bromwasserstoff reagiert schon bei niedrigerer Temperatur unter Bildung von Di- und Tribromanilin. Jodwasserstoff reduziert bei 100° zu Anilin²¹⁾. Nitrierung des Nitrobenzols²²⁾²³⁾. Reaktionskinetik der Nitrierung in konz. Schwefelsäure²⁴⁾.

Reduktion des Nitrobenzols siehe S. 202. Bei der Reduktion des Nitrobenzols (und anderer aromatischer Nitroverbindungen) durch Salzsäure und ein Metall oder ein Metallchlorid entsteht als Nebenprodukt leicht eine kernsubstituierte Chlorverbindung. Folgendes Reaktionsschema²⁵⁾ klärt dies auf:



Die Bildung dieses Nebenprodukts wird durch langsames Reduzieren (um das Phenylhydroxylamin nicht direkt zu Anilin zu reduzieren) und durch Säureüberschuß und Siedetemperatur (zur rascheren Umlagerung des Phenylhydroxylamins) begünstigt²⁵⁾. Reduktionsverlauf mit

-
- 1) Neubeck, Zeitschr. f. physikal. Chemie **1**, 655 [1887].
 2) Kopp, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **98**, 369 [1856].
 3) Perkin, Journ. Chem. Soc. **69**, 1239 [1896].
 4) Linebarger, Amer. Chem. Journ. **18**, 437 [1896].
 5) Timmermans, Bulletin de la Soc. chim. de Belg. **24**, 244 [1910].
 6) Petterson, Journ. f. prakt. Chemie [2] **24**, 161 [1881].
 7) Bachmann u. Dziewonski, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 921 [1903]; Bulletin de la Soc. chim. [3] **29**, 386 [1903].
 8) Kahlbaum, Zeitschr. f. physikal. Chemie **26**, 646 [1898].
 9) Spring, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **16**, 1 [1897].
 10) Friswell, Journ. Chem. Soc. **71**, 1011 [1897].
 11) Ampolla u. Rimatori, Gazzetta chimica ital. **27**, I, 36, 55 [1897].
 12) Bruni u. Berti, Atti della R. Accad. dei Lincei Roma [5] **9**, I, 274 [1900].
 13) Biltz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 1110 [1903].
 14) Beckmann u. Lockemann, Zeitschr. f. physikal. Chemie **60**, 385 [1907].
 15) Löwe, Wiedemanns Annalen d. Physik **66**, 398.
 16) Abegg u. Seitz, Zeitschr. f. physikal. Chemie **29**, 247 [1899].
 17) Drude, Zeitschr. f. physikal. Chemie **23**, 309 [1897].
 18) Turner, Zeitschr. f. physikal. Chemie **35**, 426 [1900].
 19) Kekulé, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **137**, 169 [1866].
 20) Goldschmidt, Chem. Centralbl. **1903**, II, 820. — Goldschmidt u. Larsen, Zeitschr. f. physikal. Chemie **48**, 424 [1904].
 21) Baumhauer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie, Suppl. **7**, 204 [1870].
 22) Holleman u. de Bruyn, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **19**, 79 [1900].
 23) Holleman, Chem. Centralbl. **1906**, II, 28.
 24) Martinsen, Chem. Centralbl. **1905**, I, 438.
 25) J. J. Blanksma, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **25**, 365 [1906].

Zinkstaub und Salzsäure¹⁾, mit Zinnchlorür und wechselnden Mengen Salzsäure²⁾. Reduktion mit Natrium in ätherischer Lösung³⁾.

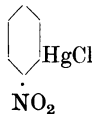
Elektrolytische Reduktion. Reduktion eines Nitrobenzolschwefelsäuregemisches liefert p-Aminophenol bzw. p-Aminophenolsulfosäure⁴⁾. Ausführung der Reduktion durch Suspendierung des stets im Überschuß gehaltenen Nitrobenzols in verdünnter Schwefelsäure⁵⁾, bei Suspendierung in einer wässrigen Essigsäure-Natriumacetatlösung⁶⁾. Reaktionsverlauf in alkalischer und in saurer alkoholischer Lösung⁷⁾, in ammoniakalisch-alkoholischer Salmiaklösung⁸⁾, in rauchender Salzsäure⁹⁾, in verdünnter Essigsäure¹⁰⁾, in anderen organischen Säuren¹¹⁾. Einfluß des Kathodenmaterials¹²⁾ ¹³⁾, der Konzentration, der Stromdichte und des Kathodenpotentials¹²⁾ auf den Reaktionsverlauf. Messung des Kathodenpotentials¹⁴⁾, in saurer und alkalischer Lösung.

Reduktion des Nitrobenzols durch photochemische Prozesse in alkoholischer Lösung, im Gemisch mit aliphatischen Alkoholen und mit aromatischen Aldehyden¹⁵⁾.

Einwirkung der dunklen, elektrischen Entladung bei Gegenwart von Stickstoff¹⁶⁾. Durch fein verteiltes Kali wird Nitrobenzol bei Ausschluß von Luftsauerstoff in o-Nitrophenol verwandelt¹⁷⁾. Über Prüfung auf Nitrotoluol durch festes Ätznatron siehe S. 167.

Reines Nitrobenzol bleibt auf Zusatz eines Tropfens Kalilauge farblos; bei Anwesenheit von Dinitrothiophen in Spuren entsteht Rotfärbung¹⁸⁾.

o-Nitrophenylquecksilberchlorid¹⁹⁾ $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{HgCl}$



wird durch Erhitzen von Mercuriacetat mit der fünffachen Menge Nitrobenzol auf 150° bis zur erfolgten Lösung, Zusatz von Kochsalzlösung und Übertreiben des überschüssigen Nitrobenzols mit Wasserdampf abgeschieden. Gelbliche Blättchen aus Eisessig. Schmelzpt. 181 bis 182°. Löslich in Äther, unlöslich in Wasser. Wird durch 2stündiges Schütteln mit Bromkaliumlösung in o-Nitrobrombenzol



Schmelzpt. 41—42°, verwandelt²⁰⁾. Verbindungen mit Quecksilberhalogeniden²⁰⁾.

- 1) Gintl, Zeitschr. f. angew. Chemie **15**, 1329 [1902].
- 2) Flürschheim, Journ. f. prakt. Chemie [2] **71**, 497 [1905].
- 3) Schmidt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 2911 [1899]. — Löb, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 1572 [1897].
- 4) Gattermann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 1844 [1893]; D. R. P. 75 620; Friedländers Fortschritte der Teerfarbenfabrikation **3**, 53. — Noyes u. Clement, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 990 [1893].
- 5) Darmstätter, D. R. P. 154 086; Chem. Centralbl. **1904**, II, 1012.
- 6) Brand, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **38**, 3076 [1905].
- 7) H. Schmidt, Zeitschr. f. physikal. Chemie **32**, 271 [1900].
- 8) Haber, Zeitschr. f. Elektrochemie **4**, 506 [1898].
- 9) Loeb, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 1896 [1896].
- 10) Haber, Zeitschr. f. Elektrochemie **5**, 77 [1898].
- 11) Loeb, Chem. Centralbl. **1897**, I, 987.
- 12) Haber u. Ruß, Zeitschr. f. physikal. Chemie **47**, 257 [1904]. — Vgl. auch Tafel u. Naumann, Zeitschr. f. physikal. Chemie **50**, 641 [1905].
- 13) Loeb u. Moore, Zeitschr. f. Elektrochemie **9**, 753 [1903]; Zeitschr. f. physikal. Chemie **47**, 418 [1904].
- 14) Sand, Philos. Magaz. **9**, 20 [1905].
- 15) Paternò u. Chieffi, Gazzetta chimica ital. **39**, 341 [1909].
- 16) Berthelot, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **126**, 788 [1898].
- 17) Wohl, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 3486 [1899].
- 18) V. Meyer u. Stadler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 2780 [1884].
- 19) Dimroth, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 2032 [1902].
- 20) Mascarelli, Chem. Centralbl. **1906**, II, 1832.

Nitrobenzol gibt mit Aluminiumchlorid eine Doppelverbindung $C_6H_5 \cdot NO_2 \cdot AlCl_3$, mit Chromylchlorid entsteht die Verbindung $C_6H_3 \cdot (NO_2) \cdot 2 CrO_2Cl$ 1).

Der Nachweis des an seinem charakteristischen Geruch erkennbaren Nitrobenzols erfolgt durch Reduktion zu Anilin und Identifizierung des letzteren. Quantitative Bestimmung mittels titrierter Zinnchlorürlösung²).

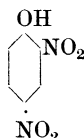
Bei energischer Nitrierung entsteht aus Benzol vorwiegend m-Dinitrobenzol, daneben nur wenig o- und p-Verbindung. Durch einen sehr großen Überschuß stärkster Salpeterschwefelsäure läßt sich m-Dinitrobenzol zu 1, 3, 5-Trinitrobenzol nitrieren.

m-Dinitrobenzol $C_6H_4O_2N_2 = C_6H_4 \cdot (NO_2)_2$

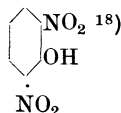


Aus Nitrobenzol und rauchender Salpetersäure³) oder Salpeterschwefelsäure⁴). Zur Darstellung löst man Benzol in doppelten Volumen Salpetersäure (Dichte 1,52), zum Schluß unter gelindem Erwärmen vollständig auf, setzt kalt $3\frac{1}{3}$ Vol. konz. Schwefelsäure zu und kocht nochmals auf. Nach dem Erkalten fällt man das Dinitrobenzol durch Wasser aus, krystallisiert es aus verdünntem Alkohol⁵) um und reinigt es von etwa beigemengtem Dinitrothiophen, das sich durch Rotfärbung der sonst farblos bleibenden, alkoholischen Lösung bei Zusatz von Alkali⁶) zu erkennen gibt, durch Erwärmen mit überschüssigem, alkoholischem Natron⁷). Bildet dünne, rhombische Tafeln⁸). Schmelzp. 91° ⁹). Siedep. 297° ¹⁰). Schmelzp. $89,72^\circ$; Siedep. 188° bei 33 mm, $222,4^\circ$ bei 108 mm, $275,2^\circ$ bei 420 mm, $302,8^\circ$ bei 770,5 mm¹¹). Spez. Gewicht (flüssig) bei t° 1,369 — 0,03995 ($t - 89,1$) — 0,05613 ($t - 89,1^\circ$)¹²)¹³).

Chlor verdrängt in der Hitze (bei 210°) eine oder beide Nitrogruppen¹⁴), in Gegenwart eines Chlorüberträgers wirkt es aber in der Wärme substituierend (Bildung von 1, 3-Dinitro-5-chlorbenzol, Schmelzp. 59°)¹⁵). Brom verdrängt auch (erst bei 230°) die Nitrogruppen¹⁶) und kann bei Gegenwart eines Bromüberträgers den Benzolkern vollständig substituieren. Bei 330° verdrängt auch Jod eine Nitrogruppe und bildet m-Nitrojodbenzol¹⁷). Auch durch alkoholische Cyankaliumlösung wird eine Nitrogruppe ausgetauscht; zugleich tritt eine Alkoxygruppe in den Kern, so daß sich die Verbindung $(RO) \cdot C_6H_3(NO_2)CN$ bildet¹⁷). Alkalische Ferricyankaliumlösung oxydiert zu Dinitrophenol, hauptsächlich

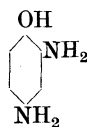


neben wenig



- 1) Etard, Annales de Chim. et de Phys. [5] **22**, 272 [1881].
- 2) Hans Meyer, Analyse u. konstit. Ermittl. org. Verbd. S. 918. 2. Aufl. 1909.
- 3) Deville, Annales de Chim. et de Phys. [3] **3** [1843].
- 4) Muspratt u. Hofmann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **57**, 214 [1846].
- 5) Beilstein u. Kurbatow, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **176**, 43 [1874].
- 6) V. Meyer u. Stadler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 2780 [1884].
- 7) Willgerodt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 608 [1892].
- 8) Bodewig, Jahresber. d. Chemie **1876**, 375.
- 9) Willgerodt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 609 [1892].
- 10) V. Meyer u. Stadler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 2649 [1884].
- 11) Lobry de Bruyn, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **13**, 116 [1894].
- 12) Mascarelli, Chem. Centrbl. **1906**, II, 1832.
- 13) R. Schiff, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **223**, 259 [1884].
- 14) Lobry de Bruyn, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 3749 [1891].
- 15) Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, D. R. P. 108 165; Chem. Centralbl. **1900**, I, 1115.
- 16) Lobry de Bruyn u. Leent, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **15**, 86 [1896].
- 17) Lobry de Bruyn, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **2**, 205 [1883]. — Hodgkinson u. Hope, Chem. News **80**, 210 [1899].
- 18) Hepp, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **215**, 356 [1882].

Einwirkung von Natronlauge¹⁾. m-Dinitrobenzol läßt sich zu 1, 3-Nitranilin und m-Phenylen-diamin reduzieren. Durch Elektrolyse in konz. Schwefelsäure entsteht 1, 3-Diaminophenol-(4) ²⁾.



o-Dinitrobenzol $C_6H_4 \cdot (NO_2)_2$



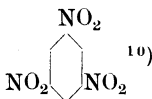
(siehe oben) ³⁾. Die Rückstände der Darstellung von m-Dinitrobenzol werden mit dem doppelten Gewicht Salpetersäure (Dichte 1,4) gekocht und dann in das 5—6fache Volumen kalte Salpetersäure gegossen; es scheidet sich die o-Verbindung ab⁴⁾. Schmelzp. 116,5°, Siedep. 181,7° bei 18 mm, 231,1° bei 96 mm, 276,5° bei 311 mm, 319° bei 773,5 mm. Spez. Gewicht 1,59 bei 18 mm⁴⁾. In heißem Wasser ist es ein wenig löslicher (38 : 10 000) als die reine p-Verbindung (18 : 10 000) ⁴⁾.

p-Dinitrobenzol $C_6H_4 \cdot (NO_2)_2$



(siehe oben) ³⁾ ⁵⁾. Scheidet sich aus der alkoholischen Mutterlauge des m-Dinitrobenzols bei einigem Stehen ab, während o-Dinitrobenzol und etwas m-Verbindung noch gelöst bleiben⁶⁾. Man erhält es auch bei der Oxydation von Chinondioxim mit kalter⁷⁾ Salpetersäure⁸⁾. Monokline⁹⁾, leicht sublimierende Nadeln. Schmelzp. 171—172°. Siedep. 183,6° bei 34 mm, 230,4° bei 153 mm, 299° bei 777 mm. Spez. Gewicht 1,625 bei 18° ⁸⁾.

Symm. 1, 3, 5-Trinitrobenzol $C_6H_3O_6N_3 = C_6H_3 \cdot (NO_2)_3$



m-Dinitrobenzol wird mit der 16fachen Menge krystallisierter, rauchender Schwefelsäure und der 8fachen Menge Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,52 1 Tag auf 100° und 4 Tage auf 110° erhitzt¹¹⁾. Entsteht auch aus 2, 4, 6-Trinitrotoluol mit rauchender Salpetersäure bei 180° ¹²⁾ oder aus 2, 4, 6-Trinitrobenzoesäure beim Erhitzen mit Wasser¹³⁾. Hochgelbe Prismen. Schmelzp. 121—122°. Bei vorsichtigem Erhitzen sublimierbar. Löst sich spurenweise in Kalilauge oder Ammoniak mit blutroter Farbe¹⁰⁾, ohne Abspaltung von salpetriger Säure¹²⁾. Bildet mit Benzol eine an der Luft nicht beständige, krystallisierende Verbindung $C_6H_3 \cdot (NO_2)_3 \cdot C_6H_6$ ¹³⁾; auch mit Anilin vereinigt es sich direkt zu einer in kaltem Alkohol unlöslichen Verbindung (Trennung von Dinitrobenzol).

¹⁾ Lobry de Bruyn, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **13**, 116 [1894].

²⁾ Lobry de Bruyn, Recueil des travaux chim. des Pays.-Bas. **2**, 205 [1883]. — Hodgekinson u. Hope, Chem. News **80**, 210 [1899].

³⁾ Rinne u. Zincke, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **7**, 1372 [1874]. — Körner, Gazzetta chimica ital. **4**, 356 [1884].

⁴⁾ Lobry de Bruyn, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 266 [1893]; Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **13**, 106 [1894].

⁵⁾ Rinne u. Zincke, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **7**, 850 [1874].

⁶⁾ Rinne u. Zincke, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **7**, 870 [1874].

⁷⁾ Nietzki u. Genterman, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 430 [1888].

⁸⁾ Lobry de Bruyn, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **13**, 111 [1894].

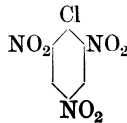
⁹⁾ Bodewig, Jahresber. d. Chemie **1876**, 375.

¹⁰⁾ Hepp, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **215**, 345 [1882].

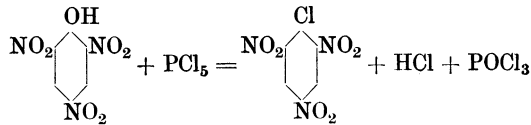
¹¹⁾ Lobry de Bruyn, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **13**, 149 [1894].

¹²⁾ V. Meyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 849 [1896].

¹³⁾ Hepp, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **215**, 376 [1882].

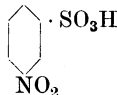
1, 3, 5-Trinitrochlorbenzol, Pikrylchlorid $C_6H_2O_6N_3Cl = C_6H_2(NO_2)_3 \cdot Cl$ 

Entsteht aus Pikrinsäure und Phosphorpentachlorid nach der Gleichung¹⁾



Darstellung²⁾. (Schmelzp. 83° .) Das Chloratom ist sehr leicht beweglich, kann durch Sodalösung gegen OH, durch Ammoniak gegen NH_2 , durch alkoholisches Kali gegen OC_nH_{2n+1} ausgetauscht werden³⁾. Mit Natriumalkoholaten lassen sich hierbei rote Additionsprodukte $C_6H_2 \cdot (NO_2)_3 \cdot (OR) \cdot RONa$ als Zwischenprodukte isolieren⁴⁾. Wird durch Zinn und Salzsäure zu symmetrischem Triaminobenzol reduziert⁵⁾. Verbindet sich mit Benzol⁶⁾, Naphthalin und anderen Kohlenwasserstoffen³⁾ und mit α -Naphthylamin⁷⁾.

Nitrobenzolsulfonsäuren. Durch Sulfurieren von Nitrobenzol⁸⁾ mit rauchender Schwefelsäure entsteht vorwiegend m-Nitrobenzolsulfonsäure neben geringen Mengen der o- und p-Verbindung. Diese bilden sich in etwas größerer Menge beim Nitrieren der Benzolsulfonsäure⁹⁾. Durch andauernde, energische Einwirkung von Salpeter-Schwefelsäure läßt sich die m-Nitrobenzolsulfonsäure in 1, 2-Dinitrobenzol-3-sulfonsäure (nebst einer isomeren Säure)¹⁰⁾ ¹¹⁾ und in eine Dinitrobenzoldisulfonsäure verwandeln¹²⁾.

m-Nitrobenzolsulfonsäure $C_6H_5O_5NS$ 

200 g Benzol werden mit 300 ccm rauchender Schwefelsäure gemischt, nach 1—2 Stunden noch ungelöstes Benzol abgehoben und dann tropfenweise Salpetersäure (Dichte 1,5) zugegeben, bis zum Aufhören einer Einwirkung. Nach dem Eingießen in Wasser entfernt man abgeschiedenes Dinitrobenzol und sättigt mit Kalkmilch. Die Calciumsalze werden entweder in die Barytsalze verwandelt⁸⁾ und diese fraktioniert, kristallisiert, oder besser fraktionsweise über die Kaliumsalze in Chlorid und Amid verwandelt. Zuerst erhält man reichlich m-Chlorid, bei den späteren Fraktionen werden die Amide durch Umlösen aus Wasser fraktioniert; die o-Verbindung ist am schwersten löslich, leichter löst sich die m-Verbindung, am leichtesten die p-Verbindung. Die Zerlegung der Amide erfolgt mit Salzsäure bei 150° ⁹⁾. Zerfließliche Blätter.

m-Nitrobenzolsulfonsäurechlorid⁹⁾ $C_6H_4O_4NClS = C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} NO_2 \\ SO_2Cl \end{array} \right\rangle_3$. Schmelzp. $60,5^\circ$.

m-Nitrobenzolsulfonsäureamid⁹⁾ $C_6H_6O_4N_2S = C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} NO_2 \\ SO_2 \cdot NH_2 \end{array} \right\rangle_3$. Schmelzp. 161° .

1) Pisani, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **92**, 326 [1854].

2) Clemm, Journ. f. prakt. Chemie [2] **1**, 145 [1870]. — Jackson u. Gazzolo, Amer. Chem. Journ. **23**, 384 [1900]. — Chem. Fabrik Griesheim, D. R. P. 78 309; Friedländers Fortschritte der Teerfarbenfabrikation **4**, 35.

3) Liebermann u. Palm, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **8**, 378 [1875].

4) Jackson u. Boos, Amer. Chem. Journ. **20**, 444 [1898].

5) Flesch, Monatshefte f. Chemie **18**, 760 [1897].

6) Mertens, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 844 [1878].

7) Bamberger u. Müller, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 102 [1900].

8) R. Schmitt, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **120**, 164 [1861].

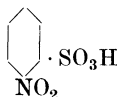
9) Limpricht, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **177**, 60 [1875].

10) Limpricht, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **9**, 554 [1876].

11) Sachse, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **188**, 144 [1877].

12) Limpricht, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **9**, 289 [1876].

o-Nitrobenzolsulfonsäure $C_6H_5O_5NS$ 1) 2)



Bildet sehr leicht lösliche Salze.

o-Nitrobenzolsulfonsäurechlorid 2) $C_6H_4O_4NClS = C_6H_4 \begin{array}{l} \text{NO}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{SO}_2\text{Cl} \end{array} \frac{1}{2}$. Schmelzp. 67° .

o-Nitrobenzolsulfonsäureamid 2) $C_6H_6N_2SO_4 = C_6H_4 \begin{array}{l} \text{NO}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{SO}_2 \cdot \text{NH}_2 \end{array} \frac{1}{2}$. Schmelzp. 186° .
Sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

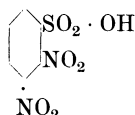
p-Nitrobenzolsulfonsäure 1) 2) $C_6H_5O_5NS$



p-Nitrobenzolsulfonsäurechlorid 2) $C_6H_4O_4N \cdot ClS = C_6H_4 \begin{array}{l} \text{NO}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{SO}_2\text{Cl} \end{array} \frac{1}{4}$. Rotes Öl.

p-Nitrobenzolsulfonsäureamid 2) $C_6H_6N_2SO_4 = C_6H_4 \begin{array}{l} \text{NO}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{SO}_2 \cdot \text{NH}_2 \end{array} \frac{1}{4}$. Schmelzp. 131° .
Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser.

1, 2-Dinitrobenzol-3-sulfonsäure 3) 4) $C_6H_4O_7N_2S$

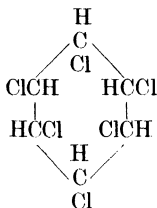


Wird bei 14—16tägigem gelinden Sieden von m-Nitrobenzolsulfonsäure mit dem gleichen Volumen rauchender Schwefelsäure und dem 3fachen Volumen möglichst starker Salpetersäure gebildet, neben einer isomeren Säure, die bei der Reinigung der Säure über die Barytsalze in der Mutterlauge bleibt. Zerfließliche Krystalle. — **Chlorid** 2) $C_6H_3 \cdot (NO_2)_2SO_2Cl$. Schmelzp. 89° . — **Amid** 4) $C_6H_3(NO_2)_2 \cdot SO_2 \cdot NH_2$. Schmelzp. 238° .

Dinitrobenzoldisulfonsäure 5) $C_6H_4O_{10}N_2S_2 = C_6H_2(NO_2)_2(SO_3H)_2$. Krystallinisch. Amid und Chlorid krystallisieren und zersetzen sich, ohne vorher zu schmelzen.

Halogenderivate des Benzols: Additionsprodukte. Benzol addiert im Sonnenlicht 6 Atome Chlor oder Brom unter Bildung von Benzolhexachlorid $C_6H_6 \cdot Cl_6$ und Benzolhexabromid $C_6H_6 \cdot Br_6$, die in je zwei stereoisomeren Formen existieren.

(α -)Trans-Benzolhexachlorid $C_6H_6 \cdot Cl_6$



Aus Benzol und Chlor im Sonnenlicht 6) oder beim Einleiten von Chlor in siedendes Benzol 7) 8) 9); vorteilhaft ist dabei ein Zusatz von 1 proz. Natronlauge 10). Man trennt von der (β -)cis-Verbin-

1) R. Schmitt, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **120**, 164, [1861].

2) Limpricht, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **177**, 60, [1875].

3) Limpricht, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **9**, 554 [1876].

4) Sachse, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **188**, 144 [1877].

5) Limpricht, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **9**, 289 [1876].

6) Faraday, Annales de Chim. et de Phys. [2] **30**, 274 [1825]. — Mitscherlich, Poggend. Annalen d. Physik **35**, 375 [1832].

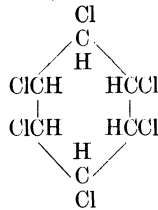
7) Lesimple, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **137**, 123 [1866]. — Heys, Zeitschr. f. Chemie **1871**, 293.

8) J. Meunier, Annales de Chim. et de Phys. [6] **10**, 227 [1887].

9) Schüpphaus, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 2256 [1884].

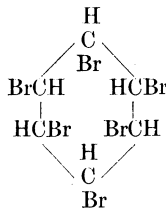
10) Matthews, Journ. Chem. Soc. **59**, 166 [1891].

dung durch Destillation mit Wasserdampf; die *trans*-Verbindung geht dabei ins Destillat¹⁾. Oder man benutzt zur Trennung Chloroform, worin die β -Verbindung sich viel schwerer löst²⁾. Monokline Krystalle³⁾. Schmelzp. 157°; Siedep. 288°, unter Zerfall in Chlorwasserstoff und 1, 2, 4-Trichlorbenzol. Siedep. 218° bei 345—351 mm; spez. Gewicht 1,87 bei 20° 1).
(β -)Cis-Benzolhexachlorid $C_6H_6 \cdot Cl_6$ ^{1) 4)}



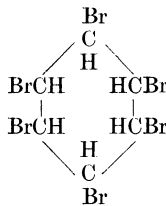
Würfelartige, hexagonale (?) Krystalle, schmilzt und sublimiert gegen 310°. Spez. Gewicht 1,89 bei 19°. Viel beständiger als das α -Derivat.

α -Trans-Benzolhexabromid $C_6H_6 \cdot Br_6$



Aus Benzol und Brom in der Sonne⁵⁾, besonders aus siedendem Benzol und Brom^{6) 7)}. Monokline Prismen⁸⁾ aus Xylol, monokline Tafeln aus Chloroform⁹⁾. Schmelzp. 212°. In Alkohol und Äther wenig löslich.

β -Cis-Benzolhexabromid $C_6H_6 \cdot Br_6$ ¹⁰⁾



Wird in geringer Menge neben dem α -Derivat erhalten, wenn man in ein eiskaltes Gemisch von Benzol und 1 proz. Natronlauge langsam Brom einträgt. Man trennt es durch seine geringere Löslichkeit in Chloroform von der α -Verbindung. Reguläre Krystalle aus Benzol. Schmelzp. 253° unter geringer Zersetzung.

Substitutionsprodukte. Bei Anwesenheit eines Halogenüberträgers wie Jod¹¹⁾ oder eines der Chloride wie Antimonpentachlorid¹¹⁾, Molybdänpentachlorid¹²⁾, Thalliumchlorid, Eisen-

1) J. Meunier, *Annales de Chim. et de Phys.* [6] **10**, 227 [1887].

2) Friedel, *Bulletin de la Soc. chim.* [3] **5**, 136 [1891].

3) Bodewig, *Jahresber. d. Chemie* **1879**, 387. — Zingel, *Jahresber. d. Chemie* **1885**, 729.

4) Schüpphaus, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **17**, 2256 [1884].

5) Mitscherlich, *Poggend. Annalen d. Physik* **35**, 374 [1832].

6) Meunier, *Annales de Chim. et de Phys.* [6] **10**, 270 [1887].

7) Matthews, *Journ. Chem. Soc.* **73**, 243 [1898].

8) Des Cloizeaux, *Annales de Chim. et de Phys.* [6] **10**, 272 [1887].

9) Gill, *Amer. Chem. Journ.* **18**, 318 [1896].

10) Orndorff u. Howells, *Amer. Chem. Journ.* **18**, 315 [1896]. — Vgl. dagegen Matthews, *Journ. Chem. Soc.* **73**, 243 [1898].

11) H. Müller, *Jahresber. d. Chemie* **1862**, 415.

12) Aronheim, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **8**, 1400 [1875].

chlorid¹⁾, Wismuttrichlorid, Aluminiumchlorid, Zinntetrachlorid²⁾ und Quecksilberchlorid oder -bromid³⁾ kann das Benzol sukzessive vollständig durch Chlor oder Brom substituiert werden⁴⁾. Ferner kann als Halogenüberträger eine geringe Menge Pyridin, Chinolin oder Isochinolin dienen⁵⁾. Über Reaktionsgeschwindigkeit der Bromierung des Benzols mit Jodzuzusatz und ohne solchen⁶⁾; beschleunigende Wirkung des Bromwasserstoffs auf die Bromierung⁷⁾.

Fluorbenzole erhält man aus Diazoniumchloriden und Flußsäure⁸⁾. Jod wirkt nicht direkt auf Benzol ein; es kann aber durch Erwärmen mit trockenem Eisenchlorid auf 100°⁹⁾, oder durch Erhitzen mit Vitriolöl¹⁰⁾ in den Benzolkern eingeführt werden.

Fluorbenzol C₆H₅Fl ⁸⁾



Bleibt bei -20° flüssig, siedet bei 85°. Spez. Gewicht 1,0236 bei 20°/4°¹¹⁾; 1,0418 bei 4°/4°, 1,0290 bei 15°/15°, 1,020° bei 20°/20°¹²⁾. Magnetisches Drehungsvermögen 9,96 bei 19°¹²⁾.

Chlorbenzol C₆H₅Cl



Bildung¹³⁾ ¹⁴⁾ beim Erhitzen von Benzol mit Eisenchlorid¹⁵⁾. Zur Darstellung leitet man in Benzol, das mit Jod oder Molybdänpentachlorid (1%) versetzt ist, Chlor ein, bis die Gewichtszunahme 2 Atomen Chlor entspricht¹⁶⁾. Durch Einwirkung von Sonnenlicht werden die beigemengten Jodverbindungen entfernt. Man chloriert bei 50—55° unter Zusatz von 3% wasserfreiem Aluminiumchlorid¹⁷⁾. Als Chlorüberträger wird auch ein Gemisch von Eisenchlorid mit feingepulvertem, metallischem Eisen empfohlen¹⁸⁾. Darstellung aus Benzoldiazoniumchlorid und Kupferchlorid durch Elektrolyse¹⁹⁾. — Eine Diazoniumlösung aus 46,5 g Anilin, 380 g Wasser, 170 g 23proz. Salzsäure und 150 g Eis läßt man bei Zimmertemperatur unter Kühlung von außen zu einer Lösung von 50 g Kupferchlorür in 500 g 23proz. Salzsäure und 200 g Wasser zufließen, erhitzt nach mehrstündigem Stehenlassen auf dem Wasserbad und destilliert mit Wasserdampf; Reinausbeute über 90%²⁰⁾. Schmelzp. — 45° (korr.)²¹⁾; Siedep. 131,8—131,9 bei 757 mm²²⁾; 132,0° bei 760 mm²³⁾.

1) Page, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **235**, 200 [1884]. — Thomas, *Compt. rend. de l'Acad. des Sc.* **126**, 1211 [1898]; **127**, 184 [1898]; **128**, 1576 [1899]; **144**, 32 [1907].

2) Willgerodt, *Journ. f. prakt. Chemie* [2] **34**, 286 [1886]; **35**, 391 [1887].

3) Lazarew, *Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft* **22**, 387 [1890].

4) Bancroft, *Journ. of biol. Chemistry* **12**, 209 [1908]. — Schluederberg, *Journ. of biol. Chemistry* **12**, 574 [1908].

5) W. E. Cross u. J. B. Cohen, *Proc. Chem. Soc.* **24**, 15 [1908].

6) Bruner, *Chem. Centralbl.* **1900**, II, 257.

7) Gustavson, *Journ. f. prakt. Chemie* [2] **62**, 281 [1900].

8) Valentiner u. Schwarz, *D. R. P.* 96 153; *Chem. Centralbl.* **1898**, I, 1224.

9) Lothar Meyer, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **231**, 195 [1885].

10) Neumann, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **241**, 33 [1887]. — Istrati, *Bulletin de la Soc. chim.* [3] **5**, 160 [1891]. — Kekulé, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **137**, 161 [1865].

11) Wallach u. Heussler, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **243**, 221 [1888].

12) Perkin, *Journ. Chem. Soc.* **69**, 1243 [1896].

13) Gerhardt u. Laurent, *Annales de Chim. et de Phys.* [4] **14**, 186 [1867]. — Dubois, *Zeitschr. f. Chemie* **1866**, 705.

14) E. Schmidt, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **11**, 1173 [1878].

15) Thomas, *Compt. rend. de l'Acad. des Sc.* **126**, 1212 [1898].

16) Haase, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **26**, 1053 [1893].

17) Mouneyrat u. Pouret, *Compt. rend. de l'Acad. des Sc.* **127**, 1026 [1898].

18) Saccharinfabrik Aktiengesellschaft vorm. Fahlberg, List & Co., *D. R. P.* 219 242; *Chem. Centralbl.* **1910**, I, 1074.

19) Votoček u. Zenisek, *Chem. Centralbl.* **1899**, I, 1146.

20) G. Heller, *Zeitschr. f. angew. Chemie* **23**, 389 [1910].

21) Schneider, *Zeitschr. f. physikal. Chemie* **22**, 232 [1897].

22) Linneberger, *Amer. Chem. Journ.* **18**, 437 [1896].

23) Timmermans, *Bulletin de la Soc. chim. de Belg.* **24**, 194 [1908].

Spez. Gewicht 1,1230 bei 4°/4°, 1,1125 bei 15°/15°, 1,1042 bei 25°/25°, 1,0868 bei 50°/50°, 1,0623 bei 100°/100°¹⁾, 1,12795 bei 0°/4°²⁾. Volumen eines Grammes Chlorbenzoldampf bei 130° 295,5 ccm, bei 210° 55,3 ccm, bei 359,2° (kritische Temperatur) 2,737 ccm³⁾. Bei der Einwirkung von Chlor im Sonnenlicht bilden sich die Verbindungen C₆H₅Cl · Cl₄, C₆H₄Cl₈ und andere⁴⁾. Chlorbenzol ist sowohl beim langen Kochen für sich, sowie beim Kochen mit Aluminiumchlorid beständig⁵⁾; wird von Jodwasserstoffsäure und Phosphor bei 300° nicht angegriffen⁶⁾. Über Einwirkung von Jod und Schwefelsäure in der Hitze⁷⁾. Braunstein und Schwefelsäure oxydiert zu Ameisensäure und p-Chlorbenzoesäure. Darstellung der Magnesiumverbindung des Chlorbenzols⁸⁾; Reaktion mit Aluminium⁹⁾ und mit Magnesium¹⁰⁾. Im Hundeorganismus geht Chlorbenzol in Chlorphenylmercaptursäure über C₁₂H₁₂O₃ClNS.

Weitere Chlorierungsprodukte des Benzols: Bei der Chlorierung des Benzols mit 2 Mol. Chlor in Gegenwart von Jod¹¹⁾ oder von Aluminiumchlorid¹²⁾ ist p-Dichlorbenzol das Hauptprodukt der Reaktion neben wenig o-¹¹⁾ und m-¹²⁾ Dichlorbenzol. Ebenso verhält sich Monochlorbenzol¹²⁾. Bei weiterem Chlorieren des p-Dichlorbenzols⁴⁾ bei Gegenwart von AlCl₃¹³⁾ entsteht 1, 2, 4-(a)-Trichlorbenzol, aus dem m-Dichlorbenzol entstehen so alle drei möglichen Trichlorbenzole¹³⁾, das 1, 2, 3-(v)-, das 1, 2, 4-(a)- und das 1, 3, 5-(s)-Trichlorbenzol. Von den Tetrachlorbenzolen bilden sich 1, 2, 3, 5-(a)-¹⁴⁾ und 1, 2, 4, 5-(s)-Tetrachlorbenzol⁴⁾¹³⁾. Schließlich läßt sich die Chlorierung über das Pentachlorbenzol bis zum Hexachlorbenzol durchführen.

o-Dichlorbenzol C₆H₄Cl₂



Zur Trennung von dem festen p-Dichlorbenzol saugt man ab und löst in einem Gemisch gleicher Teile Vitriolöl und Pyroschwefelsäure in der Kälte, wobei noch vorhandene Paraverbindung zurückbleibt¹⁵⁾. Den Rest derselben fällt man durch wenig Wasser und erhitzt das Filtrat im Dampfstrom auf 200°, zuletzt auf 240°. Anfangs geht noch etwas p-Dichlorbenzol über, dann folgt o-Dichlorbenzol¹⁶⁾. Einfacher stellt man es aus o-Chlorphenol und Phosphorpentachlorid her¹⁵⁾. Erstarrt nicht bei -14°; Siedep. 179° (i. D.). Spez. Gewicht 1,3278 bei 0°¹⁵⁾. Spez. Gewicht 1,3254 bei 0°¹⁶⁾.

m-Dichlorbenzol C₆H₄Cl₂



Siedep. 172° (i. D.) bei 767 mm. Spez. Gewicht 1,307 bei 0°¹⁷⁾. Es kann leicht aus 2fach gechlortem Anilin durch Eliminierung der Amidogruppe dargestellt werden¹⁷⁾¹⁸⁾.

¹⁾ Perkin, Journ. Chem. Soc. **69**, 1243 [1896].

²⁾ Timmermans, Bulletin de la Soc. chim. de Belg. **24**, 194 [1908].

³⁾ S. Joung, Zeitschr. f. physikal. Chemie **70**, 620 [1910].

⁴⁾ Jungfleisch, Annales de Chim. et de Phys. [4] **14**, 186 [1868].

⁵⁾ Vandevelde, Chem. Centralbl. **1898**, I, 438.

⁶⁾ Klages u. Liecke, Journ. f. prakt. Chemie [2] **61**, 319 [1900].

⁷⁾ Istrati, Chem. Centralbl. **1897**, I, 1161.

⁸⁾ A. Hesse, D. R. P. 189 476; Chem. Centralbl. **1908**, I, 685.

⁹⁾ Spencer u. Wallace, Proc. Chem. Soc. **24**, 194 [1908].

¹⁰⁾ Spencer u. Crewdson, Proc. Chem. Soc. **24**, 194 [1908]; Journ. Chem. Soc. **93**, 1821 [1908].

¹¹⁾ H. Müller, Jahresber. d. Chemie **1864**, 524.

¹²⁾ Mouneyrat u. Pouret, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **127**, 1026 [1898].

¹³⁾ Mouneyrat u. Pouret, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **127**, 1027 [1898].

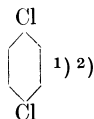
¹⁴⁾ Istrati, Annales de Chim. et de Phys. [6] **6**, 391 [1885].

¹⁵⁾ Beilstein u. Kurbatow, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **176**, 40 [1874].

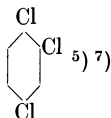
¹⁶⁾ Friedel u. Crafts, Annales de Chim. et de Phys. [6] **10**, 413 [1887].

¹⁷⁾ Beilstein u. Kurbatow, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **182**, 97 [1876].

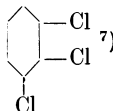
¹⁸⁾ Chattaway u. Evans, Journ. Chem. Soc. **69**, 850 [1896].

p-Dichlorbenzol $C_6H_4Cl_2$ 

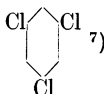
Bildet sich auch aus Monochlorbenzol und Eisenchlorid beim Kochen³⁾. Monokline Blätter aus Alkohol; sublimiert schon bei gewöhnlicher Temperatur. Schmelzp. 53°. Siedep. 172°. Siedep. 173,7° (i. D.)⁴⁾. Spez. Gewicht 1,4581 bei 20,5°, 1,1366 bei 161°⁵⁾. Spez. Gewicht 1,2675 bei 55°/55°, 1,2545 bei 90°/90°⁴⁾. In heißem Alkohol, in Äther, Benzol und anderen Lösungsmitteln leicht löslich. Bleioxyd bewirkt bei 250—300° eine teilweise Isomerisierung zum m-Dichlorbenzol⁶⁾.

1, 2, 4-(a)-Trichlorbenzol $C_6H_3Cl_3$ 

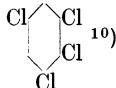
Schmelzp. 16°⁵⁾; 17°⁷⁾. Siedep. 213° (i. D.). Spez. Gewicht 1,5470 (fest) bei 10°, 1,468 (flüssig) bei 10°⁵⁾.

1, 2, 3-(v)-Trichlorbenzol $C_6H_3Cl_3$ 

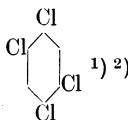
Schmelzp. 53—54°. Siedep. 218—219°⁸⁾.

1, 3, 5-(s)-Trichlorbenzol $C_6H_3Cl_3$ 

Schmelzp. 63°. Siedep. 209°⁷⁾. Kann auch leicht aus 1, 3, 5-Trichloranilin durch Eliminierung der Amidogruppe erhalten werden⁹⁾.

1, 2, 3, 5-(a)-Tetrachlorbenzol $C_6H_2Cl_4$ 

Nadeln. Schmelzp. 50—51°. Siedep. 246°¹¹⁾.

1, 2, 4, 5-(s)-Tetrachlorbenzol $C_6H_2Cl_4$ 

1) H. Müller, Jahresber. d. Chemie **1864**, 524.

2) Mouneyrat u. Pouret, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **127**, 1026 [1898].

3) Thomas, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **126**, 1212 [1898].

4) Perkin, Journ. Chem. Soc. **69**, 1243 [1896].

5) Jungfleisch, Annales de Chim. et de Phys. [4] **14**, 186 [1868].

6) Istrati, Bulletin de la Soc. chim. [3] **3**, 186 [1890].

7) Mouneyrat u. Pouret, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **127**, 1027 [1898].

8) Beilstein u. Kurbatow, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **192**, 234 [1878].

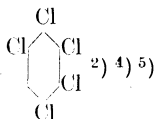
9) Körner, Jahresber. d. Chemie **1875**, 317. — Jackson u. Lamar, Amer. Chem. Journ. **18**, 667 [1896].

10) Istrati, Annales de Chim. et de Phys. [6] **6**, 391 [1885].

11) Beilstein u. Kurbatow, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **192**, 237 [1878].

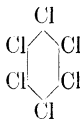
Schmelzp. 137—138°. Siedep. 243—246° (i. D.)¹⁾. Spez. Gewicht 1,7344 bei 10°²⁾. Schmelzp. 140—141°. Spez. Gewicht 1,858 bei 21,5°³⁾. Bildet sich auch beim Erhitzen von Benzol mit FeCl₃⁴⁾.

Pentachlorbenzol C₆HCl₅



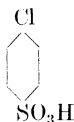
Schmelzp. 85—86°. Siedep. 275—277°⁶⁾. Spez. Gewicht 1,8422 bei 10°²⁾.

Perchlorbenzol C₆Cl₆



Bei vollständigem Chlorieren des Benzols bei Gegenwart von Antimonchlorid⁴⁾⁵⁾ 7). Lange Prismen aus Benzol-Alkohol. Schmelzp. 226°. Siedep. 326°. Spez. Gewicht 1,569 bei 236°²⁾. Schmelzp. 227°. Spez. Gewicht 2,044 bei 23,5°⁸⁾. Unlöslich in kaltem, sehr schwer löslich in siedendem Alkohol, leichter in kochendem Benzol, schwer löslich in Äther. Perchlorbenzol bildet sich auch bei der vollständigen Chlorierung von Toluol und von Xylol⁹⁾, sowie aus einer Reihe anderer Verbindungen¹⁰⁾, durch Chlorieren mit überschüssigem Chlorjod bei 200°. Zur Darstellung erhitzt man 6 g Chloranil mit 6 g Phosphorpentachlorid und 3 g Phosphor-trichlorid 4 Stunden auf 200°¹¹⁾.

p-Chlorbenzolsulfonsäure C₆H₅O₃ClS



Bei der Einwirkung von rauchender¹²⁾ oder gewöhnlicher¹³⁾ Schwefelsäure auf Chlorbenzol. Bildet zerfließliche Nadeln, durch Destillation im abs. Vakuum eine strahlig-kristallinische Masse¹⁴⁾. Schmelzp. 68°. Siedep. 147—148° bei 0 mm. — **Methylester** C₇H₇O₃ClS = C₆H₄Cl · SO₃ · CH₃¹⁵⁾. Schmelzp. 50,5°. Siedep. 165—166° bei 15 mm. — **Äthylester** C₈H₉O₃ClS = C₆H₄Cl · SO₃ · C₂H₅¹⁵⁾. Schmelzp. 25—26°. Siedep. 171—172° bei 15 mm. — **Chlorid** C₆H₄O₂Cl₂S = C₆H₄ · Cl · SO₂Cl¹⁵⁾. Schmelzp. 53°. Siedep. 141° bei 15 mm. — **Amid** C₆H₆O₂NClS = C₆H₄Cl · SO₂NH₂¹⁶⁾. Blättchen. Schmelzp. 143—144°.

Chlornitrobenzole. Chlorbenzol liefert beim Nitrieren o- und p-Chlornitrobenzol. m-Chlornitrobenzol wird durch Chlorieren von Nitrobenzol bei Gegenwart eines Chlorüberträgers erhalten. Bei stärkerer Einwirkung liefert Chlorbenzol (bzw. die Chlornitrobenzole (a)-4-Chlor-1-3-dinitrobenzol neben wenig (v)-2-Chlor-1-3-dinitrobenzol.

1) Beilstein u. Kurbatow, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **192**, 236 [1898].

2) Jungfleisch, Annales de Chim. et de Phys. [4] **14**, 186 [1868].

3) Fels, Zeitschr. f. Krystallographie **32**, 365 [1903].

4) Thomas, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **126**, 1212 [1898].

5) Mouneyrat u. Pouret, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **127**, 1027 [1898].

6) Ladenburg, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **172**, 344 [1874].

7) Müller, Jahresber. d. Chemie **1864**, 523.

8) Fels, Zeitschr. f. Krystallographie **32**, 367 [1903].

9) Beilstein u. Kuhlberg, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **150**, 309 [1869].

10) Ruoff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **9**, 1483 [1876].

11) Graebe, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **263**, 30 [1891].

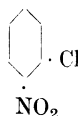
12) Otto u. Brummer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **143**, 102 [1867].

13) Glutz, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **143**, 184 [1876].

14) Krafft u. Wilke, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 3208 [1900].

15) Krafft u. Roos, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 2260 [1892].

16) Goßlich, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **180**, 106 [1875].

o-Chlornitrobenzol $C_6H_4O_2NCl$ 

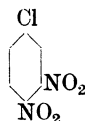
Neben der p-Verbindung beim Nitrieren von Chlorbenzol¹⁾. Bleibt in der alkoholischen Mutterlauge der p-Verbindung und kann durch starkes Abkühlen, aber nicht ganz rein, abgetrennt werden²⁾. Zur Trennung des Gemischs wendet man abwechselnd fraktionierte Destillation und fraktionierte Krystallisation an³⁾. Reines o-Chlornitrobenzol stellt man aus o-Nitroanilin durch Einwirkung von Kupferpulver auf die diazotierte salzsaure Lösung her⁴⁾. Schmelzp. 32,5°. Siedep. 243°⁵⁾. Siedep. 119,0° bei 8 mm, 245,5° bei 753 mm³⁾. Siedep. 241,5° (korr.) bei 728 mm¹²⁾. Spez. Gewicht 1,368²⁾.

p-Chlornitrobenzol $C_6H_4O_2NCl$ 

Man löst Chlorbenzol in kalter rauchender Salpetersäure, fällt mit Wasser und krystallisiert aus Alkohol um²⁾. Siehe weiteres bei o-Chlornitrobenzol. Reines p-Chlornitrobenzol erhält man aus p-Chlorbenzoldiazoniumsulfat und frisch bereitetem Kaliumcupronitrit⁶⁾. Rhombische Blätter. Schmelzp. 83°. Siedep. 242° bei 761 mm²⁾. Monokline Prismen⁷⁾. Siedep. 113° bei 8 mm, 238,5 bei 753 mm³⁾. Spez. Gewicht 1,520 bei 18°⁷⁾.

m-Chlornitrobenzol $C_6H_4O_2NCl$ 

Beim Chlorieren von Nitrobenzol in Gegenwart von Jod⁸⁾, oder von Antimonpentachlorid⁹⁾, oder von Eisenchlorid¹⁰⁾. Rhombische Krystalle¹¹⁾. Schmelzp. 44,4°. Siedep. 235,6° (korr.)¹²⁾. Spez. Gewicht 1,534¹³⁾. Existiert noch in einer zweiten Modifikation, die durch rasches, starkes Abkühlen der Schmelze erhalten wird. Schmelzp. 23,7°¹⁴⁾.

a-4-Chlor-1, 3-dinitrobenzol $C_6H_3O_4N_2Cl$ 

Beim Behandeln von o- oder p-Chlornitrobenzol mit Salpetersäure entstehen zwei Modifikationen¹⁵⁾¹⁶⁾ des 4-Chlor-1, 3-dinitrobenzols, die sich chemisch verschieden verhalten. Die

1) Sokolow, Zeitschr. f. Chemie **1866**, 621. — Riche, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **121**, 357 [1862].

2) Jungfleisch, Jahresber. d. Chemie **1866**, 343.

3) Chem. Fabrik Griesheim, D. R. P. 97 013; Chem. Centralbl. **1898**, II, 238.

4) Ullmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 1879 [1896].

5) Beilstein u. Kurbatow, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **182**, 107 [1876].

6) Hantzsch u. Blagden, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 2553 [1900].

7) Fels, Zeitschr. f. Krystallographie **32**, 375 [1903].

8) Laubenheimer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **7**, 1765 [1874].

9) Beilstein u. Kurbatow, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **182**, 102 [1876].

10) Varkholt, Journ. f. prakt. Chemie [2] **36**, 25 [1887].

11) Bodewig, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **8**, 1621 [1875].

12) Laubenheimer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **8**, 1622 [1875].

13) Schröder, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **13**, 1071 [1880].

14) Laubenheimer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **9**, 766 [1876].

15) Jungfleisch, Jahresber. d. Chemie **1868**, 345.

16) J. Ostromisslensky, Journ. f. prakt. Chemie [2] **78**, 260 [1908].

labile (α)-Modifikation bildet rhombische¹⁾²⁾ Prismen. Schmelzpt. 42°. Siedep. 315°. Spez. Gewicht 1,6867 bei 16,5°. Die β -Modifikation bildet rhombische²⁾ Krystalle, Schmelzpt. 50°. Siedep. 315° unter schwacher Zersetzung. Spez. Gewicht 1,697 bei 22°. Die α -Modifikation geht beim Berühren mit einem Krystall der β -Modifikation in diese über. Die letztere wird auch durch direkte Nitrierung von Chlorbenzol durch allmähliches Eintragen in eine Lösung von 2 Mol.-Gewicht Kaliumnitrat in Vitriolöl erhalten³⁾.

v-2-Chlor-1, 3-dinitrobenzol $C_6H_3O_4N_2Cl$



Entsteht in geringer Menge neben der 4, 1, 3-Verbindung beim Erwärmen von o-Chlornitrobenzol mit je 5 T. Schwefelsäure und roter, rauchender Salpetersäure⁴⁾. Verfilzte Nadelchen. Schmelzpt. 38°.

Brombenzol $C_6H_5 \cdot Br$



Im Sonnenlicht vereinigt sich -Brom und Benzol bei gewöhnlicher Temperatur nur zu ca. 50% zu Brombenzol⁵⁾. Die Reaktion verläuft vollständiger durch Zusatz von Jod⁶⁾, Aluminiumchlorid⁷⁾ oder amalgamiertem Aluminium⁸⁾. Auch Pyridin, Chinolin, oder Isochinolin wirken in geringer Menge als gute Bromüberträger⁹⁾. Zur Bromierung kann auch Bromschwefel und Salpetersäure¹⁰⁾, sowie wässrige unterbromige Säure dienen¹¹⁾. Über Bildung von Brombenzol aus Phenylhydrazin und Brom in saurer (quantitativ) und alkalischer Lösung¹²⁾. Zur Darstellung setzt man Brom in Gegenwart von amalgamiertem Aluminium zu überschüssigem Benzol⁸⁾. Flüssigkeit. Schmelzpt. —31,1°¹³⁾; —30,5° (korr.)¹⁴⁾. Siedep. 156,6° bei 758,6 mm¹⁵⁾; 155,6°¹⁶⁾; 156,15° bei 760 mm¹⁷⁾. Siedep. unter verschiedenem Druck¹⁸⁾. Dampfspannungskurve¹⁹⁾. Dampfspannung bei niedriger Temperatur²⁰⁾. Spez. Gewicht²¹⁾²²⁾ 1,5203 bei 0°¹⁶⁾. Spez. Gewicht 1,5105 bei 4°/4°; 1,4991 bei 15°/15°, 1,4886 bei 25°/25°, 1,4416 bei 100°/100°²³⁾. Spez. Gewicht 1,49095 bei 20°/4°²⁴⁾; 1,30223 bei 1566,°¹⁵⁾; 1,52193 bei 0°/4°¹⁷⁾. Volumen eines Grammes gesättigter Dampf bei 150° 242,4 ccm, bei 220° 57,3 ccm, bei 397° (kritische Temperatur) 2,061 ccm²⁵⁾.

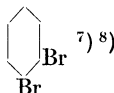
Physiologische Eigenschaften: Brombenzol ist viel weniger giftig als Nitrobenzol. Beim Hunde treten nach der Eingabe von Brombenzol im Harn **p-Bromphenylmercaptursäure**,

- 1) De Cloizeaux, *Annales de Chim. et de Phys.* [4] **15**, 231 [1868].
- 2) Bodewig, *Jahresber. d. Chemie* **1877**, 425.
- 3) Einhorn u. Frey, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **27**, 2457 [1894].
- 4) Ostromisslensky, *Journ. f. prakt. Chemie* [2] **78**, 260 [1908].
- 5) Schramm, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **18**, 606 [1885].
- 6) Rilliet u. Ador, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **8**, 1287 [1875].
- 7) Leroy, *Bulletin de la Soc. chim.* **48**, 211 [1887].
- 8) Cohen u. Dakin, *Journ. Chem. Soc.* **78**, 894 [1899].
- 9) W. E. Cross u. J. B. Cohen, *Proc. Chem. Soc.* **24**, 15 [1908].
- 10) Edinger u. Goldberg, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **33**, 2884 [1900].
- 11) O. Stark, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **43**, 670 [1910].
- 12) Chattaway, *Journ. Chem. Soc.* **95**, 1065 [1909].
- 13) Haase, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **26**, 1053 [1893].
- 14) Schneider, *Zeitschr. f. physikal. Chemie* **22**, 232 [1897].
- 15) Feitler, *Zeitschr. f. physikal. Chemie* **4**, 70 [1889].
- 16) Weger, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **221**, 71 [1883].
- 17) J. Timmermann, *Bulletin de la Soc. chim. de Belg.* **24**, 244 [1910].
- 18) Kahlbaum, *Siedetemperatur und Druck*. S. 88.
- 19) Kahlbaum, *Zeitschr. f. physikal. Chemie* **26**, 584 [1898].
- 20) L. Rolla, *Atti della R. Accad. dei Lincei Roma* [5] **18**, II, 365 [1909].
- 21) Feitler u. Joung, *Journ. Chem. Soc.* **55**, 487 [1889].
- 22) Adrieenz, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **6**, 443 [1873].
- 23) Perkin, *Journ. Chem. Soc.* **69**, 1243 [1896].
- 24) Seubert, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **22**, 2520 [1889].
- 25) S. Young, *Zeitschr. f. physikal. Chemie* **70**, 620 [1970].

sowie isomere Bromphenole und Bromdioxyphenole, die mit Schwefelsäure gepaart sind, auf 1). Gegen Kochen allein ist Brombenzol sehr beständig 2), bei Gegenwart von Aluminiumchlorid spaltet es sich in Benzol und isomere Dibrombenzole 3). Bei der Einwirkung der 10fachen Menge konz. Schwefelsäure bilden sich 1, 3, 5-Dibrombenzolsulfonsäure und zwei isomere Brombenzoldisulfonsäuren 4). Jodwasserstoff und Phosphor greifen bei 218° nicht an 5). Mit Magnesium und Äther entsteht leicht Bromphenylmagnesium C_6H_5MgBr 6).

Dibrombenzole. Beim Bromieren von Benzol bildet sich vorwiegend p-Dibrombenzol 7) neben wenig o-Verbindung 7) 8); in Gegenwart von Aluminiumchlorid bildet sich m-Dibrombenzol 9) neben viel mehr p-Dibrombenzol.

o-Dibrombenzol $C_6H_4Br_2$



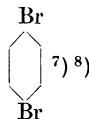
Erstarrt bei -6° , schmilzt bei -1° . Siedep. $223,8^\circ$ bei 751,6 mm¹⁰). Spez. Gewicht 2,003 bei 0° , 1,997 bei $17,6^\circ$, 1,858 bei 99° 10).

m-Dibrombenzol $C_6H_4Br_2$



Erstarrt bei starkem Abkühlen; Schmelzp. $1-2^\circ$ 10). Siedep. $219,4^\circ$ bei 758,4 mm. Spez. Gewicht 1,955 bei $18,6^\circ$, $4,2^\circ$ 11).

p-Dibrombenzol $C_6H_4Br_2$



Zur Darstellung von p-Dibrombenzol versetzt man Benzol mit etwa $\frac{1}{10}-\frac{1}{8}$ seines Gewichts Jod¹²) oder mit $\frac{1}{8}$ seines Gewichts Aluminiumchlorid¹³) und läßt langsam 2 Mol.-Gew. Brom (die 4fache Gewichtsmenge) zufließen. Man wäscht nach vollendeter Absorption des Broms mit Natronlauge, dann mit heißem Wasser und preßt ab¹²). Monokline Tafeln¹⁴). Schmelzp. $87,04^\circ$ 15), $89,3^\circ$ (korr.)¹⁶). Siedep. 219° . Spez. Gewicht 2,220 16). Beim Kochen mit Vitriolöl entstehen Tetrabrombenzol (Schmelzp. $136-138^\circ$) und etwas Perbrombenzol, aber keine Sulfosäure¹⁷). Durch Aluminiumchlorid wird es in Brombenzol, m-Dibrombenzol und 1, 2, 4- und 1, 3, 5-Tribrombenzol gespalten¹³). Durch Jodwasserstoff und Phosphor wird es bei 302° zu Benzol reduziert¹⁸).

Beim Bromieren der drei Dibrombenzole mit Brom und Wasser entsteht 1, 2, 4-Tribrombenzol¹⁹), aus p-Dibrombenzol erhält man ferner durch Bromieren das 1, 2, 4, 5-

1) Baumann u. Preuße, Zeitschr. f. physiol. Chemie **5**, 340 [1881].

2) Vandevelde, Chem. Centralbl. **1898**, I, 438.

3) Dumreicher, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 1867 [1882].

4) Herzig, Monatshefte f. Chemie **2**, 192 [1881].

5) Klages u. Liecke, Journ. f. prakt. Chemie [2] **61**, 319 [1900].

6) Tissier u. Grignard, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **132**, 1183 [1901].

7) Couper, Annales de Chim. et de Phys. [3] **53**, 209 [1858].

8) Riese, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **164**, 176 [1872].

9) Leroy, Bulletin de la Soc. chim. **48**, 213 [1887].

10) Körner, Gazzetta chimica ital. **4**, 337 [1874].

11) F. Schiff, Monatshefte f. Chemie **11**, 335 [1890].

12) Jannasch, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 1355 [1877].

13) Leroy, Bulletin de la Soc. chim. **48**, 211 [1887].

14) Fels, Zeitschr. f. Krystallographie **32**, 362 [1903].

15) Mills, Philos. Mag. [5] **14**, 27 [1906].

16) Schröder, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 563 [1879].

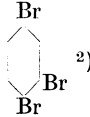
17) Herzig, Monatshefte f. Chemie **2**, 195 [1881].

18) Klages u. Liecke, Journ. f. prakt. Chemie [2] **61**, 320 [1900].

19) Wroblewski, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **7**, 1060 [1874].

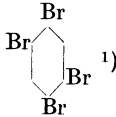
Tetrabrombenzol¹⁾, schließlich läßt sich direkt aus Benzol oder aus p-Brombenzol das Perbrombenzol C_6Br_6 gewinnen.

1, 2, 4-Tribrombenzol $C_6H_3Br_3$



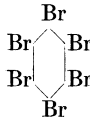
Nadeln. Schmelzpt. $44,0^\circ$. Siedep. $275-276^\circ$.

1, 2, 4, 5-Tetrabrombenzol $C_6H_2Br_4$



Aus Benzol, Brom und Eisenchlorid³⁾. Monokline Prismen⁴⁾. Schmelzpt. $174-175^\circ$ ⁵⁾. Spez. Gew. 3,027⁴⁾. Gibt mit einem Gemisch von rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure Hexabrombenzol⁶⁾.

Perbrombenzol C_6Br_6



Beim Bromieren von Benzol (oder Toluol) mit Bromjod unter hohem Erhitzen⁷⁾. Zur Darstellung läßt man Benzol zu überschüssigem, trockenem Brom bei Gegenwart von etwas Eisenchlorid zutropfen⁸⁾, oder bromiert p-Dibrombenzol unter Benutzung von amalgamiertem Aluminium als Bromüberträger⁹⁾. Monokline Prismen¹⁰⁾, schmelzen oberhalb 315° . In kochendem Alkohol fast unlöslich, schwer löslich in Toluol, Chloroform und Benzol. Über Bildung aus Nitrobenzol und Brom neben 1, 2, 4, 5-Tetrabrombenzol¹¹⁾.

Chlorbrombenzole. Chlorbenzol wird durch Kochen mit Brom¹²⁾, durch Eisenbromid¹³⁾, durch Bromieren in Gegenwart von Aluminiumchlorid¹⁴⁾ oder amalgamiertem Aluminium⁹⁾ in p-Chlorbrombenzol verwandelt, durch überschüssiges Brom und Aluminiumchlorid in Chlorpentabrombenzol¹⁵⁾. p-Dichlorbenzol geht mit Brom und Eisen in 1, 4-Dichlor-2, 5 (?)-Dibrombenzol¹⁶⁾ und durch überschüssiges Brom und Aluminiumchlorid in 1, 4-Dichlortetrabrombenzol¹⁵⁾ über. Auch 1, 2, 4-Trichlor- und 1, 2, 4, 5-Tetrachlorbenzol lassen sich auf diesem Wege noch vollständig bromieren zu 1, 2, 4-Trichlortribrombenzol bzw. 1, 2, 4, 5-Tetrachlor-dibrombenzol¹⁶⁾.

p-Dibrombenzol wird durch wasserfreies Eisenchlorid in p-Chlorbrombenzol¹³⁾, in zwei isomere Trichlorbrombenzole¹⁷⁾ vom Schmelzpt. 93° und 138° und schließlich in Pentachlor-

1) Riche u. Bérard, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **133**, 52 [1865].

2) Wroblewski, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **7**, 1060 [1874].

3) Schuefelen, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **231**, 187 [1885].

4) Fels, *Zeitschr. f. Krystallographie* **32**, 364 [1903].

5) R. Meyer, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **15**, 48 [1882].

6) Jackson u. Calvert, *Amer. Chem. Journ.* **18**, 310 [1897].

7) Geßner, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **9**, 1507 [1876].

8) Scheufelen, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **231**, 189 [1885].

9) Cohen u. Dakin, *Journ. Chem. Soc.* **75**, 895 [1904].

10) Fels, *Zeitschr. f. Krystallographie* **32**, 368 [1903].

11) Jacobson u. Loeb, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **33**, 704 [1900].

12) Körner, *Gazzetta chimica ital.* **4**, 342 [1874].

13) Thomas, *Compt. rend. de l'Acad. des Sc.* **126**, 1213 [1898]; **128**, 1576 [1899].

14) Mouneyrat u. Pouret, *Compt. rend. de l'Acad. des Sc.* **129**, 606 [1899]; *Bulletin de la Soc. chim.* [3] **19**, 801 [1898].

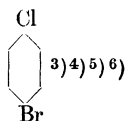
15) Mouneyrat u. Pouret, *Compt. rend. de l'Acad. des Sc.* **129**, 607 [1899].

16) Wheeler u. Mac Farland, *Amer. Chem. Journ.* **19**, 366 [1897].

17) Thomas, *Compt. rend. de l'Acad. des Sc.* **128**, 1576 [1898].

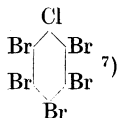
brombenzol¹⁾ verwandelt. Über Chlorierung des Brombenzols bei Gegenwart von Thallochlorid²⁾.

p-Chlorbrombenzol $C_6H_4 \cdot BrCl$



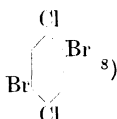
Schmelzp. $67,4^\circ$. Siedep. $196,3^\circ$ bei 756,1 mm²⁾.

Chlorpentaabrombenzol C_6ClBr_3



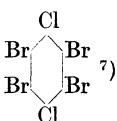
Nadeln. Schmelzp. $299-300^\circ$.

1, 4-Dichlor-2, 5(?) -dibrombenzol $C_6H_2Cl_2Br_2$



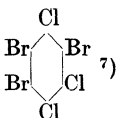
Farblose Nadeln oder Prismen. Schmelzp. 148° .

1, 4-Dichlortetrabrombenzol $C_6Cl_2Br_4$



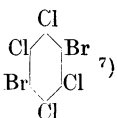
Nadeln. Schmelzp. $278-278,5^\circ$.

1, 2, 4-Trichlortribrombenzol $C_6Cl_3Br_3$



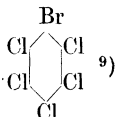
Schmelzp. $260-261^\circ$.

1, 2, 4, 5-Tetrachlordibrombenzol $C_6Cl_4Br_2$



Schmelzp. $246-246,5^\circ$.

Pentachlorbrombenzol CCl_5Br



Weiß, sublimierbare Nadeln. Schmelzp. 238° ¹⁰⁾.

1) Thomas, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **127**, 184 [1898]; Bulletin de la Soc. chim. [3] **21**, 185 [1899].

2) Thomas, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **144**, 32 [1906].

3) Cohen u. Dakin, Journ. Chem. Soc. **75**, 895 [1904].

4) Jacobsen u. Loeb, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 704 [1900].

5) Thomas, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **126**, 1213 [1898]; **128**, 1576 [1899].

6) Mouneyrat u. Pouret, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **129**, 606 [1899]; Bulletin de la Soc. chim. [3] **19**, 801 [1898].

7) Mouneyrat u. Pouret, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **129**, 607 [1899].

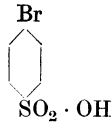
8) Wheeler u. Mac Farland, Amer. Chem. Journ. **19**, 366 [1897].

9) Thomas, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **127**, 184 [1898].

10) Thomas, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **128**, 1576 [1898].

Brombenzol liefert beim Sulfurieren nur p-Bromsulfonsäure¹⁾, durch Bromieren des benzolsulfonsauren Silbers entsteht m-Bromsulfonsäure¹⁾. Beim Kochen mit 10 T. Vitriolöl entstehen zwei Brombenzoldisulfonsäuren, die sich durch die Löslichkeit der Bleisalze unterscheiden; außerdem bildet sich auch 2,5-Dibrombenzol-1-sulfonsäure²⁾.

p-Brombenzolsulfonsäure $C_6H_5O_3BrS$



Beim Lösen von Brombenzol in rauchender Schwefelsäure^{1) 3)} oder Chlorsulfonsäure^{1) 4)}. Zerfließliche Nadeln. Schmelzpt. 88°. Schmelzpt. 102—103°. Siedep. 155° bei 0 mm⁵⁾. Salze^{1) 3) 6) 7)}. Liefert beim Schmelzen mit Kali Resorein⁸⁾, durch Glühen des Kaliumsalzes mit Blutlaugensalz aber Terephthalsäurenitril $p-C_6H_4(CN)_2$ ⁹⁾.

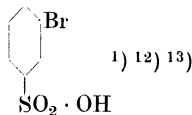
p-Brombenzolsulfonsäuremethylester $C_7H_7O_3BrS = p-C_6H_4 \cdot (Br) \cdot (SO_2 \cdot OCH_3)$. Schmelzpt. 60°. Siedep. 176° bei 15 mm¹⁰⁾.

p-Brombenzolsulfonsäureäthylester $C_8H_9O_3BrS = p-C_6H_4 \cdot (Br) \cdot (SO_2 \cdot OC_2H_5)$. Schmelzpt. 39,5°. Siedep. 181—182° bei 15 mm¹⁰⁾.

p-Brombenzolsulfonsäurechlorid $C_6H_4O_2ClBrS = p-C_6H_4 \cdot (Br) \cdot (SO_2Cl)$. Schmelzpt. 75°¹¹⁾. Siedep. 153° bei 15 mm¹⁰⁾.

p-Brombenzolsulfonsäureamid $C_6H_5O_2BrNS = p-C_6H_4 \cdot (Br) \cdot (SO_2NH_2)$. Schmelzpt. 160—161°⁶⁾. Schmelzpt. 166°¹⁾. — **Acetylderivat** $C_6H_4 \cdot Br \cdot SO_2 \cdot NH \cdot COCH_3$. Schmelzpt. 199°¹⁾.

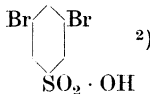
m-Brombenzolsulfonsäure $C_6H_5O_3BrS$



1) 12) 13)

Zerfließliche Krystalle. Bildet ein öliges Chlorid und ein Amid vom Schmelzpt. 154°¹⁴⁾.

3,5-Dibrombenzol-1-sulfonsäure $C_6H_3O_3Br_2S$



2)

Undeutliche Krystalle^{15) 16)}. Nadeln mit 1 Mol. Krystallwasser. Schmelzpt. 84—86°¹⁷⁾. — **Chlorid** $C_6H_3O_2ClBr_2S = C_6H_3Br_2 \cdot SO_2Cl$. Schmelzpt. 57,5°^{15) 16)}. — **Amid** $C_6H_5O_2Br_2NS = C_6H_3Br_2 \cdot SO_2 \cdot NH_2$. Schmelzpt. 203°^{15) 16)}.

Bromnitrobenzole. Beim Nitrieren von Brombenzol entsteht o- und p-Bromnitrobenzol. Beim Nitrieren mit Salpeter-Schwefelsäure bildet sich hauptsächlich 4-Brom-1,3-dinitro-

1) Nölting, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **8**, 819 [1875].

2) Herzig, Monatshefte f. Chemie **2**, 192 [1881].

3) Garrick, Zeitschr. f. Chemie **1869**, 549.

4) Armstrong, Zeitschr. f. Chemie **1871**, 321.

5) Krafft u. Wilke, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 3208 [1900].

6) Goslich, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **180**, 93 [1876].

7) Rinne, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 3085 [1887].

8) Limpricht, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **7**, 1352 [1874].

9) Limpricht, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **180**, 88 [1876].

10) Krafft u. Roos, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 226 [1892].

11) Hübner u. Alsberg, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **156**, 326 [1870].

12) Limpricht, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **186**, 135 [1877].

13) Vgl. Garrick, Zeitschr. f. Chemie **1869**, 549. — Genz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **2**, 405 [1869].

14) Berndsen, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **177**, 92 [1875].

15) Lenz, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **181**, 25 [1876].

16) Limpricht, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **181**, 201 [1876].

17) Schmidt, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **120**, 158 [1861].

benzol. Nitrobenzol wird durch Bromieren bei Gegenwart von Eisenchlorid in m-Bromnitrobenzol¹⁾ bzw. in 2, 5-Dibromnitrobenzol verwandelt²⁾.

o-Bromnitrobenzol $C_6H_4O_2NBr$



Entsteht³⁾ neben 2 T. der p-Verbindung⁴⁾ bei -12° ⁵⁾. Zur Trennung der Isomeren krystallisiert man aus verdünntem Alkohol um⁴⁾; die para-Verbindung scheidet sich zuerst ab⁶⁾. Um das Rohprodukt von beigemengtem 1, 2, 4-Bromdinitrobenzol zu befreien, destilliert man mit Wasserdampf⁷⁾. Darstellung aus diazotiertem o-Nitranilin und Kupferbromür⁸⁾. Siehe auch⁹⁾. Schwach gelbliche Krystalle. Schmelzp. $43,1^\circ$ ¹⁰⁾. Schmelzp. $41,5^\circ$. Siedep. 261° (i. D.)¹¹⁾, 260° bei 734 mm⁸⁾. Läßt sich auch durch seine Leichtlöslichkeit in dem gleichen Volumen rauchender Schwefelsäure von den darin unlöslichen p-Isomeren trennen¹⁰⁾.

p-Bromnitrobenzol $C_6H_4O_2NBr$



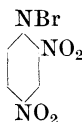
Siehe die o-Verbindung, ferner¹²⁾. Kann auch aus p-Brombenzoldiazoniumsulfat und frisch bereiteter Cuprinitrilösung dargestellt werden¹³⁾. Monokline Prismen¹⁴⁾. Schmelzp. 126 bis 127° ¹⁴⁾¹⁵⁾. Siedep. $255-256^\circ$ (i. D.)¹⁵⁾. Spez. Gew. 1,934 bei 22° ¹⁴⁾. Trennung von der o-Verbindung durch die Schwerlöslichkeit in verdünntem Alkohol⁴⁾.

m-Bromnitrobenzol $C_6H_4O_2NBr$



Zur Darstellung erhitzt man 30 g Nitrobenzol und 3 g Eisen auf 120° und läßt im Verlauf von $\frac{3}{4}$ Stunden 60 g Brom zutropfen; dann erhitzt man nochmals ebensolange¹⁶⁾. Man gewinnt 64—85% der Theorie m-Bromnitrobenzol. Hellgelbe, rhombische¹⁷⁾ Blättchen. Schmelzp. $56,4^\circ$ ¹⁰⁾. Gegen Kalilauge und alkoholisches Ammoniak beständig¹⁸⁾.

4-Brom-1, 3-Dinitrobenzol $C_6H_3O_4B_3N_2$



- 1) Scheufelen, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **231**, 165 [1885].
- 2) Scheufelen, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **231**, 169 [1885].
- 3) Hübner u. Alsberg, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **156**, 316 [1870].
- 4) Coste u. Parry, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 788 [1896].
- 5) Jedlicka, Journ. f. prakt. Chemie [2] **48**, 196 [1893].
- 6) Walker u. Zincke, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **5**, 114 [1872].
- 7) Bandrowsky, Chem. Centralbl. **1900**, II, 848.
- 8) Ullmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 1880 [1896].
- 9) Dobbie u. Marsden, Journ. Chem. Soc. **73**, 254 [1898].
- 10) Körner, Jahresber. d. Chemie **1875**, 321.
- 11) Fittig u. Mayer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **7**, 1179 [1874].
- 12) Couper, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **104**, 226 [1857].
- 13) Hantzsch u. Blagden, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 2553 [1900].
- 14) Fels, Zeitschr. f. Krystallographie **32**, [1903].
- 15) Fittig u. Mayer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **7**, 1175 [1874].
- 16) Wheeler u. Mac Farland, Amer. Chem. Journ. **19**, 366 [1897].
- 17) Bodewig, Jahresber. d. Chemie **1877**, 423.
- 18) Rinne u. Zincke, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **7**, 870 [1874].

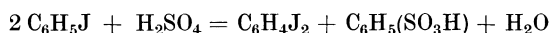
Beim Eintragen von Brombenzol in kalte Salpeter-Schwefelsäure¹⁾. In der Wärme entsteht in geringer Menge auch ein Isomeres²⁾. Gelbe Krystalle. Schmelzp. 72°¹⁾. Schmelzp. 70,60°³⁾. Verbindet sich mit Benzol zu 2 C₆H₃ · (NO₂)₂ · Br + C₆H₆. Schmelzp. 65°. An der Luft nicht beständig⁴⁾.

2, 5-Dibromnitrobenzol C₆H₃O₂BrN



Beim Erwärmen von Nitrobenzol mit Brom und etwas Eisenchlorid im geschlossenen Rohr erst auf 60°, dann auf 80°⁵⁾. Schmelzp. 84°⁶⁾, Schmelzp. 85,4°⁷⁾, Schmelzp. 83,49°³⁾. Triklone Tafeln. Schmelzp. 82—82,5°⁸⁾.

Jodbenzol C₆H₅J. Siehe S. 182. Zur Darstellung läßt man Chlorjod auf Benzol, das mit etwas Aluminiumchlorid versetzt ist, einwirken⁹⁾. Aus Benzol, Jod und etwas Eisenchlorid bei 100°¹⁰⁾, mittels Jodschwefel und Salpetersäure¹¹⁾. Darstellung aus diazotiertem Anilin und Jodkalium¹²⁾, aus Phenylhydrazin und Jodjodkaliumlösung¹³⁾. Schmelzp. 29,8°—14), — 28,5° (korr.)¹⁵⁾. Siedep. 188,36° bei 755,75 mm. Spez. Gewicht 1,56682 bei 188,36°¹⁶⁾. Spez. Gewicht 1,83206 bei 20°/4°¹⁷⁾, siehe ferner¹⁸⁾ 19). Volum eines Gramm gesättigten Dampfs bei 180° 211,3 ccm; bei 230° 77,2 ccm, bei 448° (kritische Temperatur) 1,720 ccm²⁰⁾. Dampfdruck bei niedriger Temperatur²¹⁾. Ist gegen Jodwasserstoff und Phosphor bei 182° beständig²²⁾. Wird von Sulfomonopersäure²³⁾, von unterchloriger und unterbromiger Säure zu Jodbenzol C₆H₅ · JO₂ (s. unten) oxydiert. Über das Verhalten zu Eisenchlorid und Eisenbromid²⁴⁾, über Chlorierung bei Gegenwart von Thallochlorid²⁵⁾. Durch Vitriolöl entsteht aus Jodbenzol nach der Gleichung



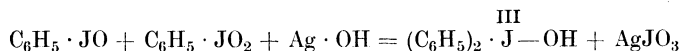
Dijodbenzol²⁶⁾. Mit Magnesium entsteht in ätherischer Lösung sehr leicht Jodphenylmagnesium C₆H₅ · MgJ²⁷⁾. Verhalten zu Lithium²⁸⁾, Calcium²⁸⁾ 29) und Aluminium³⁰⁾.

- 1) Kekulé, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **137**, 167 [1866].
- 2) Walker u. Zincke, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **5**, 117 [1872].
- 3) Mills, Philos. Mag. [5] **14**, 27 [1906].
- 4) Spiegelberg, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **197**, 259 [1879].
- 5) Scheufelen, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **231**, 169 [1885].
- 6) Kekulé, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **137**, 168 [1866].
- 7) Körner, Jahresber. d. Chemie **1875**, 307.
- 8) Fels, Zeitschr. f. Krystallographie **32**, 395 [1903].
- 9) Greene, Bulletin de la Soc. chim. **36**, 234 [1881].
- 10) Lothar Meyer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **231**, 195 [1885].
- 11) Edinger u. Goldberg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 2876 [1900].
- 12) P. Gries, Jahresber. d. Chemie **1866**, 447.
- 13) E. Meyer, Journ. f. prakt. Chemie [2] **26**, 115 [1882].
- 14) Haase, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 1053 [1893].
- 15) Schneider, Zeitschr. f. physikal. Chemie **19**, 157 [1896].
- 16) Feitler, Zeitschr. f. physikal. Chemie **4**, 71 [1889].
- 17) Seubert, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 2520 [1889].
- 18) R. Schiff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 564 [1886].
- 19) Perkin, Journ. Chem. Soc. **69**, 1243 [1896].
- 20) Young, Zeitschr. f. physikal. Chemie **70**, 620 [1910].
- 21) L. Rolla, Atti della R. Accad. dei Lincei Roma [5] **18**, II, 365 [1909].
- 22) Klages u. Liecke, Journ. f. prakt. Chemie [2] **61**, 319 [1900].
- 23) Bamberger u. Hill, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 534 [1900].
- 24) Thomas, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **128**, 577 [1899].
- 25) Thomas, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **144**, 32 [1906].
- 26) Neumann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **241**, 33 [1887].
- 27) Tissier u. Grignard, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **132**, 1183 [1900].
- 28) Spencer u. Price, Journ. Chem. Soc. **97**, 385 [1910].
- 29) Beckmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **38**, 904 [1905].
- 30) Spencer u. Wallace, Journ. Chem. Soc. **93**, 1827 [1909].

Jodbenzol addiert 2 Atome Chlor unter Bildung des Phenyljodidchlorids $C_6H_5 \cdot J \begin{matrix} \text{III} \\ \diagup \text{Cl} \\ \diagdown \text{Cl} \end{matrix}$ 1).

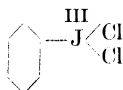
Das Chlor ist leicht gegen Sauerstoff austauschbar, es entsteht Jodosobenzol $C_6H_5 \cdot J = O$ 2).

Dieses läßt sich zu Jodobenzol $C_6H_5 \cdot J \begin{matrix} \text{V} \\ \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{matrix}$ 3) oxydieren. Bei Behandeln eines molekularen Gemischs von Jodoso- und Jodobenzol mit Silberoxyd bildet sich nach der Gleichung



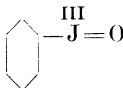
das stark basische, in Wasser leicht lösliche Jodoniumhydroxyd 4).

Phenyljodidchlorid $C_6H_5 \cdot JCl_2$

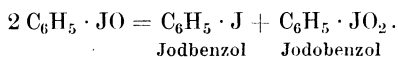


Durch Einleiten von Chlor in eine Lösung von Jodbenzol in Chloroform 1). Gelbe, beim Erwärmen unbeständige Nadeln. Zersetzt sich auch beim Aufbewahren, besonders im Sonnenlicht 5). Es bildet sich dabei **p-Chlorjodbenzol** (Schmelzp. 56°. Siedep. 227,6° bei 751,3 mm) 6) und Salzsäure 5). Scheidet aus wässrigem Jodkalium und aus Äthyljodid Jod aus, auf Äthylbromid ist es auch beim Kochen ohne Wirkung.

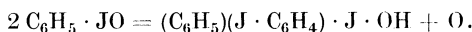
Jodosobenzol $C_6H_5 \cdot JO$



Man verseift das Phenyljodidchlorid durch mehrstündiges Stehen mit 4—5 proz. überschüssiger Natronlauge 2), oder durch allmählichen Zusatz von Wasser zu einer Lösung in Pyridin 7). Ist amorph, explodiert bei etwa 210°. Ist in heißem Wasser und Alkohol leicht löslich, schwer in Äther, Aceton, Benzol und Ligroin. Durch Kochen mit Wasser zerfällt es glatt nach der Gleichung 8):



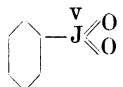
In gleicher Weise zersetzt es sich beim Aufbewahren 9). Mit konz. Schwefelsäure bildet es das Sulfat des Phenyl-p-jodphenyljodoniumhydroxyds 4):



Durch Jodwasserstoff wird es zu Jodbenzol reduziert, von Phosphorpentachlorid in Phenyljodidchlorid verwandelt. Verbindet sich leicht mit Säuren, z. B. zum Nitrat $C_6H_5 \cdot J(O \cdot NO_2)_2$ 10); beim Lösen in Eisessig bildet sich das

Jodosobenzolacetat $C_6H_5 \cdot J(O \cdot COCH_3)_2$ 11). Prismen. Schmelzp. 156—157°.

Jodobenzol $C_6H_5 \cdot JO_2$



Bildung aus Jodosobenzol und Wasser, siehe oben. Zur Darstellung oxydiert man Jodosobenzol mit einer Lösung von unterchloriger Säure oder unterchlorigsaurem Salz 1). Auch

1) Willgerodt, Journ. f. prakt. Chemie [2] **33**, 155 [1886].

2) Willgerodt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 3495 [1892]; **26**, 1307 [1893]. — Vgl. Askenasy u. V. Meyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 1354 [1893].

3) Willgerodt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 3500 [1892].

4) Hartmann u. V. Meyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 426, 502, 1592 [1894].

5) Keppler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 1136 [1898].

6) Beilstein u. Kurbatow, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **176**, 33 [1875]. — Körner, Jahresber. d. Chemie **1875**, 319.

7) Ortoleva, Chem. Centralbl. **1900**, I, 722; Gazzetta chimica ital. **30**, I, 3 [1900].

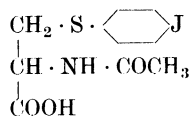
8) Willgerodt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 358, 1310 [1893].

9) Willgerodt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 1826 [1894].

10) Beckenkamp, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 1309 [1893].

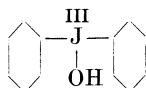
11) Willgerodt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 1568 [1896].

Phenyljodidchlorid läßt sich so oxydieren, langsam auch Jodbenzol¹⁾. Zur Oxydation des Jodbenzols behandelt man dieses in etwas wasserhaltigem Pyridin mit einem langsamen Chlorstrom²⁾ unter Vermeidung einer Temperatursteigerung, oder schüttelt längere Zeit mit einer eiskalten Mischung von Kaliumpersulfat und Schwefelsäure³⁾. Lange Nadeln aus heißem Wasser, die bei 227—230° explodieren. Macht aus saurer Jodkaliumlösung 4 Atome Jod frei unter Bildung von Jodbenzol. Beim Kochen mit konz. Jodkaliumlösung entsteht das Diphenyljodoniumperjodid $(C_6H_5)_2J \cdot J_3$, bei Anwesenheit von Ätzbaryt das Diphenyljodoniumjodid $(C_6H_5)_2 \cdot J \cdot J^4$). Wird im Organismus⁵⁾ leichter zu Jodbenzol reduziert als Jodosobenzol, ist daher weniger giftig. Das Jodbenzol wird dann als **Acetyljodphenylmercaptursäure**



ausgeschieden. Bei Versuchen an Fröschen zeigt sich keine curareähnliche Wirkung.

Diphenyljodoniumhydroxyd $C_{12}H_{14}OJ = (C_6H_5)_2 \cdot J \cdot OH$



Bildung (siehe oben)⁶⁾. Entsteht auch aus Jodobenzol und Barytwasser⁷⁾; oder als Chlorid aus feuchtem Jodosobenzol und unterchlorigsaurem Natron⁸⁾. Bildung des Jodids (siehe oben)⁴⁾. Die freie Base ist nur in wässriger Lösung bekannt, die stark alkalisch reagiert.

Diphenyljodoniumchlorid $C_{12}H_{10}ClJ = (C_6H_5)_2 \cdot J \cdot Cl$. Schwach gelbliche Nadeln, zersetzen sich bei 230°.

Diphenyljodoniumbromid $C_{12}H_{10}BrJ = (C_6H_5)_2 \cdot J \cdot Br$. Nadeln. Zersetzungsp. 230°.

Diphenyljodoniumjodid $C_{12}H_{10}J_2 = (C_6H_5)_2J \cdot J$. (Siehe oben)⁴⁾. Entsteht auch aus dem Perjodid durch wiederholtes Kochen mit Wasser⁴⁾. Zersetzungsp. 182°⁹⁾.

Diphenyljodoniumperjodid $C_{12}H_{10}J_4 = (C_6H_5)_2 \cdot J \cdot J_3$. (Siehe oben)⁴⁾⁶⁾. Dunkelrote, diamantglänzende Nadeln. Schmelzp. 138°.

Diphenyljodoniumnitrat $C_{12}H_{10}O_3NJ = (C_6H_5)_2 \cdot J \cdot NO_3$. Aus dem Chlorid durch Kochen mit roter, rauchender Salpetersäure¹⁰⁾. Schmelzp. 153—154°.

Diphenyljodoniumsulfat $C_{12}H_{13}O_4JS = (C_6H_5)_2J \cdot HSO_4$. Schmelzp. 153—154°.

p-Joddiphenyljodoniumhydroxyd $C_{12}H_{10}OJ_2 = (C_6H_5)(C_6H_4J) \cdot J \cdot OH$. (Siehe bei Jodosobenzol)¹¹⁾. Die freie Base reagiert stark alkalisch und ist leicht zersetzlich. Jodid: Gelber flockiger Niederschlag. Schmelzp. 144° unter Zersetzung.

Mehrfachjodbenzole. Beim Erhitzen von Benzol mit Jod und Jodsäure entsteht p-Dijodbenzol und 1, 2, 4-Trijodbenzol¹²⁾.

p-Dijodbenzol $C_6H_4 \cdot J_2$ ¹²⁾



1) Willgerodt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 1568 [1896].

2) Ortoleva, Chem. Centralbl. **1900**, I, 722; Gazzetta chimica ital. **30**, I, 4 [1906].

3) Bamberger u. Hill, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 534 [1900].

4) Willgerodt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 2008 [1896].

5) Luzatto u. Satta, Arch. di Farmacol. sperim. **8**, 554 [1909]; **9**, 241 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, I, 753; II, 400.

6) Hartmann u. V. Meyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 506 [1894]; D. R. P. 77 320; Friedländers Fortschritte der Teerfarbenfabrikation **4**, 1106.

7) Willgerodt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 2009 [1896].

8) Willgerodt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 1569 [1896].

9) Willgerodt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 57 [1897].

10) Hartmann u. Meyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 1592 [1894].

11) V. Meyer u. Hartmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 427 [1894]; D. R. P. 76 349; Friedländers Fortschritte der Teerfarbenfabrikation **4**, 1105.

12) Kekulé, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **137**, 161 [1866].

Bildet sich auch aus Jodbenzol, beim Erhitzen mit der gleichen Gewichtsmenge Schwefelsäure auf 170—180° durch 2 Stunden (siehe bei Jodbenzol)¹⁾. Schmelzpt. 129,4°²⁾. Siedep. 285° (korr.)³⁾.

1, 2, 4-Trijodbenzol $C_6H_3 \cdot J_3$



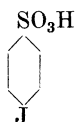
Schmelzpt. 76°, sublimierbar³⁾.

Beim Erhitzen von Benzol mit Jod und Vitriolöl⁴⁾ erhält man zwei

Trijodbenzole⁴⁾ $C_6H_3 \cdot J_3$ vom Schmelzpt. 83—84° und 182—184°, von denen das letztere in Chloroform viel schwerer löslich ist, sowie zwei

Tetraiodbenzole⁴⁾ $C_6H_2J_4$. **α-Derivat:** Nadeln, Schmelzpt. 247°. Siedep. 290° bei 15 mm. Sehr schwer löslich in heißem Alkohol, Äther oder Benzol. — **β-Derivat:** Gelbe Krystalle. Schmelzpt. 220°. Leichter als das α-Derivat löslich.

p-Jodbenzolsulfonsäure $C_6H_5O_3JS$, $p \cdot C_6H_4 \cdot J \cdot SO_3H$ ⁵⁾.



Aus Jodbenzol und 4 T. rauchender Schwefelsäure (1 T. rauchender Schwefelsäure und 1 T. Vitriolöl) bei 100°; das mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnte Reaktionsprodukt wird mit Kochsalzlösung ausgesalzen⁶⁾. Zerfließliche Nadeln. — **Äthylester** $C_8H_9O_3JS$ = $C_6H_4J \cdot SO_3 \cdot C_2H_5$ ⁷⁾. Prismen aus Äther. Schmelzpt. 51°. — **Chlorid** $C_6H_4O_2ClJS$ = $C_6H_4J \cdot SO_2Cl$ ⁸⁾. Platten aus Äther, Schmelzpt. 86—87°. — **Amid** $C_6H_6O_3NJS$ = $C_6H_4J \cdot SO_2NH_2$ ⁸⁾. Schmelzpt. 183°. Schwer löslich in Wasser, leicht in verdünntem Alkohol.

Jodbenzol gibt beim Nitrieren o- und p-Jodnitrobenzol; bei weiterer Nitrierung entsteht 4-Jod-1, 3-dinitrobenzol, aus der o-Verbindung auch ein wenig 2-Jod-1, 3-dinitrobenzol.

o-Jodnitrobenzol $C_6H_4O_2NJ$, $o \cdot C_6H_4 \begin{matrix} J \\ \swarrow \\ NO_2 \end{matrix}$ ⁹⁾



Bleibt beim Umlösen des Reaktionsproduktes, das durch Lösen von Jodbenzol in Salpetersäure erhalten wird, in der alkoholischen Mutterlauge. Flache, citronengelbe Nadeln. Schmelzpunkt 49,4°.

p-Jodnitrobenzol $C_6H_4O_2NJ$, $p \cdot C_6H_4 \begin{matrix} J \\ \swarrow \\ NO_2 \end{matrix}$ ^{9) 10)}



Schwachgelbe Nadeln. Schmelzpt. 171,5°.

1) Neumann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **241**, 47 [1887].

2) Körner, Jahresber. d. Chemie **1875**, 357.

3) Kekulé, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **137**, 161 1866.

4) Istrati u. Georgescu, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, Ref. 191 [1891].

5) Körner u. Paternò, Jahresber. d. Chemie **1872**, 588.

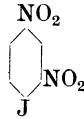
6) Languinin, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 91 [1895].

7) Kastle u. Murrill, Amer. Chem. Journ. **17**, 292 [1895].

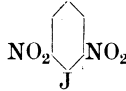
8) Lenz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 1135 [1878].

9) Körner, Jahresber. d. Chemie **1875**, 320.

10) Kekulé, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **137**, 168 [1866].

4-Jod-1, 3-dinitrobenzol $C_6H_3O_4N_2J$, $C_6H_3 \cdot (NO_2)_2 \cdot J$ 

Aus o- oder p-Jodnitrobenzol und Salpeterschwefelsäure¹⁾. Gelbe, trikline²⁾ Blättchen. Schmelzp. 88,5°.

2-Jod-1, 3-dinitrobenzol $C_6H_3O_4N_2J$, $C_6H_3 \cdot (NO_2)_2 \cdot J$ 

Tief orangegelbe, trikline²⁾ Tafeln. Schmelzp. 113,7°. In kaltem Alkohol viel leichter löslich als die isomere 4, 1, 3-Verbindung.

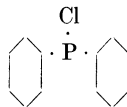
Phosphenylchlorid $C_6H_5PCl_2$ 

Beim Durchleiten von Benzol und Phosphortrichlorid durch ein glühendes Rohr; aus Quecksilberphenyl und PCl_3 bei 180°³⁾. Durchdringend riechende Flüssigkeit; raucht an der Luft; siedet unter 57 mm bei 140—142°. Spez. Gewicht 1,319 bei 20°³⁾. Siedep. 224,6° (korr.), spez. Gewicht 1,3428 bei 0°/4°⁴⁾. Mit Benzol und Schwefelkohlenstoff mischbar. Zerfällt mit Wasser in Salzsäure und **phosphenylige Säure**⁵⁾ $C_6H_7PO_2 = PH(C_6H_5)O \cdot OH$. Schmelzp. 70°. Löslich in Wasser, Alkohol und Äther. Liefert bei der Destillation⁶⁾ nach der Gleichung $3C_6H_5P(OH)_2 = C_6H_5 \cdot PH_2 + 2C_6H_5 \cdot PO(OH)_2$ neben **Phosphenylsäure** $C_6H_7PO_2 = C_6H_5PO(OH)_2$, schiefrhombische Blättchen, Schmelzp. 158°, spez. Gewicht 1,475⁷⁾.

Phenylphosphin C_6H_7P 

Höchst durchdringend riechende Flüssigkeit. Siedep. 160—161°. Spez. Gewicht 1,001 bei 15°. Oxydiert sich an der Luft sehr schnell zu phosphenyliger Säure. Darstellung⁸⁾.

Diphenylphosphin $C_{12}H_{11}P = PH(C_6H_5)_2$. Beim Eintropfen von Diphenylphosphorchlorür $(C_6H_5)_2PCl$ in verdünnte Natronlauge neben Diphenylphosphinsäure $(C_6H_5)_2 \cdot POOH$ ⁹⁾. Stark und unangenehm riechendes Öl. Siedep. 280°. Spez. Gewicht 1,07 bei 16°¹⁰⁾. In Wasser und verdünnten Säuren unlöslich; löslich in konz. Salzsäure; leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

Diphenylphosphorchlorür $C_{12}H_{10}PCl$, $(C_6H_5)_2PCl$ ^{11) 12)}

1) Körner, Jahresber. d. Chemie **1875**, 322.

2) La Valle, Jahresber. d. Chemie **1878**, 478.

3) Michaelis, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **181**, 280 [1876].

4) Thorpe, Journ. Chem. Soc. **37**, 347 [1880].

5) Michaelis, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **181**, 303 [1876].

6) Michaelis u. Ananow, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **7**, 1689 [1874].

7) Schröder, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 564 [1879].

8) Köhler u. Michaelis, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 808 [1877].

9) Michaelis u. Gleichmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 7801 [1882].

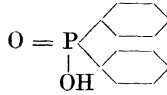
10) Dörken, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 1508 [1888].

11) Michaelis, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 627 [1877]. — Michaelis u. La Coste, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 2109 [1885].

12) Michaelis u. Link, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **207**, 208 [1881].

Aus Diphenylquecksilber und überschüssigem Phosphenylchlorid bei 220—230°. Dicke Flüssigkeit. Siedep. 320°. Spez. Gewicht 1,2293 bei 15°¹⁾. Siedep. 210—215° bei 57 mm²⁾. Bildet an feuchter Luft

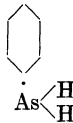
Diphenylphosphinsäure $C_{12}H_{11}PO_2$, $(C_6H_5)_2PO \cdot OH$ ^{3) 4)}



Nadeln aus Salpetersäure. Schmelzp. 190°.

Triphenylphosphin $C_{18}H_{15}P = P(C_6H_5)_3$. Aus Phosphenylchlorid und Brombenzol durch Natrium in ätherischer Lösung⁴⁾, aus Phosphortrichlorid (1 Mol.) und Brombenzol (3 Mol.) durch Natrium in ätherischer Lösung⁵⁾. Darstellung⁶⁾. Große, durchsichtige, glasglänzende monokline Tafeln oder Prismen (aus Äther). Schmelzp. 79°. Im Wasserstoffstrom siedet es oberhalb 360° fast unzersetzt. Spez. Gewicht 1,194. In Wasser unlöslich; leicht löslich in Benzol, Chloroform und Eisessig; sehr leicht in Äther; schwerer in Alkohol. Unzersetzt löslich in rauchender Schwefelsäure.

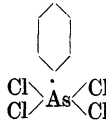
Arsenderivate des Benzols: Monophenylarsin C_6H_7As , $C_6H_5 \cdot AsH_2$



Durch Reduktion von phenylarsinsaurem Natrium $C_6H_5 \cdot AsO(ONa)_2$ mit amalgamiertem Zinkstaub und Salzsäure⁷⁾. Stark lichtbrechendes Öl. Siedep. 93° bei 70 mm; 148° bei 760 mm. Leicht löslich in Alkohol und Äther. Riecht nach Phenylisonitril, stark verdünnt hyazinthenartig.

Phenylarsenchlorür $C_6H_5 \cdot AsCl_2$. Bildet sich beim Durchleiten eines Gemenges von Benzol und Arsen trichlorid durch ein glühendes Rohr, neben Biphenyl. Zur Darstellung erhitzt man Triphenylarsin mit überschüssigem Arsen trichlorid auf 250°⁸⁾. Stark lichtbrechende Flüssigkeit. Siedep. 252—255°. Wirkt auf die Haut stark ätzend. Addiert Chlor zu

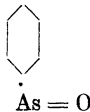
Phenylarsentetrachlorid $C_6H_5 \cdot AsCl_4$ ⁹⁾



Erstarrt bei 0° zu gelben Nadeln und schmilzt dann bei 45°. Gibt mit viel Wasser

Phenylarsinsäure $C_6H_5 \cdot AsO(OH)_2$ ¹⁰⁾. Lange Säulen aus Wasser. Spez. Gewicht 1,840. Ist in kaltem Wasser ziemlich, in heißem Wasser sehr leicht löslich; löslich in abs. Alkohol. Geht beim Erhitzen auf 140° in das amorphe Anhydrid $C_6H_5 \cdot AsO_2$ über, das sich beim weiterem Erhitzen ohne zu schmelzen zersetzt.

Phenylarsenoxyd $C_6H_5 \cdot AsO$

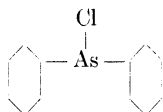


-
- 1) Michaelis u. Link, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **207**, 208 [1881].
 2) Michaelis, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 627 [1877]. — Michaelis u. La Coste, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 2109 [1885].
 3) Michaelis u. Gräff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **8**, 1305 [1875].
 4) Michaelis u. Gleichmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 802 [1882].
 5) Michaelis u. Reese, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 1610 [1882].
 6) Michaelis u. Soden, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **229**, 299 [1885].
 7) Palmer u. Dehn, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 3598 [1901].
 8) Michaelis u. Reese, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 2876 [1882].
 9) Michaelis u. La Coste, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **201**, 191 [1880].
 10) Michaelis u. La Coste, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **201**, 203 [1880].

Aus dem Phenylarsenchlorür $C_6H_5AsCl_2$ und Sodalösung¹⁾. Schmelzp. 119—120°. Besitzt anisartigen Geruch; reizt erwärmt die Schleimhäute heftig. Ist unlöslich in Wasser, schwer in Alkohol, leicht in Benzol löslich. Durch Reduktionsmittel geht es über in

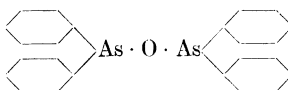
Arsenobenzol $C_{12}H_{10}As_2 = C_6H_5 \cdot As : As \cdot C_6H_5$ ²⁾. Gelbliche Nadeln. Schmelzp. 196°. Unlöslich in Wasser und Äther; schwer löslich in Alkohol; leicht in Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform.

Diphenylarsenchlorür $C_{12}H_{10}AsCl = (C_6H_5)_2AsCl$



Aus Phenylarsenchlorür und Diphenylquecksilber $Hg(C_6H_5)_2$ ³⁾. Darstellung⁴⁾. Gelbes, schwach riechendes Öl. Siedep. 333° (im Kohlensäurestrom). Spez. Gewicht 1,4223 bei 15°. In Wasser unlöslich, leicht löslich in abs. Alkohol, Äther und Benzol. Liefert beim Erhitzen mit alkoholischem Kali

Diphenylarsenoxyd $C_{24}H_{20}As_2O = [(C_6H_5)_2As]_2O$ ⁵⁾



Krystalle aus Äther. Schmelzp. 91—92°. Wird von phosphoriger Säure reduziert zu

Phenylkakodyl $C_{24}H_{20}As_2 = (C_6H_5)_2 \cdot As \cdot As(C_6H_5)_2$ ⁶⁾. Schmelzp. 135°. Etwas in Alkohol, wenig in Äther löslich. Zerfällt bei der trocknen Destillation in Arsen und

Triphenylarsin $C_{18}H_{15}As = As(C_6H_5)_3$. Wird aus Arsenchlorür und Brombenzol durch Natrium in ätherischer Lösung dargestellt⁷⁾. Dünne, rhombische Tafeln. Schmelzp. 58—59°; Siedep. oberhalb 360° (im Kohlensäurestrom). Spez. Gewicht 1,306. Unlöslich in Wasser und Salzsäure, schwer löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht löslich in Äther und Benzol.

Triphenylstibin $C_{18}H_{15}Sb = Sb(C_6H_5)_3$. Aus Antimontrichlorid und Chlorbenzol durch Natrium in Benzollösung neben der Verbindung $(C_6H_5)_2SbCl_3$ und $(C_6H_5)_3SbCl_2$ ⁸⁾. Erstere⁹⁾ wird durch salzsäurehaltigen Alkohol gelöst, der Rückstand durch Behandeln mit Chlor vollständig in $(C_6H_5)_3SbCl_2$ übergeführt und dieses mit Schwefelwasserstoff reduziert: $(C_6H_5)_3SbCl_2 + H_2S = (C_6H_5)_3Sb + 2 HCl + S$. Darstellung aus Phenylmagnesiumbromid und Antimontrichlorid: $3 C_6H_5MgBr + SbCl_3 = Sb(C_6H_5)_3 + 3 MgBrCl$ ¹⁰⁾. Triphenylstibin bildet durchsichtige, trikline¹¹⁾ Tafeln vom Schmelzp. 48°. Siedet nicht unzersetzt oberhalb 360°. Spez. Gewicht 1,4998 bei 12°. Ist in Wasser und verdünnten Säuren unlöslich, ziemlich in Alkohol, sehr leicht löslich in Äther, Benzol, Ligroin, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Eisessig. Adiert in Eisessiglösung leicht zwei Atome Brom. Das gebildete **Triphenylstibindibromid**, $(C_6H_5)_3SbBr$, aus Benzol sehr gut kristallisierende, glasglänzende Krystalle, Schmelzp. 216°¹²⁾, wird durch Schwefelammonium in Triphenylstibinsulfid $(C_6H_5)_3SbS$, weiße Nadeln aus Alkohol, Schmelzp. 119—120°, verwandelt¹³⁾.

Wismuttriphenyl $C_{18}H_{15}Bi = Bi(C_6H_5)_3$. Aus Brombenzol und Wismutnatrium bei 160° bei Gegenwart von etwas Essigäther¹⁴⁾. Krystallisiert in monoklinen, langen Säulen.

1) Michaelis u. La Coste, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **201**, 191 [1880].

2) Michaelis u. Schulte, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 912 [1881].

3) La Coste u. Michaelis, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **201**, 215 [1880].

4) Michaelis u. Link, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **207**, 115 [1881].

5) Michaelis u. La Coste, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **201**, 216 [1880].

6) Michaelis u. Schulte, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 1954 [1882].

7) Michaelis u. Reese, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 2876 [1882]. — Philips, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 1031 [1886].

8) Michaelis u. Reese, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **233**, 43 [1886].

9) Michaelis u. Reese, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **233**, 58 [1886].

10) P. Pfeiffer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 4620 [1904].

11) Arzruni, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **233**, 46 [1886].

12) Michaelis u. Reese, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **233**, 50 [1886].

13) Kaufmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 64 [1908].

14) Michaelis u. Polis, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 55 [1887]. — Michaelis u. Marquardt, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **251**, 324 [1889].

Schmelzp. 78°; mitunter in monoklinen Blättchen vom Schmelzp. 75°. Spez. Gewicht 1,5851 bei 20°. Ist schwer löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in den anderen organischen Lösungsmitteln. Gibt mit Wismutbromid in ätherischer Lösung

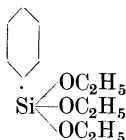
Diphenylwismutbromid $C_{12}H_{10}BrBi = (C_6H_5)_2BiBr$ 1). Gelbe Warzen aus Chloroform. Schmelzp. 157—158°. Unlöslich in Äther, leicht löslich in Chloroform; wird durch Alkohol zersetzt.

Phenylborchlorid $C_6H_5 \cdot B \cdot Cl_2$. Aus Borchlorid und Quecksilberphenyl bei 180 bis 200° 2). Darstellung 3). Erstarrt in der Kälte, schmilzt dann bei etwa 0°. Siedep. 175°. Zersetzt sich mit Wasser unter Zischen und bildet

Phenylborsäure 4) $C_6H_7BO_2 = C_6H_5 \cdot B(OH)_2$. Büschelförmig vereinigte Nadeln. Schmelzp. 216° 5). Schwer in kaltem, leicht in heißem Wasser, in Alkohol und Äther löslich. Rötet Lackmuspapier schwach.

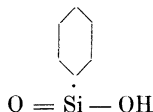
Phenylsiliciumchlorid $C_6H_5 \cdot SiCl_3$ 6). Aus Chlorsilicium und Quecksilberphenyl bei 300°. An der Luft schwach rauchende Flüssigkeit vom Siedep. 197°. In Äther und Chloroform unverändert löslich. Gibt mit Alkohol in der Kälte

Phenylsiliciumtriäthyläther 6), Orthophenylsiliconäther, Orthosiliconbenzoeäther $C_{20}H_{20}SiO_3 = C_6H_5Si(OC_2H_5)_3$



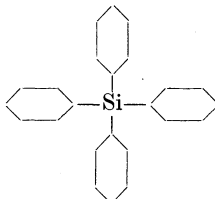
Aromatisch und stechend riechende Flüssigkeit vom Siedep. 235°, spez. Gewicht 1,0133 bei 0°, 1,0055 bei 10°. Mit Jodwasserstoffsäure (1,7) (oder aus Phenylsiliciumchlorid und verdünntem Ammoniak) entsteht

Phenylsiliconsäure 6), Silicobenzoessäure $C_6H_6SiO_2, C_6H_5 \cdot SiO \cdot OH$



Durchsichtige, glasige Masse aus Äther. Schmelzp. 92°. Salze lassen sich nicht darstellen.

Siliciumtetraphenyl 7) $C_{24}H_{20}Si, Si(C_6H_5)_4$



Aus Chlorbenzol und Siliciumchlorid durch Natrium in ätherischer Lösung, unter Zusatz von etwas Äthylacetat oder fertig gebildetem Siliciumtetraphenyl. Tetragonale 8) Krystalle aus Chloroform. Schmelzp. 233°. Spez. Gewicht 1,0780 bei 20°. Siedet unzersetzt oberhalb 530°. Ist in Wasser unlöslich; in Alkohol und Äther schwer, in Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Eisessig und Aceton leichter löslich; am leichtesten in siedendem Benzol. Unzersetzt löslich in heißem Vitriolöl. Liefert beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid auf 180° und höher

1) Michaelis u. Marquardt, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **251**, 327 [1889].

2) Michaelis u. Becker, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **13**, 59 [1880].

3) Michaelis u. Becker, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 180 [1882].

4) Michaelis u. Becker, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 181 [1882].

5) Michaelis, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 245 [1894].

6) Ladenburg, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **173**, 151 [1874].

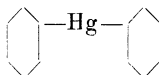
7) Polis, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 1541 [1885]; **19**, 1013 [1886].

8) Arzruni, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 1013 [1886].

Siliciumtriphenylchlorid¹⁾ $C_{18}H_{15}SiCl = (C_6H_5)_3SiCl$. Krystalle aus Ligroin. Schmelzpt. 88—89°. Im Vakuum unzersetzt destillierbar, und

Siliciumdiphenylchlorid²⁾ $C_{12}H_{10}SiCl_2 = (C_6H_5)_2SiCl_2$. Flüssigkeit vom Siedep. 230 bis 237° bei 90 mm.

Quecksilberphenyl $C_{12}H_{10}Hg$, $Hg(C_6H_5)_2$

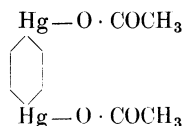


Aus Brombenzol und Natriumamalgam³⁾. Schmelzpt. 120°. Spez. Gewicht 2,318⁴⁾, Schmelzpt. 125—126°⁵⁾. Unlöslich in Wasser; leicht löslich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol; mäßig löslich in Äther und siedendem Alkohol. Liefert mit Alkohol und Quecksilberchlorid bei 100°

Quecksilberphenylchlorid $C_6H_5 \cdot HgCl$ ⁶⁾. Rhombische Täfelchen. Schmelzpt. 250°. In kaltem Wasser, Benzol oder Alkohol kaum löslich, etwas löslicher in der Siedehitze.

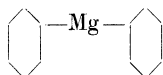
Quecksilberphenylacetat $C_6H_5 \cdot Hg \cdot C_2H_3O_2$ ⁷⁾. Entsteht aus Quecksilberphenyl beim Kochen mit Eisessig, aus Benzol bei mehrstündigem Kochen mit Quecksilberacetat⁸⁾. Schmelzpt. 149—150°. In letzterem Falle bildet sich auch

1, 4-Phenyldiquecksilberacetat⁹⁾ $C_{10}H_{10}HgO_4$, $C_6H_4(Hg \cdot OC_2H_5O)_2$



Schmilzt gegen 230°. In Wasser unlöslich, in Alkohol und siedendem Benzol wenig löslich.

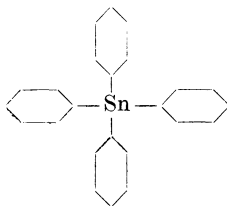
Magnesiumphenyl $C_{12}H_{10}Mg$, $Mg(C_6H_5)_2$ ¹⁰⁾ ¹¹⁾



Aus Quecksilberphenyl und Magnesium bei 200—210°. Entzündet sich an der Luft; unlöslich in Äther, Schwefelkohlenstoff, Ligroin und Benzol; leicht löslich in einem Gemisch aus gleichen Teilen Äther und Benzol. Zerfällt mit Wasser in Benzol und $Mg(OH)_2$.

Magnesiumphenylbromid $C_6H_5 \cdot MgBr$ und **Magnesiumphenyljodid** C_6H_5MgJ . Bilden sich leicht aus Brom- bzw. Jodbenzol, wasserfreiem Äther und Magnesium¹²⁾. Sehr reaktionsfähig.

Zinntetraphenyl $C_{24}H_{20}Sn = Sn(C_6H_5)_4$ ¹³⁾



1) Polis, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 1018 [1886].

2) Polis, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 1019 [1886].

3) Otto u. Dreher, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **154**, 93 [1870]. — Aronheim, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **194**, 148 [1878].

4) Schröder, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 564 [1879].

5) Forster, Journ. Chem. Soc. **73**, 790 [1898].

6) Otto u. Dreher, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **154**, 112 [1870].

7) Otto u. Dreher, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **154**, 118 [1870].

8) Dimler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 2154 [1898].

9) Dimroth, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 760 [1899]. — S. auch Pesci, Chem. Centralbl. **1899**, I, 734.

10) Fleck, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **276**, 138 [1893].

11) Waga, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **282**, 321 [1894].

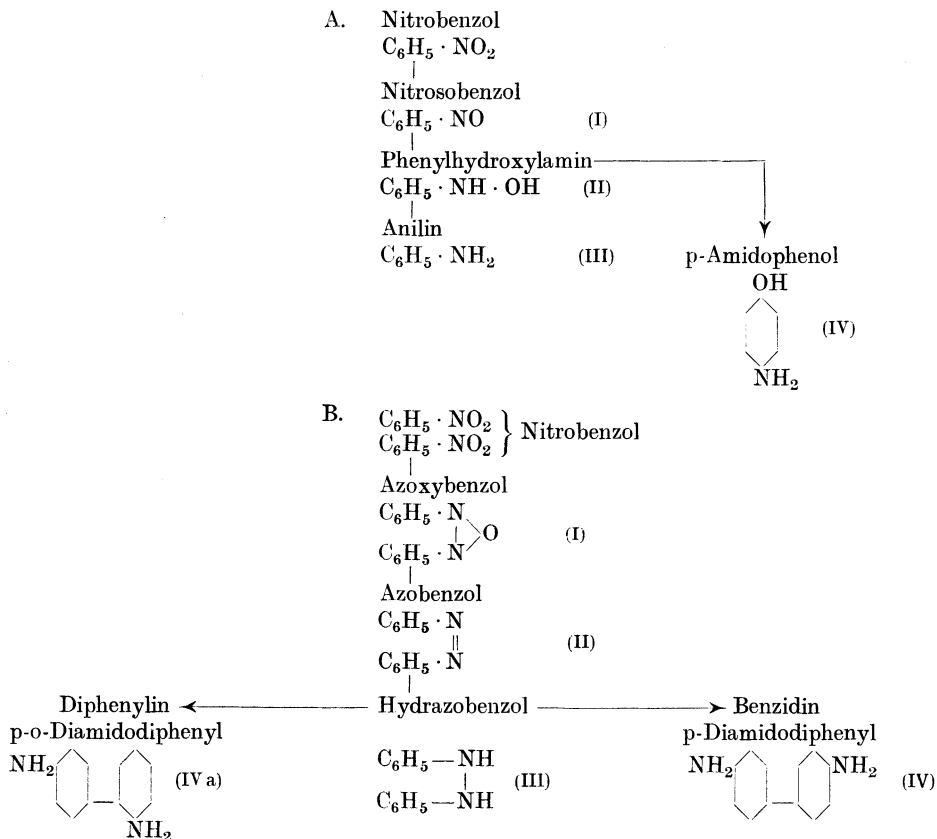
12) Tissier u. Grignard, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **132**, 1183 [1900].

13) Polis, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 2917 [1889].

Aus Zinnatrium und Brombenzol unter Zusatz von etwas Essigsäureäthylester. Dünne, tetragonale Prismen aus Chloroform. Schmelzp. 225—226°. Siedet oberhalb 420°. Sehr schwer löslich in Alkohol und Äther; leicht in siedendem Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Eisessig. Läßt sich am besten aus Pyridin umkrystallisieren¹⁾.

Bleitetraphenyl $C_{24}H_{20}Pb = Pb(C_6H_5)_4$ ²⁾. Aus Brombenzol und Bleinatrium unter Zusatz von Essigester. Kleine Nadeln aus Benzol. Schmelzp. 224—225°. Spez. Gewicht 1,5298 bei 20°. Zersetzt sich von 270° an. Sehr schwer löslich in Alkohol, Äther, Ligroin und Eisessig; leichter in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff.

Reduktionsprodukte des Nitrobenzols (und seiner Homologen): Je nachdem die Reduktionswirkung sich auf eine einzelne Nitrogruppe erstreckt oder die Sauerstoffentziehung aus zwei Molekülen der Nitroverbindung gleichzeitig erfolgt, ergeben sich folgende zwei Reihen von Reduktionsprodukten:



Bei der schrittweisen Reduktion in der Reihe A kann Nitrosobenzol (I) nicht direkt, sondern nur durch Rückoxydation von Phenylhydroxylamin (II) gewonnen werden. Dieses erleidet unter bestimmten Bedingungen leicht eine Umlagerung in p-Amidophenol (IV).

In der Reihe B erleidet das Endglied, das Hydrazobenzol, durch saure Agenzien gleichfalls sehr leicht eine Umlagerung in das p-Diamidodiphenyl, Benzidin (IV), neben wenig o-p-Diamidodiphenyl, Diphenylin (IVa).

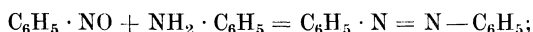
Nitrosobenzol $C_6H_5 \cdot NO$



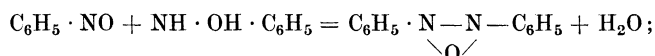
1) Werner, Zeitschr. f. angew. Chemie **17**, 99 [1904].

2) Poliss, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 717, 3331 [1887].

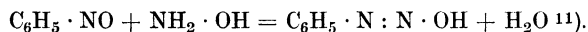
Durch Oxydation von β -Phenylhydroxylamin $C_6H_5 \cdot NH \cdot OH$ mit Chromsäure^{1) 2)}, oder mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung³⁾; auch aus Anilin mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung³⁾, oder mit Sulfomonopersäure⁴⁾ oder Benzoylwasserstoffsperoxyd⁵⁾ $C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot OH$. Zur Darstellung^{1) 2) 6)} suspendiert man 30 g Nitrobenzol in einer Lösung von 15 g Salmiak in 750 ccm Wasser und trägt nach und nach unter beständigem Rühren bei einer 15° nicht übersteigenden Temperatur 40 g Zinkstaub ein. Nach Verschwinden des Nitrobenzolgeruchs saugt man die gebildete Phenylhydroxylaminlösung vom Zinkschlamm ab, kühlt sie auf 0° ab, gießt in eiskalte, verdünnte Schwefelsäure (180 g konz. Säure, 900 ccm Wasser) und versetzt sofort mit einer eiskalten Kaliumbichromatlösung (24 g in 1 l Wasser). Es scheidet sich Nitrosobenzol ab, das durch Wasserdampfdestillation gereinigt werden kann. Farblose Krystalle. Schmelzpt. 67,5—68°, die in schnell abgekühltem Schmelzfluß in zwei physikalisch-isomeren Modifikationen⁷⁾ existieren. Ist im geschmolzenen oder gelösten Zustand grün gefärbt, vermutlich durch Übergang aus dem dimeren in den monomolekularen Zustand⁸⁾. Mit Anilin bildet es in Eisessig sofort Azobenzol⁹⁾



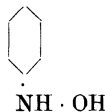
mit Phenylhydroxylamin entsteht Azoxybenzol¹⁰⁾



mit Hydroxylamin entsteht Isodiazobenzol



Phenylhydroxylamin C_6H_7ON , $C_6H_5 \cdot NH \cdot OH$



Reduktion des Nitrobenzols zu Phenylhydroxylamin mit Zinkstaub und Wasser^{12) 13)}, unter Zusatz von Chlorcalcium¹⁴⁾, mit Aluminiumamalgam¹⁵⁾, durch elektrolytische Reduktion in essigsaurer¹⁶⁾ oder in alkoholisch-alkalischer Salmiaklösung¹⁷⁾. Zur Darstellung sättigt man die wie oben bereitete Phenylhydroxylaminlösung (s. Nitrosobenzol) mit Kochsalz. Siehe auch¹³⁾ 18). Durch Oxydation von Anilin erhält man Phenylhydroxylamin mittels Sulfomonopersäure⁴⁾. Vgl. auch Nitrobenzol. Glänzende Nadeln. Schmelzpt. 81—82°. Mäßig in kaltem Wasser (1:50), ziemlich in heißem Wasser (1:10) löslich, in den organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Ligroin sehr leicht löslich.

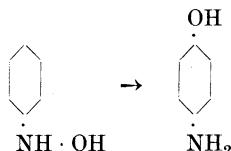
- 1) Bamberger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 1349 [1894].
- 2) Wohl, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 1435 [1894].
- 3) Bamberger u. Tschirner, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 1524 [1898]; **32**, 342 [1899]; Annalen d. Chemie u. Pharmazie **311**, 78 [1900].
- 4) Caro, Zeitschr. f. angew. Chemie **1898**, 845; D. R. P. 110 575; Chem. Centralbl. **1900**, II, 462. — Bamberger u. Tschirner, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 1675 [1898].
- 5) Bayer u. Villiger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 1578 [1900].
- 6) Kalle & Co., D. R. P. 89 978; Friedländers Fortschritte der Teerfarbenfabrikation **4**, 48.
- 7) Schaum, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **308**, 38 [1899].
- 8) Bamberger u. Rising, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 3877 [1901]. — Vgl. auch Bamberger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 2280, Ann. [1897]. — Auwers, Zeitschr. f. physikal. Chemie **32**, 54 [1900].
- 9) Mills, Journ. Chem. Soc. **67**, 928 [1895]. — Spitzer, Chem. Centralbl. **1900**, II, 1108.
- 10) Bamberger u. Renauld, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 2278 [1897].
- 11) Bamberger u. Stegelmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 3554 [1899].
- 12) Bamberger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 1348, 1548 [1894].
- 13) Wohl, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 1432 [1894]; D. R. P. 84 138, 84 891; Friedländers Fortschritte der Teerfarbenfabrikation **4**, 44, 46.
- 14) Goldschmidt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 2307 [1896].
- 15) H. Wislicenus, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 494 [1896]; Journ. f. prakt. Chemie [2] **54**, 57 [1896].
- 16) Haber, Chem. Centralbl. **1898**, II, 634.
- 17) Haber u. Schmidt, Zeitschr. f. physikal. Chemie **32**, 272 [1900].
- 18) Bamberger u. Knecht, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 864 [1896].

Phenylhydroxylamin bildet mit Natrium in ätherischer Lösung das Mononatriumsalz $C_6H_5 \cdot NH \cdot ONa$ 1). Eine wässrige oder alkoholische Lösung ist auch bei Lichtabschluß sehr veränderlich 2).

Das **Dinatriumsalz** $C_6H_5 \cdot NONa_2$ bildet sich bei der Einwirkung von Natrium auf eine Lösung von Nitrobenzol in Äther oder Toluol 3). Schwarzes, an der Luft entzündliches Pulver.

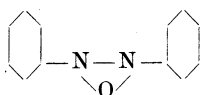
Phenylhydroxylamin wird leicht zu Anilin reduziert, sehr leicht auch zu Nitrosophenol (s. dieses) oxydiert. Dieses kann dabei auch bis zu Nitrobenzol oxydiert werden oder sich mit noch unverändertem Phenylhydroxylamin zu Azoxybenzol $\begin{matrix} C_6H_5N \\ \diagup \quad \diagdown \\ O \end{matrix}$ kondensieren 4).

Mineralsäuren lagern Phenylhydroxylamin leicht in p-Amidophenol (Schmelzp. 184° unter Zersetzung) um;



außerdem können noch einige andere Produkte, darunter Azoxybenzol, dabei entstehen 5).

Azoxybenzol $C_{12}H_{10}ON_2 = (C_6H_5)_2N_2O$



Aus Nitrobenzol durch alkoholisches Kali 6) 7), durch Natriumamalgam 8) oder durch arsenigsaures Natrium 9). Zur Darstellung erhitzt man 150 g Nitrobenzol mit einer Lösung von 200 g Natronhydroxyd in 1000 ccm Methylalkohol (acetonfrei) 3 Stunden lang und gießt nach dem Abdestillieren des Alkohols in Wasser 10). Oder man reduziert Nitrobenzol (1 T.) mit Eisen (7,5 T.) und Natronlauge (8 T.) von 35° Bé bei 110—120° 11). Die Reduktion kann auch elektrolytisch in wässrig-alkalischer Lösung ausgeführt werden 12) 13). Bildet sich auch aus Nitrosobenzol durch wässrige Natronlauge neben zahlreichen anderen Verbindungen, die dabei in geringerer Menge entstehen 14). Reaktionsmechanismus bei der Reduktion des Nitrobenzols durch Alkohol in Gegenwart von Alkali 15); Ersatz des Natriumalkoholats durch Alkali und Alkohol bietet keinen Vorteil; Natriummethylat kann durch Bariumhydroxyd oder Bariumoxyd und Alkohol, nicht durch Magnesium-, Calcium- oder Aluminiumoxyd ersetzt werden; an Stelle des Alkohols kann als Verdünnungsmittel auch Benzol, Toluol und andere Lösungsmittel verwendet werden 11). Lange, gelbe, rhombische 16)

1) Bamberger u. Tschirner, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 272 [1900].

2) Bamberger u. Brady, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 271 [1900].

3) J. Schmidt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 2911 [1899].

4) Bamberger u. Tschirner, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 342, Anm. [1899].

5) Bamberger u. Lagutt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 1501 [1898].

6) Zinin, Journ. f. prakt. Chemie **36**, 93 [1845].

7) Klinger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 866 [1882].

8) Alexejew, Bulletin de la Soc. chim. **1**, 324 [1864]. — Molsschanowsky, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **14**, 224 [1882].

9) Lösner, Journ. f. prakt. Chemie [2] **50**, 564 [1894]; D. R. P. 77 563; Friedländers Fortschritte der Teerfarbenfabrikation **4**, 42.

10) Lachmann, Journ. Amer. Chem. Soc. **24**, 1180 [1902].

11) Chem. Fabrik Weiler Ter - Meer, D. R. P. 138 496; Friedländers Fortschritte der Teerfarbenfabrikation **4**, 1292.

12) Löb, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 2331 [1900]; Zeitschr. f. physikal. Chemie **34**, 662 [1900]; D. R. P. 116 467; Chem. Centralbl. **1901**, I, 149.

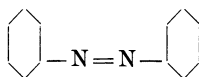
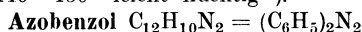
13) Höchster Farbwerke, D. R. P. 127 727; Chem. Centralbl. **1902**, I, 446.

14) Bamberger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 1939 [1900].

15) Rotarski, Chem. Centralbl. **1905**, II, 893.

16) Bodewig, Jahresber. d. Chemie **1879**, 495.

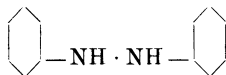
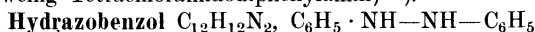
Nadeln. Schmelzp. 36° . Spez. Gewicht 1,248 bei $20^\circ/20^\circ$ 1). Mit überhitztem Wasserdampf bei $140-150^\circ$ leicht flüchtig 2).



Entsteht aus Nitrobenzol durch Reduktion mit alkoholischem Kali³⁾ oder mit Natriumamalgam⁴⁾, auch mit Zinkstaub und etwas Alkali⁵⁾. Zur Darstellung destilliert man 1 T. Azoxybenzol $C_6H_5 \cdot \overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{N}}}-\text{N} \cdot C_6H_5$ mit 3 T. Eisenfeile⁶⁾ oder läßt das Eisen bei Gegenwart

von Natronlauge auf das Azoxybenzol⁷⁾ oder auf Nitrobenzol⁷⁾ einwirken. Quantitativ läßt sich⁸⁾ Nitrobenzol elektrolytisch bei Gegenwart von Natronlauge zu Azobenzol reduzieren⁸⁾; Ausführung der Elektrolyse unter Verwendung von Bleikathoden oder Bleiverbindungen⁹⁾, unter Suspension des Nitrobenzols in konz. Natronlauge oberhalb 95° ¹⁰⁾. Orange gelbe, monokline¹¹⁾ 12) Blättchen. Schmelzp. 68° ¹³⁾; Siedep. 293° ; Siedep. $295-297^\circ$ (korr.) bei 749 mm¹⁴⁾. Spez. Gewicht 1,203¹⁵⁾. Eine Lösung von Azobenzol in Essigsäure wird durch etwa die doppelte Menge 30proz. Wasserstoffsperoxyd im Verlauf einiger Tage glatt zu Azoxybenzol oxydiert; vermutlich besitzt letzteres in fünfwertiges Stickstoffatom: $C_6H_5 \cdot N : N \cdot C_6H_5 + H_2O_2 = C_6H_5 \cdot \overset{\text{O}}{\text{N}} \cdot N : C_6H_5 + H_2O$ ¹⁶⁾. Azobenzol wird von Schwefelam-

monium¹⁷⁾ oder Zinkstaub⁵⁾ zu Hydrazobenzol $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$ reduziert. Bei -75° verbindet sich Azobenzol mit 2 Mol. Chlorwasserstoff zu $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C_6H_5 \cdot 2 HCl$ ¹⁸⁾. Einwirkung von methylalkoholischer Salzsäure (Bildung von Anilin, Benzidin, p-Chloranilin und wenig Tetrachloramidodiphenylamin)¹⁹⁾.



Durch Reduktion von Azobenzol oder Nitrobenzol mit alkoholischem Schwefelammonium²⁰⁾, mit Natrium-²¹⁾ oder Aluminiumamalgam²²⁾, mit Zinkstaub⁵⁾ oder mit fein verteiltem Blei²³⁾ in alkalischer Lösung, oder durch Eisen und Natronlauge²⁴⁾, oder durch elektrolytische

- 1) Robertson, Journ. Chem. Soc. **81**, 1242 [1902].
- 2) Rassow u. Rülke, Journ. f. prakt. Chemie [2] **65**, 105, Anm. [1902].
- 3) Mitscherlich, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **12**, 311 [1834].
- 4) Werigo, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **135**, 176 [1865].
- 5) Alexejew, Zeitschr. f. Chemie **1868**, 497.
- 6) Schmidt u. Schultz, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **207**, 329 [1881].
- 7) Chemische Fabriken Weiler Ter - Meer, D. R. P. 138 496; Chem. Centralbl. **1903**, I, 372.
- 8) Löb, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 2331 [1900].
- 9) Bayer & Co., D. R. P. 121 899, Chem. Centralbl. **1901**, II, 153; D. R. P. 121 900, Chem. Centralbl. **1901**, II, 153.
- 10) Höchster Farbwerke, D. R. P. 141 535; Chem. Centralbl. **1903**, I, 1283.
- 11) Marignac, Jahresber. d. Chemie **1855**, 642. — Calderon, Jahresber. d. Chemie **1880**, 371.
- 12) Boeris, Atti della R. Accad. dei Lincei Roma [5] **8**, I, 575, 585 [1899].
- 13) P. Grieß, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **9**, 134 [1876].
- 14) Jacobson u. Lischke, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **303**, 369, Anm. [1898].
- 15) Schröder, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 563 [1879].
- 16) Angeli, Atti della R. Accad. dei Lincei Roma [5] **19**, I, 793 [1910].
- 17) Hofmann, Jahresber. d. Chemie **1863**, 429.
- 18) Korczynski, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 4379 [1908].
- 19) P. Jacobson, Bartsch u. Steinbrenck, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **367**, 304 [1909].
- 20) Hofmann, Jahresber. d. Chemie **1863**, 33.
- 21) Alexejew, Zeitschr. f. Chemie **1867**, 33.
- 22) Wislicenus, Journ. f. prakt. Chemie [2] **54**, 65 [1896].
- 23) Wohl, R. D. P. 81 129; Friedländers Fortschritte der Teerfarbenfabrikation **4**, 43.
- 24) Chemische Fabrik Weiler Ter - Meer, D. R. P. 138 496; Friedländers Fortschritte der Teerfarbenfabrikation **6**, 1290.

Reduktion in alkalischer Suspension in Gegenwart von Bleiverbindungen¹⁾. Elektrolytische Reduktion von Azoxybenzol in alkalischer oder alkalischsalzhaltiger Suspension²⁾. Farblose Tafeln. Schmelzp. 131°; Schmelzp. 126—127°³⁾. Wird in siedender alkoholischer Lösung durch Luft nur sehr langsam zu Azobenzol oxydiert, rasch aber bei Gegenwart von etwas Alkali^{4) 5)}, unter gleichzeitiger Bildung von Wasserstoffsperoxyd⁶⁾. Wird durch Kochen mit Säuren^{7) 8)} umgelagert in



Über Umlagerung siehe auch⁹⁾. Bildet sich aus Azobenzol oder Azoxybenzol durch Reduktion in saurer Lösung¹⁰⁾. Man kann auch direkt Nitrobenzol zuerst in alkalischer, dann in saurer Lösung elektrolytisch reduzieren¹¹⁾ oder das Reduktionsprodukt aus 100 g Nitrobenzol, 80 g Natronlauge vom spez. Gewicht 1,4, 500 ccm Wasser und 160 g Zinkstaub, der allmählich im Laufe von 6—8 Stunden zugegeben worden ist, in 1½ l konz. kalte Salzsäure (spez. Gewicht 1,2) eintragen. Durch Glaubersalz wird das unlösliche Benzidinsulfat abgeschieden, aus dem mit Ammoniak die Base wieder in Freiheit gesetzt wird¹²⁾. Auch Azo- und Azoxybenzol können in schwefelsaurer alkoholischer Lösung elektrolytisch zu Benzidin reduziert werden¹³⁾. Über Darstellung siehe ferner¹⁴⁾. Große, glänzende Blättchen aus Wasser. Schmelzp. 122°. Schmelzp. 127,5—128°. Siedep. 400—401° bei 740 mm¹⁵⁾. In kaltem Wasser sehr schwer, in heißem Wasser mäßig schwer löslich. Das

Benzidinsulfat $C_{12}H_{12}N_2 \cdot H_2SO_4$ ist fast unlöslich in siedendem Wasser. Man verwendet daher ein leicht lösliches Benzidinsalz, z. B. Benzidinchlorhydrat, zur quantitativen Bestimmung der Schwefelsäure.

Bestimmungsmethoden der Schwefelsäure, die auf der Unlöslichkeit des Benzidinsulfats beruhen¹⁶⁾. Vergleich der verschiedenen Methoden¹⁷⁾. Es wird folgende Ausführungsform empfohlen¹⁷⁾: Die auf 0,1—0,2% H_2SO_4 verdünnte Lösung der Schwefelsäure oder des sauren Sulfats wird mit dem gleichen Volumen einer Lösung, die im Liter 6,7 g Benzidinbase und 20 ccm Chlorwasserstoffsäure von der Dichte 1,12 enthält, versetzt. Nach 10—15 Minuten saugt man das Benzidinsulfat ab, wäscht mit 15—20 ccm kaltem Wasser und titriert im Niederschlag die Schwefelsäure mit $\frac{1}{10}$ n-Natronlauge und mit Phenolphthalein als Indicator. Die Methode ist für die Analyse aller Sulfate anwendbar, falls keine das Benzidin angreifende

1) Bayer & Co., D. R. P. 121 899; Chem. Centralbl. **1901**, II, 153.

2) F. Darmstädter, D. R. P. 189 312; Chem. Centralbl. **1907**, II, 2002.

3) Passon u. Lummerzheim, Journ. f. prakt. Chemie [2] **64**, 138 [1901].

4) Manchot, Chem. Centralbl. **1900**, I, 132.

5) Bistrzycki, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 476 [1900].

6) Herzog, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **316**, 331 [1901].

7) Zinin, Journ. f. prakt. Chemie **36**, 93 [1845].

8) Hofmann, Jahresber. d. Chemie **1863**, 424.

9) Nef, Chem. Centralbl. **1898**, I, 371. — Meisenheimer u. Witte, Chem. Centralbl. **1904**, I, 284.

10) Zinin, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **137**, 376 [1866]. — Werigo, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **165**, 202 [1873]. — Sendzink, Zeitschr. f. Chemie **1870**, 267.

11) Löb, Zeitschr. f. physikal. Chemie **34**, 660 [1900].

12) Teichmann, Zeitschr. f. angew. Chemie **1893**, 67. — Vgl. auch Erdmann, Zeitschr. f. angew. Chemie **1893**, 163. — Schmidt u. Schulz, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **207**, 330 [1881].

13) Löb, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 2331 [1900]; Zeitschr. f. physikal. Chemie **7**, 320, 333, 597 [1901]; D. R. P. 11 467, Chem. Centralbl. **1901**, I, 149; D. R. P. 122 046, Chem. Centralbl. **1901**, II, 249.

14) Farbwerke Höchst a. M., Chem. Centralbl. **1906**, II, 724. — Lilienfeld, Chem. Centralbl. **1904**, I, 133.

15) Nerz u. Strasser, Journ. f. prakt. Chemie [2] **60**, 168 [1899].

16) Vaubel, Zeitschr. f. analyt. Chemie **35**, 163 [1896]. — Conturier, Diss. Tübingen 1897. — W. Müller, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 1587 [1902]; Zeitschr. f. angew. Chemie **16**, 653 [1905]. — Raschig, Zeitschr. f. angew. Chemie **16**, 617, 818 [1905]; Chem. Centralbl. **1906**, I, 1046. — Dürkes, Zeitschr. f. analyt. Chemie **42**, 477 [1903]. — Knorre, Chem. Centralbl. **1905**, I, 628, 901. — Vgl. auch Huber, Chem. Centralbl. **1906**, I, 159.

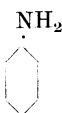
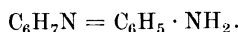
17) Friedheim u. Nydegger, Zeitschr. f. angew. Chemie **20**, 9 [1909].

Substanzen und nicht allzu große Mengen von anderen Salzen und Säuren zugegen sind. Unter Einhaltung bestimmter Versuchsbedingungen kompensieren sich die Fehler, die sonst bei der Fällung des Benzidinsulfats auftreten können.

Nachweis von Blut in Faeces, Blutflecken usw. durch Benzidin. Nach Schumm¹⁾ gibt eine alkoholische Benzidinlösung, mit Essigsäure und Wasserstoffsuperoxyd versetzt, in Gegenwart von Blut eine bläulichgrüne Färbung (Empfindlichkeit 1 : 200 000, abhängig von der Reinheit des verwendeten Benzidins)²⁾. Die Reaktion ist als Vorprobe und besonders als Massenprobe zur Untersuchung von Faeces geeignet. Es empfiehlt sich³⁾, 10—12 Tropfen einer konz. alkoholischen (oder Eisessig-) Lösung im Reagensglas mit 2½—3 ccm 3proz. Wasserstoffsuperoxydlösung zu versetzen und dann einige Tropfen der zu untersuchenden Lösung zuzugeben. Die entstehende Färbung ist um so tiefer blau, je größer der Blutgehalt ist. Bei sehr geringem Blutgehalt dauert es einige Zeit bis zum Farbeintritt. Blutverdächtige Flecken werden mit Kochsalzlösung ausgezogen. Aufkochen der Lösung beeinträchtigt die Reaktion nicht. Die Reaktion übertrifft an Schärfe alle bisher bekannten³⁾. Eiter gibt dieselbe Reaktion wie Blut. Eisenverbindungen, außer Eisenchlorid, geben die Reaktion nicht³⁾. Die Reaktion läßt sich auch mit einem Benzidinpapier ausführen⁴⁾.

Wirkung und Schicksal im Tierkörper⁵⁾: Das nach Klingenberg⁶⁾ ganz ungiftige Benzidin gibt, bei Fütterung oder bei subcutaner Injektion des milchsäuren oder salzsauren Salzes typische Vergiftungserscheinungen. Kleinere Gaben werden vom Hunde ohne Schaden ertragen, größere Gaben rufen Übelkeit, Erbrechen und motorische Unruhe (mit eigenartigen, typischen Bewegungen des Kopfs und der vorderen Extremitäten) hervor; beim Kaninchen sind die äußeren Symptome weniger auffallend. Beim Frosch zeigt sich zentrale Lähmung. Beim Hunde tritt Glykosurie auf, die durch gleichzeitige Antipyrindarreichung gehemmt wird. Im Kaninchenharn treten regelmäßig größere Mengen „fixierte“ Blutkörperchen auf, die den Farbstoff in destilliertem Wasser und in Solanin- oder Saponinlösung vollständig zurückhalten. Pathologisch-anatomisch zeigen sich subakute Störungen, die das Benzidin als Blutgift erscheinen lassen⁵⁾.

Anilin.



Das Anilin wurde im Jahr 1826 von Unverdorben⁷⁾ entdeckt, der es bei der Destillation von Indigo auffand und wegen der Krystallisierbarkeit seiner Salze Krystallin nannte. Im Jahre 1834 fand es Runge⁸⁾ im Steinkohlenteeröl und gab ihm wegen der Blaufärbung mit Chlorkalk den Namen Kyanol. 1841 stellte Fritzsche⁹⁾ durch Destillation von Indigo mit Kalilauge eine Base dar, der er nach der Bezeichnung der Indigopflanze Indigofera Anil den Namen Anilin gab. Durch Reduktion von Nitrobenzol mit Schwefelammonium erhielt zur etwa gleichen Zeit Zinin¹⁰⁾ das „Benzidam“. Im Jahre 1843 wies dann A. W. Hofmann die Identität aller vier Basen nach¹¹⁾. Auch im Tieröl findet sich Anilin¹²⁾. Zur Reduktion des Nitrobenzols zu Anilin können noch zahlreiche andere Reduktionsmittel dienen (s. auch

1) Schumm, Zeitschr. f. physiol. Chemie **41**, 59 [1904]; **46**, 510 [1905]; Münch. med. Wochenschrift **54**, 258 [1907]. — Vgl. auch Schlesinger u. Holst, Deutsche med. Wochenschr. **32**, Nr. 36 [1906].

2) Schumm, Pharmaz. Ztg. **52**, 604 [1907].

3) F. Utz, Chem.-Ztg. **31**, 737 [1907]. — Vgl. auch Gregor, Zeitschr. d. allg. österr. Apoth.-Vereins **45**, 470 [1907].

4) Weinberger, Münch. med. Wochenschr. **55**, 2538 [1908].

5) O. Adler, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **58**, 167 [1908].

6) Klingenberg, Inaug.-Diss. Rostock 1891.

7) Unverdorben, Poggend. Annalen d. Physik **8**, 397 [1826].

8) Runge, Poggend. Annalen d. Physik **31**, 65 [1834].

9) Fritzsche, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **36**, 84 [1840]; **39**, 76 [1841].

10) Zinin, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **44**, 283 [1841].

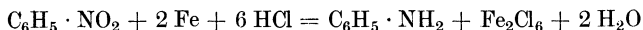
11) A. W. Hofmann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **47**, 37 [1843].

12) Anderson, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **70**, 32 [1849].

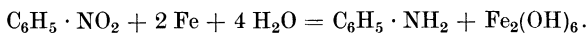
bei Nitrobenzol): Zinnchlorür, Zink und Salzsäure¹⁾, Eisen und Salzsäure oder Essigsäure²⁾, Zinkstaub und Wasser³⁾, arsenige Säure und Alkali⁴⁾, Traubenzucker und konz. Kalilauge⁵⁾ und andere. Aus den Pferdenieren ist ein durch Wasser extrahierbares Enzym⁶⁾ isoliert worden, das auch Nitrobenzol zu Anilin reduziert. Ebenso verhält sich das Philothion der Hefe und die Hefenreduktase⁷⁾.

Anilin entsteht auch aus benzolsulfonsaurem Kalium und Natriumamid⁸⁾, aus Phenol und Chlorzinkammoniak bei 300°⁹⁾, besser bei 330° oder unter Zusatz von Chlorammonium¹⁰⁾.

Zur technischen Darstellung des Anilins reduziert man Nitrobenzol mit Eisen und etwa $\frac{1}{40}$ der nach der Gleichung



erforderlichen Säuremenge, da das zunächst gebildete Eisenchlorür FeCl_2 wahrscheinlich als Überträger die direkte Reduktion des Nitrobenzols durch Eisen und Wasser bewirkt¹¹⁾:



Bei Gegenwart von Kupferverbindungen kann durch Erhitzen unter Druck mit Ammoniak das sonst nicht austauschbare Chloratom im Chlorbenzol durch NH_2 ersetzt werden (Ausbeute 80%)¹²⁾. Aus Brombenzol, Ammoniumbicarbonat und Natronkalk erfolgt Bildung von Anilin bei 360—380°¹³⁾. Darstellung durch Reduktion von Nitrobenzol mit Natriumdisulfid Na_2S_2 unter gleichzeitiger Gewinnung von Natriumthiosulfat¹⁴⁾; durch elektrolytische Reduktion von Nitrobenzol in alkalischer oder alkalischhaltiger Suspension mittels Kupferkathoden¹⁵⁾.

Physiologische Eigenschaften: Anilin wirkt auf das Zentralnervensystem, hauptsächlich durch eine Art narkotische Wirkung auf die wärmergulierenden Gehirnzentren, Fiebertemperaturen herabsetzend, während es zugleich auf andere Gebiete des Zentralnervensystems und auf die Zirkulationsorgane im Vergleich zu dieser Wirkung nur einen geringen Einfluß ausübt¹⁶⁾. Verschiedene Derivate des Anilins, besonders das Acetanilid $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{COCH}_3$ und Phenacetin $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NHCOCH}_3$, sind als Antipyretica sehr geschätzt. Vergleichende Untersuchung des Einflusses des Acetyl- und Semicarbazidderivats des Anilins (und Phenetidins) auf die respiratorische Kapazität des Blutes¹⁷⁾. Nachweis der Methämoglobinbildung bei Anilinvergiftung im zirkulierenden Blut durch spektroskopische Untersuchung des Ohrs¹⁸⁾. Absorption des Anilins durch die Haut¹⁹⁾. Tödliche Konzentration gegenüber *Paramaecium aurelia*²⁰⁾. Anilinsulfat hebt — in unvollkommener Weise — den diastolischen Muscarinstillstand am Froschherzen auf²¹⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Anilin ist ein schwach aromatisch riechendes, farbloses Öl, das sich an der Luft rasch gelblichbraun färbt. Es bleibt jedoch farblos, wenn man es durch Kochen mit Aceton von schwefelhaltigen Beimengungen befreit²²⁾. Die Rot-

1) Hofmann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **55**, 200 [1845].

2) Béchamp, Annales de Chim. et de Phys. [3] **42**, 401 [1854].

3) Kremer, Jahresber. d. Chemie **1863**, 410.

4) Wöhler, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **102**, 127 [1857].

5) Vohl, Jahresber. d. Chemie **1863**, 410.

6) Abélons u. Gérard, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **130**, 420 [1900].

7) Jackson u. Wing, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 903 [1886].

8) Pozzi-Eskot, Bulletin de l'Assoc. de Chimie de Suererie et Distillerie **21**, 1073 [1903].

9) Merz u. Weith, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **13**, 1298 [1880].

10) Merz u. Müller, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 2916 [1886].

11) Wohl, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 1436, 1815 [1894].

12) Aktien-Gesellschaft für Anilinfabrikation, D. R. P. 204 951; Chem. Centralbl. **1909**, I, 475.

13) Merz u. Paschkowezky, Journ. f. prakt. Chemie [2] **48**, 465 [1893].

14) Kunz, D. R. P. 144 809; Chem. Centralbl. **1903**, II, 813.

15) C. F. Böhringer u. Söhne, D. R. P. 130 742, Chem. Centralbl. **1902**, I, 960.

16) Schmiedeberg, Arzneimittellehre 3. Aufl., S. 138, 141, [1895].

17) H. Dreser, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **1908**, Suppl., 138.

18) Rost, Franz u. Heise, Arbeiten a. d. Kaiserl. Gesundheitsamt **32**, 223 [1909].

19) Schwenkenbecher, Archiv f. Anat. u. Physiol., physiol. Abt. **1904**, 121.

20) Barrat, Proc. Roy. Soc. **74**, 100 [1904].

21) Schmiedeberg, Arzneimittellehre 3. Aufl., S. 97 [1895].

22) Hantzsch u. Freese, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 2531, 2966 [1894].

färbung des Anilins erfolgt unter dem Einfluß von Sauerstoff (oder Ozon) und Licht; es bilden sich dabei 2, 5-Dianilinochinon, 2, 5-Dianilinochinonanil, Azophenin und Azobenzol¹⁾. Schmelzp. — 8°²⁾; Erstarrungsp. — 5,96°³⁾. Siedep. 182,5—182,6° bei 738,4 mm⁴⁾; Siedep. 181—181,1° bei 731 mm, 180,6—180,7° bei 728 mm⁵⁾; Siedep. 71° bei 81 mm, 86° bei 23,4 mm, 92,4° bei 32,98 mm, 103,8° bei 58,8 mm, 110,1° bei 87,02 mm, 182° bei 760 mm⁶⁾, 184°⁷⁾, 184,4° bei 760 mm⁸⁾. Spez. Gewicht 1,0367 bei 0°; spez. Gewicht 1,0342 bei 4°/4°; 1,0254 bei 15°/15°; 1,0191 bei 25°/25°; 1,0038 bei 55°/55°; 0,9919 bei 95°/95°⁹⁾. Spez. Gew. 1,0166 bei 24°⁵⁾; 1,02060 bei 25°/25°⁷⁾; 1,03895 bei 0°/4°⁸⁾. Molekularvolumen 5,06 (Wasser = 1)⁸⁾. Dampfspannungskurve¹⁰⁾. Kritische Temperatur 425,4—425,9°, kritischer Druck 52,25—52,5 Atm.⁵⁾. Ausdehnungskoeffizient¹¹⁾, Oberflächenspannung¹²⁾. Oberflächenspannung und spezifische Kohäsion¹³⁾. Tropfengewicht, Beziehung zu Dichte und kritischer Temperatur¹⁴⁾. Wahre spezifische Wärme bei t° = 0,4706 + 0,037 t¹⁵⁾. Spezifische Wärme und Schmelzwärme¹⁶⁾. Wärmekapazität und Verdampfungswärme¹⁷⁾¹⁸⁾. Molekulare Verbrennungswärme 817,8 Cal. bei konstantem Volumen¹⁹⁾; 810,7 Cal. bei konstantem Druck²⁰⁾. Bildungswärme — 8,5 Cal.; Verbrennungswärme 815,3 Cal.²¹⁾. Neutralisationswärme durch verschiedene Säuren²²⁾; durch Pikrinsäure 14,75 Cal.²³⁾. Brechungskoeffizient²⁴⁾²⁵⁾, n_D²⁵⁾ = 1,5846⁵⁾. Dielektrizitätskonstante, elektrische Absorption²⁶⁾; Dielektrizitätskonstante bei niedriger Temperatur²⁷⁾; Dissoziationskonstante K = 5,7 · 10⁻¹⁰²⁸⁾. Magnetisches Drehungsvermögen 16,1 bei 12,4°²⁹⁾. Fluoreszenz im ultravioletten Spektrum³⁰⁾. Absorption der Dämpfe im Ultraviolett³¹⁾. Löslichkeit von Anilin in 1000 ccm Wasser 34,81 ccm, von Wasser in 1000 ccm Anilin 52,22 ccm³²⁾. Gegenseitige Löslichkeitskoeffizienten³³⁾. Erhöhte

1) Gibbs, The Philippine Journ. of Sc. **5**, Sect. A, 9—16 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, II, 559.

2) Lucius, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **5**, 154 [1872].

3) Ampola u. Rimatori, Gazzetta chimica ital. **27**, I, 62 [1897].

4) Brühl, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **200**, 187 [1879].

5) Guye u. Mallet, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **134**, 168 [1901]; Arch. Sc. Phys. natur. de Genève [4] **13**, 274 [1902]; Chem. Centralbl. **1902**, I, 1315.

6) Kahlbaum, Siedetemperatur und Druck. S. 84. — Vgl. auch Neubeck, Zeitschr. f. physikal. Chemie **1**, 655 [1887].

7) Holmes u. Sageman, Journ. Chem. Soc. **95**, 1919 [1909].

8) Timmermans, Bulletin de la Soc. chim. Belg. **24**, 244 [1910].

9) Perkin, Journ. Chem. Soc. **69**, 1207 [1896].

10) Kahlbaum, Zeitschr. f. physikal. Chemie **23**, 451 [1897].

11) Thorpe, Journ. Chem. Soc. **37**, 221 [1880].

12) Dutoit u. Friderich, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **130**, 328 [1900].

13) Walden, Chem. Centralbl. **1909**, I, 888; Zeitschr. f. physikal. Chemie **65**, 129—229 [1909].

14) Morgan u. Higgins, Chem. Centralbl. **1908**, II, 1316.

15) R. Schiff, Zeitschr. f. physikal. Chemie **1**, 383 [1887].

16) De Forcrand, Chem. Centralbl. **1903**, I, 1167.

17) Kurbatow, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **34**, 766 [1902]; Chem. Centralbl. **1903**, I, 571.

18) Longuinne, Chem. Centralbl. **1902**, II, 892.

19) Petit, Annales de Chim. et de Phys. [6] **18**, 149 [1889].

20) Stohmann, Journ. f. prakt. Chemie [2] **55**, 266 [1897].

21) Lemoult, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **143**, 746 [1906].

22) Vignon, Bulletin de la Soc. chim. **50**, 156 [1880].

23) Vignon u. Evieux, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **147**, 67 [1908].

24) Weegmann, Zeitschr. f. physikal. Chemie **2**, 236 [1888].

25) Brühl, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **200**, 187 [1879]; Zeitschr. f. physikal. Chemie **16**, 216 [1895].

26) Drude, Zeitschr. f. physikal. Chemie **23**, 309 [1897]. — Jahn u. Müller, Zeitschr. f. physikal. Chemie **13**, 388 [1894]. — Turner, Zeitschr. f. physikal. Chemie **35**, 417 [1900].

27) Dewar u. Flemming, Chem. Centralbl. **1897**, I, 564.

28) Löwenherz, Zeitschr. f. physikal. Chemie **25**, 394 [1898].

29) Perkin, Journ. Chem. Soc. **69**, 1244 [1896].

30) Ley u. v. Engelhardt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 2988 [1908].

31) Grebe, Chem. Centralbl. **1906**, I, 341.

32) Herz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 2671 [1898]. — Vgl. W. Alexejew, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 709 [1879].

33) Aignan u. Dugas, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **129**, 644 [1899].

Löslichkeit des Anilins in seinen Salzlösungen¹⁾. Kryoskopisches Verhalten^{2) 3)}. Molekulardepression 58,67. Molekulargewicht in abs. Schwefelsäure⁴⁾.

Anilin bläut Lackmuspapier nicht, zieht keine Kohlensäure aus der Luft an, verbindet sich aber direkt mit Säuren zu beständigen, sauer reagierenden Salzen. Die Salze werden schon in der Kälte durch Alkali zerlegt; dagegen fällt Anilin aus den Ferro-, Ferri-, Zink- und Aluminiumsalzen die Metalloxyde aus und zersetzt in der Wärme auch Ammoniumsalze. Es reagiert gegen Phenolphthalein neutral und kann daher mit $\frac{1}{10}$ n-Lauge in seinen Salzen titriert werden^{5) 6)}. Gegen Helianthin reagiert Anilin als einsäurige Base⁶⁾. Affinitätsgröße des Anilins⁷⁾, $5,3 \cdot 10^{-10}$ bei 25°⁸⁾. Elektrometrische Bestimmung der Hydrolyse des Chlorhydrats⁹⁾. Zersetzungsspannung der salzsauren und schwefelsauren Lösung¹⁰⁾. Anilin bildet mit den Halogenderivaten der Schwermetalle Doppelverbindungen. Die Amidogruppe ist leicht acylierbar und alkylierbar. Acetylierungsgeschwindigkeit in Gegenwart und Abwesenheit verschiedener Mengen Chlor-, Brom- und Jodwasserstoff¹¹⁾.

Anilin und Acethydroxamsäurechlorid¹²⁾ (Acethydroxamsäurechlorid $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{Cl}) = \text{N} \cdot \text{OH}$ wird durch Chlorieren einer salzsauren Lösung von Acetaldoxim $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} = \text{N} \cdot \text{OH}$ gewonnen; wegen der großen Krystallisationsfähigkeit seiner Derivate eignet es sich zur Charakterisierung von Aminen und Phenolen. Besitzt vor dem Acetylchlorid den Vorzug der Beständigkeit gegen Wasser und Alkohol) gibt **Acetanilidoxim** $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, Blättchen aus Alkohol und wenig Wasser, Schmelzp. 121°. Durch Erhitzen mit Natriumamid im Leuchtgasstrom entsteht **Natriumphenylamid** $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NHNa}$. Graue, amorphe Masse¹³⁾. Natrium wirkt auch bei tagelangem Erhitzen unter kräftigem Rühren bei 200° auf Anilin nicht ein, reagiert aber sehr leicht schon bei 140° wie Natriumamid in Gegenwart eines Katalysators, wie Kupfer, Kupferoxyd oder Kupfersalze; ähnlich wirken auch die Nickel- und Kobaltverbindungen¹⁴⁾. Man kann die Umsetzung auch durch ein Gemisch von Natron, besser Kalihydroxyd und Natrium bei 200°¹⁵⁾, oder mit Zinknatrium, Quecksilbernatrium und Magnesiumnatrium bewirken¹⁶⁾. Das Natriumphenylamid ist sehr reaktionsfähig, es ist besonders als Kondensationsmittel geeignet. Kalium liefert beim Erhitzen mit Anilin Ammoniak und Azobenzol¹⁷⁾. Letzteres bildet sich schon reichlich bei mehrstündigem Stehen von Anilin mit der 12fachen Menge Kaliumhydroxyd an der Luft¹⁸⁾. Siedendes Anilin bildet mit Calcium (besser unter Druck bei 200°) **Calciumanilid** $(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH})_2\text{Ca}$; weißes, mikrokristallinisches Pulver; $D_0 = 1,17$; unlöslich in Äther, Benzol, Ligroin. Zersetzt sich an der Luft, besonders an feuchter, augenblicklich; in trockenem Sauerstoff explosionsartig¹⁹⁾. Pyrogene Zersetzung des Anilins²⁰⁾. Die Oxydation des Anilins verläuft je nach den Bedingungen sehr verschiedenartig. Es kann zu Phenylhydroxylamin und Nitrosobenzol (durch Carosche Säuren)^{21) 22)} und zu Nitrobenzol durch Kaliumpermanganat in neutraler Lösung²³⁾

1) Lidow, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **15**, 424 [1883]. — Sidgevick, Proc. Chem. Soc. **26**, 60 [1910].

2) Auwers, Zeitschr. f. physikal. Chemie **23**, 451 [1897].

3) Ampola u. Rimatori, Gazzetta chimica ital. **27**, I, 35, 62 [1897].

4) Oddo u. Scandola, Zeitschr. f. physikal. Chemie **62**, 243 [1908]; **66**, 138 [1909]; Gazzetta chimica ital. **38**, I, 603 [1908].

5) Menshutkin, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 316 [1883].

6) Astruc, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **129**, 1021 [1899].

7) Lellmann u. Görtz, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **274**, 139 [1893].

8) Farmer u. Warth, Proc. Chem. Soc. **20**, 244 [1905].

9) Denham, Proc. Chem. Soc. **23**, 260 [1908]; Journ. Chem. Soc. **93**, 41 [1908].

10) Gilchrist, Journ. of physical Chemie **8**, 539 [1904].

11) Menshutkin, Nachrichten d. Petersburger Polytechn. Inst. **1905**, 4, 181; Chem. Centralbl. **1906**, I, 551.

12) Wieland, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 1676 [1907].

13) Titherley, Journ. Chem. Soc. **71**, 464 [1897].

14) Deutsche Gold- u. Silberscheideanstalt, D. R. P. 215 339; Chem. Centralbl. **1909**, II, 1512.

15) Basler chemische Fabrik, D. R. P. 205 493; Chem. Centralbl. **1909**, I, 807.

16) Belart, D. R. P. 207 981; Chem. Centralbl. **1909**, I, 1283.

17) Girard u. Caventon, Bulletin de la Soc. chim. **28**, 530 [1877].

18) Bacovescu, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 2938 [1909].

19) Erdmann u. van der Smissen, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **361**, 32 [1908].

20) Hofmann, Jahresber. d. Chemie **1862**, 335.

21) Caro, Zeitschr. f. angew. Chemie **1898**, 845.

22) Bamberger u. Tschirner, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 1675 [1899].

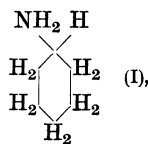
23) Glaser, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **142**, 364 [1867].

oder durch Natriumsuperoxyd oxydiert werden. Azobenzol entsteht mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung¹⁾ (neben Ammoniak und Oxalsäure²⁾), durch Kochen einer wässrigen Anilinlösung mit Wasserstoffsuperoxyd³⁾ (neben anderen Produkten)⁴⁾ ⁵⁾, oder mit Bleisuperoxyd⁶⁾ aus dem Chlorhydrat. Oxydation mit Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung⁷⁾. Chromsäureanhydrid oxydiert zu Chinon und Hydrochinon⁸⁾, unterchlorige Säure neben anderen Produkten zu p-Chinonchlorimid⁷⁾, Salzsäure und Kaliumchlorat zu Chloranil und Trichlorphenol⁹⁾. Leitet man durch siedendes Anilin andauernd Luft, so bräunt es sich und ist nach 25 Tagen fest¹⁰⁾. Am wichtigsten ist die Oxydation des Anilins in saurer Lösung zu dem sogenannten Anilinschwarz, das als sehr echtes Schwarz direkt auf der Baumwollfaser durch Oxydation erzeugt wird. Dabei entsteht zunächst das grüne Emeraldin, das durch Kaliumbichromat in das Anilinschwarz übergeführt wird. Durch die grünliche Chromoxydasche sind solche Anilinschwarzfärbungen zu erkennen. Chemische Kinetik der Oxydation mit Schwefelsäure¹¹⁾ mit und ohne Katalysator.

Auf Oxydationsprozessen beruhen auch einige Farbenreaktionen. Zustandekommen der Chlorkalkreaktion des Anilins¹²⁾: durch das Chloramin unter primärer Bildung von Phenylchloramin ($C_6H_5 \cdot NH_2 + NH_2Cl \rightarrow C_6H_5NHCl$). Das Phenylchloramin löst sich nach kurzer Zeit mit der bekannten blavioletten Farbe; die rein blaue Farbe des hierbei gebildeten blauen Indophenols ist durch gleichzeitig entstandenes gelbes Azobenzol und gelbes Phenylchinondiimid $C_6H_5 \cdot N = C_6H_4 = NH$ in die violette Mischfarbe verwandelt.

Durch Überleiten von Anilindämpfen mit überschüssigem Wasserstoff über auf 190° erhitztes Nickel¹³⁾, oder durch Erhitzen des Anilins mit Nickeloxyd und auf 115—120 Atm. komprimierten Wasserstoff auf 220—230°¹⁴⁾ entsteht

Cyclohexylamin



Dicyclohexylamin $C_6H_{11} \cdot NH \cdot C_6H_{11}$ (II) und **Cyclohexylanilin** $C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_{11}$ (III).

I.: Farblose Flüssigkeit von alkalischem betäubenden Geruch, Siedep. 134° (korr.), spez. Gewicht 0,87 bei 0°/0°. Starke Base; Hydrochlorid $C_6H_{11} \cdot NH_2 \cdot HCl$. Schmelzpt. 206°; leicht löslich in Wasser, Alkohol; sehr wenig in Äther.

II.: $C_{12}H_{23}N$. Siedep. 145° bei 30 mm, 250° unter geringer Zersetzung. Spez. Gewicht 0,936 bei 0°/0°. Schmelzpt. 20°.

III.: $C_{12}H_{17}N$. Schwachgelbe Flüssigkeit; Siedep. 171° bei 30 mm; 275° unter starker Zersetzung. Spez. Gewicht 1,016 bei 0°/0°.

Eine Elimination der NH_2 -Gruppe durch Wasserstoff erfolgt direkt bei der Reduktion des Nitrobenzols mit Essigsäure und Eisen unter Druck (bei $8\frac{1}{2}$ Atm.)¹⁵⁾.

¹⁾ Glaser, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **142**, 364 [1867].

²⁾ Hoogewerff u. van Dorp, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **10**, 1936 [1877]; **12**, 1202 [1878].

³⁾ Leeds, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **14**, 1384 [1881].

⁴⁾ Prud'homme, *Bulletin de la Soc. chim.* [3] **7**, 622 [1892].

⁵⁾ Schunck u. Marchlewski, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **25**, 3574 [1892].

⁶⁾ Börnstein, *Chem. Centralbl.* **1899**, II, 100.

⁷⁾ Bamberger u. Tschirner, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **31**, 1523 [1898]; **32**, 342 [1899]; *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **311**, 78 [1900].

⁸⁾ Hofmann, *Jahresber. d. Chemie* **1863**, 415.

⁹⁾ Hofmann, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **47**, 67 [1843].

¹⁰⁾ Istrati, *Compt. rend. de l'Acad. des Sc.* **135**, 742 [1902].

¹¹⁾ Bredig u. Brown, *Zeitschr. f. physikal. Chemie* **46**, 502 [1903].

¹²⁾ F. Raschig, *Zeitschr. f. angew. Chemie* **20**, 2065 [1909]. — Vgl. R. Nietzki, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **27**, 3263 [1894].

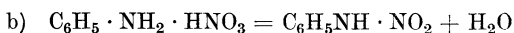
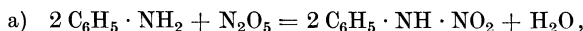
¹³⁾ Sabatier u. Senderens, *Chem. Centralbl.* **1904**, I, 884.

¹⁴⁾ Ipatiew, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **41**, 991 [1908].

¹⁵⁾ Scheurer, *Bulletin de la Soc. chim.* **1862**, 43.

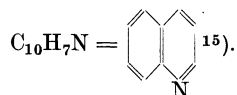
Anilin liefert beim Erhitzen mit Estern auf 200—206° Acylderivate, das Chlorhydrat gibt Alkylderivate¹⁾. Fette werden durch Erhitzen mit Anilin in Glycerin und Säureanilide gespalten²⁾. Erhitzt man Anilin und Chlorzink oder salzsaures Anilin mit Alkoholen auf hohe Temperaturen, so tritt ein Alkylrest in den aromatischen Kern. Über die Einwirkungsprodukte von Schwefel auf Anilin und dessen Chlorhydrat³⁾. Einwirkung von Schwefelchlorür auf Anilin⁴⁾. Überführung des Einwirkungsprodukts aus Anilinchlorhydrat in einen substantiven Schwefelfarbstoff⁵⁾. Mit Schwefelkohlenstoff gibt Anilin unter Entziehung von H₂S Thio-carbanilid C₆H₅ · NH · CS · NHC₆H₅, Schmelzp. 151°, aber nur bei Gegenwart von etwas Schwefel⁶⁾. Arsenchlorür gibt Arsenanilindichlorid AsNH(C₆H₅)Cl₂ und Arsendianilinchlorid As(NH · C₆H₅)₂Cl⁷⁾; Produkte bei lang fortgesetzter Einwirkung des Arsenchlorür⁸⁾. Einwirkung von Arsensäure auf Anilin: siehe Arsanilsäure⁹⁾.

Bei der Einwirkung von Stickstoffpentoxyd auf Anilin¹⁰⁾ oder von Essigsäureanhydrid auf salpetersaures Anilin¹¹⁾ entsteht ein Nitroamin (Diazosäure):



nebst anderen Produkten¹²⁾.

Anilin gibt beim Erhitzen mit Dichloräther das Anilid C₂H₃Cl · NC₆H₅, bei höherer Temperatur Indol¹³⁾. Mit Glycerin und Chlorzink entsteht Skatol¹⁴⁾. Mit Glycerin und Schwefelsäure gibt Anilin bei Gegenwart von Nitrobenzol (als Oxydationsmittel) Chinolin



Mit Chloressigsäure gibt Anilin Phenylglycin C₆H₅ · NH · CH₂ · COOH, das in der Kalischmelze Indigo liefert. Das Phenylglycin bzw. sein Nitril C₆H₅ · CH₂ · CN kann aus Anilin auch durch Umsetzung mit Formaldehyd, Bisulfit und Cyankalium gewonnen werden.

Anilinsalze: Elektrische Leitfähigkeit des Hydrochlorids¹⁶⁾ 17) und Sulfats¹⁶⁾. Elektrometrische Bestimmung der Hydrolyse des Chlorhydrats¹⁸⁾. Zersetzungsspannung der salz- und schwefelsauren Lösung¹⁹⁾. Hydrolyse des Acetats und Hydrochlorids in verdünntem Alkohol²⁰⁾. Bildungswärme der Anilinsalze²¹⁾.

Salzsaures Anilin C₆H₅NCl = C₆H₅ · NH₂ · HCl. Große Blätter oder Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Schmelzp. 192°²²⁾. Schmelzp. 198°, Siedep. 243° bei

1) Niementowski, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 3071 [1897].

2) Liebreich, D. R. P. 136 274; Chem. Centralbl. **1902**, II, 1350. — Vgl. dagegen Kulka, Chem. Rev. **16**, 30 [1909].

3) K. A. Hofmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 2807 [1894]. — O. Hinsberg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **38**, 1130 [1905].

4) Edeleanu, Bulletin de la Soc. chim. [3] **5**, 173 [1891].

5) Société St. Denis, D. R. P. 113 893; Chem. Centralbl. **1900**, II, 797.

6) Hugershoff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 2245 [1899].

7) Anschütz, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **261**, 284 [1891].

8) Morgan u. Micklethwait, Journ. Chem. Soc. **95**, 1473 [1909].

9) Seite 226.

10) Bamberger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 584 [1894].

11) Bamberger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 400 [1895].

12) Hoff, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **311**, 101 [1900].

13) Berlinerblau, Monatshefte f. Chemie **8**, 181 [1887].

14) O. Fischer u. Grimm, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 710 [1883].

15) Skraup, Monatshefte f. Chemie **1**, 317 [1880]. — Königs, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **13**, 911 [1880].

16) v. Niementowski u. v. Roszkowski, Zeitschr. f. physikal. Chemie **22**, 148 [1897].

17) Bredig, Zeitschr. f. physikal. Chemie **13**, 322 [1894].

18) Denfan, Proc. Chem. Soc. **23**, 260 [1907]; Journ. Chem. Soc. **93**, 41 [1908].

19) Gilchrist, Journ. of physical. Chemie **8**, 539 [1904].

20) Vesterberg, Arkiv för Kemi, Miner. och Geol. **2**, Nr. 37, 1—18 [1907]; Chem. Centralbl. **1907**, II, 1328.

21) Berthelot, Annales de Chim. et de Phys. [6] **21**, 355 [1890].

22) Pinner, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 1083 [1881].

728 mm, 245° bei 760 mm¹⁾. Spez. Gewicht 1,2215 bei 4°²⁾. Platinchloriddoppelsalz (C₆H₅ · NH₂ · HCl)₂PtCl₄, gelbe Nadeln³⁾.

Bei -75° gibt Anilin das Chlorid C₆H₅ · NH₂ · 3 HCl⁴⁾.

Anilinnitrat C₆H₈O₃N = C₆H₅ · NH₂ · HNO₃. Spez. Gewicht 1,358 bei 4°⁵⁾. Bildet bei 190° Nitranilin⁶⁾, Einwirkung von Acetanhydrid⁷⁾.

Anilinsulfat C₁₂H₁₆O₄N₂S = (C₆H₅ · NH₂)₂ · H₂SO₄. Krystallisiert mit 1/2 H₂O⁸⁾. Spez. Gewicht 1,377 bei 4°. Leicht löslich in Wasser, schwer löslich in abs. Alkohol, unlöslich in Äther.

Anilinbichromat C₁₂H₁₆O₇N₂Cr = (C₆H₅ · NH₂) · H₂Cr₂O₇. Gelbe, monokline Prismen. Löslichkeit in 1000 T. Wasser 4,63 T. bei 15°⁹⁾.

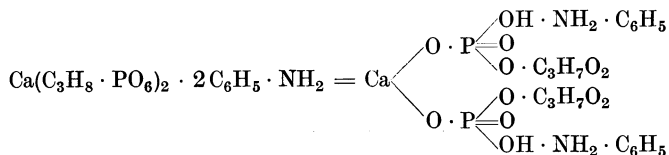
Anilinperchromat C₆H₈O₅NCr = C₆H₅ · NH₂ · CrO₅H. Durch Mischen einer ätherischen Überechromsäurelösung mit einer ätherischen Anilininlösung¹⁰⁾ und Fällen mit Ligroin. Permanganatähnliche Krystalle; in Äther leicht löslich, in Benzol und Ligroin unlöslich. Zersetzen sich leicht, meist unter Explosion.

Anilinyposulfid C₁₂H₁₆O₃N₂S₂ = (C₆H₅ · NH₂)₂ · H₂S₂O₃. Aus Anilinchlorhydrat und Natriumhyposulfidlösung¹¹⁾. Unbeständig, verliert SO₂¹²⁾.

Anilinborat¹³⁾ wird durch Wasser sofort in seine Komponenten zerlegt. Kann durch Erhitzen der Komponenten unter Wasserausschluß in absolut alkoholischer Lösung erhalten werden¹⁴⁾.

Anilincyanid. Der wässrigen Lösung wird durch Äther alles Anilin entzogen¹⁵⁾.

Glycerinphosphorsaures Anilincalcium C₁₈H₃₀O₁₂N₂P₂Ca



Ist in Wasser und Alkohol fast unlöslich¹⁶⁾.

Milchsaures Anilin C₆H₁₃O₃N = NH₂ · C₆H₅ · CH₃ · CH(OH) · COOH. Scheidet sich beim Abkühlen der wässrigen Lösung auf -5° fast quantitativ ab; aus wenig Wasser farblose, kleine Nadeln. Schmelzp. 29°. Soll zur Abscheidung von Milchsäure aus der wässrigen Lösung geeignet sein¹⁷⁾.

Anilinquecksilberchlorid C₁₂H₁₄N₂Cl₂Hg = 2 C₆H₅ · NH₂ · HgCl₂ (Gerhardt)¹⁸⁾. Beim Vermischen kalter, alkoholischer Lösungen von Anilin und Quecksilberchlorid.

Anilinaluminiumbromid¹⁹⁾ AlBr₃ · 2 C₆H₅ · NH₂: Schmelzp. 90°; AlBr₃ · 3 C₆H₅ · NH₂: Schmelzp. 114°; AlBr₃ · 4 C₆H₅ · NH₂: Schmelzp. 105°; AlBr₃ · 8 C₆H₅ · NH₂: Schmelzp. 112°.

1, 3, 5-Trinitrobenzolanilin C₆H₅ · NH₂ · C₆H₃(NO₂)₃. Siehe Trinitrobenzol, S. 178. Glänzend rote Blättchen aus Benzol; feine, lange orangefarbene Nadeln aus Alkohol. Schmelzp. 123—124°. Ziemlich löslich in warmem Benzol, fast unlöslich in kaltem Alkohol. Verliert an der Luft und beim Waschen mit Alkohol Anilin²⁰⁾.

1) Ullmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 1699 [1898].

2) Schröder, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 613 [1879].

3) Hofmann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **47**, 60 [1843].

4) Korzinski, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 4379 [1908].

5) Schröder, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 1066 [1879].

6) Béchamp, Jahresber. d. Chemie **1861**, 495.

7) Hoff, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **311**, 101 [1900].

8) Hitzel, Bulletin de la Soc. chim. [3] **11**, 1054 [1894].

9) Girard, Annales de Chim. et de Phys. [6] **22**, 403 [1891].

10) Wiede, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 2187 [1897].

11) Wahl, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **133**, 1215 [1901].

12) Lumière u. Seyewetz, Bulletin de la Soc. chim. [3] **33**, 67 [1904].

13) Ditte, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **105**, 816 [1887].

14) Spiegel, Berichte d. Deutsch. pharmaz. Gesellschaft **14**, 350 [1904].

15) Claus u. Merck, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 2737 [1883].

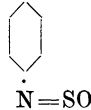
16) Adrian u. Trillat, Bulletin de la Soc. chim. [3] **19**, 687 [1897].

17) Blumenthal u. Chain, Chem. Centralbl. **1906**, I, 1718.

18) Gerhardt, Traité de chimie organique.

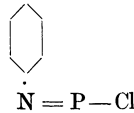
19) Kablukow u. Ssachanow, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **41**, 1755 [1909]; Chem. Centralbl. **1910**, I, 913.

20) Hepp, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **215**, 356 [1882].

Thionylanilin $C_6H_5N : SO$ 

Durch Erhitzen von 1 T. Thionylchlorid $SO_2\text{Cl}_2$ und 1 T. Anilinchlorhydrat in 2 T. Benzol¹⁾. Gelbes Öl, siedet fast unzersetzt bei 200° ²⁾. Spez. Gewicht 1,2360. In abs. Alkohol unzersetzt löslich, durch Wasser wird es in Anilin und SO_2 gespalten.

Phenylsulfaminsäure $C_6H_5NHSO_3H$. Existiert nur in den Salzen. Aus Anilin und SO_3 oder $SO_2\text{Cl}_2$ in Chloroformlösung³⁾; oder durch Erhitzen von Anilin mit Amidosulfonsäure $NH_2 \cdot SO_2 \cdot OH$ ⁴⁾. Ammoniumsalz, Schmelzp. 152° ⁴⁾. Anilinsalz, Schmelzp. 192° ⁵⁾. Bildet sich auch beim Vermischen benzolischer Lösungen von Thionylanilin und Phenylhydroxylamin⁶⁾.

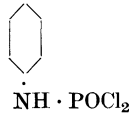
Phosphorphenylamine: Phosphazobenzolchlorid $C_6H_5N : PCl$ 

Aus Anilinchlorhydrat und Phosphortrichlorid⁷⁾. Schmelzp. $136-137^\circ$. Liefert mit Phenolnatrium

Phenoxyphosphazobenzol⁷⁾ $C_6H_5N : P(OC_6H_5)$. Schmelzp. $189-190^\circ$; mit Anilin⁸⁾

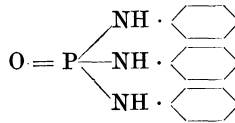
Phosphazobenzolanilid $C_6H_5 \cdot N : P \cdot NH \cdot C_6H_5 + H_2O$. Schmelzp. $152-153^\circ$.

Anilidophosphorsäuredichlorid $C_6H_5ONCl_2P = C_6H_5 \cdot NH \cdot POCl_2$



Aus Anilinchlorhydrat und Phosphoroxychlorid $POCl_3$ ⁹⁾. Schmelzp. 84° .

Orthophosphorsäureanilid $C_{18}H_{12}ON_3P$, $(C_6H_5 \cdot NH)_3 \cdot PO$



Aus Anilin und $POCl_3$ ¹⁰⁾. Schmelzp. 208° .

Oxyphosphazobenzolanilid $C_{12}H_{11}ON_2P = C_6H_5NH \cdot PO : N \cdot C_6H_5$, $(C_{24}H_{22}O_2H_4P_2 ?)$. Endprodukt der Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Anilin¹¹⁾. Schmelzp. 357° .

1) Michaelis u. Herz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 746 [1891]; D. R. P. 59 062; Friedländers Fortschritte der Teerfarbenfabrikation **3**, 990.

2) Michaelis, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **274**, 201 [1893].

3) Traube, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 1654 [1890].

4) Paal u. Kretschmer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 1244 [1894]. — Paal u. Jänicke, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 3161 [1895].

5) Wagner, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 1158 [1886].

6) Michaelis u. Petow, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 988 [1898].

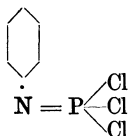
7) Michaelis u. Schröter, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 491 [1894].

8) Michaelis u. Schröter, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 495 [1894].

9) Michaelis u. Schulze, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 2939 [1893].

10) Schiff, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **101**, 302 [1857]. — Michaelis u. Soden, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **229**, 335 [1885].

11) Michaelis u. Schulze, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 716 [1894]; Annalen d. Chemie u. Pharmazie **326**, 129 [1903].

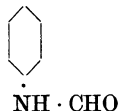
Trichlorphosphanil $C_6H_5N = PCl_3$ 

Aus Anilinchlorhydrat und Phosphorpentachlorid bei 170° als weißes Sublimat erhalten¹⁾.

Arsenphenylamine: Arsenanilidodichlorid $C_6H_5NHAsCl_2$. Aus Anilin und Arsen-trichlorid in abs. ätherischer Lösung²⁾. Gelbes Krystallpulver aus Äther. Schmelzp. $86-87^\circ$. Zersetzt sich an feuchter Luft. — **Arsendianilidomonochlorid** $(C_6H_5NH)_2AsCl$. Aus Arsen-trichlorid und überschüssigem Anilin in ätherischer Lösung³⁾. Schmelzp. $127-128^\circ$. — **Arsenanilidodibromid** $C_6H_5 \cdot NHAsBr_2$. Analog dargestellt wie das Dichlorid⁴⁾. Gelbe Krystalle. Schmelzp. $111-113^\circ$. Sehr zersetzlich.

Anilin und Arsensäure s. Seite 226.

Anilide: Formanilid C_7H_7NO , $C_6H_5 \cdot NH \cdot CHO$ ⁵⁾



Anilin wird mit 1 Mol. möglichst konz. Ameisensäure⁶⁾ erst auf dem Wasserbade unter vermindertem Druck (zur Verjagung des Wassers) erhitzt, dann bei gewöhnlichem Druck destilliert, bis das Thermometer 250° zeigt, dann der Inhalt des Destilliergefäßes ausgeleert⁷⁾. Das Natriumsalz wird aus 1 Mol. Orthoameisensäureäther $H \cdot C(OOC_2H_5)_3$, 1 Mol. Natriumäthylat und 1 Mol. Anilin in ätherischer Lösung erhalten⁸⁾. Monokline⁹⁾, vierseitige Prismen. Schmelzp. 46° . Siedep. 216° bei 120 mm¹⁰⁾. Spez. Gewicht 1,1473 bei $15^\circ/15^\circ$ ¹¹⁾. Molekulare Verbrennungswärme 861,4 Cal.¹²⁾. Elektrische Leitfähigkeit¹³⁾. Ziemlich löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Verseifungsgeschwindigkeit mit Natronlauge¹⁴⁾. Bei der Verfütterung an Kaninchen tritt p-Aminophenol im Harn auf¹⁰⁾.

Formanilidnatrium $C_6H_5 \cdot N \cdot Na \cdot CHO + H_2O$. Aus Formanilid und konz. Natronlauge¹⁵⁾; durch Alkohol daraus als glänzende Blättchen abgeschieden⁶⁾. Wird durch Wasser zerlegt.

Formanilidsilber $C_6H_5 \cdot N \cdot Ag \cdot CHO$. Amorpher Niederschlag¹⁶⁾. Liefert beim Erhitzen mit Jodmethyl **Methylisoformanilid** $C_6H_5 \cdot N : CH \cdot OCH_3$ ¹⁹⁾, Siedep. $196-197^\circ$; mit Jodäthyl **Äthylisoformanilid**¹⁷⁾ $C_6H_5 \cdot N : CH \cdot OC_2H_5$, Siedep. 212° ; mit überschüssigem Jodäthyl¹⁸⁾ bei 100° **N-Äthylformanilid**¹⁹⁾ $C_6H_5 \cdot N \cdot (C_2H_5) \cdot HCO$, Siedep. 258° (i. D.) bei 728 mm. **N-Methylformanilid** $C_6H_5 \cdot N(CH_3)HCO$. Aus Natriumformanilid und JCH_3 ²⁰⁾,

¹⁾ Michaelis u. Kuhlmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 2212 [1895]. — Gilpin, Amer. Chem. Journ. **19**, 354 [1897]; **27**, 444 [1902].

²⁾ Anschütz u. Weyer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **261**, 282 [1891]. — Vgl. Morgan u. Micklethwait, Journ. Chem. Soc. **95**, 1473 [1909].

³⁾ Anschütz u. Weyer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **261**, 282 [1891].

⁴⁾ Anschütz u. Weyer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **261**, 288 [1891].

⁵⁾ Gerhardt, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **60**, 310 [1846]. — Hofmann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **142**, 121 [1867].

⁶⁾ Tobias, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 2443, 2866 [1882].

⁷⁾ Wallach u. Wüsten, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 145 [1883].

⁸⁾ Claisen, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **287**, 370 [1895].

⁹⁾ Wheeler, Smith u. Warren, Amer. Chem. Journ. **19**, 765 [1897].

¹⁰⁾ Kleine, Zeitschr. f. physiol. Chemie **22**, 327 [1896].

¹¹⁾ Perkin, Journ. Chem. Soc. **69**, 1246 [1896].

¹²⁾ Stohmann, Journ. f. prakt. Chemie [2] **52**, 60 [1895].

¹³⁾ Ewan, Journ. Chem. Soc. **69**, 96 [1896].

¹⁴⁾ Davis, Journ. Chem. Soc. **95**, 1397 [1909].

¹⁵⁾ Hofmann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **142**, 121 [1867].

¹⁶⁾ Comstock u. Kleeberg, Amer. Chem. Journ. **12**, 498 [1890].

¹⁷⁾ Comstock u. Clapp, Amer. Chem. Journ. **13**, 527 [1891].

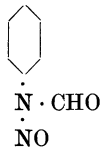
¹⁸⁾ Wheeler u. Johnson, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 40 [1899].

¹⁹⁾ Pictet u. Crépieux, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 1108 [1888].

²⁰⁾ Norton u. Livermore, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 2273 [1887].

Schmelzp. 12,5°, Siedep. 243—244°, oder aus Methylanilin und Ameisen-Essigsäureanhydrid¹⁾, Schmelzp. 8°, Siedep. 142° bei 20 mm, spez. Gewicht 1,107 bei 0°, entsteht auch durch Erhitzen des Methylisofornanilids (s. oben) auf 230—240° zu etwa 30—40%²⁾.

Nitrosoformanilid $C_7H_6O_2N_2$, $C_6H_5 \cdot N(NO) \cdot CHO$



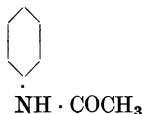
Aus Formanilid und salpetriger Säure in gekühlter Eisessiglösung³⁾. Gelblichweiße Nadeln. Schmelzp. 39°. Sehr zersetzlich.

Formylchloraminobenzol, Phenylformylstickstoffchlorid $C_7H_6ONCl = C_6H_5 \cdot NCl \cdot CHO$.

Aus einer gesättigten wässrigen Formanilidlösung mit unterchlorigsaurem Natrium⁴⁾, oder mit überschüssigem Kaliumbicarbonat und Chlorkalk⁵⁾. Prismen aus Chloroform-Äther. Schmelzp. 47°⁵⁾; Schmelzp. 43—44°⁴⁾.

Formylbromaminobenzol $C_7H_6ONBr = C_6H_5 \cdot NBr \cdot CHO$. Analog der Chlorverbindung⁴⁾⁵⁾. Blaßgelbe Prismen. Schmelzp. 88—89° unter geringer Zersetzung⁵⁾. Schmelzpunkt 55—57°⁴⁾.

Acetanilid⁶⁾ (**Antifebrin**) C_8H_9NO , $C_6H_5 \cdot NH \cdot COCH_3$



Durch 1—2 tägiges Kochen von Anilin mit Eisessig⁷⁾ oder durch Erhitzen mit wasserhaltiger Essigsäure unter Druck⁸⁾. Durch 1 stündiges Erhitzen von Anilinchlorhydrat mit etwas mehr als der gleichen Menge Acetanhydrid auf 130—140°⁹⁾. Aus wässriger Lösung von Anilin oder Anilinchlorhydrat mit Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von Natriumacetat¹⁰⁾. Man destilliert das gebildete Acetanilid und reinigt durch Umkrystallisieren aus Benzol. Rhombische¹¹⁾ Tafeln aus Wasser. Schmelzp. 112°⁶⁾, Schmelzp. 115—116°¹²⁾. Siedep. 301,5° (i. D.) bei 725 mm, 303,8° (i. D.) bei 760 mm¹³⁾, 305° (i. D.)¹⁴⁾. Löslichkeit in Wasser: 0,46% bei 20°, 0,84% bei 50°; 3,45% bei 80°¹²⁾. Löslichkeit in Alkohol von verschiedener Stärke¹⁵⁾. Molekulare Verbrennungswärme 1010,8 Cal.¹⁶⁾, 1016,1 Cal.¹⁷⁾. Einwirkung von Phosphorpentachlorid¹⁸⁾, von Quecksilberacetat bei 100—115°¹⁹⁾. Acetanilid geht, innerlich genommen, teilweise als p-Acetaminophenylschwefelsäure $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} \text{O} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{OH} \\ \text{NH} \cdot \text{COCH}_3 \end{array} \right\rangle$ 1 in den Harn über; im Hundeharn erscheint Oxycarbanil $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} \text{NH} \\ \text{O} \end{array} \right\rangle \text{CO}$, im Kaninchenharn p-Aminophenol²⁰⁾. Geschwin-

1) Béhal, D. R. P. 115 334; Chem. Centralbl. **1900**, II, 1141.

2) Wislicenus u. Goldschmidt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 1470 [1900].

3) Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 959 [1877].

4) Slosson, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 3268 [1895].

5) Chattaway u. Orton, Journ. Chem. Soc. **75**, 1049 [1899]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 3579 [1899].

6) Gerhardt, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **87**, 164 [1853].

7) Williams, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **131**, 288 [1864].

8) Matheson u. Co., D. R. P. 98 070; Chem. Centralbl. **1898**, II, 743.

9) Franzen, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 2468 [1909].

10) Pinnow, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 419 [1900].

11) Bücking, Jahresber. d. Chemie **1877**, 679.

12) Pawlewski, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 661 [1898]; **32**, 1425 [1899].

13) Pictet u. Crépieux, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 1111 [1888].

14) Perkin, Journ. Chem. Soc. **69**, 1217 [1896].

15) Holleman u. Antusch, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **13**, 293 [1894].

16) Stohmann, Journ. f. prakt. Chemie [2] **52**, 60 [1895].

17) Berthelot u. Fogh, Bulletin de la Soc. chim. [3] **4**, 230 [1890].

18) Wallach, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **184**, 86 [1879].

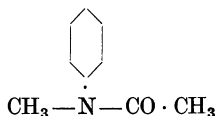
19) Pesci, Chem.-Ztg. **23**, 58 [1899].

20) Kleine, Zeitschr. f. physiol. Chemie **22**, 327 [1896].

digkeit der Acetanilidbildung aus Anilin und Essigsäure¹). Einfluß der Konzentration der Essigsäure auf die Acetanilidbildung²). Verseifungsgeschwindigkeit mit Natronlauge³). Nachweis und Reaktionen des Acetanilids⁴)⁵). Nachweis in Pyramidon durch Ausziehen mit Benzol⁶). Schnellbestimmung in Neuralgiemitteln (neben Coffein, Salol, Natriumdicarbonat, Zucker u. a.) durch Verseifen mit Salzsäure und Titration des Anilins nach Vaubel und Riedel mit Kaliumbromat (Phenacetin und Antipyrin stören die Titration)⁷).

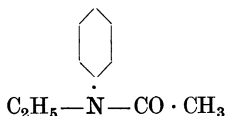
Natriumacetanilid $C_6H_5 \cdot NNa \cdot COCH_3$ ⁸). Aus 1 Mol. Natriumäthylat und 1 Mol. Acetanilid in konz. Lösung bei 150—160° ⁹). Krystallinisches Pulver. Gibt mit Jodmethyl

Methylacetanilid ¹⁰) $C_9H_{10}OH$, $C_6H_5 \cdot N \cdot CH_3 \cdot COCH_3$



Schmelzpt. 101—102°. Siedep. 245°, Siedep. 253° (i. D.) bei 712 mm. Schmelzpt. 102—104°. Ist unter dem Namen Exalgin als Antineuralgicum empfohlen worden.

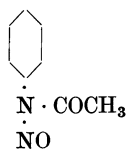
Äthylacetanilid $C_{10}H_{13}ON$, $C_6H_5 \cdot N \cdot C_2H_5 \cdot COCH_3$



Aus Acetanilidnatrium und Jodäthyl¹¹), oder aus Acetanilid, alkoholischem Kali und Bromäthyl¹²). Schmelzpt. 54,5° ¹³). Siedep. 258° (i. D.) bei 731 mm¹⁴).

Äthylisoacetanilid, **Acetanilid-o-äthyläther** $C_{10}H_{13}ON = C_6H_5 \cdot N : CH(OC_2H_5)$. Zu dem heißen Gemisch von Acetanilid (13,5 g) und Äthyljodid (47 g) wird trocknes Silberoxyd (35 g) zugefügt¹⁵). Flüssigkeit, Siedep. 207—208°.

Nitrosoacetanilid $C_8H_8O_2N_2C_6H_5 \cdot N \cdot (NO) \cdot COCH_3$



Schmelzpt. 41—42°. Sehr unbeständig¹⁶); glänzende Nadeln. Schmelzpt. 50,5—51° ¹⁷). Verhält sich vielfach wie ein Diazoderivat¹⁸).

¹) Menschutkin, Journ. f. prakt. Chemie [2] **26**, 608 [1882]; Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **16**, 358 [1884].

²) Tobias, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 2868 [1882].

³) Davis, Journ. Chem. Soc. **95**, 1397 [1909].

⁴) Referiert: Zeitschr. f. analyt. Chemie **27**, 666 [1888]; **28**, 103 [1889].

⁵) Schär, Zeitschr. f. analyt. Chemie **35**, 121 [1896]. — Platt, Journ. Amer. Chem. Soc. **18**, 142 [1896].

⁶) Saporetti, Chem. Centralbl. **1909**, II, 469.

⁷) Seidell, Journ. Amer. Chem. Soc. **29**, 1091 [1907].

⁸) Bunge, Annalen d. Chemie u. Pharmazie, Suppl. **7**, 122 [1870].

⁹) Seifert, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 1358 [1885].

¹⁰) Hepp, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 328 [1877].

¹¹) Elsbach, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 690 [1882].

¹²) Pictet, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 3423 [1887].

¹³) Reinhardt u. Städel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 30 [1883].

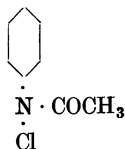
¹⁴) Pictet u. Crépieux, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 1108 [1888].

¹⁵) Lander, Journ. Chem. Soc. **77**, 737 [1900].

¹⁶) Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **9**, 463 [1876].

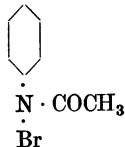
¹⁷) Bamberger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 915 [1894].

¹⁸) Bamberger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 368 [1898].

Acetylchloraminobenzol, Phenylacetylnitroschlorid C_6H_5ONCl , $C_6H_5 \cdot N(Cl) \cdot COCH_3$ 

Aus Acetanilid und Chlorkalk in essigsaurer Lösung¹⁾, oder aus der gesättigten wässrigen Lösung des Acetanilids mit Natriumhypochloritlösung²⁾, oder durch Behandeln von in gesättigter, wässriger Kaliumbicarbonatlösung suspendiertem, Acetanilid mit Chlorkalk³⁾. Schmelzp. 91°. In kaltem Wasser kaum löslich. Wird von Natronlauge in Acetanilid und NaOCl zerlegt. Lagert sich beim Erhitzen auf 172°, bei der Einwirkung von Säuren und von Alkohol in $p\text{-ClC}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{COCH}_3$ (und $o\text{-Cl-C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NHCOCH}_3$) um, ist aber bei Ausschluß von Säure beständig⁴⁾. Gleichgewicht $C_6H_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{COCH}_3 + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons C_6H_5 \cdot \text{NCl} \cdot \text{COCH}_3 + \text{HCl}$ ⁵⁾.

Acetylbromaminobenzol, Phenylacetylnitrosbromid C_6H_5ONBr , $C_6H_5 \cdot N(Br) \cdot COCH_3$ ^{6) 7)}.



Schwefelgelbe, durchsichtige Platten aus Petroleumäther. Schmelzp. 88°⁷⁾; Schmelzp. 75—80°⁶⁾.

Carbanilsäuremethylester $C_7H_7O_2N = C_6H_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3$. Aus Chlorameisensäureester $\text{Cl} \cdot \text{COOCH}_3$ und überschüssigem Anilin in Gegenwart von Wasser⁸⁾. Schmelzp. 47°.

Carbanilsäureäthylester, Phenylurethan $C_9H_{11}NO_2 = C_6H_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ ⁹⁾. Schmelzp. 51,5—52°¹⁰⁾; Siedep. 237—238° unter geringer Zersetzung¹¹⁾. Bildet sich zu 70% aus Benzamid $C_6H_5 \cdot \text{CONH}_2$, Brom und Natriumäthylat¹²⁾. Tafelchen. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther.

Phenylharnstoff $C_7H_8ON_2 = C_6H_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$. Aus Anilinsulfat und cyansaurem Kalium¹³⁾. Aus Carbanil $C_6H_5 \cdot \text{N} = \text{CO}$ und Ammoniak¹⁴⁾. Monokline Nadeln. Schmelzp. 147°. Wenig in kaltem, reichlich in siedendem Wasser löslich.

Carbanilid, s-Diphenylharnstoff $C_{13}H_{12}O_2N = \text{CO} \begin{array}{l} \text{NHC}_6\text{H}_5 \\ \text{NHC}_6\text{H}_5 \end{array}$. Aus Anilin (3 T.) und Harnstoff (1 T.) bei 150—170°¹⁵⁾, besser aus gleichen Molekülen Phenylharnstoff und Anilin bei 180—190°¹⁶⁾. Aus Anilin und Kohlenoxychlorid^{17) 18)}. Aus Anilin und Phenylurethan bei 160°¹⁹⁾. Aus Phenylisocyanat und Wasser²⁰⁾. Aus Phenylharnstoff beim Kochen mit Wasser²¹⁾. Prismen aus Alkohol. Schmelzp. 235°¹⁶⁾. Schmelzp. 237—238°²¹⁾. Siedep. 260°¹⁸⁾. Sehr wenig löslich in Wasser, reichlich löslich in Alkohol und Äther.

1) Bender, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 2272 [1886].

2) Slosson, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 3268 [1895].

3) Chattaway u. Orton, Journ. Chem. Soc. **75**, 1050 [1899].

4) Armstrong, Journ. Chem. Soc. **77**, 1047 [1900].

5) Orton u. Jones, Journ. Chem. Soc. **95**, 1456 [1909].

6) Slosson, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 3266 [1895].

7) Chattaway u. Orton, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 3577 [1899].

8) Hentschel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 978 [1885].

9) Weddige, Journ. f. prakt. Chemie [2] **10**, 207 [1874].

10) Wilm u. Wischin, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **147**, 157 [1868].

11) Hofmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **3**, 654 [1870].

12) Jeffreys, Amer. Chem. Journ. **22**, 41 [1899].

13) Hofmann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **57**, 265 [1898]. — Weith, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **9**, 820 [1876].

14) Hofmann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **74**, 13 [1850].

15) Bayer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **131**, 252 [1864].

16) Weith, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **9**, 821 [1876].

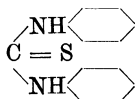
17) Hofmann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **70**, 138 [1866].

18) Hentschel, Journ. f. prakt. Chemie [2] **27**, 499 [1883].

19) Wilm u. Wischin, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **147**, 160 [1868].

20) Hofmann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **74**, 15 [1850].

21) Joung u. Clark, Journ. Chem. Soc. **73**, 367 [1898].

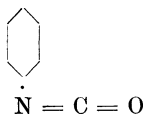
Diphenylsulfoharnstoff, Sulfocarbanilid $C_{13}H_{12}H_2S$, $C_6H_5 \cdot NHCS \cdot NHC_6H_5$ ¹⁾

Man kocht zur Darstellung des Sulfocarbanilids Anilin mit 1 Mol. alkoholischem Kaliumhydroxyd und überschüssigem Schwefelkohlenstoff 1 Stunde lang, säuert an und verjagt den Alkohol²⁾; oder erhitzt Anilin mit Schwefelkohlenstoff in Alkohol unter Zusatz von 10% Schwefel³⁾. Man schüttelt ein Gemisch von 2 Mol.-Gew. Anilin und 1 Mol.-Gew. Schwefelkohlenstoff mit 1 Mol.-Gew. Wasserstoffsperoxyd in 3proz. Lösung⁴⁾. Trimetrische⁵⁾ Blättchen. Schmelzp. 153°⁶⁾, 150,5°⁷⁾. Spez. Gewicht 1,3205 bei 4°⁸⁾. Zerfällt bei der Destillation zum Teil in Schwefelwasserstoff, Schwefelkohlenstoff und Triphenylguanidin $N(C_6H_5):C(NH \cdot C_6H_5)_2$ ⁹⁾. Kaum löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol⁵⁾ und Äther. Löslich in Alkalien, aus der alkalischen Lösung schon durch Kohlensäure fällbar¹⁰⁾. — Thio-carbanilid geht durch heiße Schwefelsäure oder konz. Salzsäure¹¹⁾, am besten durch konz. Phosphorsäure¹²⁾, auch durch Kochen mit Essigsäureanhydrid¹³⁾ unter Abspaltung von Anilin, durch alkoholische Jodlösung unter gleichzeitiger Bildung von Triphenylguanidin¹⁴⁾ in

Phenylsenföf $C_6H_5N = CS$, farblose, senföfartig riechende Flüssigkeit, Schmelzp. —21°, Siedep. 221°, über. In alkoholischer Lösung wird Thiocarbanilid durch HgO zu Carbanilid $CO(NHC_6H_5)$ entschweifelt, in benzolischer Lösung aber zu

Carbodiphenylimid $C:(N \cdot C_6H_5)_2$ ¹⁵⁾. Dicke Flüssigkeit, Siedep. 218° bei 30 mm; 330—331° (korr.).

Phenylcarbonimid, Carbanil, Phenylisocyanat¹⁶⁾ C_7H_5NO , $C_6H_5 \cdot NCO$



Aus Oxanilid $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NHC_6H_5$ ¹⁷⁾, aus Carbanilid $(C_6H_5 \cdot NH)_2 \cdot CO$ ¹⁸⁾ oder aus Carbanilsäure¹⁹⁾ und Phosphorperoxyd. Zur Darstellung leitet man Kohlenoxychlorid $COCl_2$ über salzsaures Anilin (oder Diphenylharnstoff)²⁰⁾: $C_6H_5 \cdot NH_2 + COCl_2 = C_6H_5 \cdot NCO + 2HCl$. Entsteht auch aus Phenylsenföf $C_6H_5 \cdot NCS$ und HgO bei 170°²¹⁾ und aus Diazobenzolsalzen durch Einwirkung von Kaliumcyanat und Kupfer²²⁾. Beißend riechende Flüssigkeit, heftig zu Tränen reizend. Siedep. 166° bei 769 mm²³⁾. Spez. Gewicht 1,092 bei 15°.

1) Laurent u. Gerhardt, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **68**, 39 [1848]. — Hofmann, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **70**, 142 [1849].

2) Weith, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **6**, 967 [1873].

3) Hegershoff, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **32**, 2246 [1899].

4) v. Braun, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **33**, 2726 [1900].

5) Arzruni, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **19**, 1821 [1886].

6) Bamberger, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **14**, 2638 [1881].

7) Lellmann, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **221**, 21 [1883]. — Losanitsch, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **19**, 1821 [1886].

8) Schröder, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **12**, 1613 [1879].

9) Merz u. Weith, *Zeitschr. f. Chemie* **1868**, 513.

10) Rathke, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **12**, 772 [1879].

11) Merz u. Weith, *Zeitschr. f. Chemie* **1869**, 589.

12) Hofmann, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **15**, 986 [1882].

13) Werner, *Journ. Chem. Soc.* **59**, 400 [1888].

14) Hofmann, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **2**, 453, 457 [1869].

15) Weith, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **7**, 10 [1874]. — Schall, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **27**, 2696 [1894]; *Journ. f. prakt. Chemie* [2] **58**, 461 [1898].

16) Hofmann, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **74**, 9, 33 [1850].

17) Hofmann, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **74**, 33 [1850].

18) Hofmann, *Jahresber. d. Chemie* **1858**, 348.

19) Hofmann, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **3**, 655 [1870].

20) Hentschel, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **17**, 1284 [1884]; *D. R. P.* 29 929; *Friedländers Fortschritte der Teerfarbenfabrikation* **1**, 578.

21) Kühn u. Liebert, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **23**, 1536 [1890].

22) Gattermann, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **23**, 1225 [1890]; **25**, 1086 [1892].

23) Hofmann, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **18**, 764 [1886].

Zerfällt mit Wasser in Kohlensäure und Carbanilid $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. Es verbindet sich mit Alkoholen und Phenolen zu Carbanilsäureestern und dient deshalb zum Nachweis der alkoholischen Hydroxyle¹⁾. Ähnlich reagiert es mit der SH-Gruppe und dem Hydroxyl der Aldoxime und Ketoxime. Dagegen reagiert es nicht mit der C : O- und der C : S-Gruppe²⁾. Es verbindet sich aber mit der Methylengruppe des Acetessigesters $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COOR$ zu Acetmalonanilidsäureester $C_6H_5NH \cdot COCH \cdot (CO \cdot CH_3) \cdot COOR$ ³⁾. Diese und andere⁴⁾ Reaktionen gehen bei Abwesenheit von Wasser vor sich und eignen sich deshalb zu Konstitutionsbestimmungen⁵⁾.

Phenylcarbylamin, Phenylisocyanid $C_6H_5 \cdot N = C$. Aus Anilin (100 g) und Chloroform (214 g) beim Kochen mit alkoholischem Kali (240 g in 800 ccm 99 proz. Alkohol)⁶⁾. Aus Chloroform, Anilin und trockenem, gepulvertem Ätzkali⁷⁾. Bildung aus Phenylhydrazin⁸⁾. Farblose, abscheulich und anhaftend riechende Flüssigkeit von bitterem Geschmack. Siedet nicht unzersetzt bei 165—166°. Siedep. 64° bei 20 mm, 78° bei 40 mm. Spez. Gewicht 0,9775 bei 15°. Sehr leicht polymerisierbar und veränderlich. Wird bald hellblau, dann tiefblau und ist nach 3 Monaten in ein braunes Harz verwandelt.

Alkylierte Aniline. Durch Einwirkung von Alkylbromiden oder Alkyljodiden auf Anilin, schon bei gewöhnlicher Temperatur, entstehen sekundäre und tertiäre Basen, sowie quarternäre Ammoniumbasen⁹⁾. Auch durch Erhitzen des Anilinchlorhydrats¹⁰⁾, besser des Anilimbromhydrats¹¹⁾, mit Alkoholen auf 250° werden Alkylaniline erhalten. Im letzteren Fall tritt zum Teil auch eine Wanderung des Alkyls aus der Amidogruppe in den Kern ein¹²⁾ ¹³⁾. Dies ist auf den Zerfall des quarternären Anilinsalzes in tertiäre Base und Halogenalkyl und darauffolgende Substitution des Kerns durch das Halogenalkyl zurückzuführen¹⁴⁾. Erhitzt man 1 Mol. salzsaures Anilin mit 1 Mol. Holzgeist, so tritt das erste Methyl in p-Stellung, dann in o-Stellung in den Kern¹⁵⁾. Zur Reindarstellung sekundärer Basen geht man vom Acetanilid aus und setzt es entweder in Toluol- oder Xylollösung mit 1 Atom Natrium¹⁶⁾ oder in alkoholischer Lösung mit 1 Mol. Kaliumhydroxyd¹⁷⁾, sowie mit 1 Mol. Bromalkyl um und verseift das Reaktionsprodukt. Die Alkylierung des Anilins zu vorwiegend Monoalkylanilin kann durch Erhitzen mit p-Toluolsulfosäureester¹⁸⁾ oder mit Dimethylsulfat¹⁹⁾ bewirkt werden.

Aromatische Alkyle führt man in das Anilin durch Erhitzen des salzsauren Salzes mit Anilin usw. ein. Auch durch Erhitzen des Anilins mit Chlorzink und Phenolen, z. B. $C_6H_5 \cdot NH_2 + CH_3 \cdot C_6H_5 \cdot OH = C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$, erhält man Diphenylaminderivate²⁰⁾. Aus einem sauren Gemisch der primären, sekundären und tertiären Amine werden die sekundären Basen durch salpetrige Säure als Nitrosoverbindung abgeschieden, aus der mit Zinn und

1) H. Lloyd Snape, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 2428 [1885]. — H. Tesmer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 2606 [1885].

2) H. Goldschmidt u. Zanoli, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 2578 [1892].

3) Dieckmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 2002 [1900].

4) H. Goldschmidt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 3109 [1888]. — Benech, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **130**, 920 [1901]. — Lambing, Chem. Centralbl. **1903**, I, 564.

5) H. Goldschmidt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 2179 [1890]. — Dieckmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 2002 [1900].

6) Hofmann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **144**, 117 [1867]. — Nef, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **270**, 274 [1892].

7) Biddle u. Goldberg, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **310**, 7 [1900].

8) Brunner u. Eiermann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 1406 [1898].

9) Hofmann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **74**, 150 [1850].

10) Poirrier u. Chappat, Jahresber. d. Chemie **1866**, 903.

11) Städel u. Reinhardt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 29 [1883]. — Städel u. Bauer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 1939 [1886].

12) Hofmann u. Martins, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **4**, 742 [1871].

13) Hofmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **5**, 704 [1872]; **7**, 526 [1874]; **13**, 730 [1880].

14) Michael, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 2107 [1881].

15) Limpach, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 641 [1888].

16) Hepp, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 327 [1878].

17) Pictet, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 3423 [1888].

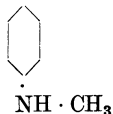
18) Höchster Farbwerke, D. R. P. 112 177; Chem. Centralbl. **1900**, II, 701.

19) Ullmann u. Wenner, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 2476 [1900].

20) Merz u. Weith, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **13**, 1298 [1880].

Salzsäure die Base zurückgewonnen wird¹⁾. Zur Trennung können auch die ferrocyanwasserstoffsäuren Salze²⁾ und die Metaphosphate³⁾ dienen.

Methylanilin ^{4) 5) 6)} C_7H_9N , $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_3$



(Darstellung siehe oben). Trennung des Basengemischs durch Acetylchlorid⁷⁾, durch Essigsäureanhydrid⁸⁾; Einfluß der Methylalkoholmenge auf die Zusammensetzung des Reaktionsprodukts⁹⁾. Zur Darstellung behandelt man Anilin in ätherischer Lösung mit Dimethylsulfat. Neben methylschwefelsäurem Anilin und Methylanilin sind im Reaktionsprodukt nur sehr geringe Mengen Anilin und Dimethylanilin vorhanden¹⁰⁾.

Man reduziert das Kondensationsprodukt aus Anilin und Formaldehyd mit Zinkstaub und Alkali¹¹⁾. Trennung mittels Formaldehydbisulfid von Dimethylanilin und Anilin¹²⁾. Flüssigkeit; erstarrt bei -80° glasig¹³⁾. Siedep. 192° bei 754 mm¹⁴⁾, $193,5$ (i. D.) bei 760 mm¹⁵⁾, $193,8^\circ$ bei 760 mm¹⁶⁾, $195,5^\circ$ (i. D.)¹⁷⁾. Spez. Gewicht 0,98912 bei $20^\circ/4^\circ$ ¹⁵⁾. Spez. Gewicht 0,9993 bei $4^\circ/4^\circ$; 0,9854 bei $25^\circ/25^\circ$ ¹⁷⁾. Gibt mit Chlorkalk keine Färbung¹⁸⁾.

Chlorhydrat $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_3 \cdot HCl$. Durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas in eine trockene ätherische¹⁹⁾ oder benzolische²⁰⁾ Lösung unter Kühlung. Schmelzp. $121-122^\circ$.

Bromhydrat $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_3 \cdot HBr$ ²¹⁾. Schmelzp. 98° ²⁰⁾, 99° ²²⁾.

Nitrosomethylanilin, Methylphenylnitrosamin $C_7H_9N_2O = C_6H_5 \cdot N \cdot (NO) \cdot CH_3$. 3 T. rohes Methylanilin werden mit 4 T. Salzsäure (1,19) und 10 T. Wasser gelöst und unter kräftigem Schütteln bei 0° nach und nach mit einer neutralen, konz. Natriumnitritlösung versetzt. Sobald sich salzsaures Nitrosodimethylanilin (s. dort) auszuschcheiden beginnt, äthert man das zuerst entstandene Nitrosomethylanilin aus und reinigt es noch durch Wasserdampfdestillation²³⁾. Erstarrt in der Kälte und schmilzt dann bei $12-15^\circ$ ²⁴⁾. Reduktion mit Zinn und Salzsäure zu Methylanilin¹⁾. Durch Salzsäure in alkoholisch-ätherischer Lösung erfolgt bei einigem Stehen in der Kälte Umlagerung in

Methyl-p-nitrosanilin $C_6H_4 \cdot (NO) \cdot NHCH_3 = NO \cdot \langle \text{Benzolring} \rangle \cdot NHCH_3$ ²⁵⁾. Große, blauschillernde Blätter aus Benzol. Schmelzp. 118° . Zerfällt beim Erhitzen mit Natronlauge in p-Nitrosophenol $NO \cdot \langle \text{Benzolring} \rangle \cdot OH$ bzw. $O = \langle \text{Benzolring} \rangle = N \cdot OH$ und Methylamin.

1) Nölting u. Byasson, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 795 [1877]. — Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **8**, 1641 [1875].

2) E. Fischer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **190**, 184 [1878].

3) Nölting u. Byasson, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 795 [1877]. — Reverdin u. de la Harpe, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 1005 [1889]. — Schlömann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 1020 [1893].

4) Hofmann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **74**, 150 [1850].

5) Poirrier u. Chappat, Jahresber. d. Chemie **1866**, 903.

6) Hepp, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 327 [1878].

7) Hofmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **7**, 523 [1874].

8) Hofmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 592 [1877].

9) Krämer u. Grodzky, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **13**, 1006 [1880].

10) Ullmann u. Werner, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 2476 [1900].

11) Geygy & Co., D. R. P. 75 854; Friedländers Fortschritte der Teerfarbenfabrikation **3**, 22.

12) Badische Anilin- u. Sodafabrik, D. R. P. 181 723; Chem. Centralbl. **1907**, I, 1652.

13) v. Schneider, Zeitschr. f. physikal. Chemie **22**, 233 [1897].

14) Städel u. Reinhardt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 29 [1883].

15) Pictet u. Crépieux, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 1111 [1888].

16) Kahlbaum, Zeitschr. f. physikal. Chemie **26**, 606 [1898].

17) Perkin, Journ. Chem. Soc. **69**, 1244 [1896].

18) Hofmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **7**, 526 [1874].

19) Scholl u. Escales, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 3134 [1897].

20) Menschutkin, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **30**, 252 [1898]; Chem. Centralbl. **1898**, II, 479.

21) Scholl u. Nörr, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 1553 [1900].

22) Bischoff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 3174 [1897].

23) Hepp, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 329 [1878]. — Fischer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **190**, 151 [1878].

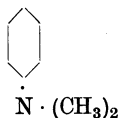
24) Reverdin u. Harpe, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 1006 [1889].

25) O. Fischer u. Hepp, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 2991 [1886].

Methylformanilid siehe S. 215.

Methylacetanilid siehe S. 217.

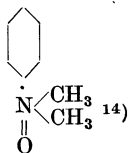
Dimethylanilin $C_8H_{11}N$, $C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2$



Bildung neben Methylanilin und Trennung siehe oben. Entsteht auch bei mehrtägigem Erhitzen von Jod- oder Brombenzol mit Dimethylamin auf 250—260°¹⁾. Käufliches Dimethylanilin kann durch Ausfrieren und Absaugen der öligen Teile gereinigt werden²⁾. Technische Darstellung des Dimethylanilins aus Anilin, Methylalkohol und Schwefelsäure im Autoklaven³⁾. Erstarrungsp. +1,96°; Schmelzsp. +2,5°⁴⁾. Siedep. 192°⁵⁾; 192,6—192,7° bei 738,4 mm⁶⁾; 195° bei 767,6 mm⁷⁾; 193,1° bei 760 mm⁸⁾. Spez. Gewicht 0,9575 bei 20°/4°⁶⁾; 0,9580 bei 18°⁴⁾; 0,9703 bei 4°/4°; 0,9621 bei 15°/15°; 0,9289 bei 100°/100°⁹⁾. Dichte 0,9549 bei 21,5°. Siedep. 190,3—190,4° bei 714 mm; 190,1° bei 723 mm. Kritische Temperatur 414,1 bis 414,8°; kritischer Druck 35,3—36,1 Atm. Brechungsindex $n_D^{20} = 1,5565$ ¹⁰⁾. Wichtige Komponente für die Darstellung zahlreicher Farbstoffe. Wird als tertiäre Base vielfach zur Neutralisation von Halogenwasserstoff bei chemischen Reaktionen (ähnlich wie Pyridin oder Chinolin), sowie zur Einleitung von gewissen Kondensationen verwendet. Gibt mit salpetriger Säure **p-Nitrosodimethylanilin** (s. u.), bei der Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd **Dimethylanilinoxid** (s. unten).

Dimethylanilinechlorhydrat. Dimethylanilin gibt mit wässriger Salzsäure kein kristallisierendes Salz¹¹⁾. Das Monochlorhydrat $C_8H_{12}NCl = C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2 \cdot HCl$ wird beim Einleiten von trockenem Salzsäuregas in die ätherische oder benzolische Lösung unter Kühlung erhalten¹²⁾ ¹³⁾. Weiße, sehr hygroskopische Krystallmasse. Schmelzsp. 85—95°. Ohne Kühlung bildet sich das zweiseiurige Salz $C_8H_9NCl_2 = C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2 \cdot 2 HCl$, Schmelzsp. 60—70°¹²⁾.

Dimethylanilinoxid $C_8H_{11}ON = C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2 \cdot O$



Durch Oxydation von 50 g Dimethylanilin mit 1410 ccm Wasserstoffsuperoxyd (3,2 proz.) bei 60—70°, Isolierung durch das Pikrat, das mit konz. Salzsäure in das Chlorid verwandelt wird. Aus dem Chlorid wird das Dimethylanilinoxid mit Silberoxyd in Freiheit gesetzt und seine wässrige Lösung im Vakuum eingedunstet¹⁴⁾. Glasglänzende, an der Luft zerfließliche Prismen. Schmelzsp. 152—153°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform; fast unlöslich in Äther und Petroleumäther. Schmeckt intensiv bitter. Scheidet aus Jodkaliumlösung bei Zusatz von Ferrosulfat allmählich Jod ab.

1) Bamberger u. Menshutkin, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **30**, 243 [1898]; Chem. Centralbl. **1898**, II, 478.

2) Hübner, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **224**, 347 [1884].

3) J. Walter, Chem.-Ztg. **34**, 641, 667, 681, 690, 701 [1910].

4) Menshutkin, Chem. Centralbl. **1898**, II, 479.

5) Hofmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **5**, 705 [1872].

6) Brühl, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **235**, 14 [1886].

7) R. Schiff, Zeitschr. f. physikal. Chemie **1**, 383 [1887].

8) Kahlbaum, Zeitschr. f. physikal. Chemie **26**, 606 [1898].

9) Perkin, Journ. Chem. Soc. **69**, 1244 [1896].

10) Guye u. Mallet, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **134**, 168 [1902]; Arch. de Sc. phys. natur. de Genève; Chem. Centralbl. **1902**, I, 1315.

11) Lauth, Bulletin de la Soc. chim. **7**, 448 [1867].

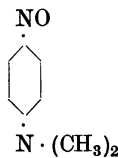
12) Scholl u. Escoles, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 3134 [1897].

13) Menshutkin, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **30**, 252 [1898]; Chem. Centralbl. **1898**, II, 479.

14) Bamberger u. Tschirner, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 1882 [1899].

Chlorhydrat $C_8H_{11}ON \cdot HCl$. Schmelzpt. 124—125°. — **Pikrat** $C_8H_{11}ON \cdot C_6H_5O_7N_3$. Atlasglänzende, gelbe Nadeln mit violetter Oberflächenschimmer. Schmelzpt. 137—138°. Ziemlich löslich in siedendem Wasser.

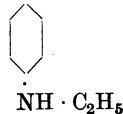
p-Nitrosodimethylanilin $C_8H_{10}ON_2$ ¹⁾



200 T. Dimethylanilin werden in 500 T. konz. Salzsäure und 1000 T. Wasser gelöst und allmählich mit der theoretischen Menge Natriumnitrit versetzt. Es entsteht ein Niederschlag von salzsaurem Nitrosodimethylanilin, der abgesaugt, mit konz. Salzsäure oder salzsaurem Alkohol gewaschen, dann in Wasser gelöst und mit Kaliumcarbonat zersetzt wird. Das in Freiheit gesetzte p-Nitrosodimethylanilin wird ausgeäthert^{2) 3)}. Isolierung derselben als Nitrat⁴⁾. Große, grüne Blätter. Schmelzpt. 85°²⁾; 87,8°⁵⁾. Zerfällt beim Kochen mit Natronlauge in Dimethylamin und Nitrosophenol¹⁾.

Trimethylphenylammoniumhydroxyd $C_9H_{15}ON = C_6H_5N \cdot (\text{CH}_3)_3 \cdot \text{OH}$. Aus dem Jodid $C_6H_5 \cdot N \cdot (\text{CH}_3)_3\text{J}$ und Silberoxyd. Die freie Base ist krystallinisch, zerfließlich, stark kaustisch und schmeckt stark bitter. — **Jodid** $C_9H_{14}\text{NJ} = C_6H_5 \cdot N \cdot (\text{CH}_3)_3 \cdot \text{J}$. Aus Dimethylanilin und Jodmethyl⁶⁾. Durch Mischen von Anilin mit 3 Mol. Methyljodid und 2 Mol. Kalilauge⁷⁾. — **Bromid** $C_9H_{14}\text{NBr} = C_6H_5N \cdot (\text{CH}_3)_3\text{Br}$. Durch Einleiten von Methylbromid in die ätherische Lösung von Dimethylanilin⁸⁾. Hygroskopische Prismen aus Alkohol. Schmelzpt. 213—214°. Von bitterem Geschmack.

Äthylanilin $C_8H_{11}\text{N}$ ⁹⁾



Unter -80° glasig¹⁰⁾. Flüssigkeit. Siedep. 206° (i. D.) bei 760 mm¹¹⁾; $204,0^\circ$ bei 760 mm¹²⁾. Spez. Gewicht 0,954 bei 18° ⁴⁾; spez. Gewicht 0,96315 bei $20^\circ/4^\circ$ ¹²⁾; spez. Gewicht 0,9727 bei $4^\circ/4^\circ$, 0,9643 bei $15^\circ/15^\circ$ ¹³⁾. Färbt sich nicht mit Chlorkalk.

Chlorhydrat $C_8H_{12}\text{NCl} = C_6H_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_2H_5 \cdot \text{HCl}$. Schmelzpt. 176° ¹⁴⁾.

Bromhydrat $C_8H_{12}\text{HBr} = C_6H_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_2H_5 \cdot \text{HBr}$. Schmelzpt. 165—166° ¹⁵⁾.

Äthylformanilid siehe S. 215.

Äthylacetanilid siehe S. 217.

1) Bayer u. Caro, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **7**, 963 [1874]. — Badische Anilin- u. Sodafabrik, D. R. P. 1886; Friedländers Fortschritte der Teerfarbenfabrikation **1**, 247.

2) Schraube, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **8**, 620 [1875].

3) Wurster, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 523 [1879].

4) Meldolla, Journ. Chem. Soc. **39**, 37 [1881].

5) Matignon u. Deligny, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **125**, 1108 [1897].

6) Lauth, Bulletin de la Soc. chim. **7**, 448 [1867].

7) Pawlinow, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **13**, 448 [1881].

8) Bischoff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 3017 [1898].

9) Hoffmann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **74**, 128 [1850]. — Elsbach, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 690 [1882]. — Piutti, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **227**, 182 [1885].

10) v. Schneider, Zeitschr. f. physikal. Chemie **22**, 233 [1897].

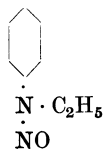
11) Pictet u. Crépieux, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 1111 [1868].

12) Kahlbaum, Zeitschr. f. physikal. Chemie **26**, 606 [1898].

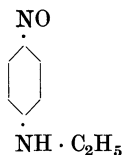
13) Perkin, Journ. Chem. Soc. **69**, 1244 [1896].

14) Bischoff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 3178 [1897]. — Vgl. Reynolds, Journ. Chem. Soc. **61**, 455 [1892].

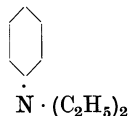
15) Bischoff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 3178 [1897].

Nitrosoäthylanilin $C_8H_{10}O_2N^1)$ 

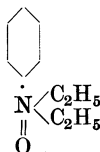
Gelbliches, nicht unzersetzt destillierbares Öl; riecht nach bitteren Mandeln. In Wasser unlöslich.

Äthyl-p-nitrosoanilin $C_8H_{10}O_2N^2)$ 

Grüne Blätter aus Benzol. Zerfällt mit Natronlauge in Nitrosophenol und Diäthylamin.

Diäthylanilin $C_{10}H_{15}N^3)$ 

Schmelzp. —38,8° (korr.)⁴⁾. Siedep. 93,5° bei 9,22 mm; 102,6° bei 19,12 mm; 127° bei 97,68 mm; 213,5° bei 760 mm⁵⁾; 215,5° bei 760 mm⁶⁾. Spez. Gewicht 0,93507 bei 20°/4°⁶⁾; spez. Gewicht 0,9471 bei 4°/4°, 0,9389 bei 15°/15°⁷⁾.

Diäthylanilinoxyd $C_{10}H_{15}ON$ 

Aus Diäthylanilin und Wasserstoffsperoxyd neben anderen Produkten⁸⁾. — **Pikrat** $C_{10}H_{15}ON \cdot C_6H_3O_7N_3$. Grünstichige, dunkelgelbe, violett schimmernde Prismen. Schmelzp. 156,5—157°.

p-Nitrosodiäthylanilin $C_{10}H_{14}N_2O = NO \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot N(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. Wie Nitrosodimethylanilin⁹⁾. Große grüne Prismen. Schmelzp. 84°.

Triäthylphenylammoniumhydroxyd $C_{12}H_{21}ON = C_6H_5 \cdot N(\text{C}_2H_5)_3 \cdot OH$. Jodid $C_6H_5 \cdot N(\text{C}_2H_5)_3J^{10)}$. Leitfähigkeit der freien Base¹¹⁾.

Methyläthylanilin $C_9H_{13}N = C_6H_5 \cdot N(\text{CH}_3)(\text{C}_2H_5)$. Aus Äthylanilin und Jodmethyl¹²⁾. Aus Methylanilin und Jodäthyl¹³⁾. Siedep. 201°.

Dimethyläthylphenyljodid $C_{10}H_{16}NJ = C_6H_5 \cdot N(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2H_5)J$. Aus Dimethylanilin und Äthyljodid¹⁴⁾. Aus Methyläthylanilin und Methyljodid¹³⁾. Schmelzp. 124,5—126°. Sehr löslich in Wasser.

1) Grieß, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **7**, 218 [1875].

2) O. Fischer u. Hepp, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 2993 [1886]. — Fischer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **286**, 156 [1895].

3) Hofmann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **74**, 135 [1850].

4) v. Schneider, Zeitschr. f. physikal. Chemie **19**, 157 [1896].

5) Kahlbaum, Siedetemperatur und Druck. S. 93.

6) Kahlbaum, Zeitschr. f. physikal. Chemie **26**, 606 [1898].

7) Perkin, Journ. Chem. Soc. **69**, 1244 [1896].

8) Bamberger u. Tschirner, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 352 [1899].

9) Kopp, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **8**, 621 [1875].

10) Hofmann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **79**, 11 [1851].

11) Ostwald, Journ. f. prakt. Chemie [2] **33**, 365 [1866].

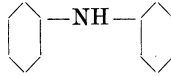
12) Hofmann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **74**, 152 [1850].

13) Claus u. Howitz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 1325 [1884].

14) Claus u. Rautenberg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 620 [1881].

Methyldiäthylphenylumjodid $C_{11}H_{18}NJ = C_6H_5 \cdot N(CH_3)(C_2H_5)_2 \cdot J$. Aus Diäthylanilin und Jodmethyl, oder aus Methyläthylanilin und Jodäthyl¹⁾. Schmelzpt. 102°.

Diphenylamin $C_{12}H_{11}N = C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_5$



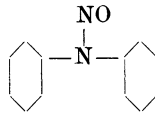
Bei 30—35stündigem Erhitzen von 1 Mol. salzsaurem Anilin mit 1½ Mol. Anilin auf 210 bis 240°²⁾. Durch Behandeln mit verdünnter, warmer Salzsäure wird das Diphenylamin abgeschieden und durch Destillation oder Umkrystallisieren aus Ligroin gereinigt. Entsteht auch aus Chlorzinkanilin und Phenol bei 250—260°³⁾. Monokline⁴⁾ Blättchen. Schmelzpt. 54°⁵⁾; Siedep. 302° (i. D.)⁶⁾. Spez. Gewicht 1,159⁷⁾. Bei 19,5° lösen 100 T. Methylalkohol 57,5 T. Diphenylamin, 100 T. Alkohol 56 T.⁸⁾. Reagiert gegen Helianthin und Phenolphthalein neutral⁹⁾.

Salpetrigsäure-Reaktion: Beim Vermischen mit konz. Schwefelsäure, die eine Spur salpetrige Säure enthält, entsteht eine tiefindigoblaue Färbung (Nachweis und colorimetrische Bestimmung der salpetrigen Säure)¹⁰⁾.

Natriumverbindung $(C_6H_5)_2N \cdot Na$. Durch Erhitzen mit Natriumamid im Leuchtgasstrom. Nadeln. Schmelzpt. 265°¹¹⁾.

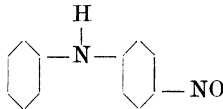
Kaliumverbindung $(C_6H_5)_2N \cdot K$. Durch Auflösen von Kalium in überschüssigem Diphenylamin unter Erhitzen im Vakuum und Füllen mit Äther. Gelbes, sandiges, unbeständiges Pulver¹²⁾.

Nitrosodiphenylamin $C_{12}H_{10}N_2O$ ¹³⁾



Aus Diphenylamin in salzsaurer, alkoholischer Lösung und Natriumnitrit¹⁴⁾¹⁵⁾. Blaßgelbe, vierseitige Tafeln aus Benzol-Alkohol. Schmelzpt. 66,5°. Wird bei 0° durch Salzsäuregas in Diphenylamin und Nitrosochlorid zerlegt¹⁵⁾. Durch kalte alkoholische Salzsäure wird das Nitrosodiphenylamin umgelagert in

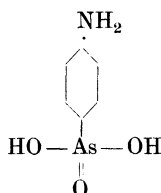
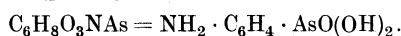
p-Nitrosophenylanilin $C_{12}H_{10}N_2O$ ¹⁶⁾



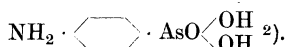
Reinigung durch Lösen in Natronlauge und Füllen mit Kohlensäure¹⁷⁾. Grüne Tafeln aus Benzol. Schmelzpt. 143°. Schmelzpt. 144,6°¹⁸⁾. Löslich in konz. Natronlauge¹⁷⁾.

- 1) Claus u. Howitz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 1326 [1884].
- 2) De Laire, Girard u. Chapoteaut, Zeitschr. f. Chemie **1866**, 438.
- 3) Merz u. Weith, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **13**, 1298 [1880]. — Merz u. Müller, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 2917 [1886].
- 4) Bodewig, Jahresber. d. Chemie **1879**, 442.
- 5) Merz u. Weith, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **6**, 1511 [1873].
- 6) Graebe, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **238**, 363 [1887].
- 7) Schröder, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 563 [1879].
- 8) Lobry, Zeitschr. f. physikal. Chemie **10**, 784 [1892].
- 9) Astruc, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **129**, 1023 [1899].
- 10) Kopp, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **5**, 284 [1872]. — S. auch Girard u. de Laire, Jahresber. d. Chemie **1872**, 1071.
- 11) Titherley, Journ. Chem. Soc. **71**, 465 [1897].
- 12) Häussermann, Journ. f. prakt. Chemie [2] **58**, 368 [1898].
- 13) Witt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **8**, 855 [1875].
- 14) Fischer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **190**, 174 [1878].
- 15) Lachmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 1026 [1900].
- 16) O. Fischer u. Hepp, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 2994 [1886].
- 17) Ikuta, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **243**, 279 [1888].
- 18) Auwers, Zeitschr. physikal. Chemie **32**, 53 [1900].

p-Aminophenylarsinsäure, Arsanilsäure.



Darstellung: Durch Erhitzen von arsensaurem Anilin $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{H}_3\text{AsO}_4$ auf 190 bis 200° bildet sich nicht das Orthoarsensäureanilid $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{AsO}(\text{OH})_2$ ¹⁾, sondern p-Aminophenylarsinsäure



Wird einfach durch Fällen von Atoxyl (s. unten) mit Salzsäure erhalten ³⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Glänzende, weiße Nadeln, die bis 200° ohne Zersetzung erhitzt werden können. Schwer in kaltem, leicht in heißem Wasser löslich; leicht löslich in kaustischen und kohlen-sauren Alkalien. Leicht löslich in Methyl-, schwer in Äthylalkohol und Eisessig, fast unlöslich in Äther, Aceton, Benzol und Chloroform. Spaltet beim Erhitzen mit Alkalien oder mit starken Säuren fast kein Anilin ab ²⁾ und verhält sich ganz wie eine aromatische Arsinsäure (Bildung eines Niederschlags des Magnesium- oder Calciumsalzes bei Zusatz von Magnesiamixtur oder Calciumchloridlösung zur siedenden ammoniakalischen Lösung, Ausbleiben des Niederschlags bei Mischung in der Kälte ⁴⁾). Die freie Amidogruppe in der p-Aminophenylarsinsäure läßt sich durch die Bildung einer gut krystallisierenden Acetylverbindung, sowie durch ihre Diazotierbarkeit und die Kuppelungsfähigkeit der erhaltenen Diazoverbindung zu arsenhaltigen Azofarbstoffen, die leicht in Soda löslich sind, nachweisen ⁴⁾. Durch Jodwasserstoff wird p-Jodanilin $\text{J} \cdot \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \cdot \text{NH}_2$ gebildet, wodurch die p-Stellung des Arsensäurerests erwiesen ist ⁴⁾. Die Bildung der p-Amidophenylarsinsäure aus arsensaurem Anilin durch Erhitzen ist völlig analog der gleichen Bildung der p-Aminophenylsulfonsäure $\text{NH}_2 \cdot \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \cdot \text{SO}_2\text{OH}$ aus schwefelsaurem Anilin. Nach der Bezeichnung der letzteren als Sulfanilsäure hat die p-Amidophenylarsinsäure den Namen **Arsanilsäure** erhalten ³⁾.

Arsanilsäure besitzt noch schwach basische Eigenschaften und löst sich daher in über-schüssiger Mineralsäure. Das **Chlorhydrat** $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_3\text{NClAs} = (\text{OH})_2 \cdot \text{OAs} \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$ ist in Methyl- und Äthylalkohol unzersetzt löslich, erleidet aber in Wasser hydrolytische Spaltung ³⁾.

Farbenreaktionen der Arsanilsäure ⁵⁾. Arsanilsäure gibt mit einer salzsauren Lösung von p-Dimethylaminobenzaldehyd $\text{N} \cdot (\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CHO}$ ein intensiv gelb gefärbtes Kondensationsprodukt, mit 1, 2-Naphthochinon-4-sulfosäure und etwas Soda eine starke Blutorangefärbung. (Es sind dies Reaktionen der freien Amidogruppe, siehe auch die Acetyl-p-aminophenylarsinsäure.)

p-Aminophenylarsinsaures Natrium, arsanilsaures Natrium, Atoxyl. Das seit einiger Zeit im Handel befindliche, als „Atoxyl“ bezeichnete Produkt ist nicht, wie früher angenommen wurde, das Metaarsensäureanilid $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{AsO}_2$, sondern mit der Natriumverbindung des von Béchamp dargestellten „Orthoarsensäureanilids“ identisch ⁶⁾; es ist das Mononatriumsalz der Arsanilsäure $\text{NH}_2 \cdot \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \text{AsO} \begin{matrix} \text{ONa} \\ \text{OH} \end{matrix}$ ⁷⁾, das mit wechselndem

1) Béchamp, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **56**, I, 1172 [1863].

2) Ehrlich u. Bertheim, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 3295 [1907].

3) Fourneau, Journ. de Pharm. et de Chim. [6] **25**, 332 [1907].

4) Ehrlich u. Bertheim, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 3294 [1907].

5) Ehrlich u. Bertheim, Berl. klin. Wochenschr. **1907**, Nr. 10; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 3293 [1907].

6) E. Fourneau, Journ. de Pharm. et de Chim. [6] **25**, 332 [1907].

7) Ehrlich u. Bertheim, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 3296 [1907]. — Über Wassergehalt vgl. auch Zernik, Apoth.-Ztg. **23**, 68 [1908].

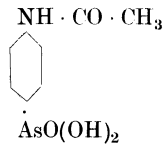
Krystallwassergehalt [2 H₂O¹⁾, 3 H₂O²⁾ und 4 H₂O³⁾] in den Handel kommt. Weißes krystallinisches Pulver von erfrischendem Geschmack; löslich in etwa 6 T. Wasser von 17°, leicht löslich in siedendem Wasser⁴⁾, mit neutraler Reaktion³⁾; leicht löslich in Methylalkohol, fast unlöslich in Äthylalkohol³⁾. Durch vorsichtigen Zusatz von Mineralsäuren wird die Arsanilsäure gefällt, löst sich aber in Überschuß (s. oben). Essigsäure löst nicht mehr³⁾.

Atoxyl wird zur Behandlung sämtlicher Hautkrankheiten, der Anämie, Tuberkulose usw. empfohlen. Spezifische Wirkung gegen Schlafkrankheit und gegen Syphilis (?⁴⁾), gegen Pelagra⁵⁾. Die Atoxylösungen zersetzen sich beim Kochen und müssen deshalb nach dem Tyndallschen Verfahren sterilisiert werden⁴⁾.

p-Aminophenylarsinsäures Quecksilber (Aspirochyl) ⁶⁾ Hg · $\left(\begin{array}{c} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{O} \end{array} \right) \text{AsO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2)_2$.

Aus dem Natriumsalz und Quecksilberchlorid; wenig in kaltem, etwas mehr in heißem Wasser löslich, unlöslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln. Löslich in verdünnten Alkalien und in Säuren. Einwirkung auf Blutdruck, auf Luespatienten. (Verwendung in Glycerin- oder Vaselineölsuspension.)⁶⁾

Acetyl-p-aminophenylarsinsäure ⁷⁾ C₉H₁₀O₄NA₃



Aus arsanilsaurem Natrium und Essigsäureanhydrid unter Selbsterhitzung; auch durch die sonst üblichen Acetylierungsmethoden⁸⁾. Glänzende, weiße Blättchen, die kaum noch basische Eigenschaften besitzen. Kann bis 200° ohne Veränderung erhitzt werden. Durch Kochen mit Säuren oder Alkalien leicht verseifbar. Das Natriumsalz C₂H₃O · NH · C₆H₄ · AsO(ONa)OH · 5 H₂O wird erhalten durch Eintragen der Acetylverbindung in warme, konz. Natronlauge bis zur Neutralisation. Scheidet sich beim Erkalten in feinen weißen, äußerst leichten Nadelchen ab, die in Wasser und Methylalkohol leicht löslich sind. Es führt die Bezeichnung „Arsacetin“⁹⁾; es ist unter allen Acylderivaten der Arsanilsäure das wirksamste, während die Giftigkeit gegenüber verschiedenen Tierarten 3—10 mal geringer ist. Seine wässrige Lösung läßt sich ohne Zersetzung bei 130° sterilisieren.

Physiologische Eigenschaften: **Atoxyl:** Mittlere Hunde vertragen 0,1 g Atoxyl, subcutan injiziert, wochenlang ohne krankhafte Erscheinungen; Dosen von 0,05 g steigern sogar das Körpergewicht. Mehrmalige Dosen von 0,2 g wirken letal. Ein Hund, der in 3¹/₂ Monaten 8,425 g Atoxyl erhalten hatte, zeigte starken Haarausfall und schwere Nierenveränderungen. Katzen vertragen weniger. Methämoglobinbildung ist im Blute bei keinem der Tiere nachweisbar¹⁰⁾. Pathologie und pathologische Anatomie der experimentellen Atoxylvergiftung bei Hund, Katze, Ratte, Kaninchen¹¹⁾. Verteilung des Arsens bei Atoxylverfütterung an zahme Ratten in den verschiedenen Organen; Ausscheidung durch Harn und Kot¹²⁾. Ausscheidung im Harn bei Mensch und Kaninchen innerhalb 24—48 Stunden ohne nachweisbare

1) E. Fourneau, Journ. de Pharm. et de Chim. [6] **25**, 332 [1907].

2) Moore, Nierenstein u. Todd, Biochemical Journal **2**, 324 [1907].

3) Ehrlich u. Bertheim, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 3296 [1907]; — Über Wassergehalt vgl. auch Zernik, Apoth.-Ztg. **23**, 68 [1908].

4) Fourneau, Journ. de Pharm. et de Chim. [6] **25**, 528—537 [1907].

5) V. Babès, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **145**, 137 [1907].

6) Mamelli u. Ciuffo, Clinica medica ital. **1909**, 339—353; Chem. Centralbl. **1909**, II, 1817. — Uhlenhut u. Mulzer, Deutsche med. Wochenschr. **36**, 1263 [1910]. — Uhlenhut u. Mantel, Zeitschr. f. Immunitätsforschung u. experim. Ther. [I] **1**, 108 [1908]. — Blumenthal, Med. Klin. **1908**, Heft 44; Biochem. Zeitschr. **12**, 248 [1908].

7) Ehrlich u. Bertheim, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 3296 [1907].

8) Kuratorium der Georg und Franziska Speyerschen Studienstiftung, D. R. P. 191 548 [1906]; Chem. Centralbl. **1908**, I, 779.

9) Ehrlich, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 25 [1909].

10) J. Igersheim, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **1908**, Suppl., 282.

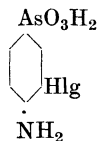
11) J. Igersheim u. Itami, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **61**, 18 [1909].

12) Wedemann, Arbeiten a. d. Kaiserl. Gesundheitsamt **28**, 585 [1908]. — Blumenthal u. Jakob, Med. Klin. **1907**, Nr. 45. — Croner u. Seligmann, Deutsche med. Wochenschr. **35** [1909]. — Mioto, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **62**, 494 [1910].

Bildung von Anilin¹⁾; Ausscheidung im Pferdeharn²⁾. Quantitative Bestimmung (auf colorimetrischer Grundlage vermittelt der Azofarbstoffbildung durch α -Naphthol); Ausscheidungsgang im Harn und Kot, teilweise Umwandlung im Organismus, Gehalt des Bluts und einzelner Organe an Atoxyl; Verhalten bei der Autolyse³⁾. Atoxyl im forensischen Arsenachweis; Unterscheidung von Orthoarsensäure- und Anilinchlorhydrat⁴⁾. Über die Wirkung des Atoxyls⁵⁾. Wirkung verschiedener Atoxyl-derivate bei Trypanosomiasis⁶⁾. Behandlung der Schlafkrankheit mit Atoxyl und Anilinbrechweinstein⁷⁾. Gemischte Therapie der Trypanosomiasen mit Atoxyl und Arsentrisulfid⁸⁾. Wirkungsmechanismus auf Trypanosomen im tierischen Organismus⁹⁾. Steigerung der Agglutininbildung durch Atoxyl beim Kaninchen¹⁰⁾.

Acetylatoxyl: Das Natriumsalz, Arsacetin, ist gegenüber Atoxyl stark entgiftet, aber doch von gleichem Heilwert. Es kann, ohne Zersetzung zu erleiden, bei 130° im Autoklaven sterilisiert werden¹¹⁾. Wirkung auf *Trypanosoma gambiense*¹²⁾. Verwendung bei der Syphilisbehandlung¹³⁾. Atoxyl und Arsacetin üben im Reagensglas keine Wirkung auf parasitenhaltiges Blut aus¹⁴⁾; erst durch die Reduktionskraft der tierischen Gewebe, die das Arsen aus dem fünfwertigen in den dreiwertigen Zustand überführen, erlangen sie trypanocide Eigenschaften. Die aus ihnen auf chemischem Wege erhaltenen Reduktionsprodukte vom Typus $R \cdot AsO$ und $RAs \cdot AsR$ zeigen sowohl im Reagensglas wie in vivo eine sehr starke, abtötende Wirkung auf Trypanosomen¹⁵⁾. Das Zustandekommen der Wirkung der Phenylarsinsäure-derivate beruht sehr wahrscheinlich nur auf Reduktionsprozessen, andere Vorgänge synthetischer oder anderer Art spielen nicht mit. Man darf die Annahme eines besonderen „Arsenoceptors“ für das dreiwertige Arsen im Protoplasma der Trypanosomenzellen machen¹⁶⁾. Die Empfindlichkeit dieses Arsenoceptors kann schrittweise vermindert werden durch wiederholte Passage eines Trypanosomenstammes durch den Tierkörper und Behandlung mit verschiedenen Arsenikalien. Ein solcher Stamm kann nacheinander gegen Atoxyl, gegen Arsenophenylglycin und gegen Brechweinstein (Antimonylverbindungen) gefestigt werden; ein gegen arsenige Säure gefestigter Stamm konnte aber noch nicht erzielt werden.

Derivate: Halogenierte p-Aminophenylaminsäuren¹⁷⁾. Während p-Aminophenylarsinsäure durch Bromwasser in Tribromanilin und Arsensäure gespalten wird, gelangt man durch Einwirkung von Halogen in wasserfreien Lösungsmitteln oder durch naszierendes Halogen zu den Monohalogenderivaten



1) Blumenthal u. Herschmann, *Biochem. Zeitschr.* **10**, 240 [1908]. — Blumenthal, *Deutsche med. Wochenschr.* **34**, Nr. 52 [1908].

2) Nierenstein, *Zeitschr. f. Immunitätsforschung u. experim. Ther.* [I] **2**, 453 [1909].

3) Ehrlich u. Bertheim, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **40**, 3292 [1907]; *Chem.-Ztg.* **32**, 1059 [1908]. — Ehrlich, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **42**, 30 [1909]. — Bougault, *Journ. de Pharm. et de Chim.* [6] **26**, 13 [1907]. — Lockemann u. Paucke, *Deutsche med. Wochenschr.* **34**, Nr. 34 [1908]. — Lockemann, *Deutsche med. Wochenschr.* **35**, Nr. 5 [1909]. — Covelli, *Chem.-Ztg.* **32**, 1006 [1908].

4) Gadamer, *Apoth.-Ztg.* **22**, 566 [1907]. — Monferrino, *Bolletino chimica Farmaceutica* **47**, 565 [1908]; *Chem. Centralbl.* **1908**, II, 1897. — Carlson, *Zeitschr. f. physiol. Chemie* **49**, 410—432 [1906].

5) Ehrlich, *Berl. klin. Wochenschr.* **44**, Nr. 9—12 [1907].

6) Breinl u. Nierenstein, *Annals of tropical Medicine and parasitology*, Liverpool **3**, 395 [1909]; *Chem. Centralbl.* **1910**, I, 1162. — Blumenthal u. Jacoby, *Biochem. Zeitschr.* **16**, 20 [1908].

7) P. Laveran, *Compt. rend. de l'Acad. des Sc.* **149**, 546 [1909].

8) Laveran u. Thiroux, *Compt. rend. de l'Acad. des Sc.* **145**, 739 [1907]. — Thiroux u. Teppaz, *Compt. rend. de l'Acad. des Sc.* **147**, 651 [1908].

9) Jacoby u. Schütze, *Biochem. Zeitschr.* **12**, 193 [1906]; **13**, 285 [1907]. — Blumenthal u. Jacoby, *Biochem. Zeitschr.* **16**, 20 [1908]. — Breinl u. Nierenstein, *Zeitschr. f. Immunitätsforschung u. experim. Ther.* [I] **1**, 620 [1908]. — Röhl, *Berl. klin. Wochenschr.* **46**, Nr. 11 [1908].

10) Agazzi, *Zeitschr. f. Immunitätsforschung u. experim. Ther.* [I] **1**, 736 [1908].

11) Ehrlich u. Bertheim, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **40**, 3296 [1907].

12) Salmon, *Compt. rend. de l'Acad. des Sc.* **146**, 1342 [1908].

13) Neisser, *Deutsche med. Wochenschr.* **34**, 1500 [1908].

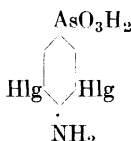
14) Ehrlich, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **42**, 26 [1909].

15) Ehrlich, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **42**, 28 [1909].

16) Ehrlich, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **42**, 30 [1909].

17) Bertheim, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **43**, 529 [1910].

und den Dihalogenderivaten

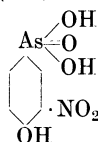


Die Halogenarsanilsäuren sind schwächer basisch als die Arsanilsäure; sie sind viel toxischer als diese.

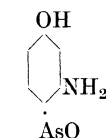
Monochlorarsanilsäure¹⁾ $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_3\text{NClAs} = \text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{Cl} \cdot \text{AsO}_3\text{H}_2$. Weiße Nadelchen. Leicht rosa gefärbt. Schmelzen und zersetzen sich nicht bis 240°. Wenig löslich in heißem Wasser und Mineralsäuren, leicht löslich in Alkalien. Ähnlich ist die **Monobromarsanilsäure**¹⁾ $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_3\text{NBrAs} = \text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{Br} \cdot \text{AsO}_3\text{H}_2$, und die **Monojodarsanilsäure**¹⁾ $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_3\text{NJAs} = \text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{J} \cdot \text{AsO}_3\text{H}_2$. Ferner sind die Dichlor-, Dibrom- und Dijodarsanilsäure¹⁾ erhalten worden.

Diazophenylarsinsäure wird durch Diazotieren leicht aus Arsanilsäure erhalten²⁾ und läßt sich nach bekannten Umwandlungsprozessen der Diazogruppe in Phenylarsinsäure $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{AsO} \cdot (\text{OH})_2$ und in p-substituierte Phenylarsinsäuren verwandeln³⁾. Sie liefert so z. B. **p-Oxyphenylarsinsäure** $\text{p} \cdot \text{OH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{AsO}(\text{OH})_2$, kleine gelbliche Prismen, Schmelzp. 173 bis 174° (unter Zersetzung), die auch direkt aus Phenol und Arsensäure durch Erhitzen erhalten werden kann⁴⁾.

Nitrophenylarsinsäure $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH}) \cdot \text{AsO}_3\text{H}$

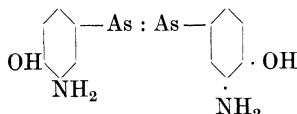


Durch Nitrieren von p-Oxyphenylarsinsäure⁵⁾. Gelblichweißes Krystallpulver; das sich beim Erhitzen unter Feuererscheinung zersetzt. Wenig in kaltem, ziemlich in heißem Wasser löslich; leicht löslich in Aceton, Alkohol und Eisessig. Löst sich in Alkali unter Bildung kräftig gelbgefärbter Salze. Durch kräftige Reduktion mit Natriumamalgam liefert die Nitroverbindung das Oxyaminophenylarsenoxyd



während gelinde Reduktion mit Natriumhyposulfit zum

Diaminodioxarsenobenzol⁶⁾ $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2\text{As}_2$



führt. Gelbes Pulver. In verdünnter Salzsäure und in verdünnter Natronlauge, auch in Soda löslich. Essigsäure fällt die Lösung in Alkali wieder aus. Das Diaminodioxarsenobenzol ist das zuerst unter dem Namen „Ehrlich-Hata 606“, jetzt als „Salvarsan“ in die Therapie eingeführte, sehr wirksame Spezificum gegen Syphilis.

Reduktion der Arsanilsäure und ihrer Derivate⁷⁾. Reduktionsmittel führen das Arsen aus der fünfwertigen in die dreiwertige Stufe über und es bilden sich Aminophenylarsenoxyd $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{As} : \text{O}$ und Diaminoarsenobenzol $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{As} : \text{As} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2$, eventuell Dihydroxydiaminoarsenobenzol $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2 \cdot \text{As}(\text{OH}) \cdot \text{As}(\text{OH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2$.

1) Bertheim, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **43**, 529 [1910].

2) Ehrlich u. Bertheim, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 3297 [1907].

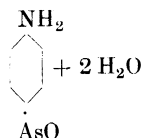
3) Bertheim, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 1853 [1908].

4) Farbwerke Meister, Lucius u. Brüning, D. R. P. 205616; Chem. Centralbl. **1909**, I, 807.

5) Farbwerke Meister, Lucius u. Brüning, D. R. P. 224 953 [ab 10./6. 1909]; Chem. Centralbl. **1910**, II, 701.

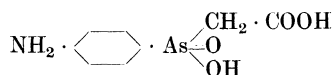
6) Farbwerke Meister, Lucius u. Brüning, D. R. P. 224 953 [ab 10./6. 1909]; Chem. Centralbl. **1910**, II, 702.

7) Ehrlich u. Bertheim, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **43**, 925 [1910].

Aminophenylarsenoxyd ^{1) 2)}

Durch Reduktion der Arsanilsäure mit Jodwasserstoff, schwefliger Säure in salzsaurer Lösung oder mit Phenylhydrazin. Schöne, weiße Nadeln. Wenig löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heißem; wenig löslich in Ammoniak und Soda, leicht löslich in Natronlauge und verdünnten Säuren; leicht löslich in Alkohol, Aceton und Eisessig; schwer in Äther, Chloroform, Benzol. Erweicht von 80° ab unter Wasserabgabe; schäumt bei 100° lebhaft auf. Erweicht wasserfrei oberhalb 90°, schmilzt dann teilweise, wird wieder fest und ist dann bei 186—187° wieder klar geschmolzen.

Aminophenylarsenoxyd ist chemisch und biologisch sehr reaktionsfähig, da die Arsenkohlenstoffverbindung sehr gelockert ist und das Arsen die Tendenz hat, in den fünfwertigen Zustand überzugehen. Durch kurzes Kochen mit verdünnter Salzsäure entsteht Triaminotriphenylarsin $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{As} = [\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4]_3\text{As}$ neben As_2O_3 . Die Natriumverbindung addiert bei der Einwirkung von Chloressigsäure den Essigsäurerest unter Bildung von **p-Aminophenylarsinessigsäure** $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_4\text{NAs}$



Ähnlich reagieren die Halogenalkyle.

Diaminoarsenbenzol ²⁾ $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{As} : \text{As} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2$. Bei der Reduktion der Arsanilsäure mit Zinnchlorür. Schmelzp. 139—140°. In Wasser und den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln unlöslich, außer in Eisessig; löslich in verdünnter Salzsäure.

Dihydroxydiaminoarsenbenzol ²⁾ $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{As}(\text{OH}) \cdot \text{As}(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2$. Aus dem p-Aminophenylarsenoxyd mit Natriumamalgam. Gelbe Flocken. Löslich in Salzsäure. Schmelzp. 227°.

p-Arsenophenylglycin ²⁾ $(\text{COOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{As})_2$. Die durch Kochen von 1 Mol. p-aminophenylarsinsäurem Natrium mit 2 Mol. Chloressigsäure erhaltene Phenylglycinarsinsäure $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH})\text{AsO}(\text{OH})_2$ wird mit schwefliger Säure reduziert. Rotbraunes Pulver; in Soda mit gelber Farbe leicht löslich; in Alkohol, Äther, Benzol und verdünnten Mineralsäuren unlöslich.

Physiologische Eigenschaften des Arsenophenylglycins (Spirarsyl). Wirkung bei Behandlung der Trypanosomiasis ³⁾. Bei Impfung mit Recurrenspirillen erzielt es weder Heilung noch Immunisierung ⁴⁾. Bei einmaliger Verabreichung wird es langsamer als Arsacetin und Atoxyl durch den Harn ausgeschieden. Bei wiederholter Darreichung verlangsamt sich die Abscheidung und erfolgt in größerem Umfang als bei Atoxyl und Arsacetin auch durch den Darm ⁵⁾. Nach Injektion erscheint beim Hunde in den ersten Stunden das Arsenophenylglycin fast quantitativ im Harn; zugleich zeigt sich im Blut eine beträchtliche Fett- oder Lecithinzunahme ⁶⁾.

Arsenophenylglycin erweist sich auch auf sonst arsenikalfeste Trypanosomenstämme wirksam. Diese Wirkung dürfte durch einen besonderen Aceticoceptor neben dem Arsenicoceptor im Protoplasma der Trypanosomen bedingt sein, durch dessen Anwesenheit sich Arsenophenylglycin als das zurzeit kräftigste, trypanocide Mittel darbietet ⁷⁾.

Isomere und homologe Arsanilsäuren. Darstellung der m-Aminophenylarsinsäure ^{8) 9)}, der o-Aminophenylarsinsäure ¹⁰⁾. Die Ähnlichkeit der o- und p-Arsanilsäure in

1) Ehrlich u. Bertheim, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **43**, 925 [1910].

2) Farbwerke Meister, Lucius u. Brüning, D. R. P. 224 953 [ab 10./6. 1909]; Chem. Centralbl. **1910**, II, 702.

3) Plimmer u. Frey, Proc. Roy. Soc. [B] **81**, 354 [1909].

4) Fränkel, Zeitschr. f. experim. Pathol. u. Ther. **6**, 711 [1909].

5) Fischer u. Hoppe, Münch. med. Wochenschr. **56**, 1459 [1909].

6) Breinl u. Nierenstein, Zeitschr. f. Immunitätsforschung u. experim. Ther. [I] **4**, 169 [1909].

7) Ehrlich, Zeitschr. f. angew. Chemie **23**, 2 [1910].

8) Bertheim, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 1655 [1908].

9) Farbwerke Meister, Lucius u. Brüning, D. R. P. 206 344.

10) Benda, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 3619 [1909].

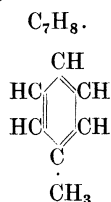
chemischer Hinsicht erstreckt sich nicht in gleichem Maße auf ihre physiologischen Eigenschaften¹⁾.

Homologe der Arsanilsäure werden aus Homologen des arsensauren Anilins mit unbesetzter Parastellung durch Erhitzen auf 190–200° erhalten²⁾. Daneben entstehen immer auch sekundäre Arsinsäuren (Diaminodiarylsäuren) der allgemeinen Formel $(p\text{-NH}_2\text{Ar}\cdot)_2\text{AsO}\cdot\text{OH}$ ³⁾. Sie sind schwächer basisch als die primären Säuren und fallen beim Ansäuern zuerst aus. Zur Trennung dient die Löslichkeit der sekundären Natriumsalze in verdünntem Alkohol, der die primären Natriumsalze aus der wässrigen Lösung ausfällt. Die homologen, primären Arsanilsäuren sind aus Wasser umkrystallisierbar; sie sind schwerer in Wasser löslich als die Arsanilsäure und besitzen im Gegensatz zu dieser scharfe Schmelzpunkte. In allen anderen Reaktionen zeigen sie vollständige Übereinstimmung mit derselben.

Toluol.

Mol.-Gewicht 92.

Zusammensetzung: 91,3% C, 8,7% H.



Vorkommen: Findet sich als Begleiter des Benzols an allen Fundstätten desselben (im Ohioöl zu 0,03%)⁴⁾. Vorkommen im amerikanischen Petroleum⁵⁾, im Erdöl von Kolibasi (Rumänien)⁶⁾. Im tierischen Öl neben Äthylbenzol⁷⁾.

Bildung: Entsteht bei der trocknen Destillation verschiedener Harze, des Tolubalsams⁸⁾, des Drachenbluts⁹⁾ und des Harzes von *Pinus maritima*¹⁰⁾; ferner bei der Destillation von Steinkohle.

Darstellung: Die Gewinnung des Toluols erfolgt hauptsächlich aus dem Steinkohlenteer. Es ist dann in der Regel von etwas Thiolen begleitet, von dem es in analoger Weise wie das Benzol von Thiophen befreit wird¹¹⁾. Aus Benzol und Chlormethan bei Anwesenheit von Aluminiumchlorid¹²⁾. Aus Brombenzol, Natrium und Methyljodid¹³⁾. Aus Benzolmagnesiumbromid $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{MgBr}$ und Dimethylsulfat¹⁴⁾. Aus Benzaldehyd oder Benzylalkohol mit Eisen und Wasserstoff durch Erhitzen unter hohem Druck¹⁵⁾. Darstellung aus Naphtha¹⁶⁾.

Physiologische Eigenschaften: Toluol tötet niedere Organismen ab, ist aber für Warmblüter viel weniger giftig als Benzol¹⁷⁾. Wird vielfach bei Ausführung physiologisch-chemischer Versuche als Sterilisationsmittel verwendet, hemmt aber enzymatische Vorgänge. Über schädliche Wirkung auf das Harnpepsin¹⁸⁾.

1) Benda, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 3619 [1909].

2) L. Benda u. R. Kahn, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 1672 [1908]. — O. u. R. Adler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 931 [1908]. — Pyman u. Reynolds, Proc. Chem. Soc. **24**, 143 [1907]; Journ. Chem. Soc. **93**, 1180 [1908].

3) Benda, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 2367 [1908].

4) Höfer, Das Erdöl und seine Verwandten. Braunschweig 1906. 2. Aufl. S. 72.

5) Young, Journ. Chem. Soc. **73**, 906 [1898].

6) Poni, Annales scient. de l'Univers. de Jassy **2**, 16 [1902]; Chem. Centralbl. **1902**, II, 1370.

7) Weidel u. Ciamician, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **13**, 70 [1880].

8) Deville, Annales de Chim. et de Phys. [3] **3**, 168 [1841].

9) Glenard u. Boudault, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **19**, 505 [1844].

10) Pelletier u. Walter, Annales de Chim. et de Phys. [2] **67**, 278 [1838].

11) C. Schwalbe, Zeitschr. f. Farben- u. Textilchemie **3**, 461 [1905].

12) Friedel u. Crafts, Annales de Chim. et de Phys. [6] **1**, 460 [1884].

13) Fittig u. Tollens, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **131**, 303 [1864].

14) Werner u. Zilkens, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 2116 [1903].

15) Ipatiew, Chem. Centralbl. **1908**, I, 2036.

16) Oglobin, Chem. Centralbl. **1904**, II, 830.

17) Kobert, Handbuch der Intoxikationen. 2. Aufl. **2**, 134 [1905].

18) Jul. A. Grober, Archiv f. d. ges. Physiol. **104**, 109 [1904].

Physikalische und chemische Eigenschaften: Flüssigkeit; Schmelzpt. — $93,2^{\circ}$ ¹⁾, — 97° bis — 99° (korr., mit Wasserstoffthermometer ²⁾; — $92,4^{\circ}$ ³⁾. Siedep. $110,8^{\circ}$ ⁴⁾; 110° bei $757,7$ mm ⁵⁾; $14,5^{\circ}$ bei $14,56$ mm; $23,0^{\circ}$ bei $26,58$ mm; $31,9^{\circ}$ bei $42,0$ mm; 38° bei $56,6$ mm; $46,8^{\circ}$ bei 92 mm; $111,0^{\circ}$ bei 760 mm ⁶⁾. Siedep. $110,7^{\circ}$ bei 760 mm ⁷⁾; $110,2$ — $110,6^{\circ}$ bei 765 mm ²⁾. Spez. Gewicht $0,8708$ bei $13,1^{\circ}/4^{\circ}$; $0,77805$ bei $109^{\circ}/4^{\circ}$ ⁸⁾; $0,85680$ bei $25^{\circ}/25^{\circ}$ ⁵⁾; $0,8812$ bei $4^{\circ}/4^{\circ}$; $0,8723$ bei $15^{\circ}/15^{\circ}$; $0,8649$ bei $25^{\circ}/25^{\circ}$ und $0,8237$ bei $100^{\circ}/100^{\circ}$ ⁹⁾; $0,87757$ bei $8,5^{\circ}/4^{\circ}$ ⁹⁾; $0,8656$ bei $20^{\circ}/4^{\circ}$ ¹⁰⁾; $0,88418$ — $0,00091617$ bei $7^{\circ}/4^{\circ}$ ¹¹⁾; $0,88448$ bei $0^{\circ}/4^{\circ}$ ⁷⁾. Siedepunkt und spez. Gewicht bei vermindertem Druck ¹²⁾. Spez. Gewicht ¹³⁾ und Dampftension ¹³⁾ ¹⁴⁾ ¹⁵⁾ bei verschiedenen Temperaturen. Oberflächenspannung ¹⁶⁾. Capillaritätskonstanten beim Siedep. $a^2 = 4,746$ ¹⁷⁾. Kompressibilität ¹⁸⁾. Kritische Temperatur $320,8^{\circ}$ ¹⁹⁾, kritischer Druck $41,6$ Atm. ²⁰⁾. Spez. Wärme ²¹⁾, bei niederen Temperaturen ²²⁾. Verdampfungswärme $83,6^{\circ}$ ²¹⁾, $87,43^{\circ}$ ²³⁾. Molekulare Verbrennungswärme $933,762$ Cal. ²⁴⁾. Kryoskopisches Verhalten in Anilin- und Dimethylanilinlösung ²⁵⁾. Leitfähigkeit und Molekulargewicht in flüssigem HCl, HBr und H₂S ²⁶⁾. Molekulargewicht aus der Dampfdichte ²⁷⁾. Turbulente Reibung ²⁸⁾. Brechungsvermögen ²⁹⁾. Molekularrefraktion $50,06$ ¹⁰⁾. Absorptionsspektrum ³⁰⁾. Dielektrizitätskonstante ²⁹⁾ ³¹⁾ ³²⁾. Magnetisches Drehungsvermögen $12,16$ bei $13,1^{\circ}$ ³³⁾. Elektromagnetische Drehung $s = 2,3541$ ³⁴⁾. Dispersion im elektrischen Spektrum ³⁵⁾, Phosphoreszenz ³⁶⁾. Ultraviolette Fluoreszenz ³⁷⁾. Beim Durchleiten von Toluoldämpfen durch

1) Ladenburg u. Krügel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 638 [1900]. — Altschul u. Schneider, Zeitschr. f. physikal. Chemie **16**, 25 [1895].

2) E. H. Archibald u. D. McIntosh, Journ. Amer. Chem. Soc. **26**, 305 [1904].

3) Leo Frank Guttman, Proc. Chem. Soc. **21**, 206 [1905]; Journ. Chem. Soc. **87**, 1037 [1905].

4) Young, Journ. Chem. Soc. **73**, 906 [1898].

5) Linebarger, Amer. Chem. Journ. **18**, 437 [1896].

6) Kahlbaum, Siedetemperatur und Druck. S. 95.

7) Timmermans, Bulletin de la Soc. chim. de Belg. **24**, 244 [1910].

8) R. Schiff, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **220**, 91 [1883].

9) Perkin, Journ. Chem. Soc. **69**, 1241 [1896]; **77**, 273 [1900].

10) Brühl, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 3075 [1892].

11) Landolt u. Jahn, Zeitschr. f. physikal. Chemie **10**, 299 [1892].

12) Neubeck, Zeitschr. f. physikal. Chemie **1**, 656 [1887].

13) Naccari u. Pagliani, Jahresber. d. Chemie **1882**, 63 [1900].

14) Kahlbaum, Zeitschr. f. physikal. Chemie **26**, 586, 616 [1898]. — Woringer, Zeitschr. f. physikal. Chemie **34**, 257 [1900].

15) Barker, Zeitschr. f. physikal. Chemie **71**, 235 [1910].

16) Renard u. Guye, Chem. Centralbl. **1907**, I, 1478. — Pedersen, Chem. Centralbl. **1908**, I, 435.

17) R. Schiff, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **223**, 104 [1886].

18) Ritzel, Chem. Centralbl. **1907**, II, 1825. — Winther, Chem. Centralbl. **1908**, I, 98.

19) Pawlowski, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 2634 [1878].

20) Altschul, Zeitschr. f. physikal. Chemie **11**, 590 [1893].

21) R. Schiff, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **234**, 344 [1886].

22) Batelli, Atti della R. Accad. dei Lincei Roma **5**, [6] **16**, I, 243 [1907]; Physikal. Zeitschr. **9**, 671 [1908].

23) Brown, Chem. Centralbl. **1905**, I, 1315.

24) Stohmann, Journ. f. prakt. Chemie [2] **35**, 41 [1887].

25) Ampola u. Rimatori, Gazzetta chimica ital. **27**, I, 38, 53 [1897].

26) Steele u. McIntosh, Zeitschr. f. physikal. Chemie **55**, 129 [1906].

27) Ramsay u. Steele, Chem. Centralbl. **1903**, II, 411.

28) Bose u. Rauert, Chem. Centralbl. **1909**, II, 407.

29) Landolt u. Jahn, Zeitschr. f. physikal. Chemie **10**, 299 [1892]. — Perkin, Journ. Chem. Soc. **77**, 273 [1900].

30) Spring, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **16**, 1 [1897]. — Hartley, Chem. Centralbl. **1908**, I, 1457.

31) Drude, Zeitschr. f. physikal. Chemie **23**, 309 [1897].

32) Abegg, Wiedemanns Annalen d. Physik **60**, 56.

33) Perkin, Journ. Chem. Soc. **69**, 1241 [1896].

34) Schönrock, Zeitschr. f. physikal. Chemie **11**, 785 [1893].

35) A. R. Colley, Chem. Centralbl. **1908**, II, 228.

36) Dzierzbicki u. Kowalski, Chem. Centralbl. **1909**, II, 959.

37) Ley u. v. Engelhardt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 2988 [1908].

ein rotglühendes Porzellanrohr bilden sich Benzol, Naphthalin, Anthracen¹⁾; ferner Phenanthren²⁾, Styrol und Diphenyl³⁾. Reaktionsverlauf bei Gegenwart von Äthylen³⁾, von Benzol⁴⁾, von erhitztem Bleioxyd⁵⁾. Zersetzung durch glühendes Magnesium⁶⁾. Induktionsfunken zerlegen Toluol unter Bildung eines Gasgemisches, das aus 23—24% Acetylen und 76—77% Wasserstoff besteht⁷⁾. Elektrolysiert man Toluol in wässrig-alkoholischer Schwefelsäure, so bilden sich Benzaldehyd und Phenose $C_6H_6(OH)_6$ ⁸⁾. Einwirkung von Schwefel auf Toluol bei langem Erhitzen auf 250—300°⁹⁾. Aus Toluol, $SOCl_2$ und $FeCl_3$ entsteht die Verbindung $C_{14}H_{14}OS \cdot FeCl_3$, ein bald erstarrendes, rotviolettcs Öl, das zum Nachweis von Toluol im Petroleumheptan dienen kann. Diese Verbindung ist ein ziemlich spröder, undurchsichtiger, schwarzer, krystallinischer Körper, ähnlich Gußeisen. Schmelzpt. 60,5°¹⁰⁾. Formolitreaktion¹¹⁾. Beim Kochen mit Quecksilberacetat entsteht ein Gemenge von o- und p-Tolylquecksilberacetat¹¹⁾ 12). Rauchende Jodwasserstoffsäure reduziert Toluol bei 280° zu Hexahydrotoluol, Dimethylpentamethylen und Methylpentamethylen¹³⁾. Jodphosphonium liefert bei 350° einen Kohlenwasserstoff C_7H_{10} . Verdünnte Salpetersäure oxydiert zu Benzoesäure, ebenso Chromsäuregemisch. Mit Kaliumpersulfat entsteht daneben Dibenzyl und Benzaldehyd¹⁴⁾. Mit Braunstein, Eisessig und Schwefelsäure bilden sich o- und p-Tolylphenylmethan $C_6H_4 \cdot (CH_3) - CH_2 - C_6H_5$ neben anderen Produkten¹⁵⁾. Oxydation durch Katalyse bei Einwirkung erwärmter Luft (Katalysatoren Pt, Fe, Ni, Cu, MnO und Koks)¹⁶⁾. Durch Cerdioxyd und 60proz. Schwefelsäure wird Toluol zu Benzaldehyd neben kleinen Mengen Tolyphenylmethan und Anthrachinon oxydiert¹⁷⁾. Auch durch Überleiten von Toluoldämpfen und Luft über auf 150—300° erhitzte Kohlen oder Torf wird Benzaldehyd (und Benzoesäure) erhalten¹⁸⁾. Über elektrolytische Oxydation¹⁹⁾. Wird eine Emulsion von Toluol in verdünnter Schwefelsäure elektrolysiert, so bildet sich ausschließlich Kohlen-säure und Wasser. Werden 100 g Toluol in Acetonlösung unter beständigem Umrühren mit verdünnter Schwefelsäure 120 Stunden mit einem Strom von 2 Ampere und 3,5—4,5 Volt behandelt, so bildet sich Benzaldehyd (nur 7%) und eine kleine Menge Benzylalkohol (?)²⁰⁾. Ozotoluol $C_7H_8O_6$ wird bei 0° durch Ozon erhalten; explosive, amorphe Masse, die durch Wasser zu Benzoesäure, Ameisensäure und Kohlensäure zerlegt wird²¹⁾. Über das Triozonid²²⁾. Durch Kochen mit Aluminiumchlorid wird Toluol neben Äthyltoluol und Ditolyl²³⁾ in Benzol, m- und p-Xylol verwandelt²⁴⁾. Einwirkung von Äthylenchlorid²⁵⁾, Äthylidenchlorid²⁶⁾,

1) Berthelot, Bulletin de la Soc. chim. **7**, 218 [1867].

2) Graebe, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **7**, 48 [1874].

3) Ferko, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 662 [1887].

4) Carnelly, Journ. Chem. Soc. **37**, 702 [1880].

5) Lorenz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **7**, 1098 [1874]. — Vincent, Bulletin de la Soc. chim. [3] **4**, 7 [1890].

6) Nowak, Zeitschr. f. physikal. Chemie **73**, 513 [1910].

7) Destrem, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 1606 [1894].

8) Rénard, Jahresber. d. Chemie **1881**, 352. — J. v. Ostromisslensky, Zeitschr. f. physikal. Chemie **57**, 341 [1906].

9) L. Aronstein u. van Nierop, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **21**, 448 [1902].

10) K. Hofmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 4930 [1907].

11) Nastjukow, Chem. Centralbl. **1904**, II, 1043.

12) Dimroth, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 760 [1899].

13) Markownikow u. Karpowitsch, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 1216 [1893].

14) Moritz u. Wolfenstein, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 432 [1899].

15) Weyler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 464 [1900].

16) Woog, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **145**, 124 [1906].

17) Farbwerke Meister, Lucius u. Brüning, D. R. P. 158 609 (ab 18. Febr. 1902); Chem. Centralbl. **1905**, I, 841.

18) Dennstedt u. Hassler, D. R. P. 203 848; Chem. Centralbl. **1908**, II, 1750.

19) Merzbacher u. Smith, Amer. Chem. Soc. **22**, 725 [1900].

20) Law u. Perkin, Transact. of the Faraday Soc. **1**; Chem. Centralbl. **1905**, I, 359. — Vgl. Rénard, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **91**, 175 [1880]. — Puls, Chem.-Ztg. **25**, 263 [1901].

21) Rénard, Bulletin de la Soc. chim. [3] **15**, 462 [1896].

22) Harries u. Weiß, Chem. Centralbl. **1906**, I, 546.

23) Friedel u. Crafts, Jahresber. d. Chemie **1885**, 674.

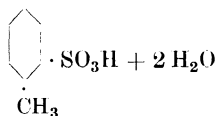
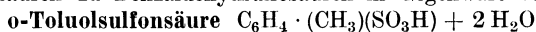
24) Anschütz, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **235**, 178 [1886].

25) Friedel u. Crafts, Annales de Chim. et de Phys. [6] **11**, 266 [1887].

26) Anschütz, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **235**, 313 [1886]. — Lavaux, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **141**, 354 [1904].

Isobutylbromid und Schwefelchlorür¹⁾. Einwirkung von Methylenchlorid, von Acetylen-tetrabromid $\text{CHBr}_2 \cdot \text{CHBr}_2$ und Aluminiumchlorid auf Toluol²⁾. Einwirkung von Acetylen-tetrabromid und Aluminiumchlorid auf Toluol³⁾. Mit Äthylnitrat entsteht hauptsächlich o-Nitrotoluol neben wenig p-Nitrotoluol⁴⁾. Addition ungesättigter und chloresubstituierter Säuren⁵⁾. Mit sublimiertem Aluminiumchlorid und Knallquecksilber entstehen zu etwa gleichen Teilen o- und p-Tolunitril; durch das Oxychlorid AlOCl (Gemisch aus AlCl_3 und dem kristallwasserhaltigen $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) vorwiegend ein Gemisch gleicher Teile des o- und p-Aldoxins $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot (\text{CH}_3) \cdot \text{CH} = \text{N} \cdot \text{OH}$ ⁶⁾. Sulfurierung des Toluols durch Thionylchlorid oder SO_2 und Aluminiumchlorid⁷⁾. Bei mehrwöchentlicher Belichtung von Toluol und Benzophenon bildet sich eine Verbindung $\text{C}_{26}\text{H}_{16}\text{O}$. Schmelzp. $79-82^\circ$ ⁸⁾.

Toluolsulfonsäuren $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_3\text{S} = \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_3\text{H}$. Die Sulfurierung des Toluols⁹⁾ durch Lösen in rauchender Schwefelsäure¹⁰⁾ oder durch allmähliches Zufließenlassen von konz. Schwefelsäure zu siedendem Toluol¹¹⁾¹²⁾ führt neben wenig o-Säure¹²⁾ vorwiegend zu p-Säure. 40—50% Orthosäure können gewonnen werden, wenn man Toluol mit gewöhnlicher konz. Schwefelsäure bei einer 100° nicht übersteigenden Temperatur unter andauerndem Rühren sulfuriert¹³⁾. Die m-Säure entsteht bei der Sulfurierung nicht¹⁴⁾, auch nicht bei der Einwirkung von Chlorsulfonsäure, wie Klason und Vallin¹⁵⁾ angenommen haben. Der Irrtum ist dadurch bedingt, daß die o- und p-Sulfonamide Mischungen von konstantem Schmelzpunkt geben, die als m-Sulfonamid angesehen wurden. Durch Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Toluol wird dieses fast quantitativ in Sulfochloride verwandelt, wenn man das Toluol bei einer 5° nicht übersteigenden Temperatur in die mindestens 4fache Menge Chlorsulfonsäure einlaufen läßt¹⁶⁾. Aus dem Gemenge der o- und p-Sulfochloride läßt sich letzteres durch Abkühlen zum Auskrystallisieren bringen. Zur Trennung der o- und p-Toluolsulfosäure bringt man die Sulfurierungsmasse erst auf 66—71% Schwefelsäure, in der die p-Toluolsulfosäure sehr wenig löslich ist; verdünnt man dann auf 45—55% Schwefelsäuregehalt, so fällt beim Abkühlen die o-Säure fast ganz frei von p-Säure aus¹⁷⁾. Oxydation der Toluolsulfosäuren zu Benzaldehydsulfosäuren in Gegenwart von rauchender Schwefelsäure¹⁸⁾.



Zur Überführung der aus dem Sulfurierungsgemisch erhaltenen Natriumsalze in die Chloride erwärmt man dieselben mit Phosphortrichlorid und leitet einen Chlorstrom darüber. Man trennt das Gemisch des o- und p-Chlorids durch Ausfrieren der p-Verbindung¹³⁾ oder durch

1) Baur, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 1606 [1894].

2) Lavaux, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **139**, 976 [1903]; Chem. Centralbl. **1905**, I, 256, 535.

3) Lavaux, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **141**, 204 [1904]; **146**, 135, 345 [1907].

4) Eywind u. Bödtker, Bulletin de la Soc. chim. [4] **3**, 726 [1908].

5) F. Eykman, Chem. Weekblad **5**, 655 [1908].

6) Scholl u. Kacer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 322 [1903].

7) Knoll & Co., D. R. P. 171 789; Chem. Centralbl. **1906**, II, 469. — Smiles u. Rossignol, Proc. Chem. Soc. **24**, 61 [1907]; Journ. Chem. Soc. **93**, 745 [1908].

8) Paternò u. Chieffi, Gazzetta chimica ital. **39**, II, 415 [1909]. — Vgl. Klages u. Heilmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 1455 [1904].

9) Jaworsky, Zeitschr. f. Chemie **1**, 220 [1865].

10) Engelmann u. Latschinoff, Zeitschr. f. Chemie **5**, 617 [1869].

11) Chrustschow, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **7**, 1167 [1874].

12) Bourgeois, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **18**, 436 [1899].

13) Fahlberg u. List, D. R. P. 35 221; Friedländers Fortschritte der Teerfarbenfabrikation **1**, 591.

14) Fahlberg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 1048 [1879].

15) Klason u. Valin, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 1848 [1879].

16) Société chim. des Usines du Rhône, anc. Gilliard, P. Monnet et Cartier, D. R. P. 98 030 (ab 4. Aug. 1894); Chem. Centralbl. **1898**, II, 743.

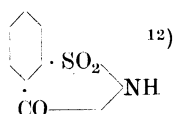
17) Fabriques de produits chimiques de Thann et Mulhouse, D. R. P. 137 935; Chem. Centralbl. **1903**, I, 108.

18) Chemische Fabrik Sandoz, D. R. P. 154 528; Chem. Centralbl. **1904**, II, 1269.

Destillation im Vakuum¹⁾. Großblättrige Krystalle. Enthält 2 H₂O²⁾. Liefert, mit Kali geschmolzen, Salicylsäure; mit Cyankalium erhitzt, liefert das Kaliumsalz o-Toluylsäurenitril³⁾.

— **Chlorid** C₇H₇O₂ClS = C₆H₄ $\left\langle \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{SO}_2\text{Cl} \end{array} \right\rangle$ ¹. Das technische o-Toluolsulfochlorid enthält bedeutende Mengen der p-Verbindung⁴⁾. Man erhält ziemlich reines o-Toluolsulfosäurechlorid, wenn man aus dem Rohprodukt 30—40 Gewichtsteile abdestilliert und dieses Verfahren öfters wiederholt⁵⁾. Ganz rein⁶⁾ gewinnt man das o-Toluolsulfochlorid aus o-Toluolsulfinsäure durch Einleiten eines raschen Chlorstroms in die mit wässrigem Alkali neutralisierte Lösung bei 30°. Siedep. 126° bei 10 mm. Spez. Gewicht 1,3443 bei 17°.

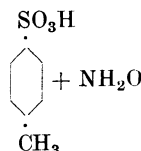
o-Toluolsulfosäurebromid C₇H₇O₂SBr = OCH₃ · C₆H₄ · SO₂Br⁷⁾. Aus o-Toluolsulfinsäure in Wasser durch allmählichen Zusatz von Brom. Schwachgelbes Öl. Schmelzp. 13°. Siedep. 137,5—138° bei 10 mm. Ein mit dem Schmelzp. 90° beschriebenes Bromid⁸⁾ dürfte größtenteils das p-Toluolsulfosäurebromid gewesen sein⁴⁾. — **Amid** C₇H₉O₂NS = C₆H₄ $\left\langle \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{SO}_2 \cdot \text{NH}_2 \end{array} \right\rangle$ ¹. Aus dem Chlorid durch wässriges Ammoniak⁹⁾. Zur Reinigung löst man in siedendem Wasser und filtriert, sobald die Temperatur auf 70° gesunken ist¹⁰⁾. Aus dem o-Bromid, Alkohol und konz. Ammoniak auf dem Wasserbad¹¹⁾. Farblose Blättchen. Schmelzp. 153—154°. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat liefert es beim Arbeiten in neutraler Lösung das **Anhydrid der o-Sulfaminbenzoesäure, Saccharin, o-Benzoesäuresulfimid** C₇H₈NSO₃



Krystalle von sehr süßem Geschmack. Schmilzt unter teilweiser Zersetzung bei 220°; sublimierbar. Wenig löslich in kaltem, viel leichter in heißem Wasser.

o-Toluolsulfanilid C₁₃H₁₃O₂NS = CH₃ · C₆H₄ · SO₂ · NH · C₆H₅¹¹⁾. Aus dem o-Bromid, Anilin und 2proz. Natronlauge. Farblose Krystalle aus Benzol. Schmelzp. 134°.

p-Toluolsulfonsäure C₇H₈SO₃ + 4 H₂O

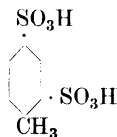


Blättchen oder Prismen²⁾ vom Schmelzp. 92°¹³⁾. Krystallmasse. Schmelzp. 34—35°. Siedep. 146—147° bei 0 mm¹⁴⁾. — **Äthylester** C₉H₁₂O₃S = C₇H₇ · SO₃C₂H₅. Aus dem Chlorid¹⁵⁾ oder Bromid¹⁶⁾ mit Alkohol¹⁷⁾. Schmelzp. 32—33°. Siedep. 173° bei 15 mm. Spez. Gewicht

- 1) Majert u. Ebers, D. R. P. 95 338; Chem. Centralbl. **1898**, I, 542.
- 2) Klason u. Valin, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 1851 [1879].
- 3) Fittig u. Ramsay, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **168**, 242 [1873].
- 4) Ullmann u. Lehner, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **38**, 730 [1905]; Chem. Centralbl. **1905**, I, 876.
- 5) D. R. P. 95 338.
- 6) D. R. P. 124 407. — Vgl. Ullmann u. Lehner, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **38**, 731 [1905].
- 7) Ullmann u. Lehner, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **38**, 732 [1905].
- 8) Tröger u. Voigtländer, Journ. f. prakt. Chemie [2] **54**, 523 [1896].
- 9) Fahlberg u. List, D. R. P. 35 211; Friedländers Fortschritte der Teerfarbenfabrikation **1**, 591.
- 10) Noyes, Amer. Chem. Journ. **8**, 176 [1886].
- 11) Ullmann u. Lehner, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **38**, 733 [1905].
- 12) Fahlberg u. Remsen, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 469 [1879]. — Fahlberg u. List, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 244 [1888].
- 13) Norton u. Otten, Amer. Chem. Journ. **10**, 140 [1888].
- 14) Krafft u. Wilke, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 3208 [1900].
- 15) Jaworsky, Zeitschr. f. Chemie **1865**, 221.
- 16) Otto, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **142**, 100 [1867].
- 17) Ullmann u. Wenner, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **327**, 122 [1903].

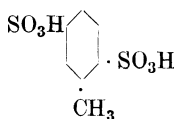
1,1736 bei 32° (flüssig)¹⁾. Verwendung zu Alkylierungen²⁾. — **Chlorid** $C_7H_7SO_2ClCH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2Cl$. Darstellung s. bei o-Toluolsulfonsäure. Rhombische Tafeln aus Äther. Trikline Krystalle vom Schmelzp. 69°³⁾. Siedep. 145—146° bei 15 mm¹⁾; 136,1° bei 11 mm; 151,6° bei 20 mm⁴⁾; 80° bei 0° mm⁵⁾. Ist gegen Wasser recht beständig. Rückverwandlung in Toluol mit überhitztem Wasserdampf und Kohle unter Druck⁶⁾. — **Bromid**. Aus p-Toluolsulfonsäure und Brom⁷⁾. Schmelzp. 96°. — **Jodid**. Aus p-toluolsulfonsäurem Natrium und Jod⁸⁾. Schwefelgelbes Pulver, bräunt sich bei 84—85°. — **Amid**. Schmelzp. 137°.

(α)-Toluol-2, 4-disulfonsäure $C_7H_8S_2O_6$

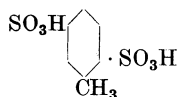


Bildung: Toluol wird mit kristallisierter, rauchender Schwefelsäure erhitzt⁹⁾ oder Toluoldämpfe in auf 240° erhitzte, gewöhnliche Schwefelsäure geleitet¹⁰⁾. Sowohl o- wie p-Toluolsulfonsäure liefern beim Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure die α -Toluol-2, 4-disulfonsäure¹¹⁾; p-Toluolsulfonsäurechlorid gibt dieselbe sowohl mit konzentrierter, wie mit rauchender Schwefelsäure¹²⁾. Die freie Säure ist dickflüssig. Die Salze werden aus der wässrigen Lösung durch Alkohol gefällt (Trennung von den Monosulfonsäuren). — **Chlorid** $C_7H_8O_4Cl_2S_2 = CH_3 \cdot C_6H_3 \cdot (SO_2Cl)_2$. Prismen aus Äther. Schmelzp. 52—56°¹³⁾. — **Amid** $C_7H_{10}N_2S_2O_4 = CH_3 \cdot C_6H_3 \cdot (SO_2NH_2)_2$. Prismen. Schmelzp. 185—186°. Ziemlich löslich in warmem Wasser; leicht löslich in Alkohol und in Ammoniak. Wird durch Kaliumpermanganat in einem Kohlen säurestrom zu Disulfobenzoessäure oxydiert¹²⁾.

(β)-Toluol-2, 5-disulfonsäure¹⁴⁾



bildet sich neben der Toluol-3, 5-disulfonsäure^{14) 15)}



durch 4stündiges Erhitzen von m-Toluolsulfonsäure mit der 2¹/₂fachen Menge starker rauchender Schwefelsäure auf 180°. Man trennt die Säuren über die Chloride, die man aus CS₂ umkrystallisiert und mit Barythydrat zerlegt. Das Barytsalz der 2, 5-Säure scheidet sich in der Wärme zuerst ab. — **Chlorid** der 2, 5-Säure. Glänzende, rhombische Tafeln. Schmelzp. 96°. Schwer löslich in Äther; leicht in Schwefelkohlenstoff¹⁶⁾. Leicht löslich in Benzol, Chloro-

1) Krafft u. Roos, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 2259 [1892].

2) Ullmann u. Wenner, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **327**, 122 [1903].

3) Köbig, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 1835 [1886].

4) Bourgeois, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **18**, 436 [1899].

5) Krafft u. Wilke, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 3208 [1900].

6) Fahlberg u. List, D. R. P. 35 211; Friedländers Fortschritte der Teerfarbenfabrikation **1**, 592.

7) Otto, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **142**, 98 [1867].

8) Otto u. Tröger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 479 [1891].

9) Gnehm u. Forrer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 542 [1877].

10) Gnehm, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 1276 [1877].

11) Klason u. Berg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **13**, 1170 [1877]. — Hakanson, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **5**, 1085 [1872].

12) Fahlberg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 1052 [1879]; Amer. Chem. Journ. **2**, 192 [1880].

13) Wynne u. Bruce, Journ. Chem. Soc. **73**, 754, 756 [1898].

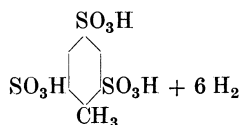
14) Klason, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 2888 [1886]. — Hakanson, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **5**, 1085 [1872].

15) Wynne u. Bruce, Journ. Chem. Soc. **73**, 738 [1898].

16) Klason, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 354 [1887].

form, Essigäther und Äther; schwer löslich in Petroläther. Schmelzpt. 98° 1). — **Amid.** Mikroskopische, in Wasser schwer lösliche Prismen. Schmelzpt. 224° 2). — **Chlorid** der 3, 5-Säure. Schmelzpt. $94-95^{\circ}$ 2) 3) 4). Ziemlich leicht in Äther, schwer in Ligroin löslich. — **Amid.** Schmelzpt. 214° 2); 210° 4). Schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol und in Ammoniak.

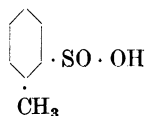
2, 4, 6-Toluoltrisulfonsäure $C_7H_2O_{15}S_3$



Man erhitzt 1 Mol. 2, 4-toluoldisulfonsaures Kalium mit Schwefelsäurechlorhydrin $\text{SO}_2 \begin{array}{l} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{Cl} \end{array}$ (3 Mol.) allmählich auf 240° . Die Säure wird über das Chlorid gereinigt, das beim Erhitzen mit der 12fachen Menge Wasser auf $130-140^{\circ}$ die freie Säure liefert 5). Bildet lange, feine Nadeln, die bei 100° 3 Mol. H_2O verlieren. Die Säure zeigt dann den Schmelzpt. 145° . Ist in Wasser sehr leicht löslich. — **Chlorid** 5) $C_7H_5 \cdot (\text{SO}_2\text{Cl})_3$. Schmelzpt. 153° . Ist in siedendem Äther sehr schwer löslich. — **Amid** 5) $C_7H_{11}O_6H_3S_3 = \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_2 \cdot (\text{SO}_2 \cdot \text{NH}_2)_3$. Schmilzt über 300° . In Wasser fast unlöslich; leicht löslich in warmem Ammoniak.

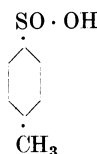
6-Chlortoluol-3-sulfonsäure $C_7H_7O_3\text{ClS} + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$. Aus o-Chlortoluol und rauchender Schwefelsäure 6) 7). Lange Prismen. Charakteristisch ist das aus blauen, regulären Krystallen bestehende Kupfersalz $\text{CuA}_2 + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$. — **Chlorid** $C_7H_6O_2\text{Cl}_2\text{S} = \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{Cl} \cdot \text{SO}_2\text{Cl}$. Perlmutterglänzende Prismen aus Ligroin. Schmelzpt. $60-65^{\circ}$ 7). — **Bromid.** Schmelzpt. $67,5^{\circ}$. — **Amid.** Schmelzpt. 128° 7).

o-Toluolsulfinsäure $C_7H_8O_2S$



o-Toluolsulfochlorid wird mit einem warmen Gemisch von 3 Atomgewichten Zinkstaub und Wasser reduziert 8). Durch Eintragen einer Kupferpaste in eine mit schwefeliger Säure gesättigte eisgekühlte, schwefelsaure o-Toluoldiazoniumsulfatlösung 9). Lange, in Äther leicht lösliche Nadeln. Schmelzpt. 80° .

p-Toluolsulfinsäure $C_7H_8O_2S$



p-Toluolsulfonsäurechlorid wird mit Natriumamalgam 10) oder Zinkstaub 11) oder Natriumsulfid 12) reduziert. In eine eisgekühlte, mit schwefeliger Säure gesättigte schwefelsaure

1) Wynne u. Bruce, Journ. Chem. Soc. **73**, 754, 756 [1898].

2) Klason, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 354 [1887].

3) Wynne u. Bruce, Journ. Chem. Soc. **73**, 748 [1898].

4) Richter, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **230**, 326 [1885].

5) Klason, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 307 [1881].

6) Hübner u. Majert, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **6**, 790 [1873].

7) Wynne, Journ. Chem. Soc. **61**, 1073 [1892].

8) Tröger u. Voigtländer, Journ. f. prakt. Chemie [2] **54**, 518 [1896].

9) Gattermann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 1140 [1899]; D. R. P. 95 830; Chem. Centralbl. **1898**, I, 813.

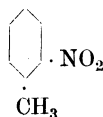
10) Gruber u. Otto, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **142**, 92 [1867].

11) Schiller u. Otto, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **9**, 1586 [1876].

12) Blomstrand, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **3**, 965 [1870].

p-Toluoldiazonium sulfatlösung wird Kupferpaste eingetragen¹⁾. Dünne, rhombische Tafeln. Schmelzp. 85°. In Alkohol, Äther, Benzol leicht, in kaltem Wasser schwer löslich.

o-Nitrotoluol C₇H₇O₂N



Beim Nitrieren von Toluol (neben der p-Verbindung). Von letzterer kann es durch 24stündiges Kochen mit verdünnter alkoholischer Natronlauge (1 T. NaOH, 1 T. H₂O und 2 T. Alkohol) getrennt werden²⁾, oder man erhitzt mit arsenigsuren Salzen, wobei nur die p-Verbindung reduziert wird³⁾; ähnlich wirken die Sulfide und Hydrosulfide der Alkalien und alkalischen Erden⁴⁾. Zur Reindarstellung behandelt man 1-Methyl-2-nitro-4-aminobenzol mit Äthyl- nitrit⁵⁾ oder salpetriger Säure⁶⁾. Über Nitrierung des Toluols bei verschiedenen Temperaturen mit Salpetersäure 1,475, Mengenverhältnis der entstandenen 3 Isomeren, des o-, m- und p-Nitrotoluols⁷⁾. Schmelzp. —10,5°⁸⁾; —14,8° (korr.)⁹⁾. Siedep. 220,4° bei 760 mm¹⁰⁾, 218°⁸⁾, 225,7° (i. D.)¹¹⁾ bei vermindertem Druck¹²⁾. Spez. Gewicht 1,1742 bei 4°/4°¹¹⁾; 1,1643 bei 15°/15°¹¹⁾; 1,1572 bei 28°/28°¹¹⁾; 1,168 bei 15°⁸⁾, außerdem¹²⁾. Brechungsvermögen¹³⁾. Absorptionsspektrum¹⁴⁾. Dampfspannungskurve¹⁵⁾. Magnetisches Drehungsvermögen 10,8 bei 18°. Dielektrizitätskonstante¹⁶⁾. Liefert mit Kaliumpermanganat o-Nitrobenzoesäure, gegen Chromsäure ist es aber beständig. Auf 170° erhitztes o-Nitrotoluol liefert beim Bromieren Dibrom-o-aminobenzoesäure. Über die Chlorierung¹⁷⁾. Elektrolyse in Vitriolöl¹⁵⁾. Bei langem Stehen mit konz. Kali¹⁸⁾ entsteht aus o-Nitrotoluol Anthranilsäure. Mit metallischem Natrium tritt nach kurzem Stehen heftige Zersetzung unter Feuererscheinung ein (Privatmitteilung). Aus o-Nitrotoluol und Salpetrigsäureester entsteht durch Natriumalkoholat o-Nitrobenzaldoxim¹⁹⁾ — o-Nitrotoluol existiert in 2 Modifikationen, die durch verschieden starkes Abkühlen auf niedrige Temperaturen erhalten werden²⁰⁾ ²¹⁾ ²²⁾. Der Unterschied beruht²⁰⁾ ²¹⁾ vermutlich auf „Motoisomerie“²³⁾. α-Modifikation, lange, sternartige, durchsichtige Nadeln. Schmelzp. —10,56°²⁰⁾ (—8,95°)²¹⁾. β-Modifikation, undurchsichtige Büschel. Schmelzp. —4,14°²⁰⁾ (—3,6°)²¹⁾.

m-Nitrotoluol C₇H₇O₂N



- 1) Gattermann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 1141 [1899].
 2) Reverdin u. Harpe, Bulletin de la Soc. chim. **50**, 44 [1888].
 3) Lösner, Journ. f. prakt. Chemie [2] **50**, 567 [1894]; D. R. P. 78 002; Friedländers Fortschritte der Teerfarbenfabrikation **4**, 32.
 4) Clayton Aniline Co., D. R. P. 92 991; Friedländers Fortschritte der Teerfarbenfabrikation **4**, 32.
 5) Beilstein u. Kuhlberg, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **155**, 1 [1870].
 6) Beilstein u. Kuhlberg, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **158**, 348 [1871].
 7) Van Apend u. Hollemann, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **27**, 260 [1908]; **28**, 408 [1909].
 8) Streng, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 1987 [1891].
 9) Schneider, Zeitschr. f. physikal. Chemie **19**, 157 [1896].
 10) Kahlbaum, Zeitschr. f. physikal. Chemie **26**, 624 [1898].
 11) Perkin, Journ. Chem. Soc. **69**, 1239 [1896].
 12) Neubeck, Zeitschr. f. physikal. Chemie **1**, 657 [1887].
 13) Brühl, Zeitschr. f. physikal. Chemie **16**, 218 [1895].
 14) Spring, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **16**, 1 [1897].
 15) Kahlbaum, Zeitschr. f. physikal. Chemie **26**, 626 [1898].
 16) Turner, Zeitschr. f. physikal. Chemie **35**, 421 [1900].
 17) Kalle & Co., D. R. P. 110 010; Chem. Centralbl. **1900**, II, 460.
 18) Preuß u. Binz, Zeitschr. f. angew. Chemie **1900**, 385; D. R. P. 114 839; Chem. Centralbl. **1900**, II, 1092.
 19) Höchster Farbwerke, D. R. P. 107 095; Chem. Centralbl. **1900**, I, 886.
 20) J. v. Ostromisslensky, Zeitschr. f. physikal. Chemie **57**, 341 [1906].
 21) E. Knoevenagel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 508 [1907].
 22) D. R. P. 158 219; Chem. Centralbl. **1905**, I, 702.
 23) Vgl. Knoevenagel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 2809 [1903].

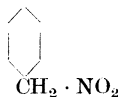
Entsteht beim Nitrieren von Toluol in ganz geringer Menge^{1) 2)}. Aus 3-Nitro-4-toluidin, durch salpetrige Säure³⁾. Schmelzp. +16°. Siedep. 230—231°. Wird von Chromsäure leicht zu *m*-Nitrobenzoesäure oxydiert.

p-Nitrotoluol C₇H₇O₂N



Beim Nitrieren von Toluol neben viel *o*-Nitrotoluol^{4) 5) 6)}. Man läßt zu kalt gehaltenem Toluol Salpetersäure (spez. Gewicht 1,475) bis zur Bildung einer homogenen Flüssigkeit zutropfen, fällt mit Wasser und fraktioniert nach dem Waschen mit Ammoniak. Die Fraktion über 230° erstarrt beim Abkühlen und gibt nach Abpressen und Umkrystallisieren aus Alkohol das reine *p*-Nitrotoluol. Aus der niedriger siedenden Fraktion wird *o*-Nitrotoluol herausfraktioniert. Große, dicke, rhombische Krystalle^{7) 8)}. Schmelzp. 54°⁵⁾, 54,4°⁹⁾. Siedep. 238°⁵⁾, 237,7°¹⁰⁾, außerdem¹¹⁾. Spez. Gewicht¹²⁾ 1,1392 bei 55°/55°¹³⁾; 1,1358 bei 65°/65°¹³⁾; 1,0981 bei 80°⁹⁾. Die Chlorierung erfolgt nur in Gegenwart von Aluminiumchlorid oder Jod; hierbei entsteht *p*-Nitrobenzylchlorid und *p*-Nitrobenzoesäure¹⁴⁾. Auch beim Bromieren erfolgt Substitution in der Seitenkette. Beim Elektrolysieren in Vitriolöl entsteht Aminonitro-*o*-benzyltoluol. Bei der Reduktion in alkalischer Lösung entsteht *p*-Azotoluol, in salzsaurer Lösung entsteht *p*-Toluidin¹⁵⁾. Bei der elektrolytischen Oxydation in essig-schwefelsaurer Lösung entsteht *p*-Nitrobenzylalkohol¹⁶⁾. Natrium wirkt auf die ätherische Lösung ein unter Bildung von *p*-Azoxy- und *p*-Azotoluol; außerdem entsteht eine schwarzbraune, selbstentzündliche Natriumverbindung¹⁷⁾. *p*-Aminobenzaldehyd bzw. dessen Sulfo-säure entsteht durch Erhitzen mit Lösungen von Schwefel in Alkalien oder in rauchender Schwefelsäure¹⁸⁾. Amylnitrit und Natriumäthylat führen *p*-Nitrotoluol in das Oxim des *p*-Nitrobenzaldehyds über¹⁹⁾. Oxalester und Natrium liefern, je nach den Mengenverhältnissen, mit *p*-Nitrotoluol *p*-Dinitrodibenzyl oder *p*-Nitrophenylbrenztraubensäure²⁰⁾.

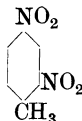
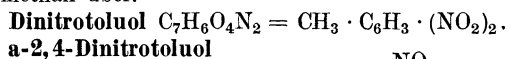
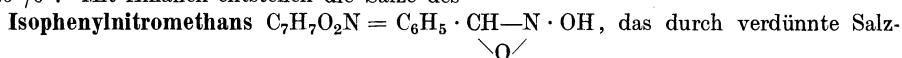
1-Nitrotoluol, Phenylnitromethan C₆H₅ · CH₂ · NO₂



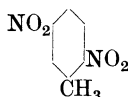
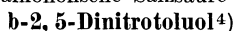
Durch 48stündiges Erhitzen von Toluol mit Salpetersäure (D. 1,12) in geschlossenen Röhren auf 100°. Zur Reinigung wird das Natriumsalz mit Kohlensäure oder Borsäure zerlegt²¹⁾. Flüssig, auch im Kältegemisch. Siedep. 225—227° unter Zerfall in Benzaldehyd; siedet

- 1) Monnet, Reverdin u. Nölting, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 443 [1879].
- 2) Nölting u. Witt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 1337 [1885].
- 3) Buchka, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 829 [1889].
- 4) Rosenstiehl, Zeitschr. f. Chemie **1869**, 190.
- 5) Jaworsky, Zeitschr. f. Chemie **1865**, 223.
- 6) Beilstein u. Kuhlberg, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **155**, 6 [1870].
- 7) Bodewig, Jahresber. d. Chemie **1879**, 395.
- 8) Calderson, Jahresber. d. Chemie **1880**, 371.
- 9) Hollemann u. van Arend, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **28**, 408 [1909].
- 10) Kahlbaum, Zeitschr. f. physikal. Chemie **26**, 624 [1898].
- 11) Neubeck, Zeitschr. f. physikal. Chemie **1**, 659 [1887].
- 12) Schiff, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **223**, 261 [1884].
- 13) Perkin, Journ. Chem. Soc. **69**, 1239 [1896].
- 14) Zimmermann u. Müller, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 996 [1885].
- 15) Löb, Chem. Centralbl. **1898**, I, 987.
- 16) Elbs, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, Ref. 1122 [1896].
- 17) Schmidt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 2929 [1899].
- 18) Geigy & Co., D. R. P. 86 874; Friedländers Fortschritte der Teerfarbenfabrikation **4**, 136.
- 19) Angeli u. Angelico, Atti della R. Accad. dei Lincei Roma [5] **8**, II, 32 [1899]; D. R. P. 107 095; Chem. Centralbl. **1900**, I, 886.
- 20) Reissert, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 1047, 1053 [1897].
- 21) Konowalow, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 1861 [1897]; Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **31**, 254 [1899]; Chem. Centralbl. **1899**, I, 1239.

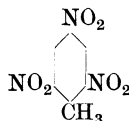
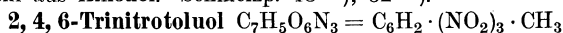
unter geringer Zersetzung bei 141—142° und 35 mm. Spez. Gewicht 1,1756 bei 0°/0°; 1,1598 bei 20°/0°. Mit Alkalien entstehen die Salze des



entsteht beim Eintragen von Toluol in rauchende Salpetersäure^{2) 3)} neben der 2,5-Verbindung⁴⁾. Auch p- und o-Nitrotoluol werden zu 2,4-Dinitrotoluol nitriert. Monokline Nadeln⁵⁾. Schmelzp. 70,5°⁶⁾; 69,21—69,57°⁷⁾. Wird von Schwefelammonium in der Kälte nur zu 2-Nitro-4-toluidin, in der Hitze auch daneben zu 4-Nitro-2-amidotoluidin, durch Eisenchlorür und alkoholische Salzsäure nur zu 4-Nitro-2-toluidin reduziert.



Nadeln aus Alkohol. Schmelzp. 48°⁸⁾; 52°⁹⁾.



Toluol wird mehrere Tage mit Salpeterschwefelsäure erhitzt¹⁰⁾.

2-Nitrotoluol-4-sulfonsäure durch Lösen von o-Nitrotoluol in rauchender Schwefelsäure oder durch Nitrieren von p-Toluolsulfonsäure¹¹⁾. — **Chlorid** $C_7H_6(NO_2) \cdot SO_2Cl$. Ölig¹²⁾. — **Amid** $C_7H_8O_4N_2S = C_7H_6(NO_2) \cdot SO_2 \cdot NH_2$. Vierseitige, rhombische Säulen. Schmelzp. 128°¹²⁾.

4-Nitrotoluol-2-sulfonsäure $C_7H_6(NO_2) \cdot SO_3H + 2\frac{1}{2} H_2O$. Wird durch Lösen von p-Nitrotoluol in rauchender Schwefelsäure erhalten¹³⁾. Die freie Säure krystallisiert in rhombischen Säulen oder Tafeln; sie schmilzt bei 133,5°, wasserfrei bei 130°. — **Chlorid** $C_7H_6O_4NClS = C_7H_6(NO_2) \cdot SO_2Cl$. Rhombische Tafeln aus Äther. Schmelzp. 43—44,5°. — **Amid** $C_7H_8O_4N_2S = C_7H_6(NO_2) \cdot SO_2NH_2$. In kaltem Wasser, Alkohol und Äther schwer lösliche Nadeln. Schmelzp. 43—44,5°.

Dinitro-o-toluolsulfonsäure $C_7H_6O_7N_2S = CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot SO_3H$. Aus o-Toluolsulfonsäure mit rauchender Salpetersäure¹⁴⁾.

1) Hantzsch u. Schultze, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 700 [1896].

2) Deville, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **44**, 307 [1842].

3) Beilstein u. Kuhlberg, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **155**, 13 [1870].

4) Limpricht, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 1402 [1885].

5) Bodewig, Jahresber. d. Chemie **1879**, 395.

6) Deville, Berzelius' Jahresber. **22**, 361.

7) Mills, Philosophical Magazine [5] **14**, 27 [1906].

8) Nietzki u. Ginterman, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 433 [1888].

9) Rozanski, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 2679 [1889].

10) Willbrand, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **128**, 178 [1863].

11) Beilstein u. Kuhlberg, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **155**, 18 [1870]. — Bek, Zeitschr. f. Chemie **1869**, 210.

12) Otto u. Gruber, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **145**, 23 [1868].

13) Beilstein u. Kuhlberg, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **155**, 8 [1870]. — Jenssen, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **172**, 230 [1874].

14) Schwanert, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **186**, 348 [1877].

2, 6(?) -Dinitrotoluol-4-sulfonsäure $C_7H_6O_7N_2S + 2 H_2O$. Aus p-Toluolsulfonsäure mit rauchender Salpetersäure oder Salpeterschwefelsäure¹⁾. Die freie Säure krystallisiert in flachen, rhombischen Säulen, schmilzt wasserfrei bei 165°. Ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich. — **Chlorid** $C_7H_5(NO_2)_2 \cdot SO_2Cl$. Schmelzp. 123—125°. — **Amid** $C_7H_5 \cdot (NO_2)_2 \cdot SO_2 \cdot NH_2$. Schmelzp. 203°.

o-Chlortoluol $C_7H_7Cl = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot Cl$ 2)



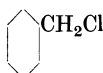
Toluol wird in Gegenwart von Jod³⁾, besser von $FeCl_3$ oder $MoCl_5$ ⁴⁾ chloriert. Darstellung aus o-Toluidin durch Diazotieren und Umsetzung mit Kupferchlorür⁵⁾. Schmelzp. — 34°⁶⁾. Siedep. 155° bei 750 mm, 159,38° bei 760,07 mm. Spez. Gewicht 0,93952 bei 159,38°⁷⁾; 1,0973 bei 4°/4°; 1,0877 bei 15°/15°⁸⁾.

p-Chlortoluol $C_7H_7Cl = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot Cl$



Bei Chlorieren von Toluol in Gegenwart von Jod⁹⁾ oder besser von $MoCl_5$ ¹⁰⁾. Geringe Beimengungen verhindern das Erstarren¹¹⁾. Schmelzp. 7,4°. Siedep. 162,3° bei 756,4 mm. Spez. Gewicht 0,92360 bei 162,3°¹²⁾; 1,0847 bei 4°/4°; 1,0749 bei 15°/15°⁸⁾.

Benzylchlorid, 11-Chlortoluol C_7H_7Cl



Beim Einleiten von Chlor in siedendes¹³⁾ 14) oder von der Sonne bestrahltes¹⁵⁾ Toluol. Durch Einwirkung von Salzsäuregas auf Benzylalkohol¹⁶⁾. Aus Benzylamin und Nitrosylchlorid in ätherischer Lösung bei —15° bis —20°¹⁷⁾. Ein äquimolekulares Gemisch von Benzol und Chlormethylalkohol $CH_2 \begin{matrix} OH \\ \diagdown \\ Cl \end{matrix}$ in Schwefelkohlenstofflösung wird mit Chlorzink oder Zinkstaub und Salzsäure behandelt¹⁸⁾. Flüssigkeit. Schmelzp. —48,0°¹⁹⁾; —43,2° (korr.)²⁰⁾. Siedep.₇₆₀ = 179°²¹⁾ 8); Siedep.₁₂ = 64—64,2°²²⁾; Siedep._{769,3} = 175—175,2°²³⁾; unter vermindertem Druck²¹⁾. Spez. Gewicht 0,94525²³⁾ bei 175°/4°; 1,1135 bei 4°/4°⁸⁾; 1,1040 bei

1) Schwanert, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **186**, 353 [1877]. — Marckwald, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **274**, 349 [1893].

2) Pieper, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **142**, 304 [1867].

3) Hübner u. Majert, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **6**, 790 [1873].

4) Seelig, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **237**, 152 [1887].

5) H. Erdmann, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **272**, 145 [1893].

6) Haase, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **26**, 1053 [1893].

7) Feitler, *Zeitschr. f. physikal. Chemie* **4**, 73 [1889].

8) Perkin, *Journ. Chem. Soc.* **69**, 1243 [1896].

9) Beilstein u. Geitner, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **139**, 334 [1866].

10) Aronheim u. Dietrich, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **8**, 1402 [1875].

11) Hübner u. Majert, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **6**, 794 [1873].

12) Feitler, *Zeitschr. f. physikal. Chemie* **4**, 78 [1889].

13) Cannizzaro, *Annales de Chim. et de Phys.* [3] **45**, 468 [1855].

14) Beilstein u. Geitner, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **139**, 337 [1866].

15) Schramm, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **18**, 608 [1885].

16) Cannizzaro, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **88**, 130 [1853].

17) Solonina, *Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft* **30**, 431 [1898]; *Chem. Centralbl.* **1898**, II, 887.

18) Grassi u. Maselli, *Gazzetta chimica ital.* **28**, II, 498 [1898].

19) Haase, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **26**, 1053 [1893].

20) Schneider, *Zeitschr. f. physikal. Chemie* **22**, 233 [1897].

21) Kahlbaum, *Siedetemperatur und Druck*. S. 84.

22) Anschütz u. Berns, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **20**, 1390 [1887].

23) R. Schiff, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **220**, 99 [1883]; *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **19**, 563 [1886].

15°/15° 1); 1,0907 bei 25°/25° 1). Absorptionsspektrum 2). Magnetisches Drehungsvermögen 14,01 bei 15,3° 1). Dielektrizitätskonstante 3). Zersetzung durch langes Sieden 4) 5). Erhitzen mit Wasser auf 200° 6). Beim Bromieren entsteht p-Brombenzylbromid 7), beim Nitrieren Nitrobenzylchlorid, bei der Oxydation bildet sich Benzoesäure. Jodwasserstoffsäure reduziert bei 140° zu Toluol, Natrium oder Kupferpulver liefern Dibenzyl 8). Mit Benzol und Aluminiumchlorid entstehen je nach dem Mengenverhältnis Diphenylmethan oder Anthracen im Überschuß neben anderen Verbindungen 9). Aluminiumchlorid allein bildet einen unlöslichen Kohlenwasserstoff (C₇H₆)¹⁰). Beim Erhitzen von Benzylchlorid mit aromatischen Kohlenwasserstoffen und Zinkstaub tritt die Benzylgruppe in die Kohlenwasserstoffe ein, so entsteht z. B. mit Benzol Benzylbenzol. Eine kochende, wässrige Bleinitratlösung oxydiert zu Benzaldehyd. Mit Kalium- oder Silbersalzen entstehen Benzylester. Alkoholisches Ammoniak führt zur Bildung von Mono-, Di- und Tribenzylamin; beim Erhitzen mit Hydrazinhydrat entstehen Dibenzyl, Tolan, Stilben- bzw. α-Dibenzylhydrazin¹¹).

2, 3-Dichlortoluol C₆H₃Cl₂ · CH₃



Aus Toluol durch Chlorieren bei Gegenwart von FeCl₃ oder MoCl₅, ebenso aus o-Chlortoluol¹²). Zur Trennung von 2, 4-Dichlortoluol wird das rohe Dichlorid sulfuriert, das Calciumsalz der 2, 3-Säure ist schwerer löslich als das der 2, 4-Säure und wird nach der Trennung von diesem mit Wasserdampf und Schwefelsäure bei 180° zerlegt. Siedep. 198—199°¹²), 207 bis 208°¹³).

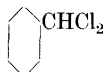
2, 4-Dichlortoluol C₆H₃Cl₂ · CH₃



Aus Toluol und p-Chlortoluol durch Chlorieren¹⁴). Flüssig. Siedep. 194° bei 745 mm. Spez. Gewicht 1,24597 bei 20°.

p-Chlorbenzylchlorid (1, 4-Dichlortoluol) p-C₆H₄Cl · CH₂Cl. Entsteht aus Benzylchlorid durch Chlorieren bei Gegenwart von Jod, besser durch Chlorieren von p-Chlortoluol in der Siedehitze¹⁵)¹⁶)¹⁷). Schmelzp. 29°. Siedep. 213—214°. Leicht löslich in warmem, weniger in kaltem Alkohol; sehr leicht in Äther und Schwefelkohlenstoff. Der Dampf reizt heftig zu Tränen.

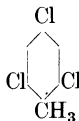
Benzylidenchlorid, Benzalchlorid C₆H₅ · CHCl₂



- 1) Perkin, Journ. Chem. Soc. **69**, 1243 [1896].
- 2) Spring, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **16**, 1 [1897].
- 3) Jahn u. Möller, Zeitschr. f. physikal. Chemie **13**, 387 [1894].
- 4) Vandevelde, Chem. Centralbl. **1898**, I, 438.
- 5) Niederist, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **196**, 353 [1879].
- 6) Zincke, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **7**, 276 [1874].
- 7) Errera, Gazzetta chimica ital. **17**, 198 [1887].
- 8) Onufrowicz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 836 [1884].
- 9) Prost, Bulletin de la Soc. chim. **46**, 248 [1886].
- 10) Friedel u. Crafts, Bulletin de la Soc. chim. **43**, 53 [1885].
- 11) Rothenburg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 867 [1893].
- 12) Seelig, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **237**, 168 [1887].
- 13) Wynne u. Greeves, Proc. Chem. Soc. Nr. 154.
- 14) Seelig, Annales d. Chemie u. Pharmazie **237**, 162 [1887].
- 15) Neuhof, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **146**, 320 [1868].
- 16) Ivan Raalte, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **18**, 387 [1899].
- 17) Walter u. Wetzlich, Journ. f. prakt. Chemie [2] **61**, 187 [1900].

Beim Chlorieren von Toluol in der Siedehitze^{1) 2) 3)}. Durch Einwirkung von Phosphor-pentachlorid⁴⁾, Thionylchlorid⁵⁾, Succinylchlorid⁶⁾ oder Phosgen⁷⁾ auf Bittermandelöl. Aus Toluol und (2 Mol.) Phosphor-pentachlorid⁸⁾ bei 170—200°. Flüssigkeit. Schmelzp. —16,1° (korr.)⁹⁾; —17¹⁰⁾. Siedep. 212—214°; Siedep._{756,2} = 203,5°¹¹⁾. Spez. Gewicht 1,295 bei 16°¹²⁾; 1,2699 bei 0°/4°¹¹⁾; 1,2122 bei 56,8°/4°¹¹⁾; 1,1877 bei 79,2°/4°¹¹⁾; 1,1257 bei 135,5°/4°¹¹⁾; 1,0407 bei 203,5°/4°¹¹⁾. Benzalchlorid geht leicht in Benzaldehyd über, z. B. beim Kochen mit Kaliumcarbonatlösung^{13) 14)}. Mit Methyljodid und Natrium entsteht Cumol. Beim Chlorieren oder Nitrieren entstehen im wesentlichen die p-Derivate¹²⁾. Mit Ammoniak bildet sich Hydrobenzamid; hierüber und über das Verhalten gegen Anilin, Toluidin usw.¹⁵⁾.

(s)-2, 4, 5-Trichlortoluol $C_7H_5Cl_3 = C_6H_2Cl_3 \cdot CH_3$



Beim Chlorieren von Toluol¹⁶⁾ in Gegenwart von Jod¹⁷⁾ oder 1/2—1% Molybdän-pentachlorid¹⁸⁾ oder von sublimiertem Eisenchlorid¹⁹⁾. Zur Trennung von dem gleichzeitig gebildeten 2, 3, 4-Trichlortoluol behandelt man das rohe Trichlorid mit rauchender Schwefelsäure bei 60°, wobei nur die 2, 3, 4-Verbindung in eine Sulfonverbindung übergeführt wird. Lange Säulen aus Alkohol. Schmelzp. 82°. Siedep. 229—230° bei 716 mm.

(v)-2, 3, 4-Trichlortoluol $C_6H_3Cl_3 \cdot CH_3$. Bildet sich neben der 2, 4, 5-Verbindung aus p- oder o-Chlortoluol beim Chlorieren in Gegenwart von Molybdän-pentachlorid oder Eisenchlorid^{20) 21)}.

Dichlorbenzylchlorid $C_6H_3Cl_2 \cdot CH_2Cl$. Durch Chlorieren von Benzylchlorid bei Anwesenheit von Jod¹⁶⁾. Siedep. 241°.

o-Chlorbenzylidenchlorid, 2, 1¹, 1¹-Trichlortoluol $C_6H_4Cl \cdot CHCl_2$. 750 g völlig trockenes o-Chlortoluol werden mit 23 g Phosphor-pentachlorid unter Rückfluß und in hellem Tageslicht auf 15—180° erhitzt und ein lebhafter Chlorstrom durchgeleitet, bis zu einer Gewichtszunahme um 380—400 g²²⁾. Aus Salicylaldehyd und Phosphor-pentachlorid²³⁾. Durch Überleiten von Chlor über o-Toluolsulfochlorid $C_6H_3Cl \cdot (SO_2Cl \cdot)CH_3$ bei 150—200°²⁴⁾. Siedep. 227—230°. Spez. Gewicht 1,413 bei 9°²³⁾. Siedep. 228,5°. Spez. Gewicht 1,399 bei 15°²⁵⁾.

p-Chlorbenzylidenchlorid, 4, 1¹, 1¹-Trichlortoluol $C_6H_4Cl \cdot CHCl_2$. Durch Chlorieren von Benzylidenchlorid in Gegenwart von Jod²⁶⁾. Neben der o-Verbindung beim Überleiten von Chlor über o-Toluolsulfochlorid bei 150—200°²⁴⁾. Siedep. 234°.

- 1) Beilstein, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **116**, 336 [1860].
- 2) Beilstein u. Kuhlberg, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **146**, 322 [1868].
- 3) Limpricht, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **139**, 318 [1866].
- 4) Cahours, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **70**, 39 [1849].
- 5) Hoering u. Baum, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **41**, 1918 [1908].
- 6) Rembold, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **138**, 189 [1866].
- 7) Kempf, *Zeitschr. f. Chemie* **1871**, 79.
- 8) Colson u. Gautier, *Annales de Chim. et de Phys.* [6] **11**, 21 [1887].
- 9) Schneider, *Zeitschr. f. physikal. Chemie* **22**, 234 [1897].
- 10) Altschul u. Seh, *Zeitschr. f. physikal. Chemie* **16**, 24 [1895].
- 11) R. Schiff, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **19**, 563 [1886].
- 12) Hübner u. Bente, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **6**, 804 [1873].
- 13) Oppenheim, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **2**, 213 [1869].
- 14) Jacobsen, *D. R. P.* 11 494, 13 127; *Friedländers Fortschr. d. Teerfarbenfabrikation* **1**, 24—26.
- 15) Bettinger, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **11**, 840 [1878].
- 16) Beilstein u. Kuhlberg, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **146**, 317 [1868].
- 17) Limpricht, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **139**, 326 [1866].
- 18) Aronheim u. Dietrich, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **8**, 1402 [1875].
- 19) Seelig, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **237**, 131 [1887].
- 20) Seelig, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **237**, 36 [1887].
- 21) Prenzcell, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **296**, 180 [1897].
- 22) H. Erdmann, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **272**, 151 [1893].
- 23) Henry, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **2**, 135 [1869].
- 24) Gilliard, Monnet u. Cartier, *D. R. P.* 98 433; *Chem. Centralbl.* **1898**, II, 800.
- 25) Gill, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **26**, 650 [1893].
- 26) Beilstein u. Kuhlberg, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **146**, 317 [1868]. — Vgl. Hübner u. Bente, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **6**, 804 [1873].

Benzotrichlorid, 1¹, 1¹, 1¹-Trichlortoluol C₇H₅Cl₃

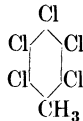
Beim völligen Chlorieren von siedendem Toluol¹⁾. Bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Benzoylchlorid^{2) 3)}. Flüssigkeit. Schmelztp. —22,5°⁴⁾; —21,2° (korr.)⁵⁾. Siedep. 213—214°. Spez. Gewicht 1,380 bei 14°. Liefert bei der Zersetzung mit Wasser bei 150° Benzoesäure. Mit Natriumalkoholat entsteht der Äther C₆H₅C(OC₂H₅)₃. Mit Dimethylanilin und Chlorzink entsteht Malachitgrün. Umsetzung mit Phenolen und mit Basen⁶⁾. Aus Benzotrichlorid und m-Dialkylaminophenolen entstehen Benzorhodaminfarbstoffe⁷⁾. Mit Phenolen und Natronlauge entstehen Benzoesäurephenylester, o-Oxybenzophenon und Benzaurin⁸⁾. Fein verteiltes Kupfer reduziert Benzotrichlorid in der Wärme über Tolontetrachlorid zu Tolandichlorid. Beim Nitrieren von Benzotrichlorid entsteht m-Nitrobenzoesäure⁹⁾. Anhaltendes Chlorieren führt zu einem Körper C₂₁Cl₂₆¹⁰⁾.

Tetrachlortoluol C₇H₄Cl₄. Beim Chlorieren von Toluol zuletzt unter Zusatz von Antimonpentachlorid¹¹⁾. Kurze, feine Nadeln aus Alkohol. Schmelztp. 96°. Siedep. 276,9° (korr.)¹²⁾. Schmelztp. 91—92°. Siedep. 271°¹¹⁾. Sehr leicht in Schwefelkohlenstoff und Benzol, schwerer in Alkohol löslich.

o-Chlorbenzotrichlorid, 2, 1¹, 1¹, 1¹-Tetrachlortoluol C₆H₄Cl · CCl₃. Aus Salicylsäure und Phosphorpentachlorid¹³⁾. Krystalle. Schmelztp. 30°. Siedep. 260°. Spez. Gewicht 1,51 (flüssig).

p-Chlorbenzotrichlorid, 4, 1¹, 1¹, 1¹-Tetrachlortoluol C₆H₄Cl · CCl₃. Durch Chlorieren von Benzotrichlorid bei Gegenwart von Jod¹⁴⁾. Siedep. 245°.

Pentachlortoluol C₆Cl₅ · CH₃



Beim Chlorieren von Toluol in Gegenwart von Jod, schließlich von Antimonpentachlorid¹⁵⁾. Lange, haarfeine Nadeln aus Benzol. Schmelztp. 218°. Siedep. 301°.

Hexachlortoluol, Pentachlorbenzylchlorid 1¹, 2, 3, 4, 5, 6-Hexachlortoluol C₇H₂Cl₆ = C₆Cl₅ · CH₂Cl. Beim Chlorieren von Benzylchlorid in Gegenwart von Antimonpentachlorid¹⁶⁾. Feine Krystallnadeln aus Benzolalkohol. Schmelztp. 103°. Siedep. 325—327°.

o-Bromtoluol C₆H₄Br · CH₃



Neben der p-Verbindung beim Bromieren von Toluol¹⁷⁾. Einfluß des Lichts und von Jod auf die Mengenverhältnisse der gebildeten o- und p-Verbindung¹⁸⁾. Die Trennung erfolgt durch Abpressen des flüssigen o-Bromtoluols aus dem stark gekühlten Reaktionsprodukt;

1) Limpricht, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **135**, 80 [1865]; **139**, 323 [1866].

2) Schischkow u. Rösing, *Jahresber. d. Chemie* **1858**, 279.

3) Limpricht, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **134**, 55 [1865].

4) Haase, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **26**, 1053 [1893].

5) Schneider, *Zeitschr. f. physikal. Chemie* **22**, 234 [1897].

6) Döbner, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **217**, 223 [1883]. — A.-G. f. Anilinfabr., D. R. P. 4322, 4988; Friedländers Fortschritte der Teerfarbenfabrikation **1**, 40—41.

7) Bad. Anilin- u. Sodafabrik, D. R. P. 56 018; Friedländers Fortschritte der Teerfarbenfabrikation **3**, 167.

8) Heiber, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **24**, 3684 [1891].

9) Beilstein u. Kuhlberg, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **146**, 333 [1868].

10) Smith, *Jahresber. d. Chemie* **1877**, 420; *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **13**, 33 [1880].

11) Beilstein u. Kuhlberg, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **150**, 286 [1869].

12) Limpricht, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **139**, 327 [1866].

13) Kolbe u. Lautemann, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **115**, 195 [1860].

14) Döbner, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **15**, 237 [1882].

15) Beilstein u. Kuhlberg, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **150**, 298 [1869].

16) Beilstein u. Kuhlberg, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **150**, 302 [1869].

17) Hübner u. Jannasch, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **170**, 117 [1872].

18) Schramm, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **18**, 607 [1885].

das noch beigemengte p-Bromtoluol zerstört man durch mehrtägiges Stehen mit Natrium in Benzollösung. Das bei 170—190° Siedende wird noch 3—4 mal in gleicher Weise behandelt¹⁾. Schmelzp. —25,9°²⁾. Siedep. 180,33° bei 753,91 mm. Spez. Gewicht 1,21861 bei 180,33°³⁾. Spez. Gewicht 1,4437 bei 4°/4°; 1,4309 bei 15°/15°; 1,4222 bei 25°/25°⁴⁾. Geht im Kaninchenorganismus vollständig in die Bromhippursäure über. Ist von den 3 Isomeren am wenigsten giftig⁵⁾.

p-Bromtoluol $C_6H_4Br \cdot CH_3$



Neben der o-Verbindung beim Bromieren von Toluol in der Kälte⁶⁾ 7). Außer durch starkes Abkühlen⁸⁾ kann die Trennung der beiden Isomeren durch Schütteln mit dem halben Volumen rauchender Schwefelsäure bewirkt werden. Die in der Kälte abgeschiedene feste Masse wird mit Wasser gewaschen, aus Alkohol umkrystallisiert. Rhombische Krystalle. Schmelzp. 28,5°. Siedep. 185,2° (i. D.)⁹⁾. Siedep. 183,57° bei 758,05 mm. Spez. Gewicht 1,19306 bei 183,6°¹⁰⁾. Spez. Gewicht 1,3959 bei 35°/35°; 1,3856 bei 50°/50°; 1,3637 bei 100°/100°¹¹⁾. Wird, in Äther gelöst, von Natrium leicht zersetzt unter Bildung von Bitolyl $C_{14}H_{14} = C_6H_5 \cdot CH_2 - CH_2 \cdot C_6H_5$ und Toluol (Unterschied und Trennung von den o-Isomeren, s. d.) und anderen Produkten¹²⁾. Geht im Hundeorganismus als p-Brombenzoesäure und p-Bromhippursäure in den Harn über¹³⁾. Im Kaninchenorganismus desgleichen⁵⁾. Ist von den 3 Isomeren das giftigste⁵⁾.

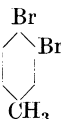
Benzylbromid, 1¹-Bromtoluol $C_6H_5 \cdot CH_2Br$



Bei der Einwirkung von Brom auf siedendes Toluol¹⁴⁾ oder in direktem Sonnenlicht¹⁵⁾ 16). Aus Benzylalkohol und Bromwasserstoff¹⁷⁾. Siedep. 198—199°. Spez. Gewicht 1,4380 bei 22°/0°. Der Dampf reizt heftig zu Tränen.

Benzylidenbromid, 1¹, 1¹-Dibromtoluol $C_6H_5 \cdot CHBr_2$. Aus Bittermandelöl und Phosphorpentabromid PBr_5 ¹⁸⁾. Darstellung aus Benzaldehyd und PBr_5 ¹⁹⁾. An der Luft rauchendes Öl. Siedep. 156° bei 23 mm. Spez. Gewicht 1,51 bei 15°; Brechungsindex $n_D = 1,541$ ¹⁹⁾.

3,4-Dibromtoluol $C_6H_3Br_2 \cdot CH_3$



1) Reymann, Bulletin de la Soc. chim. **26**, 533 [1900]. — Vgl. Luginin, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **4**, 514 [1871].

2) Haase, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 1053 [1893].

3) Feitler, Zeitschr. f. physikal. Chemie **4**, 73 [1889].

4) Perkin, Journ. Chem. Soc. **69**, 1293 [1896].

5) Hilebrandt, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **3**, 365 [1902].

6) Hübner u. Wallach, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **154**, 293 [1870].

7) Glinzer u. Fittig, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **136**, 301 [1865].

8) Michaelis u. Genzken, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **242**, 165 [1888].

9) Hübner u. Post, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **196**, 6 [1888].

10) Feitler, Zeitschr. f. physikal. Chemie **4**, 80 [1889].

11) Perkin, Journ. Chem. Soc. **69**, 1243 [1896].

12) Weiler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 1056 [1899].

13) Preuße, Zeitschr. f. physiol. Chemie **5**, 63 [1881].

14) Beilstein, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **143**, 369 [1867].

15) Schramm, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 608 [1885].

16) Grimmaux u. Lauth, Bulletin de la Soc. chim. **7**, 108 [1892].

17) Kekulé, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **137**, 190 [1866].

18) Michaelson u. Lippmann, Bulletin de la Soc. chim. **4**, 251 [1890].

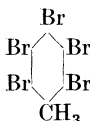
19) Curtius u. Quedenfeldt, Journ. f. prakt. Chemie [2] **58**, 389 [1896].

Durch Bromieren von Toluol, besonders in der Sonne oder unter Zusatz von Jod¹⁾. Bleibt bei -20° flüssig. Siedep. $239-241^{\circ}$.

o-Brombenzylbromid, 1¹, 2-Dibromtoluol $C_6H_4Br \cdot CH_2Br$. Rohes Bromtoluol gibt beim Bromieren die o- und p-Verbindung; die erstere ist flüssig und kann durch Abpressen des abgekühlten Reaktionsprodukts abgeschieden werden²⁾. Schmelzp. 30° ³⁾. Nicht unzersetzt destillierbar.

p-Brombenzylbromid, 1¹, 4-Dibromtoluol $C_6H_4Br \cdot CH_2Br$ ⁴⁾ 5). Nadeln oder große, rhombische Prismen. Schmelzp. 61° .

Pentabromtoluol $C_7H_3Br_5 = C_6Br_5 \cdot CH_3$



Chlorfreies, auf 0° abgekühltes Brom wird unter Zusatz von etwas Bromaluminium langsam mit Toluol versetzt⁶⁾. Pentabromtoluol bildet sich ferner aus Cycloheptan mit Brom und etwas $AlBr_3$ ⁷⁾ und auch aus Cyclohexan⁸⁾. Schmelzp. $279-280^{\circ}$ ⁹⁾. Lange Nadeln. Schmelzpunkt $282-283^{\circ}$. Wird Toluol mit überschüssigem, jodhaltigem Brom, zuletzt auf 350 bis 400° , erhitzt, so wird Perbrombenzol C_6Br_6 gebildet¹⁰⁾.

p-Chlorbenzylbromid, 4, 1¹-Chlorbromtoluol $p-C_6H_4Cl \cdot CH_2Br$. p-Chlortoluol wird bei 160° bromiert¹¹⁾. Lange Nadeln oder Prismen. Schmelzp. $48,5^{\circ}$. Ist mit Wasserdämpfen flüchtig. Die Krystalle verflüchtigen sich an der Luft.

Chlorbromtoluol C_7H_6ClBr . p-Bromtoluol liefert beim Chlorieren o-Chlor-p-bromtoluol und m-Chlor-p-bromtoluol¹²⁾.

o-Chlordibromtoluol $C_7H_5 \cdot ClBr_2 = C_6H_2ClBr_2 \cdot CH_3$. Durch Bromieren von o-Chlortoluol¹³⁾. Nadeln. Schmelzp. 100° . Siedep. $275-280^{\circ}$.

Dichlor-p-bromtoluol $C_7H_5Cl_2Br = C_6H_2Cl_2Br_2 \cdot CH_3$. Durch Chlorieren von p-Bromtoluol unter Eisenzusatz¹⁴⁾. Schmelzp. 87° . Siedep. $240-250^{\circ}$.

Trichlor-p-bromtoluol $C_7H_4Cl_3Br = C_6HCl_3Br \cdot CH_3$. Durch Chlorieren von p-Bromtoluol. Schmelzp. $55-60^{\circ}$. Siedep. $265-275^{\circ}$ ¹⁴⁾.

Tetrachlor-p-bromtoluol $C_7H_3Cl_4Br = C_6Cl_4Br \cdot CH_3$. Durch Chlorieren von p-Chlortoluol. Schmelzp. 213° ¹⁴⁾.

4-Chlortoluol-2-sulfonsäure bildet sich neben **4-Chlortoluol-3-sulfonsäure** durch Lösen von p-Chlortoluol in Schwefelsäure. Das Bariumsulfat der 3-Säure krystallisiert zuerst in Blättern aus¹⁵⁾. **Chlorid** der 2-Sulfonsäure, $C_7H_6O_2Cl_2S$, hat den Schmelzp. 24° . Leicht löslich in Petroleumäther¹⁶⁾. — Das **Chlorid** der 3-Sulfonsäure hat den Schmelzp. 56° ¹⁷⁾. — Das **Amid** der 2-Sulfonsäure bildet lange Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp. 142° ¹⁸⁾.

2, 3-Dichlortoluolsulfonsäure $C_7H_6O_3Cl_2S = CH_3 \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot SO_3H$. Aus 2, 3-Dichlortoluol und rauchender Schwefelsäure¹⁹⁾ bilden sich 2 Sulfosäuren²⁰⁾, die durch die Baryt-

1) Jannasch, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **176**, 286 [1875].

2) Jackson, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **9**, 932 [1876].

3) Jackson u. White, Amer. Chem. Journ. **2**, 391 [1880].

4) Jackson, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **9**, 931 [1876].

5) Schramm, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 2922 [184]; **18**, 350 [1885].

6) Gustavson, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **9**, 286 [1877].

7) Markownikow, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **25**, 544 [1892].

8) Kursanow, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 2973 [1899].

9) Zelinsky u. Generosow, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 732 [1896].

10) Gessner, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **9**, 1508 [1876].

11) Jackson u. Field, Amer. Chem. Journ. **1**, 102 [1879].

12) Willgerodt u. Salzmann, Journ. f. prakt. Chemie [2] **39**, 465 [1889].

13) Willgerodt u. Salzmann, Journ. f. prakt. Chemie [2] **39**, 482 [1889].

14) Willgerodt u. Salzmann, Journ. f. prakt. Chemie [2] **39**, 480 [1889].

15) Vogt u. Henninger, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **165**, 362 [1873]. — Wynne, Journ. Chem. Soc. **61**, 1078 [1892].

16) Wynne u. Bruce, Journ. Chem. Soc. **73**, 762 [1898].

17) Wynne u. Bruce, Journ. Chem. Soc. **73**, 760 [1898].

18) Wynne u. Bruce, Journ. Chem. Soc. **73**, 762 [1898]. — Heffter, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **221**, 209 [1883].

19) Seelig, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **237**, 159 [1887].

20) Wynne u. Greeves, Proc. Chem. Soc. Nr. 154.

salze getrennt werden. Das schwer löslichere Bariumsalz gibt die α -Säure, deren **Chlorid** bei 45°, deren **Amid** bei 221° schmilzt. Das leicht lösliche Salz ist das der **5-Sulfonsäure, Chlorid**. Schmelzp. 85°. — **Amid**. Schmelzp. 183°.

2, 4-Dichlortoluolsulfonsäure. Aus 2, 4-Dichlortoluol und rauchender Schwefelsäure¹⁾. — **Chlorid**. Schmelzp. 60°. — **Amid**. Schmelzp. 168°²⁾.

6-Bromtoluol-3-sulfonsäure $C_7H_7O_3BrS = CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot SO_3H$. Aus o-Bromtoluol und rauchender Schwefelsäure³⁾. — **Chlorid**. Schmelzp. 61°. — **Bromid**. Schmelzp. 63,5°⁴⁾. **Amid**. Schmelzp. 147°.

6-Bromtoluol-2-sulfonsäure bildet sich in kleiner Menge neben der 3-Sulfonsäure; bildet ein leichter lösliches Barytsalz⁵⁾.

4-Bromtoluol-2-sulfonsäure. Durch Lösen von reinem p-Bromtoluol in rauchender H_2SO_4 bei gelinder Wärme neben der 4-Bromtoluol-3-sulfonsäure⁶⁾. Das Barytsalz bildet schwer lösliche Tafeln. Die freie Säure krystallisiert in Blättern, ist schwer löslich in Äther, leicht in Alkohol, sehr leicht in Wasser. — **Chlorid** $C_7H_6Br \cdot SO_2Cl$. Schmelzp. 35°. Tafeln aus Chloroform⁶⁾. — **Amid** $C_7H_8O_2BrNS = C_7H_6Br \cdot SO_2 \cdot NH_2$. Lange, feine Nadeln aus Wasser. Schmelzp. 166—167°⁶⁾.

4-Bromtoluol-3-sulfonsäure $C_7H_7O_3BrS + H_2O$. Entsteht neben der 2-Säure in geringerer Menge. Schmelzp. 105—110°⁷⁾. — **Chlorid** $C_7H_6Br \cdot SO_2Cl$. Allmählich erstarrendes Öl. Schmelzp. 62°⁷⁾. — **Amid** $C_7H_6Br \cdot SO_2 \cdot NH_2$. Nadeln vom Schmelzp. 151—152°⁶⁾.

p-Bromtoluoldisulfonsäure. Durch Einleiten von Schwefelsäureanhydrid in eine Lösung von p-Bromtoluol in dem gleichen Volumen rauchender Schwefelsäure⁸⁾. Sehr zerfließlich. — **Chlorid** $C_7H_5O_4Cl_2BrS_2 = CH_3 \cdot C_6H_2Br \cdot (SO_2Cl)_2$. Rhombische Tafeln aus Äther. Schmelzp. 99°⁸⁾. — **Amid** $C_7H_9O_4BrN_2S_2 = CH_3 \cdot C_6H_2Br \cdot (SO_2 \cdot NH_2)_2$. Schmilzt oberhalb 260°. Sehr schwer in heißem Wasser, schwer in Alkohol löslich, unlöslich in Äther und Chloroform⁸⁾.

Chlornitrotoluol $C_7H_6O_2NCl = CH_3 \cdot C_6H_3 \cdot Cl(NO_2)$.

2-Chlor-5-nitrotoluol. Durch Nitrieren von o-Chlortoluol⁹⁾. Gelbliche Pyramiden. Schmelzp. 44°. Siedep. 248° bei 711 mm.

4-Chlor-2-nitrotoluol, p-Chlortoluol (100 g) wird durch Zutropfenlassen von Salpeterschwefelsäure (120 g konz. Salpetersäure und 170 g Vitriolöl) unter guter Kühlung nitriert^{10) 11)}. Lange Nadeln. Schmelzp. 38°. Siedep. 239,5—240° bei 718 mm¹⁰⁾. Erstarrungsp. 38,2°. Spez. Gewicht 1,2296 bei 80°¹²⁾.

2-Chlor-4-nitrotoluol. Aus p-Nitrotoluol und Antimonpentachlorid bei 100°¹³⁾. Lange Spieße. Schmelzp. 65,5°¹³⁾; 68°¹⁴⁾. In Alkohol leicht, in heißem Wasser schwer löslich. Flüchtig mit Wasserdampf.

o-Nitrobenzylchlorid, 1¹-Chlor-2-nitrotoluol $C_6H_4(NO_2) \cdot CH_2Cl$. Aus Benzylchlorid und konz. Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur neben der p-Verbindung^{15) 16)}. Aus 2 T. o-Nitrotoluol und 1 T. Schwefel durch Chlorieren bei 120—130°¹⁷⁾. Schmelzp. 48—49°.

p-Nitrobenzylchlorid, 1¹-Chlor-4-nitrotoluol $C_6H_4 \cdot (NO_2) \cdot CH_2Cl$. Aus Benzylchlorid und rauchender Salpetersäure neben der o-Verbindung¹⁶⁾. Man läßt Benzylchlorid zu der auf —15° abgekühlten Säure zutropfen, bis die Flüssigkeit dunkelbraun geworden ist, und

1) Seelig, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **237**, 159 [1887].

2) Wynne u. Greeves, Proc. Chem. Soc. Nr. 154.

3) Hübner u. Post, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **169**, 31 [1873].

4) Wynne, Journ. Chem. Soc. **61**, 1041 [1892].

5) Miller, Journ. Chem. Soc. **61**, 1030 [1892].

6) Hübner u. Post, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **169**, 6 [1873].

7) Pechmann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **173**, 207 [1874].

8) Kornatzki, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **221**, 192 [1883].

9) Goldschmidt u. Hönig, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 200 [1887].

10) Goldschmidt u. Hönig, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 2440 [1886].

11) Wroblewski, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **160**, 203 [1871]. — Engelbrecht, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **7**, 797 [1874].

12) Hollemann u. van Arend, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **28**, 408 [1909].

13) Wachendorf, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **185**, 273 [1879]. — Lellmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 534 [1884].

14) Green u. Lawson, Journ. Chem. Soc. **59**, 1017 [1891].

15) Nöltig, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 385 [1884]. — Kumpf, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **224**, 110 [1884].

16) Beilstein u. Geitner, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **139**, 337 [1866].

17) Häussermann u. Beck, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 2445 [1892].

gießt dann in Wasser¹⁾. Man läßt auf p-Nitrotoluol Chlor (1 Mol.) bei 185—190° einwirken²⁾. Schmelzp. 71°.

4-Chlor-2, 3-dinitrotoluol $C_7H_5O_4N_2Cl = C_6H_2Cl(NO_2)_2 \cdot CH_3$. Durch Nitrieren von p-Chlortoluol mit Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,47³⁾. Schmelzp. 76°.

2, 3-Dichlor-4, 6-dinitrotoluol. Durch Nitrieren von 2, 3-Dichlortoluol mit der 10fachen Menge Salpeterschwefelsäure (2 T. rauchende Salpetersäure und 1 T. Vitriolöl) unter Abkühlung. Aus Methylalkohol Nadeln vom Schmelzp. 121—122°⁴⁾.

2-Brom-4-nitrotoluol $C_7H_6O_2BrN = CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot NO_2$. p-Nitrotoluol wird mit 1 Mol. Brom und 10% seines Gewichts Eisenbromür auf 170° erhitzt⁵⁾. In Äther und Schwefelkohlenstoff leicht lösliche Nadeln. Schmelzp. 77,5°.

4-Brom-2-nitrotoluol $C_7H_6O_2BrN = CH_3 \cdot C_6H_3 \cdot Br \cdot NO_2$. p-Bromtoluol gibt beim Nitrieren neben der 4-Brom-3-nitroverbindung das 4-Brom-2-nitrotoluol⁶⁾. Erstere Verbindung scheidet sich zuerst flüssig ab und wird durch Abpressen in der Kälte entfernt. Feine, gelbliche Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp. 45,5°⁷⁾. Siedep. 256—257°⁶⁾.

4-Brom-3-nitrotoluol⁶⁾. Schmelzp. 28°⁷⁾; 31—32°⁸⁾. Siedep. 255—256°.

p-Nitrobenzylbromid, 1¹⁾-Brom-4-nitrotoluol, $p-C_6H_4(NO_2) \cdot CH_2Br$. Aus p-Nitrobenzol und 1 Mol. Brom bei 125—130°⁹⁾. Nadeln aus heißem Alkohol. Schmelzp. 99—100°.

4, 5-Dibrom-2-nitrotoluol $C_7H_5O_2NBr_2 = C_6H_2Br_2(NO_2) \cdot CH_3$. Durch Nitrieren von 3, 4-Dibromtoluol¹⁰⁾. Nadeln vom Schmelzp. 86—87°.

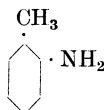
2, 6-Dibrom-4-nitrotoluol $C_7H_5O_2NBr_2 = C_6H_2Br_2(NO_2) \cdot CH_3$. Durch Bromieren von p-Nitrotoluol unter Zusatz von Eisenbromür¹¹⁾. In heißem Alkohol, in Äther und Schwefelkohlenstoff leicht lösliche Nadeln. Schmelzp. 57—58°.

p-Nitrobenzotribromid, 1¹⁾, 1¹⁾, 1¹⁾-Tribrom-4-nitrotoluol¹²⁾. p-Nitrotoluol wird mit 3 Mol. Brom erst auf 150°, zuletzt auf 190—195° erhitzt. Sehr unbeständig, zerfällt sofort in p-Nitrobenzoesäure.

Jodtoluole $CH_3 \cdot C_6H_4J$ werden aus den entsprechenden Toluidinen¹³⁾ dargestellt. Mit Vitriolöl erhitzt liefern sie Di- und Trijodtoluol und Jodtoluolsulfonsäure. Mit Chlor geben sie die Jodidechloride $CH_3 \cdot C_6H_4J \cdot Cl_2$ ¹⁴⁾. Diese geben mit verdünnter Natronlauge Jodosotoluol $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot JO$ ¹⁵⁾, durch Oxydation des letzteren beim Kochen mit Wasser unter Luftzutritt Jodotoluol $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot JO_2$ ¹⁶⁾.

Nitrosotoluol $C_7H_7ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NO$. Die drei isomeren Nitrosotoluole werden durch Oxydation der zugehörigen Tolyhydroxylamine erhalten¹⁷⁾. — **o-Verbindung**. Nadelchen und glänzende Prismen. Schmelzp. 72—72,5°. Lösungen sowie die Schmelze besitzen grüne Farbe. — **m-Verbindung**. Schmelzp. 53—53,5°. — **p-Verbindung**. Schmelzp. 48,5°. Entsteht auch bei der Oxydation von p-Toluidin in schwefelsaurer Lösung in Gegenwart von etwas Formaldehyd¹⁸⁾.

o-Toluidin $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$



-
- 1) Strakosch, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **6**, 1056 [1871].
 2) Wachendorf, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **185**, 271 [1877].
 3) Goldschmidt u. Hönig, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 2439 [1886].
 4) Seelig, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **237**, 163 [1887].
 5) Scheufelen, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **231**, 171 [1885].
 6) Wroblewski, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **168**, 176 [1873].
 7) Hübner u. Roos, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **6**, 799 [1873].
 8) Neville u. Winther, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **13**, 972 [1880].
 9) Wachendorf, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **185**, 266 [1877].
 10) Neville u. Winther, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 417 [1881].
 11) Scheufelen, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **231**, 178 [1885].
 12) Wachendorf, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **185**, 269 [1877].
 13) Beilstein u. Kuhlberg, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **158**, 347 [1871]. — Mabery u. Robinson, Amer. Chem. Journ. **4**, 101 [1882]. — Körner, Zeitschr. f. Chemie **1868**, 327.
 14) Wilgerodt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 358, 360 [1893].
 15) Wilgerodt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 359 [1893].
 16) Wilgerodt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 361 [1893].
 17) Bamberger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 247—249 [1895]. — Bamberger u. Brady, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 274 [1900].
 18) Bamberger u. Tschirner, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 1524 [1898].

Durch Reduktion von o-Nitrotoluol¹⁾. Um reines o-Toluidin zu erhalten, trennt man es von dem in der Regel beigemischten p-Toluidin auf eine der folgenden Weisen²⁾. Aus einer übersättigten salzsauren Lösung läßt man durch Impfen mit einem reinen Krystall entweder die o- oder p-Verbindung auskrystallisieren. 2. Durch Destillation mit einer zum Neutralisieren ungenügenden Menge Schwefelsäure wird vorwiegend das p-Toluidin zurückgehalten. 3. Man krystallisiert die Dioxalate entweder aus Wasser um, worin das o-Toluidinsalz weit löslicher ist, oder zieht diese mit Äther aus. Von den Nitraten ist die o-Verbindung in Wasser schwerer löslich als die p-Verbindung und als Anilin³⁾. Trennung dieser drei Verbindungen durch Dinatriumphosphat⁴⁾. Quantitative Bestimmung von Anilin und (o- + p-) Toluidin durch Titrieren der bromwasserstoffsäuren Basen mit Kaliumbromat⁵⁾. o-Toluidin bleibt bei -20° flüssig. Siedep. $198,4-198,5^{\circ}$ bei $735,4$ mm⁶⁾; $199,7^{\circ}$ bei 760 mm⁷⁾. Spez. Gewicht $1,0112$ bei $4^{\circ}/4^{\circ}$, $1,0031$ bei $15^{\circ}/15^{\circ}$, $0,997$ bei $25^{\circ}/25^{\circ}$ ⁸⁾. o-Toluidin gibt, in $H_2SO_4 \cdot H_2O$ gelöst und mit einer Lösung von CrO_3 in $H_2SO_4 \cdot H_2O$ versetzt, eine Blaufärbung⁹⁾, die auf Zusatz von Wasser eine beständige Rotviolett-färbung⁹⁾, mit etwas Salpetersäure eine Orangefärbung gibt¹⁰⁾. Eine ätherische Lösung von o-Toluidin gibt mit einer verdünnten Chlorkalklösung nicht Blaufärbung (wie Anilin), sondern Gelb- bis Braunfärbung¹¹⁾. Siehe ferner Nietzki¹²⁾. Verhalten der Tolidine im Organismus; ein Übergang in Aminobenzol ist nicht konstatierbar¹³⁾. — **Hydrochlorid** $C_7H_9N \cdot HCl$. Schmelztp. $214,5-215^{\circ}$; Siedep. $240,2^{\circ}$ bei 728 mm; $242,2^{\circ}$ bei 760 mm¹⁴⁾. — **Methyltoluidin** $C_8H_{11}N = C_7H_7 \cdot NH(CH_3)$. Aus Nitrosomethyltoluidin $CH_3 \cdot C_6H_3(NO) \cdot NHCH_3$ mit Zinn und Salzsäure. Siedep. 207 bis 208° ¹⁵⁾. — **Dimethyltoluidin** $C_9H_{13}N = C_7H_7 \cdot N(CH_3)_2$. Bei der Destillation von Trimethyltoluidinhydrat. Flüssig. Siedep. 183° ¹⁵⁾ ¹⁶⁾. — **Trimethyltoluidinjodid** $C_{10}H_{16}NJ = C_7H_7 \cdot N(CH_3)_3J$. o-Toluidin wird wiederholt mit Methyljodid behandelt¹⁶⁾.

o-Äthyltoluidin $C_9H_{13}N = C_7H_7 \cdot NH \cdot C_2H_5$. Bei -15° flüssig. Siedep. $213-214^{\circ}$ ¹⁷⁾. Siedep. $204-206^{\circ}$. Spez. Gewicht $0,9534$ bei $15,5^{\circ}$ ¹⁸⁾. Siedep. $214-216^{\circ}$ ¹⁹⁾.

Gibt ein **Nitrosoderivat**, Äthyltolylnitrosamin $C_9H_{12}ON_2 = C_7H_7 \cdot N \cdot (NO, C_2H_5)$. Dunkles, nicht destillierbares, mit Wasserdämpfen flüchtiges Öl²⁰⁾, das beim Stehen mit alkoholischer Salzsäure übergeht in **Äthyl-5-nitrosotoluidin** $CH_3 \cdot C_6H_3 \cdot (NO) \cdot NHC_2H_5$ ²¹⁾ ²²⁾. Grüne Blättchen aus Benzol, mit blauem Schimmer. Schmelztp. 140° .

o-Diäthyltoluidin $C_{11}H_{17}N = C_7H_7 \cdot N(C_2H_5)_2$. Siedep. $208-209^{\circ}$ bei 755 mm¹⁷⁾; Siedep. i. D. 210° bei 768 mm²³⁾.

o-Thionyltoluidin $C_7H_7NSO = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N : SO$. Durch Kochen von HCl-Toluidin mit Thionylchlorid²⁴⁾. Siedep. 184° bei 100 mm. Flüssig.

-
- 1) Beilstein u. Kuhlberg, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **158**, 77 [1870].
 2) Rosenstiehl, Bulletin de la Soc. chim. **17**, 7 [1872]. — Ihle, Journ. f. prakt. Chemie [2] **14**, 449 [1876]. — Bindschedler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **6**, 448 [1873].
 3) Schad, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **6**, 1361 [1873].
 4) Lewy, Zeitschr. f. analyt. Chemie **23**, 269 [1884]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 2728 [1886]; D. R. P. 22 139; Friedländers Fortschritte der Teerfarbenfabrikation **1**, 16.
 5) Reinhardt, Zeitschr. f. analyt. Chemie **33**, 90 [1894]. — Dobriner u. Schranz, Zeitschr. f. analyt. Chemie **34**, 734 [1895]. — Liebmann u. Studer, Chem. Centralbl. **1899**, I, 950.
 6) Brühl, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **200**, 189 [1879].
 7) Kahlbaum, Zeitschr. f. physikal. Chemie **26**, 621 [1898].
 8) Perkin, Journ. Chem. Soc. **69**, 1245 [1896].
 9) Rosenstiehl, Bulletin de la Soc. chim. **10**, 200 [1868].
 10) Lorenz, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **172**, 180 [1874].
 11) Rosenstiehl, Jahresber. d. Chemie **1876**, 700.
 12) Nietzki, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 1157 [1877].
 13) Hildebrandt, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **3**, 365 [1902].
 14) Ullmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 1699 [1898].
 15) Nölting, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 2279 [1878].
 16) Thomson, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 1586 [1877].
 17) Reinhardt u. Städel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 31 [1883].
 18) Norton, Amer. Chem. Journ. **7**, 118 [1885].
 19) Friedländer u. Dinesmann, Monatshefte f. Chemie **19**, 631 [1898].
 20) Norton, Amer. Chem. Journ. **7**, 119 [1885].
 21) O. Fischer u. Hepp, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 2994 [1886]. — O. Fischer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **286**, 163 [1895].
 22) Weinberg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 1610 [1892].
 23) Romburgh, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **3**, 402 [1884].
 24) Michaelis, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **274**, 226 [1893].

o-Formotoluid $C_8H_9ON = C_7H_7 \cdot NH \cdot CHO$. Durch anhaltendes Kochen von o-Toluidin mit Ameisensäure¹⁾. Aus Alkohol Tafeln vom Schmelzpt. 62° ²⁾. Siedep. 288° . Sehr leicht löslich in Alkohol. Gibt mit Natriumamalgam in Benzollösung das Natriumsalz $C_7H_7N \cdot Na \cdot CHO$ ³⁾.

o-Acettoluid $C_9H_{11}ON = C_7H_7 \cdot NH \cdot (COCH_3)$. Lange Nadeln. Schmelzpt. 110° ⁴⁾. Siedep. 296° . Geht bei Hunden als gepaarte Verbindung des Methoxyoxycarbanils in den Harn über⁵⁾. Gibt mit Kaliumhypochlorit bei gewöhnlicher Temperatur das

Tolylacetylstickstoffchlorid $C_9H_{10}OHCl = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NCl \cdot COCH_3$ ⁶⁾. Prismen oder Platten aus Petroläther. Schmelzpt. 43° . Bei 160° geht es in 5-Chlor-o-acettoluid über.

Tolylacetylstickstoffbromid $C_9H_{10}ONBr = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NBr \cdot COCH_3$. Bildung analog der des Chlorids⁷⁾. Hellgelbe, vierseitige Platten aus Chloroform, Petroläther. Schmelzpt. $100,5^\circ$.

m-Toluidin $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$



Durch Reduktion des m-Nitrotoluols⁸⁾. Zur Darstellung reduziert man m-Nitrobenzylidenchlorid $C_6H_4(NO_2) \cdot CHCl_2$ mit Zinkstaub in salzsaurer, alkoholischer Lösung unterhalb 12° ⁹⁾¹⁰⁾. Zur Trennung von der o-Base wird diese als Hydrochlorid zuerst größtenteils auskristallisiert und der Rest als Dimethylderivat fraktioniert; die Abscheidung des m-Toluidins kann auch über das schwer lösliche, salzsaure Nitrosodimethyl-m-toluidin geschehen¹¹⁾. Flüssig. Wird bei -13° nicht fest. Siedep. 197° ; $203,3^\circ$ bei 760 mm. Spez. Gewicht 0,98 912 bei $20^\circ/4^\circ$ ¹²⁾. Farbenreaktionen des m-Toluidins¹³⁾. Hydrierung mittels Nickel und Wasserstoff¹⁴⁾. — **Hydrochlorid** $C_7H_9H \cdot HCl$. Schmelzpt. 228° ; Siedep. $247,8^\circ$ bei 728 mm, $249,8^\circ$ bei 760 mm¹⁵⁾. — **m-Methyltoluidin** $C_8H_{11}N = C_7H_7 \cdot NH \cdot CH_3$ ¹⁶⁾. Flüssig. Siedep. $206-207^\circ$. — **m-Dimethyltoluidin** $C_9H_{13}N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$ ¹⁶⁾. Siedep. 215° ¹⁷⁾, 208° ¹⁸⁾. — **m-Diäthyltoluidin** $C_{11}H_{17}N = C_7H_7 \cdot N \cdot (C_2H_5)_2$. Siedep. 227 bis 228° ¹⁸⁾. — **Thionyl-m-toluidin** $C_7H_7NSO = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N : SO$. Gelbes Öl. Siedepunkt 220° ¹⁹⁾. — **Formo-m-toluid** $C_8H_9NO = C_7H_7 \cdot NH \cdot CHO$. Bleibt bei -18° flüssig. Siedet nicht unzersetzt bei etwa 278° bei 724 mm²⁰⁾. — **Acettoluid** $C_7H_{11}NO = C_7H_7 \cdot NH(C_2H_3O)$. Lange Nadeln. Schmelzpt. $65,5^\circ$. Siedep. 303° ²¹⁾.

p-Toluidin $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$



1) Ladenburg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 1129 [1877].

2) Nef, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **270**, 310 [1892].

3) Wheeler, Amer. Chem. Journ. **23**, 466 [1900].

4) Alt, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **252**, 319 [1889]. — Lehmann, Jahresber. d. Chemie **1882**, 369.

5) Jaffé u. Hilbert, Zeitschr. f. physiol. Chemie **12**, 317 [1886].

6) Chattaway u. Orton, Journ. Chem. Soc. **77**, 790 [1900].

7) Chattaway u. Orton, Journ. Chem. Soc. **77**, 793 [1900].

8) Beilstein u. Kuhlberg, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **156**, 83 [1870].

9) Ehrlich, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 2011 [1882].

10) Widman, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **13**, 677 [1880]; Bulletin de la Soc. chim. **36**, 216 [1881]. — Steiner u. Vienne, Bulletin de la Soc. chim. **35**, 429 [1881]. — Harz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 3398 [1885].

11) Wurster u. Riedel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 1802 [1879].

12) Kahlbaum, Zeitschr. f. physikal. Chemie **26**, 621, 648 [1898]. — Vgl. auch Perkin, Journ. Chem. Soc. **69**, 1245 [1896].

13) Lorenz, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **172**, 180 [1874]. — Barsilowsky, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 2155 [1878].

14) Sabatier u. Senderens, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **138**, 1257 [1903].

15) Ullmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 1699 [1898].

16) Nölting, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 2279 [1878].

17) Wurster u. Riedel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 1797 [1899].

18) Reinhardt u. Städel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 31 [1883].

19) Michaelis, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **274**, 226 [1893].

20) Niementowsky, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 1892 [1887].

21) Beilstein u. Kuhlberg, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **156**, 183 [1870].

Durch Reduktion von p-Nitrotoluol¹⁾. Durch Erhitzen von salzsaurem Anilin mit Holzgeist oder von salzsaurem Methylanilin für sich auf 350°²⁾. Durch Reduktion von p-Nitrobenzylchlorid mit Zn-Staub³⁾. Zur Reinigung wird das feste p-Toluidin am besten aus Ligroin umkrystallisiert⁴⁾. Zur Trennung von Anilin kann das schwer lösliche Oxalat⁵⁾ oder Acetylderivat⁶⁾ dienen. Die Trennung von o-Toluidin kann mittels der Löslichkeit des o-Toluidinoxalats in Äther bewirkt werden⁷⁾. Zur Trennung kann man das Gemisch des o- und p-Toluidins in Salzsäure lösen und Formaldehyd zufügen. o-Toluidin geht in Diaminoditolylmethan $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot (\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot (\text{CH}_3) \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{NH}_2$ über; p-Toluidin bleibt unverändert und kann aus der alkalisch gemachten Lösung mit Wasserdampf abgeblasen werden⁸⁾. p-Toluidin krystallisiert aus verdünntem Alkohol in Blättchen. Schmelzp. 45°⁹⁾, 42,77°¹⁰⁾; Siedep. 198°¹¹⁾, 200,4° bei 760 mm¹²⁾. Schmelzp. 42,8°; Siedep. 200,3° (i. D.), spez. Gewicht 0,973 bei 50°/50°¹³⁾. Erhitzt man 2 T. p-Toluidin mit 1,2 T. Schwefel auf über 180°, so entstehen die schwerlöslichen „Primulinbasen“; die Alkalisalze der Sulfosäuren der Primulinbasen liefern gelbe, direkt ziehende, auf der Faser diazotierbare Farbstoffe, das Handels-Primulin¹⁴⁾. — **Hydrochlorid** $\text{C}_7\text{H}_9\text{N} \cdot \text{HCl}$. Nadeln aus Eisessig + Äther. Schmelzp. 238—240°¹⁵⁾, 236°¹⁶⁾; Schmelzp. 243°; Siedep. 255,5° bei 728 mm, 257,5° bei 760 mm¹⁷⁾. — **Methyltoluidin** $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N} = \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}(\text{CH}_3)$. Bildet sich beim Durchleiten von Methylchlorid durch erhitztes p-Toluidin¹⁸⁾. Zur Trennung von Toluidin behandelt man mit Schwefelsäure, acetyliert den Rückstand mit Essigsäureanhydrid und trennt das unverändert gebliebene Dimethyltoluidin durch Destillation von dem Methylacetoluid. Zur Reindarstellung reduziert man die Nitroverbindung mit Zinn und Salzsäure¹⁹⁾. Flüssig. Siedep. 208°. Hydrochlorid Schmelzpunkt 119,5°²⁰⁾.

Nitrosomethyltoluidin $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{ON}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{NO}$. Aus salzsaurem Methyltoluidin in wässriger, gut gekühlter Lösung und Kaliumnitrit¹⁸⁾. Schmelzp. 54°¹⁸⁾, 52—53°²⁰⁾. In Wasser unlöslich; leicht löslich in Alkohol und in Äther.

Dimethyl-p-toluidin $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{N} = \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$. Aus p-Toluidin und Methyljodid (oder Methylchlorid)²¹⁾. Eine kochende, wässrige Lösung von Trimethyl-p-toluidinammoniumjodid wird mit PbO behandelt und die durch Eindampfen gewonnene Ammoniumbase destilliert²²⁾. Durch elektrolytische Reduktion von p-Nitrotoluol in konz. salzsaurer Lösung in Anwesenheit von Formaldehyd²³⁾. Siedep. 208°; spez. Gewicht 0,938²⁴⁾; Siedep. 209,5° bei 760 mm; spez. Gewicht 0,92870 bei 20°/4°²⁵⁾. Siedep. 211,2°; spez. Gewicht 0,9502 bei 4°/4°; 0,9424 bei 15°/15°¹³⁾. 1 g Dimethyltoluidin pro die wirkt bei Hunden gewöhnlich

- 1) Muspratt u. Hofmann, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **54**, 1 [1845].
- 2) Hofmann, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **5**, 720 [1874].
- 3) Rudolf, *Jahresber. d. Chemie* **1885**, 2082.
- 4) H. Müller, *Jahresber. d. Chemie* **1864**, 424.
- 5) Brimmeyer, *Zeitschr. f. Chemie* **1865**, 513.
- 6) Weith u. Merz, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **2**, 433 [1869].
- 7) Vgl. S. 249.
- 8) Höchster Farbwerke, *D. R. P.* 87 615; Friedländers Fortschritte der Teerfarbenfabrikation **4**, 66.
- 9) Städeler u. Arndt, *Jahresber. d. Chemie* **1864**, 425.
- 10) Mills, *Philos. Mag.* [5] **14**, 27 [1906].
- 11) Muspratt u. Hofmann, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **54**, 16 [1845].
- 12) Kahlbaum, *Zeitschr. f. physikal. Chemie* **26**, 621 [1898].
- 13) Perkin, *Journ. Chem. Soc.* **69**, 1245 [1896].
- 14) Green, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **22**, 968 [1889]. — Jacobson, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **22**, 330 [1889]. — Gattermann, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **22**, 422 [1889]. — Gattermann u. Pfitzinger, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **22**, 1063 [1889]. — Vgl. Friedländer, *Fortschritte der Teerfarbenfabrikation* **2**, 286ff.
- 15) Bischoff u. Walden, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **279**, 134 [1894].
- 16) Krafft, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **32**, 1601 [1899].
- 17) Ullmann, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **31**, 1699 [1898].
- 18) Thomsen, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **10**, 1582 [1877].
- 19) Nölting, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **11**, 2279 [1878].
- 20) Bamberger u. Wulz, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **24**, 2081 [1891].
- 21) Thomsen, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **10**, 1586 [1877].
- 22) Hübner, *Töle u. Athenstädt*, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **224**, 337 [1884].
- 23) Löb, *Chem. Centrabl.* **1898**, I, 987.
- 24) Hofmann, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **5**, 707 [1872].
- 25) Kahlbaum, *Zeitschr. f. physikal. Chemie* **26**, 623, 646 [1898].

in einigen Tagen tödlich¹⁾. Aus dem ätherischen Harnauszug wurde p-Dimethylenamino-
benzoesäure¹⁾, wahrscheinlich als gepaarte Glykuronsäure²⁾, isoliert. Durch Einwirkung
von H₂O₂ auf p-Dimethyl-p-toluidin bei 60–70° erhält man das

Dimethyl-p-toluidinoxid C₉H₁₃ON = CH₃ · C₆H₄ · N · (CH₃)₂ · O³⁾. Pikrat C₉H₁₃ON
· C₆H₃O₇N₃, glänzende, schwefelgelbe Nadeln oder Prismen. Schmelzp. 106–107°.

Äthyltoluidin C₉H₁₃N = CH₃ · C₆H₄ · NH · (C₂H₅). Aus Toluidin und Äthyljodid⁴⁾.
Flüssig. Siedep. 217°. Spez. Gewicht 0,9391 bei 15,5°.

Diäthyltoluidin C₁₁H₁₇N = CH₃ · C₆H₄ · N(C₂H₅)₂. Aus Äthyltoluidin und Jod-
äthyl⁴⁾. Flüssig. Siedep. 229°. Spez. Gewicht 0,9242 bei 15,5°.

Formo-p-toluid C₈H₉ON = CHO · NH · C₆H₄ · CH₃. Neben Oxatoluid beim Erwärmen
von oxalsaurem p-Toluidin⁵⁾; beim Kochen von Toluidin mit Ameisensäure⁶⁾.

Acet-p-toluid C₉H₁₁ON = C₂H₃O · NH · C₇H₇⁷⁾ 8). Schmelzp. 153°⁹⁾. Siedep.
307°¹⁰⁾. Ist nicht giftig; geht beim Hund oder Kaninchen als p-Acetaminobenzoensäure in
den Harn über¹¹⁾. Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine Eisessiglösung des p-Acet-
toluids erhält man das Nitroso-p-acetoluid C₉H₁₀O₂N₂ = C₂H₃O · (C₇H₇) · N · NO¹²⁾.
Nadeln aus Ligroin. Schmelzp. 80° unter Zersetzung.

p-Tolylyphosphindichlorid C₇H₇PCl₂ = p-CH₃ · C₆H₄ · PCl₂



Aus Toluol, Phosphorchlorür und Aluminiumchlorid¹³⁾. Krystallinische Masse. Schmelzp. 25°.
Siedep. 245°. Mit Chlor entsteht

p-Tolylyphosphintetrachlorid¹³⁾ C₇H₇PCl₄ = CH₃ · C₆H₄ · PCl₄. Schmelzp. 42°. Liefert
mit überschüssigem Wasser

p-Tolylyphosphinsäure¹⁴⁾ C₇H₉PO₃ = p-CH₃ · C₆H₄ · PO(OH)₂. Schmelzp. 189°. Leicht
löslich in Alkohol und Äther.

p-Tolylyphosphinigesäure¹⁵⁾ C₇H₉PO₂ = p-CH₃ · C₆H₄ · P(OH)₂. Entsteht aus dem
Chlorid C₇H₇PCl₂ und Wasser. Quadratische Platten aus Alkohol. Schmelzp. 104–105°.
Sehr wenig in Wasser, leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther.

Das **o**-¹⁶⁾ und **m**-¹⁷⁾ **Tolylyphosphindichlorid** entstehen ebenso wie auch das p-Tolyl-
phosphinchlorid aus den drei isomeren o-, m- und p-Quecksilberditolylen und PCl₃. Sie liefern
eine Reihe analoger Derivate wie die p-Verbindung.

o-Tolyarsendichlorid¹⁸⁾ C₇H₇AsCl₂ = o-CH₃ · C₆H₄ · AsCl₂. Aus o-Quecksilber-
ditolyl mit überschüssigem Arsenchlorür. Siedep. (im Kohlensäurestrom) 264–265°. Un-
löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol. Liefert mit Sodalösung

o-Tolyarsenoxyd¹⁸⁾ CH₃ · C₆H₄ · AsO. In heißem Wasser leicht lösliches, in Äther
unlösliches Pulver. Schmelzp. 145–146°.

o-Tolyarsinsäure¹⁹⁾ C₇H₉AsO₃ = o-CH₃ · C₆H₄ · AsO(OH)₂. Bildet sich bei der Zer-
setzung des Chlorids C₇H₇AsCl₄, einer honigdicken, gelben Flüssigkeit aus dem Dichlorid

1) Hildebrandt, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **7**, 433 [1905].

2) Jaffé, Zeitschr. f. physiol. Chemie **43**, 374 [1904].

3) Bamberger u. Tschirner, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 353 [1899].

4) Morley u. Abel, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **93**, 313 [1855].

5) Hübner, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **209**, 372 [1881].

6) Tobias, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 2446 [1882].

7) Panebianco, Jahresber. d. Chemie **1878**, 678.

8) Riche u. Bérard, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **129**, 77 [1864].

9) Feitler, Zeitschr. f. physikal. Chemie **4**, 76 [1889].

10) Beilstein u. Kuhlberg, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **156**, 74 [1870].

11) Jaffé u. Hilbert, Zeitschr. f. physiol. Chemie **12**, 308 [1886].

12) O. Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 959 [1877].

13) Michaelis u. Paneck, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **212**, 206 [1882].

14) Michaelis u. Paneck, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **212**, 224 [1882].

15) Michaelis u. Paneck, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **212**, 218 [1882].

16) Michaelis, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **293**, 292 [1896].

17) Michaelis, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **293**, 303 [1896].

18) La Coste u. Michaelis, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **201**, 246 [1880].

19) La Coste u. Michaelis, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **201**, 255 [1880].

und Chlor, mit Wasser. In heißem Wasser ziemlich leicht, in Alkohol sehr leicht lösliche Nadeln. Schmelzp. 159—160°.

Analog entstehen

p-Tolyarsendichlorid ¹⁾ $p\text{-CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{AsCl}_2$. Tafeln. Schmelzp. 31°. Siedep. 267° (im Kohlensäurestrom).

p-Tolyarsenoxyd ¹⁾ $p\text{-CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{AsO}$. Schmelzp. 156°.

p-Tolyarsinsäure. ¹⁾ Dünne Nadeln aus Wasser. Bräunt sich bei 300°, ohne zu schmelzen.

Tritolylstibin $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{Sb} = \text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3)_3$. Die drei isomeren Verbindungen entstehen aus den drei isomeren Bromtoluolen, Antimontribromid SbBr_3 und Natrium in Benzolösung.

o-Tritolylstibin. ²⁾ Kleine, glänzende Krystalle aus Alkohol. Schmelzp. 79—80°. Sehr leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform und Petroläther, schwieriger in Alkohol. — **Chlorid** $(\text{C}_7\text{H}_7)_3\text{SbCl}_2$. Nadeln aus Alkohol und Chloroform. Schmelzp. 178—179°. — **Bromid** $(\text{C}_7\text{H}_7)_3\text{SbBr}_2$. Schmelzp. 209—210°. — **Jodid** $(\text{C}_7\text{H}_7)_3\text{SbJ}_2$. Schmelzp. 174—175° unter Zersetzung. — **Oxyd** $(\text{C}_7\text{H}_7)_3\text{SbO}$. Amorphes, in Essigsäure leicht lösliches Pulver. Schmelzp. gegen 220°.

m-Tritolylstibin ³⁾. Krystalle aus Ligroin. Schmelzp. 67—68°. Spez. Gewicht 1,3957 bei 15,7°/4°. In Äther, Benzol, Chloroform, Eisessig sehr leicht, in Alkohol und Ligroin etwas schwieriger löslich. — **Chlorid**. Schmelzp. 137—138°. — **Bromid**. Schmelzp. 113°. — **Jodid**. Schmelzp. 138—139° unter Zersetzung. — **Oxyd**. Amorphes Pulver, erweicht gegen 185°.

p-Tritolylstibin ⁴⁾. Große, wasserklare, hexagonale Rhomboeder ⁵⁾ aus Äther. Schmelzp. 127—128°. Spez. Gewicht 1,35 448 bei 15,6°/4°. Sehr leicht in Chloroform, weniger leicht in Äther und Benzol, schwierig in Alkohol und Ligroin löslich. — **Chlorid**. Schmelzp. 156—157°. — **Bromid**. Schmelzp. 233—234°. — **Jodid**. Schmelzp. 182—183°. — **Oxyd**. Amorphes Pulver, schmilzt gegen 220°.

o-Wismuttritoly $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{Bi} = (\text{o-CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_3\text{Bi}$. Aus Wismutnatrium und o-Bromtoluol bei 180° ⁶⁾. Rhomboedrische Krystalle aus Benzol. Schmelzp. 128,5°. Leicht löslich in Chloroform und Benzol.

p-Wismuttritoly $(p\text{-CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_3\text{Bi}$ ⁷⁾. Aus p-Bromtoluol und Wismutnatrium unter Zusatz von etwas Essigäther bei 180°. Lange, flache Prismen aus Alkohol-Chloroform. Schmelzp. 120°. In Äther, Benzol, Chloroform und Ligroin leicht, in kaltem Alkohol schwer löslich.

o-Tolyborchlorid $\text{C}_7\text{H}_7\text{BCl}_2 = \text{o-CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{BCl}_2$ ⁸⁾. Aus Quecksilberdi-o-toly und Bortrichlorid bei 150—180°. Schmelzp. 6°. Siedep. 193°. Geht mit Wasser über in

o-Tolyborsäure $\text{C}_7\text{H}_7\text{BO}_2 = \text{o-CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{B}(\text{OH})_2$ ⁹⁾. Nadelchen aus Wasser. Schwer löslich in kaltem Wasser und Ligroin, leicht in Alkohol und Äther. Bildet leicht das Anhydrid

o-Tolyboroxyd $\text{C}_7\text{H}_7 \cdot \text{BO} = \text{o-CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{BO}$ ⁹⁾. Schmelzp. 160—161°.

p-Tolyborchlorid $\text{C}_7\text{H}_7\text{BCl}_2 = p\text{-CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{BCl}_2$ ¹⁰⁾. Schmelzp. 27°.

p-Tolyborsäure $\text{C}_7\text{H}_7\text{BO}_2 = p\text{-CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{B}(\text{OH})_2$ ¹⁰⁾. Schmelzp. 240°.

p-Siliciumtolychlorid $\text{C}_7\text{H}_7\text{SiCl}_3 = \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SiCl}_3$. Aus p-Quecksilbertoly und Chlorsilicium bei 300—320° ¹¹⁾. Stark lichtbrechende, an der Luft rauchende Flüssigkeit. Schwerer als Wasser. Siedep. 218—220°. Gibt mit verdünntem Ammoniak

p-Siliciumtolylsäure $\text{C}_7\text{H}_7\text{SiO}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SiO} \cdot \text{OH}$ ¹²⁾. Aus Äther scheidet sie sich ölig ab, wird allmählich zäh. Geht beim Erhitzen in das Anhydrid $(\text{C}_7\text{H}_7\text{SiO})_2\text{O}$ über.

m-Siliciumtetratoly $\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{Si} = \text{Si}(\text{m-CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_4$. Aus m-Bromtoluol, Siliciumtetrachlorid und Natrium ¹³⁾. Gelbe Prismen aus Äther. Schmelzp. 150,8°. Spez. Gewicht

1) La Coste u. Michaelis, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **201**, 246 [1880].

2) Michaelis u. Genzken, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **242**, 176 [1888].

3) Michaelis u. Genzken, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **242**, 184 [1888].

4) Michaelis u. Genzken, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **242**, 167 [1888].

5) Arzruni, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **242**, 169 [1873].

6) Gillmeister, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 2846 [1897].

7) Michaelis u. Marquardt, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **251**, 331 [1889].

8) Michaelis u. Behrens, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 247 [1894].

9) Michaelis u. Behrens, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 248 [1894].

10) Michaelis u. Becker, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 185 [1882].

11) Ladenburg, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **173**, 165 [1874].

12) Ladenburg, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **173**, 166 [1874].

13) Polis, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 1021 [1886].

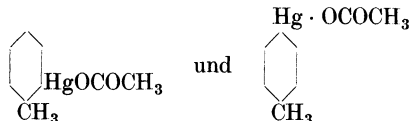
1,1188 bei 20°. Siedet unzersetzt oberhalb 550°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform, etwas schwerer in Äther, Ligroin, Schwefelkohlenstoff; fast unlöslich in Alkohol.

p-Siliciumtetratolyl $C_{28}H_{28}Si = Si(p-CH_3 \cdot C_6H_4)_4$ ¹⁾. Monoklin²⁾. Schmelzpt. 228°. Siedet unzersetzt oberhalb 450°. Spez. Gewicht 1,0793 bei 20°. Löslichkeit ähnlich dem o-Derivat.

Magnesiumbrom- und -jodtoluole³⁾ $C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot MgBr$ und $CH_3 \cdot C_6H_4MgJ$ bilden sich leicht aus den verschiedenen isomeren Brom- und Jodtoluolen und Magnesium in ätherischer Lösung bei Gegenwart von etwas Jod. Sind sehr reaktionsfähig.

Quecksilber-o-tolyl $C_{14}H_{14}Hg = (o-CH_3 \cdot C_6H_4)_2Hg$. Aus o-Bromtoluol, Natriumamalgam und Essigäther⁴⁾. Große, trikline Tafeln aus Benzol. Schmelzpt. 107°. Siedep. 219° bei 14 mm⁵⁾.

Quecksilber-o-tolylochlorid $C_7H_7 \cdot HgCl$. Aus Quecksilber-o-tolyl und Quecksilberchlorid⁶⁾. Aus Toluol entsteht beim Kochen mit Quecksilberacetat $Hg(C_2H_3O_2)_2$ o- und p-Quecksilbertolyloacetat,



die mit Kochsalz in die entsprechenden Chloride übergehen⁷⁾. Feine Nadeln aus Alkohol. Schmelzpt. 145—146°.

Quecksilber-m-tolyl⁸⁾ Schmelzpt. 102°.

Quecksilber-m-tolylochlorid⁹⁾ Schmelzpt. 159—160°. — **m-Bromid**¹⁰⁾ $m-CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot HgBr$. Schmelzpt. 183—184°. — **m-Jodid**¹⁰⁾ $m-CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot HgJ$. Schmelzpt. 161—162°. — **m-Acetat**¹⁰⁾ $m-CH_3 \cdot C_6H_4Hg \cdot OCOCH_3$. Schmelzpt. 83—84°.

Quecksilber-p-tolyl¹¹⁾ Schmelzpt. 238°¹²⁾. — **p-Chlorid** $p-C_7H_7 \cdot HgCl$ ¹³⁾. Schmelzpt. 232—233°. — **p-Jodid**¹¹⁾ $p-C_7H_7 \cdot HgJ$. Schmelzpt. 220°. — **p-Acetat**¹¹⁾ $p-C_7H_7 \cdot Hg \cdot C_2H_3O_2$. Schmelzpt. 153°. In kaltem Wasser fast unlöslich.

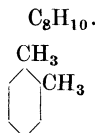
p-Bleitetratolyl $C_{28}H_{28}Pb = Pb(C_6H_4 \cdot CH_3)_4$ ¹⁴⁾. Aus p-Bromtoluol und Bleinatrium unter Zusatz von Essigäther und Toluol. Schmelzpt. 239—240°. Spez. Gewicht 1,4329 bei 20°. Bei der Einwirkung von Chlor in Schwefelkohlenstofflösung entsteht

p-Bleiditolylochlorid $C_{14}H_{14}Cl_2Pb = Cl_2Pb(C_6H_4 \cdot CH_3)_2$ ¹⁵⁾. In Äther und Alkohol unlösliches, in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol schwer lösliches Pulver.

o-Xylol.

Mol.-Gewicht 106.

Zusammensetzung: 90,57% C, 9,43% H.



Vorkommen: Im Petroleum; es wurde nachgewiesen im galizischen Erdöl¹⁶⁾, in dem von Baku¹⁷⁾, ferner im rumänischen, indischen und pennsylvanischen Petroleum.

1) Polis, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 1542 [1885].

2) Arzruni, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 1019 [1886].

3) Tissier u. Grignard, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **132**, 1183 [1900].

4) Ladenburg, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **173**, 162 [1874].

5) Zeiser, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 1670 [1895].

6) Michaelis u. Genzken, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **242**, 180 [1888].

7) Dimroth, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 761 [1899].

8) Michaelis, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 588 [1895].

9) Michaelis, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 589 [1895].

10) Michaelis, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 590 [1895].

11) Otto u. Dreher, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **154**, 171 [1870].

12) Ladenburg, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **173**, 163 [1874].

13) Otto, Journ. f. prakt. Chemie [2] **1**, 185 [1870].

14) Polis, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 721 [1887].

15) Polis, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 3425 [1888].

16) Pebal, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **113**, 151 [1860].

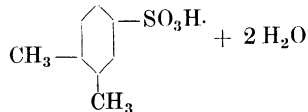
17) De Boissieu, Chem.-Ztg. **1892**.

Bildung: Bei der trocknen Destillation der Steinkohlen. Aus p-Xylylsäure bei der Destillation mit Kalk¹⁾. Aus o-Bromtoluol und Methyljodid mit Natrium²⁾ ³⁾. Rein aus Cantharidin beim Erhitzen mit überschüssigem Phosphorpentasulfid⁴⁾.

Darstellung: Rohxylyl aus Steinkohlenteer wird mit konz. Schwefelsäure geschüttelt. Dabei werden o- und m-Xylol, nicht aber p-Xylol, in lösliche Sulfosäuren übergeführt⁵⁾. Aus der Lösung der Natriumsalze dieser Sulfosäuren scheidet sich beim Einengen zuerst o-xylylsulfosaures Na ab, aus dem durch Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr o-Xylol gewonnen wird. Man leitet in ein Gemenge von Toluol (5 T.) und AlCl₃ (1 T.) bei 80—85° Methylchlorid ein⁶⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Flüssigkeit. Erstarrt in einer Kältemischung. Erstarrungsp. —45° ⁷⁾. Schmelzsp. —28° bis —28,5° ⁸⁾. Siedep. 141,9° ⁹⁾; 141° bei 756,2 mm ¹⁰⁾; 142,6° (i. D.); bei vermindertem Druck¹¹⁾. Spez. Gewicht 0,8932 bei 0° ⁹⁾; 0,7559 bei 141° ¹⁰⁾; 0,8903 bei 4°/4°; 0,8899 bei 8,5°/4°; 0,8818 bei 15°/15°; 0,8752 bei 25°/25°; bei vermindertem Druck¹¹⁾; ferner vgl. Landolt¹²⁾. Dampfdruck bei verschiedenen Temperaturen¹³⁾. Kritische Temperatur 358,3° ¹⁴⁾. Kritischer Druck 36,9° ¹⁴⁾. Molekulare Verbrennungswärme 1084,22 Cal. ¹⁵⁾. Ausdehnung $V = 1 + 91734 \cdot 10^{-8} \cdot t + 13245 \cdot 10^{-10} \cdot t^2 + 19586 \cdot 10^{-13} \cdot t^3$ ⁹⁾. Capillaritätskonstante bei Siedep. $a^2 = 4,437$ ¹⁰⁾. Brechungsvermögen ¹²⁾ ¹⁶⁾. Dielektrizitätskonstante ¹²⁾ ¹⁷⁾. Elektromagnetische Drehung $s = 2,2596$ ¹⁸⁾. Magnetische Suszeptibilität¹⁹⁾. Magnetisches Drehungsvermögen²⁰⁾ ²¹⁾. Verdünnte Salpetersäure oxydiert zu o-Toluylsäure. Salpeter-Schwefelsäuremischung bildet keine festen Nitrokörper (wie mit m- und p-Xylol). Chromsäuremischung verbrennt o-Xylol vollständig zu Kohlendioxyd²²⁾; während Chromsäure in einem Gemisch von Schwefelsäure und Essigsäureanhydrid zu Phthalaldehyd-Tetraacetat oxydiert²²⁾ ²³⁾. Oxydation mit Kaliumpermanganat in kochender Lösung liefert Phthalsäure²²⁾. Elektrolytische Oxydation in Aceton-Schwefelsäurelösung (25—30% o-Toluylaldehyd)²²⁾. Beim Erhitzen mit gesättigter Jodwasserstoffsäure auf 250—280° entstehen Toluol, Dimethylcyclohexan, Methylcyclohexan und methylierte Pentamethylene²⁴⁾. Beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid im Salzsäurestrom auf 100° bildet sich hauptsächlich m-Xylol, daneben in geringen Mengen p-Xylol, Mesitylen und Pseudocumol²⁵⁾.

a-o-Xylylsulfosäure, 1, 2-Xylol-4-sulfosäure C₈H₉SO₃H · 2 H₂O ²⁶⁾



1) Fittig u. Bieber, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **156**, 238 [1870]. — Zaloziecki, Anzeiger d. Akad. d. Wissensch. Krakau **1903**, 228; Chem. Centralbl. **1903**, II, 194.

2) Jannasch u. Hübner, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **170**, 117 [1873].

3) Reyman, Bulletin de la Soc. chim. **26**, 532 [1876].

4) Piccard, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 580 [1879].

5) Jacobsen, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 1009 [1877].

6) Jacobsen, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 2628 [1881].

7) Altschul u. Schneider, Zeitschr. f. physikal. Chemie **16**, 24 [1895].

8) Colson, Annales de Chim. et de Phys. [6] **6**, 128 [1885].

9) Pinette, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **243**, 50 [1888].

10) R. Schiff, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **223**, 66 [1884].

11) Neubeck, Zeitschr. f. physikal. Chemie **1**, 660 [1887].

12) Landolt u. Jahn, Zeitschr. f. physikal. Chemie **10**, 300 [1892].

13) Woring, Zeitschr. f. physikal. Chemie **34**, 263 [1900].

14) Altschul, Zeitschr. f. physikal. Chemie **11**, 590 [1893].

15) Stohmann u. Altschul, Journ. f. prakt. Chemie [2] **35**, 41 [1887].

16) Brühl, Journ. f. prakt. Chemie [2] **50**, 140 [1894].

17) Drude, Zeitschr. f. physikal. Chemie **23**, 309 [1897].

18) Schönrock, Zeitschr. f. physikal. Chemie **11**, 785 [1893].

19) Freitag, Chem. Centralbl. **1900**, II, 156.

20) Perkin, Journ. Chem. Soc. **69**, 124 [1896].

21) Perkin, Journ. Chem. Soc. **77**, 277 [1900].

22) Law u. Perkin, Faraday Lecture **1904**; Chem. Centralbl. **1905**, I, 359.

23) Thiele u. Winter, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **311**, 353 [1900].

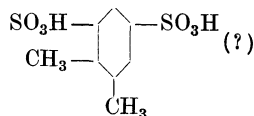
24) Markownikow, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 1218 [1897].

25) Heise u. Töhl, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **270**, 168 [1892].

26) Krüger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 1760 [1885].

Entsteht als einziges Produkt bei der Einwirkung schwach erwärmter gewöhnlicher Schwefelsäure auf o-Xylol. Krystalle aus verdünnter Schwefelsäure in Form langgestreckter, rechtwinkliger Tafeln. Die Stellung der Sulfogruppe geht aus der Bildung von p-Xylylsäure beim Erhitzen des Kaliumsalzes der Sulfosäure mit Natriumformiat hervor¹⁾. Salze²⁾. Liefert bei der Einwirkung von Chlorsulfonsäure bei 150°

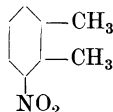
1, 2-Xylol-4, 6(?)-disulfosäure (a-o-Xyloldisulfosäure) ³⁾ C₈H₁₀S₂O₆



Nitrierung des o-Xylole⁴⁾: Rauchende Salpetersäure erzeugt unterhalb —4° nur Dinitro-o-xylole; wird nicht wenigstens die sechsfache Menge Salpetersäure angewendet, so bleibt ein Teil des Kohlenwasserstoffs unverändert. 10 Gewichtsteile Salpetersäure erzeugen bei 22—25° die theoretische Menge Dinitroxylol; bei Zusatz von Essigsäure entsteht nur Mononitroxylol. Der Reaktionsverlauf ist anders, wenn die Salpetersäure zu dem Xylol hinzugefügt wird. Fügt man unterhalb 0° Salpeter-Schwefelsäure zu o-Xylol, so entsteht vorwiegend 3-Nitro- und etwas 4-Nitro-o-xylol. Setzt man das Xylol zur Salpeter-Schwefelsäure, so bildet sich nur Dinitroxylol. Erhitzt man eine Lösung von o-Xylol in etwa dem 10fachen Volumen Salpeter-Schwefelsäure (1 T. Salpetersäure D : 1,5, 2 T. konz. H₂SO₄) 15 Stunden auf dem Wasserbad, so erhält man 3, 4, 5-Trinitro-o-xylol und 3, 4, 6-Trinitro-o-xylol⁵⁾.

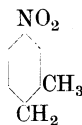
Mononitro-o-xylole.⁴⁾ Man läßt 1 Gewichtsteil o-Xylol tropfenweise zu 6 Gewichtsteilen mit dem halben Volumen Eisessig vermischen, rauchende Salpetersäure bei 20—25° zutropfen, gießt in Wasser, äthert aus, wäscht den Äther mit Natronlauge und Wasser und fraktioniert den getrockneten Ätherrückstand im Vakuum. Aus der bei 36 mm bis 196° übergegangenen Fraktion scheidet man durch Abkühlung und Absaugen in der Kälte, sowie durch nochmalige Fraktionierung des festen und öligen Teils das krystallisierende 4-Nitro-o-xylol C₈H₉O₂N und das ölige 3-Nitro-o-xylol C₈H₉O₂N ab.

(v- oder) 3-Nitro-o-xylol C₈H₉O₂N



Entsteht bei der Einwirkung einer gut gekühlten Salpeter-Schwefelsäuremischung auf o-Xylol neben dem isomeren 4-Nitroxylol⁶⁾. Man wäscht mit Natronlauge und destilliert mit Wasserdampf, wobei zuerst das flüchtigere 3-Nitroxylol übergeht. Flüssigkeit vom Siedep. 250° (i. D.) bei 739 mm. Spez. Gewicht 1,147 bei 15°. Gelbliches Öl. Siedep. 245—246° bei 760 mm, 131° bei 20 mm⁴⁾. Erstarrt in der Kältemischung; schmilzt bei 7—9°. Durch Salpetersäure 1,15 wird es zu 3-Nitrophthalsäure, gelbe Prismen, Schmelzp. 217°, Anhydrid 163 bis 164°, oxydiert.

(a- oder) 4-Nitro-o-xylol C₈H₉O₂N



Entsteht bei der Einwirkung der 8—10fachen Menge kalter rauchender Salpetersäure auf o-Xylol⁷⁾; s. f. 3-Nitroxylol⁶⁾. Hellgelbe, glasglänzende Krystalle in Gestalt langer Nadeln vom Schmelzp. 29°. Siedep. 258° (i. D.) teilweise unter Zersetzung; 248° (i. D.) bei 580 mm ohne Zersetzung. Spez. Gewicht 1,139 bei 30°. Bei 0° in Alkohol ziemlich leicht löslich,

1) Jacobsen, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 22 [1878].

2) Jacobsen, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 1011 [1877].

3) Pfannenstill, Journ. f. prakt. Chemie [2] **46**, 155 [1892].

4) A. W. Crossley u. N. Renouf, Journ. Chem. Soc. **95**, 202 [1909].

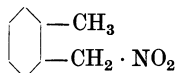
5) Vgl. dazu Nötling u. Thomsen, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 628 [1902].

6) Nötling u. Forel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 2670 [1885].

7) Jacobsen, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 160 [1884].

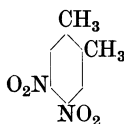
oberhalb 30° in jedem Verhältnis mischbar. Schmelzp. 30°. Siedep. 254° bei 748 mm, 143° bei 21 mm¹⁾. Leicht löslich in organischen Flüssigkeiten. Bei der Oxydation mit Salpetersäure 1,15 (10 ccm auf 1 g, 6 Stunden auf 170—180°) entsteht quantitativ 4-Nitrophenylsäure. Schmelzp. 165°. Anhydrid, Schmelzp. 119°.

o-Tolylnitromethan C₈H₉O₂N



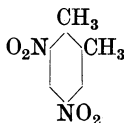
Aus o-Xylol und Salpetersäure. Spez. Gewicht 1,075 bei 110°²⁾. Schmelzp. 12—14°. Siedep. 145—146° bei 23 mm. Spez. Gewicht 1,1423 bei 18°/0°. Brechungsindex 1,5439 bei 18°. Scheidet beim Stehen einen festen stickstoffreicheren Körper, Schmelzp. 238—242°, ab. Unlöslich in Wasser, Soda- und Alkalilösung. Cu-Salz ist in Äther und Benzol, Ag-Salz in Benzol löslich. Gibt bei der Reduktion das **Amin** C₈H₁₁N = C₆H₄ $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH}_2\text{NH}_2 \end{matrix}$ ¹⁾. Erstarrt in der Kälte, Siedep. 205,5—206° bei 745 mm. Spez. Gewicht 0,9768 bei 0°/0°; 0,9768 bei 19°/0°. Brechungsindex 1,5436 bei 19°. Chlorhydrat, Schmelzp. 219—220°.

4, 5-Dinitro-o-xylol C₈H₈O₄N₂¹⁾



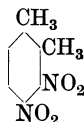
Durch Einwirkung von Salpeter-Schwefelsäure auf 4-Nitro-o-xylol³⁾. Aus warmer Schwefelsäure (10 T.) kommt es beim Abkühlen in weißen Nadeln heraus. Schmelzp. 115°. Wenig löslich in Petroläther, Alkohol; leicht löslich in anderen organischen Lösungsmitteln. Aus der schwefelsauren Mutterlauge fällt mit Wasser

4, 6-(3, 5)-Dinitro-o-xylol¹⁾ C₈H₈O₄N₂



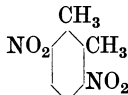
Man erhält es besser durch Zusatz von o-Xylol zur 10fachen Menge rauchender Salpetersäure bei 22—25°. Nach Abscheidung der 4-5-Verbindung mit konz. Schwefelsäure krystallisiert man aus Alkohol um. Gelbliche Nadeln aus Chloroform und Petroläthergemisch. Schmelzp. 75—76° nach Sintern von 71°. Aus den alkoholischen Mutterlaugen der Darstellung der 4, 6-Verbindung erhält man durch nochmaliges fraktioniertes Krystallisieren erst einmal aus Schwefelsäure, dann mehrfach aus Alkohol das

3, 4-Dinitro-o-xylol¹⁾ C₈H₈O₄N₂



Nadeln aus Alkohol. Schmelzp. 82°. Leicht löslich in den organischen Lösungsmitteln, außer Alkohol und Petroläther; krystallisiert aus konz. oder wenig verdünnter Schwefelsäure.

3, 6-Dinitro-o-xylol¹⁾ C₈H₈O₄N₂



Entsteht als Nebenprodukt bei der Nitrierung von 3-Nitroxylol, wenn man 40 ccm rauchende Salpetersäure zu 20 g 3-Nitro-o-xylol hinzufügt, neben der 3, 4- und 3, 5-Verbindung. Ist

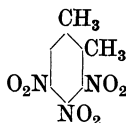
¹⁾ A. W. Crossley u. N. Renouf, Journ. Chem. Soc. **95**, 202 [1909].

²⁾ M. Konowalow, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **37**, 537 [1905]. — Vgl. Goldberg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 2818 [1900]. — W. Wislicenus u. Wren, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **38**, 503 [1905].

³⁾ Nölting u. Thesmar, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 628 [1902].

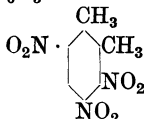
in Alkohol und konz. Schwefelsäure am leichtesten von den Reaktionsprodukten löslich. Farblose Krystalle. Schmelzp. 56—60°. Sehr leicht löslich in den organischen Lösungsmitteln, nur in Alkohol und Petroläther wenig löslich.

3, 4, 5-Trinitroxylol¹⁾ $C_8H_7O_6N_3$



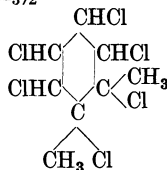
Bildung siehe oben. Scheidet sich aus der Lösung des Reaktionsprodukts in der 10fachen Menge Schwefelsäure ab. Farblose Nadeln aus Alkohol. Schmelzp. 115°. Leicht löslich in Chloroform, Benzol, Essigester, Aceton; löslich in Alkohol. Aus der schwefelsauren Mutterlauge wird mit Wasser ausgefällt das

3, 4, 6-Trinitro-o-xylol¹⁾ $C_8H_7O_6N_3$



Gelbliche Nadeln. Schmelzp. 72°. Leicht löslich in organischen Flüssigkeiten, außer Alkohol und Petroläther. Färbt sich am Licht gelb.

o-Xylolhexachlorid $C_6H_4Cl_6(CH_3)_2$



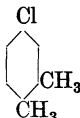
Entsteht in geringer Menge beim Chlorieren von o-Xylol in direktem Sonnenlicht²⁾. Rhombische Krystalle. Schmelzp. 194,5°. Siedep. 260—265°.

3-Chlorxylol $C_6H_3Cl(CH_3)_2$



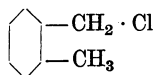
Aus o-Xylol durch Chlorieren bei Anwesenheit von Jod³⁾ 4) neben 4-Chlorxylol. Die beiden Chloriderivate werden in Form der Bariumsalze ihrer Sulfosäuren, die sich in ihrer Wasserlöslichkeit stark unterscheiden, getrennt³⁾. Flüssigkeit. Erstarrt nicht bei —20°. Siedep. 189,5° (korr.).

4-Chlorxylol $C_6H_3Cl(CH_3)_2$



Darstellung siehe bei 3-Chlorxylol³⁾. Beim Chlorieren von o-Xylol entsteht nur 4-Chloro-xylol und 4, 5-Dichlor-o-xylol. Flüssigkeit. Erstarrt nicht bei —20°. Siedep. 191,5° (korr.). Spez. Gewicht 1,0692 bei 15°.

1-Chlorxylol, o-Xylylchlorid C_8H_9Cl



Durch Einwirkung von Chlor in der Siedehitze⁵⁾ oder im direkten Sonnenlichte²⁾. Flüssigkeit vom Siedep. 197—199°.

1) A. W. Crossley u. N. Renouf, Journ. Chem. Soc. **95**, 202 [1909].

2) Radziewanowski u. Schramm, Chem. Centralb. **1898**, I, 1019.

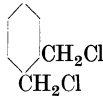
3) Krüger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 1755, 1757 [1885].

4) Claus u. Kautz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 1368 [1885]. — Claus u. Gronewey, Journ. f. prakt. Chemie [2] **43**, 256 [1891].

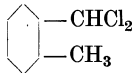
5) Rayman, Bulletin de la Soc. chim. **26**, 534 [1876].

4, 5-Dichlorxylyl $C_8H_8Cl_2$ 

Existiert in zwei Modifikationen, die beide beim Chlorieren des *o*-Xylols entstehen, vorwiegend aber die flüssige ^{1) 2)}, die bei 0° zu Krystallen erstarrt, vom Schmelzpt. 3°; Siedep. 227°. Die feste Modifikation krystallisiert aus Alkohol in langen Nadeln vom Schmelzpt. 73°.

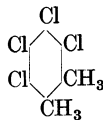
***o*-Xylylenchlorid, 1¹, 2¹-Dichlor-*o*-xylyl** $C_8H_8Cl_2$ 

Entsteht bei der Einwirkung von Chlor im direkten Sonnenlichte⁶⁾, oder durch Erhitzen von *o*-Xylol mit Phosphorpentachlorid auf 190°⁴⁾. Auch aus Phthalylalkohol $C_6H_5(CH_2OH)_2$ mit konz. Salzsäure⁵⁾. Lange, prismatische Krystalle vom Schmelzpt. 54,6—54,8°⁶⁾; 55°³⁾. Siedep. 239—241°⁶⁾. Spez. Gewicht 1,393 bei 0°⁶⁾. Spez. Wärme zwischen 0° und 50° = 0,283⁶⁾. Sehr leicht löslich in Äther, Alkohol, Chloroform, Ligroin. Lösungen besitzen äußerst stechenden Geruch.

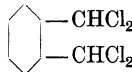
***o*-Xylylidenchlorid, 1¹, 1¹-Dichlor-*o*-xylyl (?)** $C_8H_8Cl_2$ 

Entsteht bei der Einwirkung von Chlor in der Siedehitze⁷⁾. Tafelförmige Krystalle vom Schmelzpt. 103°. Siedet nicht ohne Zersetzung bei 225°. Eine weitere Dichlorverbindung unbekannter Konstitution bei der Einwirkung von Chlor in der Siedehitze⁷⁾. Schmelzpt. 83°. In Äther sehr schwer löslich.

Trichlor-*o*-xylyl $C_8H_7Cl_3$. Entsteht beim Chlorieren des *o*-Xylols¹⁾. Lange, glänzende, nadelförmige Krystalle vom Schmelzpt. 93°. Siedep. 265°. In Äther sehr leicht, in Benzol oder Chloroform leicht, in kaltem Alkohol sehr wenig löslich.

3, 4, 5, 6-Tetrachlor-*o*-xylyl $C_8H_6Cl_4$ 

Entsteht beim Chlorieren des *o*-Xylols⁸⁾. Krystallisiert in langen Nadeln vom Schmelzpt. 215°⁸⁾. Sublimierbar. Spez. Gewicht 1,601⁹⁾. Spez. Wärme⁹⁾. Schmelzwärme⁹⁾. Mit Wasserdämpfen nicht flüchtig. In Äther oder Benzol leicht, in kaltem Alkohol wenig löslich.

 ω_2 - oder 1¹, 1¹, 2¹, 2¹-Tetrachlorxylyl $C_8H_6Cl_4$ 

Entsteht beim Erhitzen von *o*-Xylol mit 4 Mol. Phosphorpentachlorid auf 150°¹⁰⁾ oder durch Einwirkung von Chlor bei 140° und dann bei 160—170°¹¹⁾. Triklone¹²⁾ Krystalle vom Schmelz-

¹⁾ Claus u. Kautz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 1368 [1885]. — Claus u. Gronewey, Journ. f. prakt. Chemie [2] **43**, 256 [1891].

²⁾ Koch, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 2321 [1890].

³⁾ Radziewanowski u. Schramm, Chem. Centralb. **1898**, I, 1019.

⁴⁾ Colson u. Gautier, Annales de Chim. et de Phys. [6] **6**, 109 [1885]; **11**, 22 [1887].

⁵⁾ Hessert, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 648 [1879].

⁶⁾ Colson, Bulletin de la Soc. chim. **46**, 2 [1886].

⁷⁾ Rayman, Bulletin de la Soc. chim. **26**, 534 [1876].

⁸⁾ Claus u. Kautz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 1369 [1885].

⁹⁾ Colson, Jahresber. d. Chemie **1887**, 752.

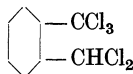
¹⁰⁾ Colson u. Gautier, Annales de Chim. et de Phys. [6] **11**, 25—26 [1887].

¹¹⁾ Hjelt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 2879 [1885].

¹²⁾ Wilk, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 2879 [1885].

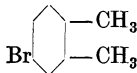
punkt 89° 1); 86° 2). Siedep. 273—274° 1). Spez. Gewicht 1,601 bei 0° 3). Spez. Wärme zwischen 0° und 50° = 0,240 3). Löst sich bei 15° in 1 T., bei 35° in 1/2 T. Äther 2).

ω- oder 1¹, 1¹, 1¹, 2¹, 2¹-Pentachlorxylo C₈H₅Cl₅



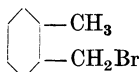
Entsteht beim Erhitzen von o-Xylo mit Phosphorpentachlorid auf 200° 2). Monokline Krystalle vom Schmelzp. 53,6°.

4-Bromxylo C₈H₉Br



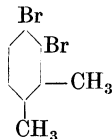
Entsteht bei der Einwirkung von Brom auf o-Xylo in der Kälte, bei Zusatz von wenig Jod, als einziges Produkt 4). Flüssigkeit, die unter 0° zu einer langfaserigen Krystallmasse erstarrt. Schmelzp. —0,2°. Siedep. 214,5° (i. D.). Spez. Gewicht 1,3693 bei 15°.

ω oder 1¹-Bromxylo, Xylylbromid C₈H₉Br



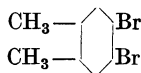
Entsteht bei der Einwirkung von Brom auf o-Xylo in der Siedehitze 5) oder in direktem Sonnenlicht 6). Prismatische Krystalle. Schmelzp. 21°. Siedep. 216—217° bei 742 mm. Spez. Gewicht 1,3811 bei 23°.

v- oder 3, 4-Dibrom-o-xylo C₈H₈Br₂



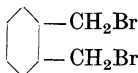
Entsteht bei der Einwirkung von Brom (2 Atome) auf Monobromxylo in Gegenwart von Jod, neben dem s-Dibromxylo. Die Trennung von diesem, viel höher schmelzenden Isomeren erfolgt durch Erstarrenlassen und darauffolgendes Filtrieren des langsam auftauenden Gemisches 7). Flüssigkeit bei gewöhnlicher Temperatur. Erstarrt bei tieferen Temperaturen zu Krystallen vom Schmelzp. 6,8°. Siedep. 277°. Spez. Gewicht 1,7842 bei 15°. Mit Methyljodid und Natrium (und etwas Essigäther) entsteht vorwiegend o-Xylo und daneben Hemellitbol = v- oder 1, 2, 3-Trimethylbenzol 8).

s- oder 4, 5-Dibrom-o-xylo C₈H₈Br₂



Entsteht bei der Einwirkung von Brom (2 Atome) auf Monobromxylo in Anwesenheit von Jod, neben dem v-Dibromxylo (s. d.) 7). Krystalle in Form großer, rhombischer Blättchen vom Schmelzp. 88°. Siedep. 278°. In kaltem Alkohol sehr schwer, in heißem sehr leicht löslich; sehr leicht löslich in Essigsäure.

ω₂- oder 1¹, 2¹-Dibromxylo, o-Xylylenbromid C₈H₈Br₂



1) Hjelt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 2879 [1885].

2) Colson u. Gautier, Annales de Chim. et de Phys. [6] **11**, 25—26 [1887].

3) Colson, Bulletin de la Soc. chim. **46**, 2 [1886].

4) Jacobsen, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 2372 [1884].

5) Radziszewski u. Wispek, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 1747 [1882] **18**, 1281 [1885].

6) Schramm, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 1278 [1885].

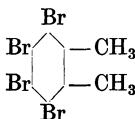
7) Jacobsen, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 2377 [1884].

8) Jacobsen u. Deike, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 904 [1887].

Entsteht bei der Einwirkung von Brom auf o-Xylol in der Siedehitze¹⁾ oder in direktem Sonnenlicht²⁾. Man verfährt bei der Darstellung in der Weise, daß man zu o-Xylol, das in einer Temperatur von 125—130° gehalten wird, sehr langsam 4 Atome Brom tropfen läßt; nach 1 tägigem Stehen werden die ausgeschiedenen Krystalle abgepreßt, mit Chloroform gewaschen und aus demselben umkrystallisiert³⁾. Trimetrische⁴⁾ Krystalle vom Schmelzp. 94,9°⁵⁾. Siedet unter Zersetzung. Spez. Gewicht 1,988 bei 0°. Spez. Wärme (zwischen 0° und 50°) 0,183. Löslich in 5 T. Äther; löslich in 6 T. Ligroin; ziemlich löslich in Alkohol oder Chloroform. Verhalten gegen primäre, sekundäre und tertiäre Amine⁶⁾. Verhalten gegen Basen und Verwendung zu deren Charakterisierung⁷⁾. Verbindungen mit Alkaloiden⁸⁾.

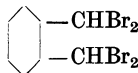
Tetrabrom-o-xylol $C_8H_6Br_4$.

(3, 4, 5, 6)-Tetrabromxylol



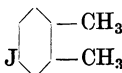
Entsteht beim Bromieren von o-Xylol in der Kälte⁹⁾. Krystalle in Form länglicher, glänzender Nadeln vom Schmelzp. 262°⁹⁾; 254—255°¹⁰⁾. Siedep. 374—375°¹⁰⁾. In heißem Benzol leicht, in heißem Alkohol sehr schwer löslich.

1¹, 1¹, 2¹, 2¹-Tetrabromxylol



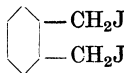
Entsteht beim langsamen Eintropfen von Brom (8 Atome) in siedendes o-Xylol¹¹⁾. Krystalle vom Schmelzp. 115—117°. Löst sich leicht in Chloroform, ziemlich schwer in Alkohol, nicht in Ligroin.

a- oder 4-Jod-o-xylol C_8H_9J



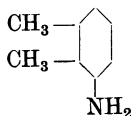
Entsteht bei der Einwirkung von Jodschwefel und Salpetersäure auf in Benzin gelöstes o-Xylol bei Wasserbadtemperatur¹²⁾. Ölige Flüssigkeit vom Siedep. 225°.

1¹, 2¹-Dijodxylol, o-Xylylenjodid $C_8H_8J_2$



Entsteht aus o-Xylylenbromid durch Einwirkung von Jodkalium in alkoholischer Lösung; oder aus o-Phthalylalkohol $C_6H_4(CH_2OH)_2$ durch Kochen mit Jodwasserstoff und wenig Phosphor¹³⁾. Prismatische, gelblich gefärbte Krystalle vom Schmelzp. 109—110°.

3-Amino-o-xylol, v-o-Xylidin $C_8H_{11}N$



1) Radziszewski u. Wispek, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 1281 [1889].

2) Schramm, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 1279 [1885]. Bei gutem Sonnenlicht erfolgt die Bildung sehr gut (Privatmitteilung).

3) Perkin, Journ. Chem. Soc. **53**, 5 [1888].

4) Haushofer, Jahresber. d. Chemie **1884**, 581.

5) Colson, Annales de Chim. et de Phys. [6] **6**, 105 [1885]; Bulletin de la Soc. chim. **46**, 2 [1886].

6) M. Scholtz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 414, 627, 1154 [1898]. — Vgl. Partheil u. Schumacher, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 591 [1898].

7) M. Scholtz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 1707 [1898].

8) M. Scholtz, Archiv d. Pharmazie **237**, 200 [1898].

9) Jacobsen, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 2378 [1884].

10) Blümlein, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 2493 [1884].

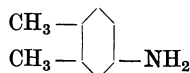
11) Gabriel u. Müller, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 1830 [1895].

12) Edinger u. Goldberg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 2880 [1900].

13) Leser, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 1826 [1884].

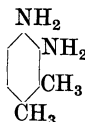
Entsteht aus *v*-Nitro-*o*-xylol durch Reduktion mit Eisenfeile und Essigsäure¹⁾ oder aus 4, 5-Dibrom-1, 2, 3-xylidin durch Reduktion mit Natriumamalgam²⁾. Isolierung aus dem Rohxylidin des Handels³⁾. Flüssigkeit. Erstarrt nicht bei -15° . Siedep. 223° (i. D.) bei 739 mm¹⁾. Spez. Gewicht 0,991 bei 15° ¹⁾. Chromsäuremischung oxydiert zu Xylochinon.

4-Amino-*o*-xylol, *o*-Xylidin $C_8H_{11}N$



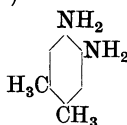
Entsteht aus *a*-Nitro-*o*-xylol durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure⁴⁾; aus *m*-Toluidinchlorhydrat $\text{CH}_3 \cdot C_6H_4 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$ durch Erhitzen mit Methylalkohol auf 250° ⁵⁾; aus 1, 2, 4-Xylenol $(\text{CH}_3)_3 \cdot C_6H_3 \cdot \text{OH}$ durch Erhitzen mit Bromzinkammoniak und Ammoniumbromid auf $300\text{--}310^{\circ}$ ⁶⁾. Isolierung aus dem Handelsxylidin³⁾. Glasglänzende, rautenförmige oder große monokline Krystalle vom Schmelzpt. 49° . Siedep. 226° . Spez. Gewicht 1,0755 bei $17,5^{\circ}$. In kaltem Wasser wenig löslich, in Ligroin ziemlich leicht. Durch Chlorkalk keine Färbung; die Lösungen der Salze geben auf Fichtenholz intensiv gelbe Färbung.

3, 4-Diamino-1, 2-xylol $C_8H_{12}N_2$ ⁷⁾



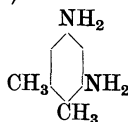
Aus 4-Nitro-3-aminoxylol. Quadratische Täfelchen. Schmelzpt. 89° . Leicht löslich in Alkohol, Wasser, Benzol; wenig löslich in Ligroin. — **Diacetylverbindung** $C_{12}H_{16}O_2N_2 = (\text{CH}_3)_2 \cdot C_6H_2 \cdot (\text{NHCOCH}_3)_2$. Weiße Nadeln aus Benzol. Schmelzpt. $196\text{--}197^{\circ}$.

4, 5-Diamino-1, 2-xylol $C_8H_{12}N_2$ ⁷⁾



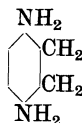
Aus dem entsprechenden Nitroxylidin. Perlmutterglänzende Blättchen aus Wasser. Schmelzpt. $125\text{--}126^{\circ}$. Leicht löslich in Alkohol, siedendem Wasser; wenig löslich in kaltem Wasser und in Ligroin. — **Diacetylverbindung** $C_{12}H_{16}O_2N_2$. Weiße Nadeln. Schmelzpt. $227\text{--}228^{\circ}$. Leicht löslich in Alkohol.

3, 5-Diamino-1, 2-xylol $C_8H_{12}N_2$ ⁷⁾



Weiße Nadeln aus Alkohol. Schmelzpt. $66\text{--}67^{\circ}$. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — **Diacetylverbindung** $C_{12}H_{16}O_2N_2$. Schmelzpt. $240\text{--}241^{\circ}$.

3, 6-Diamino-1, 2-xylol $C_8H_{12}N_2$ ⁷⁾



Schwachgelbliche Nadeln aus Benzol. Schmelzpt. 116° . Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, leicht löslich in Benzol. — **Diacetylverbindung** $C_{12}H_{16}O_2N_2$. Weiße Nadeln. Schmelzpt. $275\text{--}276^{\circ}$.

¹⁾ Nölting u. Forel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 2671 [1885].

²⁾ Töhl, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 2562 [1885].

³⁾ Hodgkinson u. Limpach, Journ. Chem. Soc. **77**, 65 [1900].

⁴⁾ Jacobsen, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 160 [1884].

⁵⁾ Limpach, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 646 [1888].

⁶⁾ Müller, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 1040 [1887].

⁷⁾ Nölting u. Thesmar, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 628 [1902]; Chem. Centralbl. **1902**, I, 752.

Quecksilber-o-xylyl $C_{16}H_{18}Hg = Hg[C_6H_3(CH_3)_2]_2$ ¹⁾. Aus Brom-o-xylyl und Natrium-amalgam. Lange, feine Nadeln aus Alkohol. Schmelzp. 150°. Fast unzersetzt destillierbar. Schwer löslich in Äther und heißem Alkohol; leicht in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff.

o-Xylylborchlorid $C_8H_9Cl_2B = (CH_3)_2^{1,2} \cdot C_6H_3 \cdot BCl_2$ ²⁾. Aus o-Quecksilberxylyl und Bortrichlorid beim Erhitzen. Farblose Flüssigkeit. Erstarrt beim Abkühlen und schmilzt dann bei etwa 0°. Siedep. 272°.

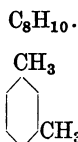
o-Xylylborsäure $C_8H_{11}O_2B = (CH_3)_2^{1,2} \cdot C_6H_3 \cdot B(OH)_2$ ³⁾. Schmelzp. 190,5°.

o-Xylylboroxyd $C_8H_9OB = (CH_3)_2 \cdot C_6H_3 \cdot BO$ ³⁾. Schmelzp. 226°.

m-Xylol (Isoxylol).

Mol.-Gewicht 106.

Zusammensetzung: 90,57% C, 9,43% H.



Vorkommen: Im Petroleum. Es wurde nachgewiesen im Erdöl von Galizien⁴⁾, vom Kaukasus⁵⁾, von Baku⁶⁾; von Ohio (zu 0,005%)⁷⁾; von Colibasi (Rumänien)⁸⁾.

Bildung: Bei der trocknen Destillation der Steinkohlen. Aus m-Jodtoluol und Jodmethyl mit Natrium⁹⁾.

Darstellung: Aus Toluol und Methylchlorid mit Aluminiumchlorid, indem man durch ein Gemenge von Toluol (5 T.) und $AlCl_3$ (1 T.) bei 75—80° Methylchlorid leitet (daneben entsteht wenig p-Xylol)^{10) 11)}. Rein gewinnt man m-Xylol aus Mesitylsäure¹²⁾ oder Xylylsäure¹³⁾, durch Destillation mit Kalk. Aus dem Rohxylyl des Steinkohlenteers: 1. durch Schütteln mit konz. Schwefelsäure (s. bei o-Xylol); 2. durch längeres Kochen mit verdünnter Salpetersäure¹²⁾ (1 Vol. rohe Säure + 2 Vol. Wasser). Hierbei bleibt m-Xylol unangegriffen, während die Isomeren zu Säuren oxydiert werden.

Physikalische Eigenschaften: Flüssigkeit. Erstarrt in einer Kältemischung, doch noch nicht bei —80°¹⁴⁾. Schmelzp. —54 bis —53°¹⁵⁾. Siedep. 138,9°¹⁶⁾; 139,3° (i. D.)¹⁷⁾; 139,2° bei 759,2 mm¹⁸⁾; bei vermindertem Druck¹⁹⁾. Spez. Gewicht 0,8812 bei 0°¹⁶⁾; 0,8715 bei 12,3—12,4°¹⁸⁾; 0,7572 bei 139,2—139,4°¹⁸⁾; 0,8779 bei 4°/4°¹⁷⁾; 0,87397 bei 8,4°/4°¹⁷⁾; 0,8655 bei 20°/4°²⁰⁾; 0,8691 bei 15°/15°¹⁷⁾; 0,8625 bei 25°/25°¹⁷⁾; bei vermindertem Druck¹⁹⁾. Dampfdruck bei verschiedenen Temperaturen²¹⁾. Kritische Temperatur 345,6°²²⁾; kritischer

1) Jacobsen, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 2374 [1884].

2) Michaelis u. Thévenot, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **315**, 24 [1901].

3) Michaelis u. Thévenot, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **315**, 25 [1901].

4) Pawlewski, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 1915 [1885]. — Lachowicz, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **220**, 188 [1883]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 2663 [1883].

5) Krämer, Sitzungsber. d. Ver. z. Beförd. d. Gewerbefl. **1885**, 290.

6) Markownikow u. Ogloblin, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 1875 [1883].

7) Mabery, Proc. Amer. philos. Soc. **36**, 133 [1907].

8) Poni, Monit. intérêts Pétrol. Roumains **3** [1902]; Chem. Centralbl. **1902**, II, 1370.

9) Wroblewski, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **192**, 200 [1884].

10) Friedel u. Crafts, Annales de Chim. et de Phys. [6] **1**, 461 [1884].

11) Ador u. Rilliet, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 1627 [1878].

12) Fittig u. Velguth, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **148**, 10 [1868].

13) Fittig u. Bieber, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **156**, 236 [1871].

14) Altschul u. Schneider, Zeitschr. f. physikal. Chemie **16**, 25 [1895].

15) Colson, Annales de Chim. et de Phys. [6] **6**, 128 [1885].

16) Pinette, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **243**, 50 [1888].

17) Perkin, Journ. Chem. Soc. **69**, 1241 [1896].

18) R. Schiff, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **220**, 92 [1883].

19) Neubeck, Zeitschr. f. physikal. Chemie **1**, 660 [1887].

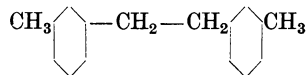
20) Brühl, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **235**, 12 [1886].

21) Woringer, Zeitschr. f. physikal. Chemie **34**, 257 [1901].

22) Altschul, Zeitschr. f. physikal. Chemie **11**, 590 [1893].

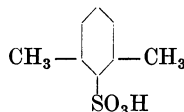
Druck $35,8^{\circ}$ 1). Molekulare Verbrennungswärme 1084,22 Cal. 2). Ausdehnung $V = 1 + 94866 \cdot 10^{-8} \cdot t + 97463 \cdot 10^{-11} \cdot t^2 + 51933 \cdot 10^{-13} \cdot t^3$ 3). Spez. Wärme wie beim Benzol. Verdampfungswärme $78,3^{\circ}$ 4). Capillaritätskonstante beim Siedep. $a^2 = 4,437$ 5). Oberflächenspannung 6). Brechungsvermögen $\mu_{\alpha} = 1,49518$ 7); ferner 8). Dielektrizitätskonstante 9) 10). Elektromagnetische Drehung $s = 2,1620$ 11). Magnetische Suszeptibilität 12). Magnetisches Drehungsvermögen 13) 14).

Chemische Eigenschaften: m-Xylol wird von verdünnter Salpetersäure nicht angegriffen 15), beim Erwärmen entsteht ein in Alkohol fast unlösliches Trinitroderivat vom Schmelzpt. 176° . Chromsäuremischung und Permanganat 15) oxydiert zu Isophthalsäure, Chromsäure in einem Gemisch von Schwefelsäure und Essigsäureanhydrid zu Isophthalaldehyd-Tetracetat 16). Elektrolytische Oxydation zu m-Tolylaldehyd in Acetonlösung 15). Bildet bei langem Erhitzen mit Schwefel 17) auf $200\text{--}210^{\circ}$ m, m-Dimethylbenzyl



neben gasförmigem Schwefelwasserstoff und etwas Stilben $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} = \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$. Überschüssige, konz. Jodwasserstoffsäure reduziert beim Erhitzen auf $250\text{--}280^{\circ}$ zu Hexahydroxylol (Dimethylcyclohexan ?), daneben bilden sich Benzol, Toluol, Methylcyclohexan, methylierte Pentamethylene 18). Phosphoniumjodid liefert, selbst beim Erhitzen auf 350° , den nicht völlig hydrierten Kohlenwasserstoff C_8H_{14} . Beim Chlorieren im direkten Sonnenlicht entsteht neben m-Xylolchlorid Chlor-m-xylol und Xylenchlorid 19). Beim Kochen mit Aluminiumchlorid resultieren: Benzol, Toluol, p-Xylol, Durol (Isodurolo ?), Mesitylen, Pseudocumol 20) 21) 22). Läßt man m-Xylol mit Äthylidenchlorid und Aluminiumchlorid stehen, so bilden sich Äthylxylol und Dixylyläthan 23). Bei der Einwirkung von Acetylchlorid mit Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff entsteht Acetyl-m-xylol und Diacetyl-m-xylol. Wird durch AlOCl (Gemisch aus AlCl_3 und dem krystallwasserhaltigen $\text{Al}_2\text{Cl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) und Knallquecksilber zu gleichen Teilen in Oxim und Nitril übergeführt. Im Rohoxim ist die anti-Form, Schmelzpt. $85\text{--}86^{\circ}$, und die syn-Form, Schmelzpt. 126° , des Oxims $(\text{CH}_3)_2^2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot (\text{CH} : \text{N} \cdot \text{OH})$ 23) vorhanden; ferner bilden sich das vic.-m-Xylonitril $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3^2, \text{CH}_3^3, \text{CN}^{23})$ und das asymmetrische Xylonitril $\text{C}_6\text{H}_3 \cdot (\text{CH}_3^2, \text{CH}_3^3, \text{CN})$ 24).

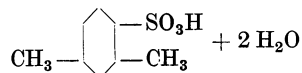
v-m-Xyloisulfosäure, 1, 3-Xylol-2-sulfosäure



- 1) Altschul, Zeitschr. f. physikal. Chemie **11**, 590 [1893].
- 2) Stohmann u. a., Journ. f. prakt. Chemie [2] **35**, 41 [1887].
- 3) Pinette, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **243**, 50 [1888].
- 4) R. Schiff, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **234**, 344 [1886].
- 5) R. Schiff, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **223**, 104 [1884].
- 6) Dutoit u. Friderich, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **130**, 328 [1899].
- 7) Brühl, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **235**, 12 [1896].
- 8) Landolt u. Jahn, Zeitschr. f. physikal. Chemie **10**, 303 [1892].
- 9) Drude, Zeitschr. f. physikal. Chemie **23**, 309 [1897].
- 10) Turner, Zeitschr. f. physikal. Chemie **35**, 427 [1900].
- 11) Schönrock, Zeitschr. f. physikal. Chemie **11**, 785 [1893].
- 12) Freitag, Chem. Centralbl. **1900**, II, 156.
- 13) Perkin, Journ. Chem. Soc. **69**, 1241 [1896].
- 14) Perkin, Journ. Chem. Soc. **77**, 278 [1900].
- 15) Law u. Perkin, Faraday Lecture **1904**; Chem. Centralbl. **1905**, I, 359.
- 16) Thiele u. Winter, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **311**, 353 [1900].
- 17) Aronstein u. van Nierop, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **21**, 448 [1901].
- 18) Markownikow, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 1218 [1897].
- 19) Radziewanowski u. Schramm, Chem. Centralbl. **1898**, I, 1019.
- 20) Anschütz, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **235**, 182 [1886].
- 21) Jacobsen, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 342 [1885].
- 22) Heise u. Töhl, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **270**, 169 [1892].
- 23) Anschütz, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **235**, 323 [1886].
- 24) Scholl u. Kačer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 322 [1903].

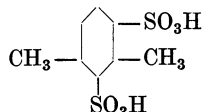
Entsteht beim Auflösen von *m*-Xylol in rauchender Schwefelsäure neben der *a-m*-Xylolsulfosäure¹⁾. Die Trennung der Isomeren erfolgt durch allmählichen Zusatz von Wasser, durch das die *a*-Xylolsulfosäure zuerst ausgefällt wird²⁾. — **Chlorid**. Ölig. — **Amid** $C_8H_9 \cdot SO_2 \cdot NH_2$. Nadeln. Schmelzp. 95—96°.

***a-m*-Xylolsulfosäure, 1, 3-Xylol-4-sulfosäure** $C_8H_9 \cdot SO_3H \cdot 2 H_2O$



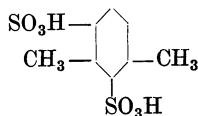
Entsteht vorwiegend bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf *m*-Xylol (s. oben)¹⁾²⁾. Krystalle in Form großer Blätter oder langer flacher Prismen. — **Chlorid** $C_8H_9 \cdot SO_2Cl$. Schmelzp. 34°. — **Amid** $C_8H_9 \cdot SO_2NH_2$. Lange Nadeln aus Wasser. Schmelzp. 137°. — **Methylamid** $(CH_3)_2 \cdot C_6H_3 \cdot SO_2 \cdot N \cdot H \cdot CH_3$. Krystalle aus Alkohol, Schmelzp. 43°³⁾. — **Dimethylamid** $(CH_3)_2 \cdot C_6H_3 \cdot SO_2 \cdot N(CH_3)_2$. Krystalle aus Alkohol. Schmelzp. 35°⁴⁾.

***v-m*-Xylol-disulfosäure, 1, 3-Xylol-2, 4-disulfosäure** $C_8H_{10}O_6S_2$



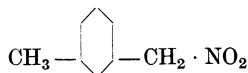
Entsteht aus *m*-Xylol beim Erhitzen mit der vierfachen Menge krystallisierter Pyroschwefelsäure auf 150°⁵⁾. Oder aus *a-m*-Xylolsulfosäure beim Erhitzen mit der doppelten Menge Schwefelsäureanhydrid auf 150°⁶⁾. Oder aus *v-m*-Xylolsulfosäure beim Erhitzen mit Chlorsulfosäure auf 150°⁷⁾. Feine nadelförmige Krystalle; zerfließlich. Salze, Diäthylester⁶⁾. — **Chlorid**. Schmelzp. 129°. — **Amid**. Schmelzp. 249°.

1, 3-Xylol-2, 6 (?) -disulfosäure $C_8H_{10}O_6S_2$



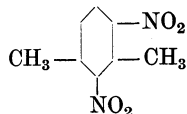
Entsteht bei der Einwirkung von Chlorsulfosäure auf *v-m*-Xylolsulfosäure bei 150° als Nebenprodukt⁷⁾. Kleine, nadelförmige Krystalle. — **Chlorid**. Dickflüssiges Öl. In Äther leichter löslich als das Chlorid der 2, 4-Disulfosäure. — **Amid**. Schmelzp. 210°. In Wasser leichter löslich als das Amid der 2, 4-Disulfosäure.

1¹-Nitro-*m*-xylol, *m*-Tolylnitromethan $C_8H_9O_2N$



Entsteht bei der Einwirkung verdünnter Salpetersäure auf *m*-Xylol sowohl in offenem als auch geschlossenem Gefäße⁸⁾. Gelbliche, ölige Flüssigkeit vom Siedep. 140° (unter Zersetzung) bei 35 mm⁸⁾. Mit Wasserdampf flüchtig. Spez. Gewicht 1,1370 bei 0°/0°⁸⁾; 1,1197 bei 20°/0°⁸⁾. Löslich in Äther.

2, 4-Dinitroxylol $C_8H_8O_4N_2$



1) Jacobsen, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **184**, 188 [1877]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 1015 [1877].

2) Jacobsen, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 19, 20 [1878].

3) Schreinermakers, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **16**, 420 [1897].

4) Schreinermakers, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **16**, 421 [1897].

5) Wischin, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 3113 [1890].

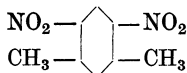
6) Pfannenstill, Journ. f. prakt. Chemie [2] **46**, 152 [1892].

7) Pfannenstill, Journ. f. prakt. Chemie [2] **46**, 154 [1892].

8) Konowalow, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **31**, 262 [1899]; Chem. Centralbl. **1899**, I, 1238.

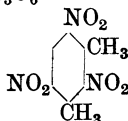
Entsteht bei der Einwirkung eines gut gekühlten Gemisches von Salpetersäure und Schwefelsäure auf *m*-Xylol, neben 4, 6-Dinitroxylol. Die Menge der sich bildenden 2, 4-Dinitroverbindung nimmt mit steigender Temperatur ab¹⁾. Die Trennung der beiden Isomeren erfolgt durch Lösen in Alkohol oder Eisessig, in denen die 2, 4-Verbindung sich viel leichter löst. Krystalle in Form schuppenähnlicher Blätter vom Schmelzp. 82°. Schwefelammon reduziert zu 2-Nitroxylidin.

4, 6-Dinitroxylol $C_8H_8O_4N_2$



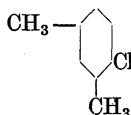
Entsteht bei der Einwirkung rauchender Salpetersäure auf *m*-Xylol in der Wärme²⁾; ferner vgl. 2, 4-Dinitroxylol. Lange, prismatische Krystalle vom Schmelzp. 93°³⁾.

2, 4, 6-Trinitro-*m*-xylol $C_8H_7N_3O_6$



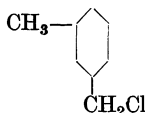
Entsteht bei der Einwirkung von Salpeter-Schwefelsäure auf *m*-Xylol^{2) 4)} oder auf 2, 4- oder 4, 6-Dinitroxylol¹⁾. Feine, nadelförmige Krystalle vom Schmelzp. 182°⁵⁾. In kaltem Alkohol fast unlöslich. Schwefelwasserstoff reduziert in Ammoniaklösung zu Monoamin und Diamin⁶⁾.

***a*- oder 4-Chlor-*m*-xylol** C_8H_9Cl



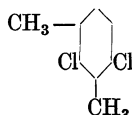
Entsteht bei der Einwirkung von Chlor auf *m*-Xylol in Anwesenheit von Jod⁷⁾ oder aus 1, 3, 4-Xylidin beim Ersatz der Amidogruppe durch Chlor⁸⁾. Flüssigkeit. Erstarrt nicht bei -20°. Siedep. 186,5° bei 767 mm⁹⁾; 187—188° bei 755 mm⁸⁾. Spez. Gewicht 1,0598 bei 20°⁹⁾.

1'-Chlor-*m*-xylol, *m*-Xylylchlorid C_8H_9Cl



Entsteht bei der Einwirkung von Chlor auf *m*-Xylol bei Siedetemperatur^{7) 10)}. Flüssigkeit vom Siedep. 195—196°. Spez. Gewicht 1,079 bei 0°; 1,064 bei 20°.

***v*- oder 2, 4-Dichlor-*m*-xylol** $C_8H_8Cl_2$



Entsteht bei der Einwirkung von Chlor auf *m*-Xylol in der Kälte, bei Gegenwart von Jod; gleichzeitig entsteht die 4, 6-Verbindung (s. unten)¹¹⁾; ferner aus 4, 6-Dichlor-*m*-xylol beim

1) Grevingk, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 2423—2424 [1884].

2) Luhmann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **144**, 274 [1867].

3) Fittig u. Velguth, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **148**, 5 [1868].

4) Bussenius u. Eisenstück, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **113**, 156 [1860].

5) Tilden, Journ. Chem. Soc. **45**, 416 [1884].

6) Miolati u. Lotti, Gazzetta chimica ital. **27**, I, 295 [1897].

7) Vollrath, Zeitschr. f. Chemie **1866**, 488.

8) Klages, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 310 [1896].

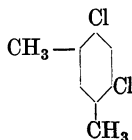
9) Jacobsen, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 1761 [1885].

10) Gundelach, Bulletin de la Soc. chim. **26**, 43 [1876].

11) Koch, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 2319 [1890].

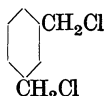
Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure auf 220° ¹⁾. Flüssigkeit. Erstarrt bei -20° . Siedep. $221,5^{\circ}$.

s- oder 4, 6-Dichlor-m-xylol $C_8H_8Cl_2$



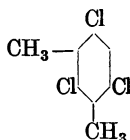
Entsteht bei der Einwirkung von Chlor auf m-Xylol bei Anwesenheit von metallischem Eisen ²⁾, oder von Jod (neben 2, 4-Dichlorxylol, s. oben) ¹⁾. Blattförmige Krystalle vom Schmelzp. 68° . Siedep. 222° . In Äther, Chloroform, Benzol leicht löslich. Lagert sich beim Erhitzen mit Schwefelsäure zum Teil in die 2, 4-Verbindung um (s. dort) ¹⁾.

1, 3¹-Dichlor-m-xylol, -Xylylenchlorid $C_8H_8Cl_2$



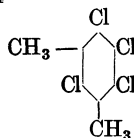
Entsteht bei der Einwirkung von (2 Mol.) Phosphorpentachlorid auf m-Xylol bei 190° ³⁾, oder aus m-Tolylenalkohol $C_6H_4(CH_2OH)_2$ durch Einwirkung von Salzsäure ⁴⁾. Krystalle vom Schmelzp. $34,2^{\circ}$. Siedep. $250-255^{\circ}$. Spez. Gewicht 1,302 bei 20° ; 1,202 bei 40° . Spez. Wärme ⁴⁾. Schmelzwärme ⁵⁾.

2, 4, 6-Trichlor-m-xylol $C_8H_7Cl_3$



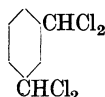
Entsteht bei der Einwirkung von Chlor auf m-Xylol in Anwesenheit von metallischem Eisen ⁶⁾. Glänzende, nadelförmige Krystalle vom Schmelzp. 117° . In Äther, Chloroform, Benzol leicht löslich, schwerer in Alkohol.

2, 4, 5, 6-Tetrachlorxylol $C_8H_6Cl_4$



Aus m-Xylol und Chlor bei Anwesenheit von Eisen ⁶⁾. Nadelförmige Krystalle vom Schmelzp. 210° ⁶⁾; 212° ⁷⁾. In Äther, Chloroform, Benzol leicht löslich; in kaltem Alkohol fast unlöslich.

ω_2 -oder 1¹, 1¹, 3¹, 3¹-Tetrachlorxylol $C_8H_6Cl_4$



Aus m-Xylol und Phosphorpentachlorid bei 190° . Siedep. 273° ⁸⁾. Spez. Gewicht 1,536 ⁸⁾.

¹⁾ Koch, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 2319 [1890].

²⁾ Claus u. Burstert, Journ. f. prakt. Chemie [2] **41**, 556 [1890]. — Vgl. Hollemann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **144**, 268 [1867].

³⁾ Colson u. Gautier, Annales de Chim. et de Phys. [6] **11**, 23 [1887].

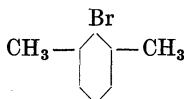
⁴⁾ Colson, Annales de Chim. et de Phys. [6] **6**, 113 [1885].

⁵⁾ Colson, Jahresber. d. Chemie **1887**, 752.

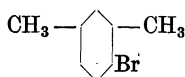
⁶⁾ Claus u. Burstert, Journ. f. prakt. Chemie [2] **41**, 560, 562 [1890].

⁷⁾ Koch, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 2321 [1890].

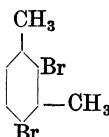
⁸⁾ Colson u. Gautier, Bulletin de la Soc. chim. **45**, 509 [1886].

(v- oder) 2-Brom-m-xylol C_8H_9Br 

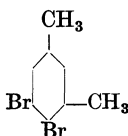
Entstehet bei der Einwirkung einer Lösung von Brom in Salzsäure auf m-xylol-2-sulfonsaures Natrium in heißer verdünnter Lösung¹⁾. Flüssigkeit. Erstarrt nicht bei -10° . Siedep. 206° .

(a- oder) 4-Brom-m-xylol C_8H_9Br 

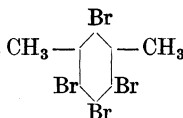
Entsteht bei der Einwirkung von Brom auf m-Xylol²⁾ oder von Bromschwefel und Salpetersäure auf m-Xylol in Benzinlösung³⁾. Zur Darstellung bromiert man unter Zusatz von amalgamiertem Aluminium und wendet m-Xylol im Überschuß an⁴⁾. Flüssigkeit vom Siedep. $203-204^\circ$; 205° ³⁾.

v- oder 2, 4-Dibrom-m-xylol $C_8H_7Br_2$ 

Entsteht bei der Einwirkung von Brom auf m-Xylol neben s-Dibrom-m-xylol⁵⁾; oder wenn man letzteres mit rauchender Schwefelsäure eine Viertelstunde lang auf 240° erhitzt⁵⁾. Flüssigkeit. Erstarrt in der Kältemischung zu Krystallen vom Schmelzpt. -8° ; Siedep. 269° (i. D.).

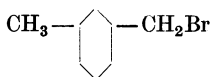
s- oder 4, 6-Dibrom-m-xylol $C_8H_7Br_2$ 

Entsteht bei der Einwirkung von Brom auf m-Xylol⁶⁾ (neben v-Dibrom-m-xylol); besonders bei Anwendung überschüssigen Broms und bei Jodzusatze⁷⁾. Entsteht ferner aus 6-Brom-m-xylol-4-sulfonsäure, beim Erwärmen mit Bromwasser⁸⁾. Krystalle. Schmelzpt. 72° . Siedepunkt $255-256^\circ$; 132° bei 12 mm. Lagert sich beim Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure auf $230-240^\circ$ in v-Dibrom-m-xylol um (s. dort)⁵⁾.

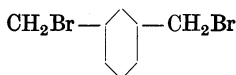
Tetrabrom-m-xylol $C_8H_5Br_4$ 

Entsteht bei der Einwirkung von überschüssigem Brom auf m-Xylol bei längerem Stehen⁹⁾; oder aus s-Tertiärbutyl-m-xylol $(CH_3)_2 \cdot C_6H_3 \cdot C(CH_3)_3$ und Brom mit Aluminiumbromid¹⁰⁾. Kleine, nadelförmige Krystalle vom Schmelzpt. 241° . Fast unlöslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in Benzol.

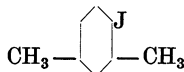
- 1) Jacobsen u. Decke, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 904 [1887].
- 2) Fittig, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **147**, 31 [1868].
- 3) Edinger u. Goldberg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 2885 [1900].
- 4) Cohen u. Dakin, Journ. Chem. Soc. **75**, 894 [1899].
- 5) Jacobsen, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 2824, 2827 [1888].
- 6) Fittig, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **147**, 25 [1868]; **156**, 236 [1870].
- 7) Auwers u. Traun, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 3312 [1899].
- 8) Kelbe u. Stein, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 2139 [1880].
- 9) Fittig u. Bieber, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **156**, 235 [1870].
- 10) Bodroux, Bulletin de la Soc. chim. [3] **19**, 889 [1898].

1¹-Brom-m-xylol, m-Xylylbromid C₈H₉Br

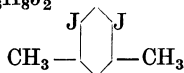
Entsteht bei der Einwirkung von Brom auf m-Xylol in der Siedehitze¹⁾ oder in direktem Sonnenlichte²⁾. Flüssigkeit. Siedep. 212—215° bei 735 mm, teilweise unter Zersetzung; 185° bei 340 mm³⁾. Spez. Gewicht 1,3711 bei 23°.

1¹, 3¹-Dibrom-xylol, m-Xylylendibromid C₈H₈Br₂

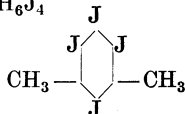
Entsteht bei der Einwirkung von Brom auf m-Xylol in der Siedehitze⁴⁾ oder im direkten Sonnenlichte⁵⁾; bei der Einwirkung von Bromdampf (4 Atome) auf siedendes Xylol, neben m-Xylylbromid⁶⁾. Krystalle in Form langer monokliner⁷⁾ Prismen vom Schmelzp. 77°⁸⁾. Siedep. 135—140° bei 20 mm. Spez. Gewicht 1,959 bei 0°⁸⁾. Spez. Wärme (zwischen 0° und 50°) 0,184⁸⁾. Leicht löslich in Äther oder Chloroform, weniger in Ligroin (in 3 T.).

a- oder 4-Jod-m-xylol

Entsteht bei der Einwirkung von Jodschwefel und Salpetersäure auf m-Xylol (in Benzol-lösung) bei Wasserbadtemperatur⁹⁾. Ferner aus a-m-Xylidin beim Ersatz der Amidogruppe durch Jod¹⁰⁾ (durch Diazotieren und nachherige Behandlung mit Kaliumjodid)¹¹⁾. Flüssigkeit vom Siedep. 232°. Spez. Gewicht 1,6609 bei 13°. Gibt beim Kochen mit Jodwasserstoff und Phosphor m-Xylol¹²⁾. Addiert Chlor unter Bildung von **m-Xylyl-(4-)jodidchlorid** C₈H₉Cl₂J = (CH₃)₂ · C₆H₃ · JCl₂, nadelförmige Krystalle von schwefelgelber Farbe, die bei 91° unter Zersetzung schmelzen¹¹⁾.

s- oder 4, 6-Dijod-m-xylol C₈H₈J₂

Entsteht aus a-Jod-m-xylol durch mehrwöchentliche Einwirkung von rauchender Schwefelsäure neben Jod-m-xylolsulfonsäure¹³⁾ ¹⁴⁾. Lange, nadelförmige Krystalle vom Schmelzp. 72°. Sehr leicht löslich in heißem Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol. Gibt beim Erhitzen mit Jodwasserstoff und Phosphor auf 140° glatt m-Xylol¹⁵⁾.

2, 4, 5, 6-Tetrajod-m-xylol C₈H₆J₄

Entsteht (neben einer Sulfosäure) aus s-Dijod-m-xylol bei 6 tägiger Einwirkung von rauchender Schwefelsäure¹⁴⁾. Krystalle in Gestalt seidigglänzender Nadeln vom Schmelzp. 128°. Löslich in Eisessig.

1) Radziszewski u. Wispek, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 1745 [1882]; **18**, 1282 [1885].

2) Schramm, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 1277 [1885].

3) Poppe, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 109 [1890].

4) Radziszewski u. Wispek, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 1282 [1885].

5) Schramm, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 1278 [1885].

6) Pellegrin, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **18**, 458 [1899].

7) Haushofer, Jahresber. d. Chemie **1885**, 742.

8) Colson, Bulletin de la Soc. chim. **46**, 2 [1886].

9) Edinger u. Goldberg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 2878 [1900].

10) Hammerich, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 1634 [1890].

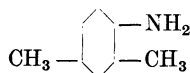
11) Willgerodt u. Howells, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 842—843 [1900].

12) Klages u. Liecke, Journ. f. prakt. Chemie [2] **61**, 324 [1900].

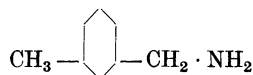
13) Hammerich, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 1635 [1890].

14) Töhl u. Bauch, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 1105—1106 [1893].

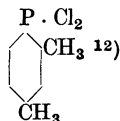
15) Klages u. Liecke, Journ. f. prakt. Chemie [2] **61**, 324—325 [1900].

4-Amino-m-xylol, a-m-Xylidin C₈H₁₁N

Entsteht aus p-Toluidinchlorhydrat durch Erhitzen mit Methylalkohol auf 300°¹⁾; ebenso auch aus o-Toluidinchlorhydrat (neben Mesidin)²⁾. Aus käuflichem Xylidin: Man trennt von dessen anderm Hauptbestandteil, dem p-Xylidin, durch Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure und Eingießen der entstandenen Sulfosäuren in Wasser; hierbei scheidet sich die m-Xylidinsulfosäure ab, während p-Xylidinsulfosäure gelöst bleibt, und wird durch Erhitzen mit der fünffachen Menge Salzsäure auf 160—180° im geschlossenen Rohre zerlegt³⁾. Oder man läßt das käufliche Xylidin mit 1/4 seines Gewichts Eisessig gemischt 24 Stunden lang stehen, wobei sich m-Xylidinacetat abscheidet⁴⁾. Oder man trennt die Chlorhydrate der Isomeren mittels Formaldehyd in wässriger Lösung: p-Xylidin geht in Diaminodixylyl-methan (NH₂ · C₆H₅)₂ · CH₂ über, worauf das m-Xylidin aus der alkalisch gemachten Lösung mit Wasserdampf abdestilliert wird⁵⁾. Flüssigkeit vom Siedep. 212°. Spez. Gewicht 0,9184 bei 25°¹⁾. Brechungsvermögen⁶⁾. Erzeugt in essigsaurer Lösung auf einem mit Chlorchinonimid getränkten Papiere nach 1/4—1/2 Stunde einen rotbraunen Fleck⁷⁾.

1¹-Amino-m-xylol, m-Xylylamin (m-Tolubenzylamin) C₈H₁₁N

Entsteht aus m-Tolylnitromethan CH₃—C₆H₄—CH₂ · NO₂ durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure⁸⁾; aus Xylylchlorid CH₃ · C₆H₄ · CH₂Cl beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 116° (neben Di- und Trixylylamin)⁹⁾ 10). Flüssigkeit. Siedep. 198—199°¹⁰⁾; 201—202° bei 753 mm; 205—205,5° bei 750,5 mm¹¹⁾. Spez. Gewicht 0,9809 bei 0°/0°¹¹⁾; 0,9654 bei 20°/0°.

m-Xylylphosphindichlorid C₈H₉Cl₂P

Aus m-Xylol, Phosphortrichlorid und Aluminiumchlorid. Schwach rauchende Flüssigkeit. Siedep. 256—258°.

m-Xylylphosphinsäure C₈H₁₁PO₃ = (CH₃ ·)₂C₆H₃ · PO · (OH)₂¹³⁾. Durch Einleiten von Chlor in das Dichlorid und Zerlegen des Produkts mit Wasser. Schmelzpt. 194°. Mäßig in kaltem, ziemlich in heißem Wasser, sehr leicht in Alkohol löslich. In Äther etwas schwerer löslich. Neben dieser Säure findet sich in geringer Menge die in heißem Wasser viel leichter lösliche

s-Xylylphosphinsäure C₈H₁₁PO₃ = (CH₃)₂ · C₆H₃ · PO(OH)₂(CH₃ : CH₃ : P = 1 : 3 : 5¹³⁾. Schmale Blättchen. Schmelzpt. 164°. Sehr leicht löslich in Alkohol.

1) Hofmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **9**, 1295 [1876].

2) Limpach, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 641 [1888].

3) Nölting, Witt u. Forel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 2664 [1885]. — Witt, D. R. P. 34 854; Friedländers Fortschritte der Teerfarbenfabrikation **1**, 19.

4) Limpach, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 871 [1887]; D. R. P. 39 947; Friedländers Fortschritte der Teerfarbenfabrikation **1**, 19.

5) Höchster Farbwerke, D. R. P. 87 615; Friedländers Fortschritte der Teerfarbenfabrikation **4**, 66.

6) Brühl, Zeitschr. f. physikal. Chemie **16**, 218 [1895].

7) Witt, Chem. Ind. **1887**, Nr. 1.

8) Heilmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 3165 [1890].

9) Pieper, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **151**, 129 [1869].

10) Sommer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 1074—1075 [1900].

11) Konowalow, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **31**, 263 [1899]; Chem. Centralbl. **1899**, I, 1238.

12) Weller, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 1720 [1887]. — Vgl. Michaelis u. Panek, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **212**, 236 [1882].

13) Weller, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 1721 [1887].

m-Trixylylphosphin $C_{24}H_{27}P = [(CH_3)_2 \cdot C_6H_3]_3P$, ($CH_3 : C_6H_3 : P = 1 : 3 : 4$). Aus 4-Brom-m-xylol, Phosphortrichlorid und Natrium in trockenem Benzol¹⁾. Schmelzp. 124°. Leicht löslich in Äther und Petroläther, schwer in kaltem Alkohol, löslich in konz. Salzsäure und Schwefelsäure.

m-Xylylarsendichlorid, m-Xylylchlorarsin $C_6H_9Cl_2As = (CH_3)_2 \cdot C_6H_3 \cdot AsCl_2$. Aus m-Quecksilberxylyl und Arsenrichlorid bei gewöhnlicher Temperatur²⁾. Farblose Nadeln. Schmelzp. 42—43°. Siedep. 278° fast ohne Zersetzung; 215° bei 320 mm. Mit Sodalösung entsteht

m-Xylylarsenoxyd $C_8H_9OAs = (CH_3)_2 \cdot C_6H_3 \cdot AsO^3)$. Schmelzp. ca. 220°. Wird oxydiert zu

m-Xylylarsinsäure $C_8H_{11}O_3As = (CH_3)_2 \cdot C_6H_3 \cdot AsO(OH)_2^4)$. Schmelzp. 210°.

Arseno-m-xylol $C_{16}H_{18}As_2 = (CH_3)_2 \cdot C_6H_3 \cdot As : As \cdot C_6H_3 \cdot (CH_3)_2^4)$. Weißes Pulver oder Nadeln. Schmelzp. 194—196°. Addiert zwei Atome Jod zu

Jodarseno-m-xylol $C_{16}H_{18}J_2As_2 = (CH_3)_2 \cdot C_6H_3 \cdot AsJ \cdot AsJ \cdot C_6H_3 \cdot (CH_3)_2^4)$. Schwach gelb gefärbte Krystalle. Schmelzp. 89°.

Wismut-m-trixylyl $C_{24}H_{27}Bi = [(CH_3)_2 \cdot C_6H_3]_3Bi^5)$. Aus Brom-m-xylol und Wismutnatrium. Feine Nadeln aus Chloroformalkohol. Schmelzp. 175°. — **Chlorid** $C_{24}H_{27}Bi \cdot Cl_2$. Schmelzp. 161°. — **Bromid** $C_{24}H_{27}Bi \cdot Br_2$. Schmelzp. 117°.

m-Xylylborechlorid $C_8H_9Cl_2B = (CH_3)_2 \cdot C_6H_3 \cdot BCl_2^6)$. Aus m-Quecksilberxylyl und überschüssigem Bortrichlorid bei 200°. Farblose, an der Luft stark rauchende Flüssigkeit. Siedep. 218°. Erstarrt nicht beim Abkühlen.

m-Bromid $(CH_3)_2 \cdot C_6H_3 \cdot BBr_2^7)$. Siedep. 125° bei 15 mm.

m-Xylylboryd $C_8H_9OB = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot BO^8)$. Aus dem Chlorid und Wasser. Weiße Nadeln aus Äther. Schmelzp. 202°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, löslich in heißem Wasser, in Äther, Alkohol und Benzol. Gibt beim Erhitzen mit Wasser

m-Xylylborsäure $C_8H_{11}O_2B = (CH_3)_2 \cdot C_6H_3 \cdot B(OH)_2^9)$. Krystalle aus Wasser. Geht leicht wieder in das Oxyd über.

Quecksilber-m-xylol $C_{16}H_{18}Hg = Hg[C_6H_3 \cdot (CH_3)_2]^{10)}$. Aus Brom-m-xylol und Natriumamalgam bei 140—150°. Feine Nadeln. Schmelzp. 169—170°. Schwer löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

p-Xylol.

Mol.-Gewicht 106.

Zusammensetzung: 90,57% C, 9,43% H.



Vorkommen: Im galizischen Petroleum¹¹⁾; im Petroleum von Ohio¹²⁾ (zu 0,006%).

Bildung: Bei der trocknen Destillation der Steinkohlen. Aus p-Bromtoluol und Methyljodid mit Natrium^{13) 14)}, sowie aus p-Dibrombenzol und Methyljodid mit Natrium^{15) 16)}.

1) Michaelis, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **315**, 98 [1901].

2) Michaelis, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **320**, 330 [1901].

3) Michaelis, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **320**, 332 [1901].

4) Michaelis, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **320**, 333 [1901].

5) Michael u. Marquardt, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **251**, 333 [1882].

6) Michaelis u. Thevénot, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **315**, 20 [1901].

7) Michaelis u. Richter, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **315**, 32 [1901].

8) Michaelis u. Thevénot, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **315**, 21 [1901].

9) Michaelis u. Thevénot, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **315**, 22 [1901].

10) Weller, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 1719 [1887].

11) Pawlewski, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 1915 [1885].

12) Mabery, Proc. Amer. philos. Soc. **36**, 133 [1897].

13) Fittig u. Glinzer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **136**, 303 [1865].

14) Jannasch, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **171**, 79 [1874].

15) V. Meyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **3**, 753 [1870].

16) Jannasch, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 1356 [1877].

Darstellung: Zu 50 g p-Dibrombenzol und 80 g Methyljodid werden 25 g Natrium, dünn zerschnitten, und abs. Äther zugefügt. Nach beendigter Reaktion wird der Äther abdestilliert und hierauf über freier Flamme fraktioniert¹⁾. Aus p-Bromtoluolmagnesium und Dimethylsulfat neben Di-p-Tolyl²⁾. Aus dem Rohxylole des Steinkohlenteers durch Schütteln mit konz. Schwefelsäure, wobei nur o- und m-Xylole gelöst werden (s. dort). Der Rückstand wird mit schwach rauchender Schwefelsäure erwärmt, worauf beim Zusatz von Wasser p-Xyloleulfosäure ausfällt, da sie in verdünnter Schwefelsäure wenig löslich ist. Die p-Xyloleulfosäure wird dann durch Umkrystallisieren oder über das Natriumsalz gereinigt und durch Destillation mit Schwefelsäure zerlegt³⁾.

Physikalische Eigenschaften: Flüssigkeit. Erstarrt in einer Kältemischung zu monoklinen Prismen⁴⁾. Schmelzp. +15°⁴⁾; 13,4°⁵⁾. Siedep. 138°⁶⁾; 138,5° (i. D.)⁵⁾; bei vermindertem Druck⁷⁾. Spez. Gewicht 0,8801 bei 0°⁶⁾; 0,86619 bei 14,4°/4°⁵⁾; 0,8661 bei 15°/15°⁸⁾; 0,8593 bei 25°/25°⁸⁾; bei vermindertem Druck⁷⁾; ferner Landolt, Jahn, Brühl⁹⁾¹⁰⁾. Dampfdruck bei verschiedenen Temperaturen¹¹⁾. Kryoskopisches Verhalten in Anilin- und Dimethylanilinlösung¹²⁾. Kritische Temperatur 344,4°¹³⁾; kritischer Druck 35,0°¹³⁾. Molekulare Verbrennungswärme 1084,22 Cal.¹⁴⁾. Ausdehnung $V = 1 + 97013 \cdot 10^{-8} \cdot t + 8714 \cdot 10^{-10} \cdot t^2 + 5287 \cdot 10^{-12} \cdot t^3$ ⁴⁾. Spezifische Wärme wie beim Benzol. Capillaritätskonstante beim Siedep $a^2 = 4,430$ ¹⁵⁾. Capillaritätskonstante¹⁶⁾. Brechungsvermögen⁹⁾¹⁰⁾. Refraktion⁵⁾⁸⁾. Dielektrizitätskonstante⁹⁾¹⁷⁾. Elektromagnetische Drehung $s = 2,1718$ ¹⁸⁾. Magnetische Suszeptibilität¹⁹⁾. Magnetisches Drehungsvermögen⁵⁾⁸⁾.

Chemische Eigenschaften: Verdünnte Salpetersäure oxydiert zu p-Toluylsäure²⁰⁾; Permanganat oder Chromsäuregemisch zu Terephthalsäure²⁰⁾; Chromsäure mit einem Gemisch von Schwefelsäure und Essigsäureanhydrid zu Terephthalaldehyd-Tetracetat²¹⁾. Dabei entsteht als Nebenprodukt p-Toluylaldehyddiacetat²²⁾ $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{OCOCH}_3)_2$. Farblose Blättchen vom Schmelzp. 69°, der bei -2° bis -10° zum Hauptprodukt wird. Bei der Elektrolyse in Acetonlösung bei Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure entstehen 25—30% p-Toluylaldehyd²³⁾. Beim Erhitzen mit konz. Jodwasserstoffsäure auf 250—280° entstehen Benzol, Toluol, Methylcyclohexan, methylierte Pentamethylene²⁴⁾. Beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid im Salzsäurestrom auf 100° liefert es hauptsächlich m-Xylole, daneben in geringen Mengen o-Xylole, Mesitylen, Pseudocumol²⁵⁾ (vgl. o-Xylole). Bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf p-Xylole entsteht ein Gemisch von Xylole, das bei der Oxydation mit Chromsäure Terephthal- und Isophthalsäure liefert²⁶⁾. Eine Wanderung der einen Methylgruppe aus der para- in die meta-Stellung findet auch bei der Ausführung der Gattermannschen Aldehyd-

1) Jannasch, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 1356 [1878].

2) Werner u. Zilkens, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 2116 [1903].

3) Jacobsen, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 1009 [1877]. — Vgl. auch Crafts, Zeitschr. f. analyt. Chemie **32**, 343 [1893].

4) Jannasch, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **171**, 80 [1874].

5) Perkin, Journ. Chem. Soc. **77**, 278 [1900].

6) Pinette, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **243**, 51 [1888].

7) Neubeck, Zeitschr. f. physikal. Chemie **1**, 661 [1887].

8) Perkin, Journ. Chem. Soc. **69**, 1241 [1896].

9) Landolt u. Jahn, Zeitschr. f. physikal. Chemie **10**, 300 [1892].

10) Brühl, Journ. f. prakt. Chemie [2] **50**, 140 [1894].

11) Woringe, Zeitschr. f. physikal. Chemie **34**, 257 [1901].

12) Ampola u. Rimatori, Gazzetta chimica ital. **27**, I, 38, 54 [1897].

13) Altschul, Zeitschr. f. physikal. Chemie **11**, 590 [1893].

14) Stohmann u. a., Journ. f. prakt. Chemie [2] **35**, 41 [1887].

15) R. Schiff, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **223**, 67 [1884].

16) Feustel, Annalen d. Physik [4] **15**, 61 [1904]; Chem. Centralbl. **1905**, I, 648.

17) Drude, Zeitschr. f. physikal. Chemie **23**, 309 [1897].

18) Schönrock, Zeitschr. f. physikal. Chemie **11**, 785 [1893].

19) Freitag, Chem. Centralbl. **1900**, II, 156.

20) Law u. Perkin, Faraday Lecture **1904**; Chem. Centralbl. **1905**, I, 359.

21) Thiele u. Winter, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **311**, 353 [1900].

22) Claußner, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **38**, 2860 [1905].

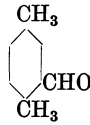
23) Law u. Perkin, Faraday Lecture **1904**; Chem. Centralbl. **1905**, I, 360.

24) Markownikow, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 1218 [1897].

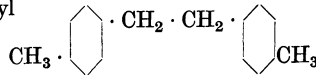
25) Heise u. Töhl, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **270**, 168 [1892].

26) C. M. Mucicci, Gazzetta chimica ital. **34**, II, 114 [1904].

synthese mittels nascierenden Formylchlorids $\text{HCOCl}(\text{HCl} + \text{CO})$, Aluminiumchlorids und Kupferchlorürs statt. Es resultiert nicht der 2, 5-Dimethylbenzaldehyd¹⁾

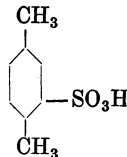


sondern ein m-Xylylaldehyd²⁾. Beim Erhitzen mit S auf 200—210° durch viele Stunden bildet sich p-p-Dimethylbenzyl



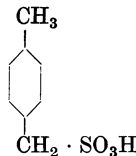
und gasförmiger Schwefelwasserstoff, daneben auch etwas Stilben $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} = \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$ ³⁾. Bei mehrwöchentlicher Belichtung von p-Xylol und Benzophenon entsteht neben dem Pinakon Dixylyl $\text{C}_{16}\text{H}_{18}$. Schmelzp. 85—86°, wahrscheinlich $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2$, — CH_2 — C_6H_4 · CH_3 ⁴⁾.

1, 4-Xylol-2-sulfosäure $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_3\text{S}$



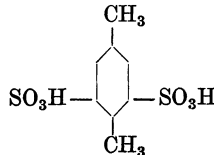
Entsteht bei der Einwirkung schwach rauchender Schwefelsäure auf p-Xylol⁵⁾ 6). Krystalle in Form großer Blätter oder langer Prismen. Schmelzp. ungefähr 48° 7). Siedep. 149° im Vakuum bei 0 mm 7). Elektrolytische Dissoziation⁸⁾. Salze⁵⁾ 9). **Chlorid**. Schmelzp. 24—26° 7). Siedep. 77° bei 0 mm 7). — **Amid** $\text{C}_8\text{H}_9 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NH}_2$. Nadeln. Schmelzp. 147 bis 148° 6). Ziemlich schwer in heißem Wasser löslich.

1, 4-Xylol-1'-sulfosäure, p-Tolubenzylsulfosäure $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_3\text{S}$



Entsteht bei der Einwirkung von Natriumsulfit auf 1'-Chlorxylyl⁸⁾. Elektrolytische Dissoziation⁸⁾.

a (?)-p-Xyloldisulfosäure, 1, 4-Xylol-2, 6 (?)-disulfosäure $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_6\text{S}_2$



Entsteht aus dem Chlorid der 2-Sulfosäure $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{SO}_2\text{Cl}$ durch Erwärmen mit dem 4—5fachen Volumen rauchender Schwefelsäure^{10) 11)}. Nadelförmige Krystalle, in Wasser

1) Harding u. Cohen, Journ. Amer. Chem. Soc. **23**, 594 [1901].

2) L. Francesconi u. C. M. Mundici, Gazzetta chimica ital. **32**, II, 467 [1903]. — C. M. Mundici, Gazzetta chimica ital. **34**, II, 114 [1904].

3) Aronstein u. van Nierop, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **21**, 448 [1902].

4) Paternò u. Chieffi, Gazzetta chimica ital. **39**, II, 415; Chem. Centralbl. **1910**, I, 333. — Vgl. Wolfenstein u. Moritz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 2532 [1899].

5) Fittig u. Glinzer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **136**, 305 [1865].

6) Jacobsen, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 1009 [1877]; **11**, 22 [1878].

7) Krafft u. Wilke, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 3209 [1900].

8) Bonomida Monte u. Zoso, Gazzetta chimica ital. **27**, II, 469 [1897].

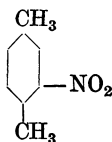
9) Miers, Journ. Chem. Soc. **57**, 978 [1890].

10) Holmes, Amer. Chem. Journ. **13**, 372 [1891].

11) Pfannenstill, Journ. f. prakt. Chemie [2] **46**, 156 [1892].

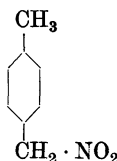
sehr leicht löslich. Salze¹⁾. **Chlorid** $C_8H_8O_4Cl_2S_2 = (CH_3)_2 \cdot C_6H_2 \cdot (SO_3Cl)_2$. Krystalle, Schmelzp. 72—74°¹⁾, 74—75°²⁾. — **Amid** $C_8H_{12}O_4H_2S_2 = (CH_3)_2 \cdot C_6H_2 \cdot (SO_2 \cdot NH_2)_2$. Schmelzp. 294—295° unter Zersetzung¹⁾.

2-Nitro-p-xylo $C_8H_9NO_2$



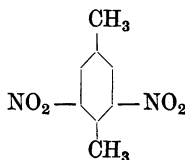
Entsteht bei der Einwirkung rauchender Salpetersäure auf gekühltes p-Xylo neben höheren Nitrierungsprodukten, von denen es durch Wasserdampfdistillation getrennt wird³⁾. Schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit vom Siedep. 238,5—239° (i. D.) bei 739 mm²⁾. Spez. Gewicht 1,132 bei 15°⁴⁾.

1'-Nitro-p-xylo, p-Tolynitromethan $C_8H_9O_2N$



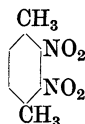
Entsteht bei der Einwirkung verdünnter Salpetersäure auf p-Xylo⁵⁾. Krystalle vom Schmelzp. 11—12°. Siedep. 150—151° (unter beginnender Zersetzung). Spez. Gewicht 1,1234 bei 20°/0°. $n_D = 1,53106$ bei 20°.

α - oder 2, 6-Dinitro-p-xylo $C_8H_8O_4N_2$



Entsteht in annähernd gleicher Menge⁶⁾ zugleich mit β -Dinitroxylo (und neben geringen Mengen γ -Dinitroxylo s. d.) bei der Einwirkung rauchender Salpetersäure auf p-Xylo unter Erwärmen⁷⁾. Man kann die beiden Isomeren, die sich aus Benzollösung in Form einer Doppelverbindung in rhombischen Prismen mit sphenoidischer Hemiedrie⁸⁾ und dem Schmelzp. 99,5°⁸⁾ abscheiden können, nach dem Umkrystallisieren des Rohprodukts (aus Toluol) mechanisch trennen, da die α -Verbindung in dünnen Nadeln, die β -Verbindung in Würfeln krystallisiert⁹⁾. Krystalle in Form haarfeiner, langer Nadeln vom Schmelzp. 123,5°. In Alkohol, Eisessig ziemlich schwer löslich (Unterschied von der β -Verbindung⁷⁾.

β - oder 2, 3-Dinitro-p-xylo $C_8H_8O_4N_2$



Entsteht zugleich mit der 2, 6-Verbindung (s. d.) Monokline Krystalle^{8) 10)}, würfelförmig vom Schmelzp. 93°. In Alkohol leicht löslich. Aus Eiessiglösung krystallisiert 2, 6-Dinitro-

1) Holmes, Amer. Chem. Journ. **13**, 372 [1891].

2) Pfannenstill, Journ. f. prakt. Chemie [2] **46**, 156 [1892].

3) Jannasch, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **176**, 55 [1875].

4) Nölting u. Forel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 2680 [1885].

5) Konowalow, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **31**, 264 [1899]; Chem. Centralbl. **1899**, I, 1238.

6) Fittig, Ahrens u. Mattheides, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **147**, 17 [1868].

7) Fittig u. Glinzer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **136**, 307 [1865].

8) Barner, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 2302—2303 [1882].

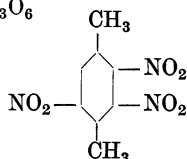
9) Nölting u. Kohn, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 144 [1886].

10) Calderon, Jahresber. d. Chemie **1880**, 370.

xylol (in langen breiten Nadeln), während 2, 3-Dinitroxylol darin leichter löslich ist als die Doppelverbindung. Aus alkoholischer Lösung krystallisiert gleichfalls 2, 6-Dinitroxylol aus¹⁾.

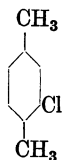
γ - oder 2, 5-Dinitro-p-xylol. Entsteht zugleich mit 2, 6- und 2, 3-Dinitroxylol bei der Einwirkung von Salpetersäure (vom spez. Gewicht 1,51) auf p-Xylol, in geringer Menge²⁾. Die Trennung erfolgt durch Auslesen nach mehrtägigem Stehen des Nitrierungsproduktes und Umkrystallisieren aus Alkohol und Äther. Krystalle in Form langer, glasglänzender, gelber Nadeln vom Schmelzp. 147—148°. In kaltem Alkohol oder Äther schwer löslich. Alkoholisches Schwefelammon reduziert leicht zu Nitroxylidin.

2, 3, 6-Trinitro-p-xylol $C_8H_7N_3O_6$



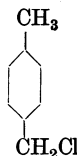
Entsteht bei der Einwirkung von Salpeterschwefelsäure auf p-Xylol in der Wärme³⁾. Große Krystalle in Gestalt monokliner Nadeln⁴⁾ vom Schmelzp. 137°³⁾, 139—140°⁵⁾. Kryoskopisches Verhalten⁶⁾. Beim Kochen mit alkoholischem Ammoniak entsteht 3, 5-Dinitroxylidin.

2-Chlor-p-xylol C_8H_9Cl



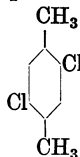
Entsteht bei der Einwirkung von Chlor auf p-Xylol in Anwesenheit von Jod⁷⁾. Flüssigkeit; erstarrt in der Kältemischung. Schmelzp. +2°. Siedep. 186°.

1-Chlor-p-xylol, p-Xylylchlorid C_8H_9Cl



Entsteht bei der Einwirkung von Chlor auf p-Xylol bei Siedetemperatur⁸⁾ oder im direkten Sonnenlichte⁹⁾. Ferner aus p-Xylylalkohol $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2OH$. Durch Destillieren mit Salzsäure¹⁰⁾. Flüssigkeit vom Siedep. 192°⁸⁾; 200—202°⁹⁾; 90° bei 20 mm¹⁰⁾. Wirkt stark reizend auf das Auge.

s- oder 2, 5-Dichlor-p-xylol $C_8H_8Cl_2$



Entsteht bei der Einwirkung von Chlor auf p-Xylol⁷⁾; ferner aus 5-Chlorxylidin $(CH_3)_2 \cdot C_6H_2 \cdot Cl \cdot NH_4$ durch Ersatz der Amidogruppe durch Chlor⁷⁾. Krystalle in Gestalt von Blättern oder flachen Nadeln. Schmelzp. 71°. Siedep. 221° (i. D.). In kaltem Alkohol schwer löslich.

1) Jannasch u. Stünkel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 1146 [1881]; **15**, 2304 [1882].

2) Lellmann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **228**, 250 [1885].

3) Fittig u. Glinzer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **136**, 307 [1865].

4) Heintze, Jahresber. d. Chemie **1885**, 773.

5) Nölting u. Gleißmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 145 [1886].

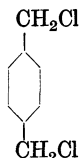
6) Bruni u. Berti, Atti della R. Accad. dei Lincei Roma [5] **9**, I, 396 [1900].

7) Kluge, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 2099 [1885].

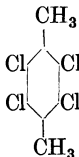
8) Lauth u. Grimaux, Zeitschr. f. Chemie **1867**, 381.

9) Radziewanowski u. Schramm, Chem. Centralbl. **1898**, I, 1019.

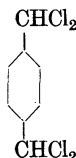
10) Curtius u. Sprenger, Journ. f. prakt. Chemie [2] **62**, 111 [1900].

1¹, 4¹-Dichlorxylyl, p-Xylylenchlorid C₈H₈Cl₂

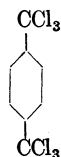
Entsteht bei der Einwirkung von Chlor auf p-Xylol bei Siedetemperatur¹⁾ oder im direkten Sonnenlichte²⁾, oder bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf p-Xylol bei 190°³⁾, oder aus p-Tolylen glykol C₆H₄(CH₂OH)₂ beim Destillieren mit Salzsäure⁴⁾. Krystalle in Gestalt von Blättchen oder rhombischen Tafeln. Schmelzp 100°. Siedep. 240—250° (unter Zersetzung). Spez. Gewicht 1,417 bei 0°⁵⁾. Spez. Wärme (zwischen 0° und 50°) 0,282⁵⁾.

(2, 3, 5, 6-)Tetrachlorxylyl C₈H₆Cl₄

Entsteht bei 3tägigem Einleiten von Chlor in eine Chloroformlösung des p-Xylols unter Kühlung und bei Gegenwart von Eisenpulver (1/10 der Gewichtsmenge des Xylols)⁶⁾. Seideglänzende, nadelförmige Krystalle vom Schmelzp. 218°. In Äther, Benzol, siedendem Alkohol leicht löslich, schwerer in Eisessig.

ω₂- oder 1¹, 1¹, 4¹, 4¹-Tetrachlorxylyl C₈H₆Cl₄

Entsteht bei 2—3stündiger Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf p-Xylol bei 190°³⁾. Krystalle vom Schmelzp. 93°. Spez. Gewicht 1,606 bei 0°⁵⁾. Spezifische Wärme (zwischen 0° und 50°) 0,242⁵⁾. Löslich in 1 T. kochenden, in 1 1/2 T. kalten Äther, in 14 T. Ligroin.

ω- oder 1¹, 1¹, 1¹, 4¹, 4¹, 4¹-Hexachlor-p-xylyl C₈H₄Cl₆

Entsteht bei der Einwirkung von (6,5 Mol.) Phosphorpentachlorid auf p-Xylol, durch Erhitzen im Druckrohr auf 180—200°⁷⁾. Lanzenförmige Krystalle vom Schmelzp. 110°.

2-Brom-p-xylyl C₈H₉Br

Durch Bromieren von Xylol (1 Mol.) mit Brom (2 Mol.), unter guter Kühlung und Reinigung des Reaktionsproduktes durch mehrstündiges Erhitzen mit einer Schwefelkaliumlösung,

1) Lauth u. Grimaux, Zeitschr. f. Chemie **1867**, 381.

2) Radziewanowski u. Schramm, Chem. Centralbl. **1898**, I, 1019.

3) Colson u. Gautier, Annales de Chim. et de Phys. [6] **11**, 22, 24 [1899].

4) Grimaux, Zeitschr. f. Chemie **1870**, 394.

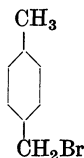
5) Colson, Bulletin de la Soc. chim. **46**, 2 [1886].

6) Rupp, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 1628 [1896].

7) Colson u. Gautier, Annales de Chim. et de Phys. [6] **11**, 27 [1887].

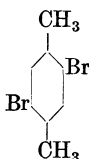
wodurch die in der Seitenkette bromierten Verunreinigungen zerstört werden. Flüssigkeit, die bei 0° zu blättchen- oder tafelförmigen Krystallen erstarrt. Schmelzpt. +9—10°¹⁾. Siedep. 199,5—200,5°²⁾; 205,5° (i. D.) bei 755 mm³⁾.

1¹-Brom-p-xylol, p-Xylylbromid C₈H₉Br



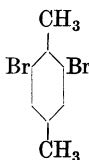
Entsteht beim Einleiten von Bromdampf in kochendes p-Xylol⁴⁾ oder durch Bromieren in direktem Sonnenlicht⁵⁾. Lange nadelförmige Krystalle vom Schmelzpt. 35,5°. Siedep. 218 bis 220° bei 740 mm. Löst sich sehr leicht in siedendem Äther oder Chloroform.

s- oder 2, 5-Dibrom-p-xylol C₈H₈Br₂



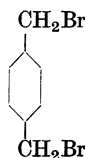
Entsteht bei der Einwirkung von Brom auf p-Xylol in Gegenwart von Jod, neben a-Dibrom-xylol⁶⁾. Blättrige oder tafelförmige Krystalle des monoklinen Systems⁷⁾. Schmelzpt. 75,5°⁸⁾. Siedep. 261°⁹⁾; 149,5° bei 21 mm¹⁰⁾; 141° bei 15 mm¹⁰⁾.

a- oder 2, 6-Dibrom-p-xylol C₈H₈Br₂



Entsteht bei der Einwirkung von Brom auf p-Xylol in geringer Menge, neben s-Dibromxylol⁹⁾. Flüssigkeit. Erstarrt in der Kältemischung.

1¹, 4¹-Dibromxylol, p-Xylylen(di)bromid C₈H₈Br₂



Entsteht bei der Einwirkung von Brom auf p-Xylol in der Siedehitze¹¹⁾. Blättrige Krystalle vom Schmelzpt. 143,5°¹²⁾. Siedep. 240—250°¹²⁾. Spez. Gewicht 2,012 bei 0°¹³⁾. Spezifische

1) Jannasch, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **171**, 82 [1874]. — Fittig u. Jannasch, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **151**, 283 [1869].

2) Jacobsen, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 2379 [1884].

3) Jacobsen, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 356 [1885].

4) Radziszewski u. Wispek, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 1743 [1882]; **18**, 1279 [1885].

5) Schramm, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 1277 [1885].

6) Fittig, Ahrens u. Mattheides, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **147**, 26 [1868].

7) Miers, Journ. Chem. Soc. **57**, 975 [1890].

8) Jannasch, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 1357 [1877].

9) Jacobsen, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 358 [1885].

10) Auwers u. Baum, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 2343 [1896].

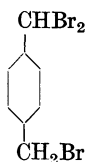
11) Grimaux, Zeitschr. f. Chemie **1870**, 394.

12) Radziszewski u. Wispek, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 1744 [1882]; **18**, 1280 [1885].

13) Colson, Bulletin de la Soc. chim. **46**, 2 [1886].

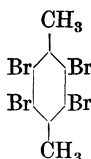
Wärme (zwischen 0° und 50°) 0,180¹⁾. Leicht löslich in Chloroform, schwerer in Äther. 100 T. lösen bei 20° 2,65 T. ²⁾.

1¹, 1¹, 4¹-Tribrom-p-xylyl C₈H₇Br₃



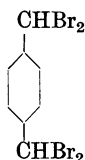
Entsteht bei der Einwirkung von Brom auf p-Xylyl in der Wärme³⁾. Krystalle in Form rhombischer Tafeln⁴⁾ vom Schmelzpt. 106°; 116° (unter Zersetzung)⁴⁾.

(en- oder) 2, 3, 5, 6-Tetrabrom-p-xylyl C₈H₆Br₄.



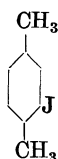
Entsteht bei der Einwirkung von Brom auf p-Xylyl⁵⁾; ferner bei der Einwirkung von Brom in Gegenwart von Aluminiumbromid (1%) auf 1, 4-Dimethyl-2-äthylbenzol⁶⁾ oder auf Hexahydro-p-xylyl⁷⁾. Lange dünne nadelförmige Krystalle vom Schmelzpt. 253°. Siedep. 355° (fast ohne Zersetzung). Löst sich sehr schwer in heißem Alkohol, leichter in Toluol.

1¹, 1¹, 4¹, 4¹-Tetrabromxylyl C₈H₆Br₄



Entsteht bei der Einwirkung von trockenem Brom auf p-Xylyl, das stufenweise auf 140°, 170° und 200° erhitzt wird⁸⁾. Glänzende, prismatische Krystalle des monoklinen⁹⁾ Systems vom Schmelzpt. 169°. In Äther oder Chloroform ziemlich schwer, in Alkohol schwer, in Benzol leicht löslich.

(2)-Jod-p-xylyl C₈H₉J



Entsteht aus p-Xylylin durch Ersatz der Amidogruppe durch Jod¹⁰⁾. Ölige Flüssigkeit vom Siedep. 217°¹¹⁾; 229°¹⁰⁾. Mit Wasserdampf flüchtig. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoff und Phosphor auf 140° entsteht p-Xylyl.

1) Colson, Bulletin de la Soc. chim. **46**, 2 [1886].

2) Radziszewski u. Wispek, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 1744 [1882]; **18**, 1280 [1885].

3) W. Löw, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **231**, 363 [1885].

4) Allain, Bulletin de la Soc. chim. [3] **11**, 382 [1894].

5) Jacobsen, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 359 [1885].

6) Bodroux, Bulletin de la Soc. chim. [3] **19**, 888 [1898].

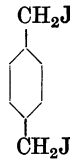
7) Zelinsky u. Naumow, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 3208 [1898].

8) Hönig, Monatshefte f. Chemie **9**, 1150 [1888].

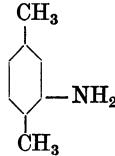
9) Kohn, Monatshefte f. Chemie **9**, 1151 [1888].

10) Klages u. Liecke, Journ. f. prakt. Chemie [2] **61**, 325 [1900].

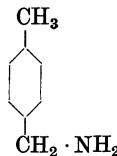
11) Edinger u. Goldberg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 2881 [1900].

11, 4¹-Dijodxylo, p-Xylylenjodid $C_8H_8J_2$ 

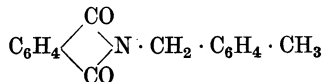
Entsteht aus p-Xylylenalkohol $C_6H_4(CH_2OH)_2$ beim Aufkochen mit Jodwasserstoff¹⁾. Feine nadelförmige Krystalle. Schmelzp. gegen 170° (unter beginnender Zersetzung). In heißem Alkohol oder in Chloroform löslich, wenig löslich in Äther.

(2-)Amino-p-xylo, p-Xylidin $C_8H_{11}N$ 

Entsteht durch Reduktion von Nitro-p-xylo mit Eisenfeile und Essigsäure²⁾. Es wird gewonnen aus käuflichen Xylidin: Man löst in rauchender Schwefelsäure in der Wärme, gießt dann in Wasser (Abscheidung von m-Xylidinsulfosäure s. diese), neutralisiert das Filtrat mit Kalk, setzt das Kalksalz mit Soda um und läßt das Natriumsalz aus der Lösung auskrystallisieren; dieses wird unter Zusatz von wenig Kalk geglüht³⁾. Oder man scheidet zunächst a-m-Xylidin (s. dieses) als Acetat ab und läßt dann das Filtrat tagelang mit Salzsäure stehen, wobei sich p-Xylidinchlorhydrat abscheidet⁴⁾. Reindarstellung mit Hilfe von Schwefeldioxyd⁵⁾, mit Hilfe seiner Benzylidenverbindung⁶⁾ (gelbe Krystalle vom Schmelzp. $102-103^\circ$). Flüssigkeit, erstarrt bei starker Abkühlung und zeigt dann den Schmelzp. $15,5^\circ$. Siedep. $213,5^\circ$ ⁷⁾; 215° (i. D.) bei 739 mm ⁸⁾. Spez. Gewicht $0,980$ bei 15° ³⁾. Brechungsvermögen⁸⁾. Erzeugt in Eisessiglösung auf einem mit Chlorchinonimid getränkten Papiere nach $1/4$ bis $1/2$ Stunde einen intensiv schwarzen Fleck⁹⁾.

11-Amino-p-xylo, p-Tolylmethylamin (p-Tolubenzylamin) $C_8H_{11}N$ 

Entsteht aus p-Tolylnitromethan $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2(NO_2)$ (s. dieses) durch Reduktion¹⁰⁾; ferner aus p-Toluylsäurenitril $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CN$. Durch Reduktion mit Natrium und abs. Alkohol¹¹⁾, aus p-Toluylthiamid $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CS(NH_2)$ durch Reduktion mit Zink und Salzsäure in alkoholischer Lösung¹²⁾, aus p-Xylylphthalimid



1) Grimaux, Zeitschr. f. Chemie **1870**, 395.

2) Schaumann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 1537 [1878].

3) Witt, Nölting u. Forel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 2064 [1885]; D. R. P. 34 854; Friedländers Fortschritte der Teerfarbenfabrikation **1**, 19.

4) Limpach, D. R. P. 39 947; Friedländers Fortschritte der Teerfarbenfabrikation **1**, 9.

5) Börnstein u. Kleemann, D. R. P. 56 322; Friedländers Fortschritte der Teerfarbenfabrikation **3**, 1001.

6) Bayer & Co., D. R. P. 71 969; Friedländers Fortschritte der Teerfarbenfabrikation **3**, 20.

7) R. Michael, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 39 [1893].

8) Brühl, Zeitschr. f. physikal. Chemie **16**, 218 [1895].

9) Witt, Chem. Ind., **1887**, Nr. 1.

10) Konowalow, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **31**, 265 [1898]; Chem. Centralbl. **1899**, I, 1238.

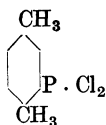
11) Bamberger u. Lodter, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 1710 [1887].

12) Paternò u. Spica, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **8**, 441 [1875].

durch 3stündige Einwirkung von Eisessig und rauchender Salzsäure bei 155°¹⁾. Flüssigkeit bei gewöhnlicher Temperatur. Schmelzpt. 12,6—13,2°. Siedep. 195°; 204° bei 739 mm. Spez. Gewicht 0,9520 bei 20°/0°. $n_D = 1,53639$ bei 20°. In Wasser schwer löslich. Zieht begierig Kohlensäure an. Salze²⁾.

Quecksilber-p-xylyl $C_{16}H_{18}Hg = Hg[C_6H_3 : (CH_3)_2]_2^3)$. Aus Brom-p-xylyl und Natriumamalgam. Schmelzpt. 123°. Schwer in heißem Alkohol und in Äther, sehr leicht in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff löslich.

Xylylphosphindichlorid $C_8H_9Cl_2P$



Aus p-Xylyl, Phosphortrichlorid und Aluminiumchlorid⁴⁾. Erstarrt bei -30° zu Nadeln; siedet bei 253—254°. Spez. Gewicht 1,25 bei 18°. — **Tetrachlorid** $C_8H_9PCl_4 = (CH_3)_2 \cdot C_6H_3 \cdot PCl_4^4)$. Schmelzpt. 60°.

p-Xylylphosphinsäure $C_8H_{11}PO_3 = (CH_3)_2 \cdot C_6H_3 \cdot PO(OH)_2$. Aus dem Tetrachlorid und Wasser⁴⁾. Schmelzpt. 179—180°. Mäßig leicht in Wasser, leicht in Alkohol, schwer in Äther löslich. — **Trixylylphosphin** $C_{24}H_{27}P = [(CH_3)_2 \cdot C_6H_3]_3P$, $(CH_3 : CH_3 : P = 1 : 4 : 2)^5)$. Aus 4-Brom-p-xylyl, Phosphortrichlorid und Natrium in trockenem Benzol. Schmelzpt. 155°.

p-Xylylarsendichlorid $C_8H_9Cl_2As = (CH_3)_2^{1,4}C_6H_3 \cdot (AsCl_2)^2^6)$. Aus p-Quecksilber-xylyl und Arsenichlorid⁶⁾ bei gewöhnlicher Temperatur. Weiße Nadeln. Schmelzpt. 63°. Siedep. 285°.

p-Xylylarsenoxyd $C_8H_9OAs = (CH_3)_2 \cdot C_6H_3 \cdot AsO^7)$. Schmelzpt. 165°.

p-Xylylarsensäure $C_8H_{11}O_3As = (CH_3)_2 \cdot C_6H_3 \cdot AsO(OH)_2^8)$. Aus dem Dichlorid, Wasser und Chlor beim Erhitzen. Schmelzpt. 223°. Wenig in kaltem, leichter in heißem Wasser und Alkohol löslich.

Arseno-p-xylyl $C_{16}H_{18}As_2 = (CH_3)_2 \cdot C_6H_3 \cdot As : As \cdot C_6H_3 \cdot (CH_3)_2^7)$. Weißes Pulver. Schmelzpt. 208°. Addiert Jod zu

Jodarseno-p-xylyl $C_{16}H_{18}J_2As_2 = C_8H_9 \cdot AsJ : AsJ \cdot C_8H_9^7)$. Schmelzpt. 97°.

Wismut-p-xylyl $C_{24}H_{27}Bi = [(CH_3)_2 \cdot C_6H_3]_3Bi^9)$. Aus Brom-p-xylyl und Wismutnatrium. Nadeln. Schmelzpt. 194,5°. — **Dichlorid** $[(CH_3)_2C_6H_3]BiCl_2$. Schmelzpt. 167,5°. — **Dibromid** $(CH_3)_2 \cdot C_6H_3 \cdot BiBr_2$. Schmelzpt. 130°.

p-Xylylborchlorid $C_8H_9Cl_2B = (CH_3)_2^{1,4}C_6H_3 \cdot BCl_2^{10)}$. An der Luft stark rauchende Flüssigkeit. Siedep. 205°. Erstarrt nicht beim Abkühlen.

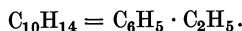
p-Xylylborsäure $C_8H_{11}O_2B = (CH_3)_2 \cdot C_6H_3 \cdot B(OH)_2^{11)}$. Nadeln aus heißem Wasser. Schmelzpt. 186°.

p-Xylylboryd $C_8H_9OB = (CH_3)_2 \cdot C_6H_3 \cdot BO$. Schmelzpt. 176°¹¹⁾.

Diäthylbenzol.

Mol.-Gewicht 106.

Zusammensetzung: 90,57% C, 9,43% H.



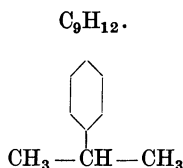
Vorkommen: Ein Diäthylbenzol unbekannter Struktur findet sich im kaukasischen Petroleum¹²⁾.

- 1) Lustig, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 2988 [1895].
- 2) Bamberger u. Lodter, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 1710 [1887].
- 3) Jacobsen, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 2112 [1881].
- 4) Weller, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 1494 [1888].
- 5) Michaelis, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **315**, 99 [1901].
- 6) Michaelis, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **320**, 336 [1902].
- 7) Michaelis, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **320**, 337 [1902].
- 8) Michaelis, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **320**, 338 [1902].
- 9) Gillmeister, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 2847 [1897].
- 10) Michaelis u. Thevénot, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **315**, 23 [1901].
- 11) Michaelis u. Thevénot, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **315**, 24 [1901].
- 12) Markownikow, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **234**, 99, 101 [1886].

Isopropylbenzol (Cumol, Methoäthylphen).

Mol.-Gewicht 120.

Zusammensetzung 90,0% C, 10,0% H.



Vorkommen: Im Petroleum. Es wurde nachgewiesen im galizischen¹⁾, indischen²⁾, japanischen und verschiedenen amerikanischen³⁾ Erdölen.

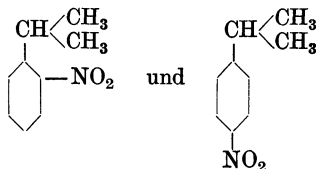
Bildung: Aus Cuminsäure $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOH}$ bei der Destillation mit Kalk oder Baryt⁴⁾. Aus Brombenzol und Isopropyljodid mit Natrium⁵⁾. Aus Benzol und Isopropylbromid mit Aluminiumchlorid⁶⁾ oder -bromid⁷⁾; in letzterem Falle kann Isopropylbromid durch normales Propylbromid⁷⁾ ersetzt sein, das beim Erhitzen mit Aluminiumbromid sich in jenes umlagert⁸⁾. Ebenso entsteht Cumol aus Benzol und Isopropyl- oder Propylchlorid, Allylchlorid, Dichlorpropan $\text{CH}_3 \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{CH}_3$ oder Chlorpropylen $\text{CH}_3 \cdot \text{CCl} : \text{CH}_2$ mit Aluminiumchlorid⁹⁾. Aus Benzylidenchlorid und Zinkmethyl¹⁰⁾.

Darstellung: Man sättigt 300 g trocknes Benzol, dem 3 g Aluminiumspäne zugegeben wurden, mit Chlorwasserstoff und fügt 77 g Isopropylchlorid hinzu¹¹⁾.

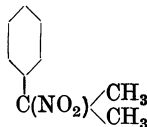
Physikalische Eigenschaften: Flüssigkeit. Siedep. 152,5—153° (i. D.)¹⁰⁾; 152,9 (i. D.)¹²⁾. Spez. Gewicht 0,87976 bei 0°¹³⁾ 0,8753 bei 4°/4°¹⁴⁾; 0,8727 bei 7,9°/4°¹²⁾; 0,8668 bei 15°/15°¹⁴⁾; 0,85870 bei 25°¹³⁾; 0,8603 bei 25°/25°¹⁴⁾; 0,83756 bei 50°¹³⁾; 0,79324 bei 100°¹³⁾. Dampfdruck bei verschiedenen Temperaturen¹⁵⁾. Kritische Temperatur 362,7°¹⁶⁾. Kritischer Druck 32,2¹⁶⁾. Molekulare Verbrennungswärme 1251,7 Cal.¹⁷⁾. Brechungsvermögen¹⁸⁾. Refraktion¹²⁾¹⁴⁾. Dielektrizitätskonstante¹⁸⁾¹⁹⁾. Elektromagnetische Drehung 2,1661²⁰⁾. Magnetisches Drehungsvermögen¹²⁾¹⁴⁾.

Chemische Eigenschaften: Bei der Oxydation mit Chromsäuremischung entsteht Benzoesäure. Oxydation mit Chromylchlorid liefert Hydratropaaldehyd $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CHO}$ und Acetophenon. Beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid im Salzsäurestrom auf 100° bilden sich Propan, Benzol und Diisopropylbenzole²¹⁾. Mit Brom bei Gegenwart von wenig Aluminium entstehen Isopropylbromid, Perbrombenzol und Tribrompropan vom Siedep. 215—220°⁷⁾.

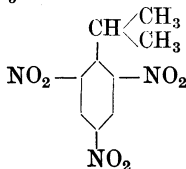
-
- 1) Pebal, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **113**, 151 [1860].
 - 2) Peckham, *Rep. Prod. Tech. and Uses Petr.*
 - 3) Mabery, *Proc. Amer. philos. Soc.* **36**, 133 [1897].
 - 4) Gerhardt u. Cahours, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **38**, 88 [1841].
 - 5) Jacobsen, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **8**, 1260 [1875].
 - 6) Konowalow, *Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft* **27**, 457 [1895].
 - 7) Gustavson, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **11**, 1251 [1878].
 - 8) Kekulé u. Schrötter, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **12**, 2280 [1879].
 - 9) Silva, *Bulletin de la Soc. chim.* **43**, 317 [1885].
 - 10) Liebmann, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **13**, 46 [1880].
 - 11) Radziewanowski, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **28**, 1137 [1895].
 - 12) Perkin, *Journ. Chem. Soc.* **77**, 275 [1900].
 - 13) Pisati u. Paternò, *Jahresber. d. Chemie* **1874**, 389.
 - 14) Perkin, *Journ. Chem. Soc.* **69**, 1241 [1896].
 - 15) Woring, *Zeitschr. f. physikal. Chemie* **34**, 263 [1900].
 - 16) Altschul, *Zeitschr. f. physikal. Chemie* **11**, 590 [1893].
 - 17) Stohmann u. a., *Journ. f. prakt. Chemie* [2] **35**, 41 [1887]. — *Genvesse, Bulletin de la Soc. chim.* [3] **9**, 220 [1898].
 - 18) Landolt u. Jahn, *Zeitschr. f. physikal. Chemie* **10**, 301 [1892].
 - 19) Drude, *Zeitschr. f. physikal. Chemie* **23**, 309 [1897].
 - 20) Schönrock, *Zeitschr. f. physikal. Chemie* **11**, 785 [1893].
 - 21) Heise u. Töhl, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **270**, 159 [1892].

Mononitrocumole $C_9H_{11}O_2N$. **o- und p-Nitrocumol**

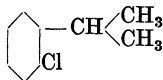
Ein Gemisch der beiden¹⁾ entsteht, wenn man Cumol in Salpetersäure (vom spez. Gewicht 1,52) allmählich unter Eiskühlung eintropfen läßt²⁾. Das Nitrierungsprodukt wird mit Wasserdampf destilliert. Flüssig; erstarrt in fester Kohlensäure und schmilzt bei -35° . Läßt sich nicht destillieren.

1-Nitrocumol, Phenylidimethylnitromethan (1^1 -Nitromethoäthylbenzol) $C_9H_{11}O_2N$ 

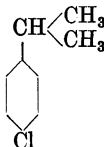
Entsteht bei 8stündiger Einwirkung von Salpetersäure (vom spez. Gewicht 1,075) auf Cumol in zugeschmolzenem Rohr bei $105-107^\circ$ ³⁾. Ölige Flüssigkeit vom Siedep. 224° unter Zersetzung; $150-152^\circ$ bei 40 mm; $125-127^\circ$ bei 15 mm. Spez. Gewicht 1,1176 bei $0/0^\circ$; 1,1025 bei $20/0^\circ$. Brechungskoeffizient⁴⁾. Bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig entsteht Acetophenon neben wenig 1^1 -Aminomethoäthylbenzol.

2, 4, 6-Trinitrocumol $C_9H_9O_6N_3$ 

Entsteht bei der Einwirkung von Salpeterschwefelsäure auf Cumol⁵⁾. Lange, nadelförmige Krystalle vom Schmelzp. 109° . In kaltem Alkohol schwer, in heißem leicht löslich.

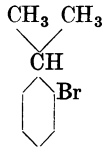
Chlorisopropylbenzole: o-Chlorisopropylbenzol $C_9H_{11}Cl$ 

Entsteht aus o-Cumidin $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ durch Austausch von NH_2 gegen Chlor⁶⁾. Flüssigkeit vom Siedep. 191° (i. D.) bei 742,6 mm.

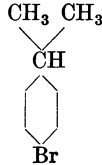
p-Chlorisopropylbenzol $C_9H_{11}Cl$ 

Entsteht beim Einleiten von Chlor in Isopropylbenzol in der Hitze⁷⁾. Flüssigkeit. Siedep. $205-206^\circ$ (unter geringer Zersetzung); 125° bei 20 mm.

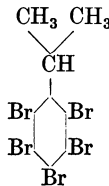
1) Constam u. Goldschmidt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 1157 [1888].
 2) Pospechow, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **18**, 52 [1886].
 3) Konowalow, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **26**, 69 [1894]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 1856 [1895].
 4) Konowalow, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **27**, 418 [1895].
 5) Fittig, Schäffer u. König, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **149**, 328 [1869].
 6) Peratoner, Gazzetta chimica ital. **16**, 420 [1886].
 7) Genvresse, Bulletin de la Soc. chim. [3] **9**, 223 [1898].

o-Bromisopropylbenzol, o-Bromocumol $C_9H_{11}Br$ 

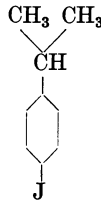
Entsteht bei der Einwirkung von Phosphorpentabromid auf o-Isopropylphenol $\text{CH}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}$ ¹⁾. Flüssigkeit vom Siedep. 205—207° (korr.) bei 740,6 mm.

p-Bromisopropylbenzol, p-Bromocumol $C_9H_{11}Br$ 

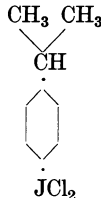
Zu 80 g reinem Cumol, die mit 10 g Jod versetzt sind und gut gekühlt werden, läßt man sehr langsam 107 g Brom zutropfen und reinigt das Reaktionsprodukt durch Waschen mit Alkali und Wasserdampfdestillation. Ausbeute 110 g fast ganz reines Bromid, ohne Jodzusatz nur 10 g aus 100 g Cumol. Flüssigkeit vom Siedep. 218—220° ²⁾; 217° ³⁾; 216° (korr.) ⁴⁾. Spez. Gewicht 1,3223 bei 13° ²⁾; 1,3014 bei 15° ³⁾.

Pentabromisopropylbenzol, Pentabromocumol $C_9H_7Br_5$ 

Entsteht durch Einwirkung von überschüssigem Brom auf Cumol, bei wochenlangem Stehen in der Kälte ²⁾. Nadelförmige Krystalle vom Schmelzp. 97° ⁵⁾. Löst sich schwer in kaltem, leicht in heißem Alkohol.

p-Isopropyljodbenzol $C_9H_{11}J$ ⁶⁾

Durch Kochen von 70 g Isopropylbenzol, 75 g Jod, 28 g Jodsäure, 70 g Wasser und 350 g Eisessig. Siedep. 234—238°.

p-Isopropylbenzoldiodidchlorid ⁶⁾ $C_9H_{11}JCl_2$ 

Zersetzt sich bei 110°.

1) Fileti, Gazzetta chimica ital. **16**, 131 [1886].

2) Meusel, Zeitschr. f. Chemie **1867**, 322.

3) Jacobsen, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 430 [1879].

4) R. Meyer, Journ. f. prakt. Chemie [2] **34**, 93 [1886].

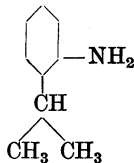
5) Fittig, Schäffer u. König, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **149**, 326 [1869].

6) Schreiner, Journ. f. prakt. Chemie [2] **81**, 557 [1910].

p-Isopropyljodosobenzol $C_9H_{11}OJ = (CH_3)_2 \cdot CH \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot J \cdot O$. Zersetzt sich bei 165° .

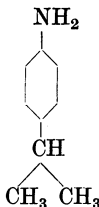
p-Isopropyljodobenzol $C_9H_{11}O_2J = (CH_3)_2 \cdot CH \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot J \cdot O_2$. Aus dem Jodidchlorid und unterchlorigsaurem Natrium. Explodiert bei 191° .

o-Cumidin, o-Aminoisopropylbenzol $C_9H_{13}N$



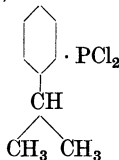
Entsteht durch Reduktion von o-Nitrocumol¹⁾ oder aus dem Bariumsalz der Aminocuminsäure durch Destillation mit Baryt²⁾. Ölige Flüssigkeit. Erstarrt nicht in der Kältemischung. Siedep. $213,5\text{--}214,5^\circ$ bei 732 mm. Beim Überleiten über erhitztes Bleioxyd entsteht Indol C_8H_7N ²⁾.

(p-)Cumidin, p-Aminoisopropylbenzol $C_9H_{13}N$



Entsteht durch Reduktion von p-Nitrocumol¹⁾ 3); ferner aus Anilin und Isopropylalkohol durch Erhitzen mit Zinkchlorid auf $260\text{--}280^\circ$ während 7—8 Stunden (neben seinem am Stickstoff substituierten Isopropylderivat¹⁾ 4). Flüssigkeit. Erstarrt nicht bei -20° 1). Siedep. 225° . Spez. Gewicht 0,9526.

Cumyldichlorphosphin $C_9H_{11}PCl_2$ 5)



Aus Isopropylbenzol Phosphortrichlorid und Aluminiumchlorid. Flüssigkeit. Siedep. 268 bis 270° . Spez. Gewicht 1,190 bei 12° . — **Chlorid** $C_9H_{11}PCl_4 = C_3H_7 \cdot C_6H_4 \cdot PCl_4$. Schmelztp. $53\text{--}55^\circ$.

Cumylphosphinige Säure $C_9H_{13}PO_2 = (CH_3)_2 \cdot CH \cdot C_6H_4 \cdot P(OH)_2$ 6). Aus dem Dichlorid und Wasser. Dickes Öl, schwer löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Äther.

p-Cumylarsenchlorid, p-Cumylchlorarsin $C_9H_{11}Cl_2As = C_3H_7 \cdot C_6H_4 \cdot AsCl_2$ 7). Siedep. 170° bei 30 mm. Erstarrt nicht beim Abkühlen.

p-Cumylarsinsäure $C_9H_{13}O_3As = C_3H_7 \cdot C_6H_4 \cdot AsO(OH)_2$ 7). Weiße Nadeln. Schmelztp. 152° . Leicht löslich in warmem Alkohol und heißem Wasser.

Tri-p-cumylarsin $C_{27}H_{33}As = (C_3H_7 \cdot C_6H_4)_3As$ 8). Aus p-Bromcumol, Arsentrichlorid und Natrium in wasserfreiem Äther. Farblose Prismen aus Äther-Alkohol. Schmelztp. 139 bis 140° . Leicht löslich in Äther, Chloroform und heißem Alkohol.

Tri-p-cumylarsindichlorid $C_{27}H_{33}Cl_2As = (C_3H_7 \cdot C_6H_4)_3AsCl_2$ 9). Nadeln aus Alkohol. Schmelztp. 276° .

1) Constam u. Goldschmidt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 1158—1159 [1888].

2) Fileti, Gazzetta chimica ital. **13**, 379, 378 [1883].

3) Nicholson, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **65**, 58 [1848].

4) Louis, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 111 [1883].

5) Michaelis, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **294**, 48 [1897].

6) Michaelis, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **294**, 49 [1897].

7) Michaelis, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **320**, 340 [1901].

8) Michaelis, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **321**, 235 [1902].

9) Michaelis, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **321**, 236 [1902].

Tri-p-cumylarsindibromid $C_{27}H_{33}Br_2As = (C_3H_7 \cdot C_6H_4)_3AsBr_2^1$. Nadeln. Schmelzpt. 142° .

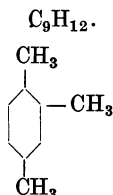
Tri-p-cumylarsinoxid $C_{27}H_{33}OAs = (C_3H_7 \cdot C_6H_4)_3 \cdot AsO^1$. Weiße Nadeln aus heißem Alkohol. Schmelzpt. 129° .

p-Wismuttricumyl $C_{27}H_{33}Bi = [(CH_3)_2CH \cdot C_6H_4]_3Bi^2$. Aus p-Bromisopropylbenzol und Wismutnatrium. Glänzende Tafeln. Schmelzpt. 159° . Leicht löslich in Benzol und Chloroform.

Pseudocumol (1, 2, 4-Trimethylbenzol).

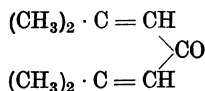
Mol.-Gewicht 120.

Zusammensetzung: 90,0% C, 10,0% H.



Vorkommen: Im Petroleum. Im elsässischen³⁾, hannoverschen³⁾, galizischen³⁾, italienischen³⁾, kaukasischen⁴⁾, im Erdöl von Pennsylvanien, Ohio und Kanada⁵⁾ Argentinien³⁾ und Gernah in Ägypten⁶⁾.

Bildung: Bei der trocknen Destillation der Steinkohlen. Aus Xylylbromid, und zwar aus bromiertem m-Xylol⁷⁾ oder p-Xylol⁸⁾ und Methyljodid mit Natrium⁹⁾. Aus Dibromtoluol und Methyljodid mit Natrium¹⁰⁾. Aus Toluol und Methylchlorid mit Aluminiumchlorid¹¹⁾¹²⁾ (daneben entsteht wenig Mesitylen). Aus Phoron



mit Phosphorpenoxyd (oder Zinkchlorid)¹³⁾.

Darstellung: Aus dem „Rohcumol“ des Steinkohlenteers, das gleichzeitig Mesitylen enthält¹⁴⁾:

1. Durch Erwärmen mit dem gleichen Volumen gewöhnlicher Schwefelsäure auf $80-90^\circ$ wird nur Pseudocumol in Pseudocumol-5-sulfosäure verwandelt. Diese ist in verdünnter Schwefelsäure schwer löslich und wird daher durch Verdünnen mit Wasser ausgefällt und aus verdünnter Schwefelsäure umkristallisiert. Durch Destillation oder durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 175° gewinnt man aus ihr den Kohlenwasserstoff¹⁵⁾.

2. Das „Rohcumol“ wird mit rauchender Schwefelsäure behandelt, die entstandenen Sulfosäuren mit Phosphorpenatchlorid in Sulfochloride, diese mit konz. Ammoniak in Sulfamide übergeführt. Das schwerer lösliche Pseudocumolsulfamid scheidet sich beim Umkristallisieren aus Alkohol zuerst ab und wird durch Erhitzen mit überschüssiger konz. Salzsäure auf 175° zersetzt¹⁵⁾.

Physikalische Eigenschaften: Flüssigkeit. Siedep. $169,8^\circ$ (korr.); $168,2^\circ$ (i. D.)¹⁶⁾. Spez. Gewicht bei $t^\circ/4^\circ = 0,89458 - 0,00079507 \cdot t$ ¹⁷⁾; $0,8888$ bei $4^\circ/4^\circ$ ¹⁸⁾; $0,88567$ bei $8,4^\circ/4^\circ$ ¹⁶⁾;

1) Michaelis, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **321**, 236 [1902].

2) Gillmeister, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 2848 [1897].

3) Engler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 2234 [1885].

4) Markownikow u. Ogloblin, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 1875 [1883].

5) Mabery, Proc. Amer. philos. Soc. **36**, 133 [1897].

6) Kast u. Künkler, Dinglers Polytechn. Journ. **278**, 34.

7) Fittig u. Laubinger, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **151**, 257 [1869].

8) Fittig u. Jannasch, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **151**, 286 [1869].

9) Fittig u. Ernst, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **139**, 187 [1866].

10) Jannasch, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **176**, 286 [1875].

11) Friedel u. Crafts, Annales de Chim. et de Phys. [6] **1**, 461 [1884].

12) Ador u. Rilliet, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 329 [1879].

13) O. Jacobsen, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 855 [1877].

14) Beilstein u. Kögler, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **137**, 317 [1866].

15) Jacobsen, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **184**, 198 [1879].

16) Perkin, Journ. Chem. Soc. **77**, 279 [1900].

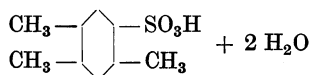
17) Landolt u. Jahn, Zeitschr. f. physikal. Chemie **10**, 301 [1892].

18) Perkin, Journ. Chem. Soc. **69**, 1241 [1896].

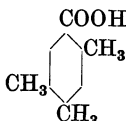
0,8810 bei 15°/15° 1); 0,8747 bei 25°/25° 1); 0,8620 bei 50°/50° 1); 0,8465 bei 95°/95° 1); ferner 2). Dampfdruck bei verschiedenen Temperaturen 3). Kritische Temperatur 381,2°. Kritischer Druck 33,2 4). Molekulare Verbrennungswärme 1251,7 Cal. 5). Mittlere spezifische Wärme bei $t-t_1^\circ = 0,3929 + 0,0005215(t + t_1)$ 6). Verdampfungswärme 72,8 Cal. 6). Brechungsvermögen 1) 7). Refraktion 8) 9). Dielektrizitätskonstante 7). Elektromagnetische Drehung $s = 2,0651$ 10). Magnetische Suszeptibilität 11). Magnetisches Drehungsvermögen 9).

Chemische Eigenschaften: Verdünnte Salpetersäure oxydiert zu Xylol- und Paraxylylsäure; daneben entsteht wenig Xylidinsäure. Beim Erwärmen mit etwas stärkerer Salpetersäure (vom spez. Gewicht 1,075) auf 120° entstehen 2 isomere Nitro-pseudocumole 12). Verhalten gegen konz. Jodwasserstoff bei hoher Temperatur 13). Beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid bilden sich Benzol, Toluol, Xylole, Durolo, Isodurolo 14), Toluol, m-Xylol, Mesitylen, Durolo, Isodurolo, daneben wenig p-Xylol und Pseudocumol (die gleichen Produkte, wie aus m-Xylol mit Aluminiumchlorid, doch in anderen Mengenverhältnissen) 15).

Pseudocumol-3-sulfosäure, s-Pseudocumolsulfosäure $C_9H_{12}O_3S + 2 H_2O$

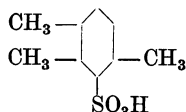


Entsteht bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Pseudocumol. Aus dem Rohpseudocumol des Steinkohlenteers, das außerdem Mesitylen enthält, wird die Sulfosäure rein erhalten, indem man längere Zeit mit dem gleichen Volumen gewöhnlicher Schwefelsäure auf 80—90° erwärmt, das unveränderte Mesitylen durch Abheben trennt, die Sulfosäure durch Wasser aus der schwefelsauren Lösung fällt und aus verdünnter Schwefelsäure umkrystallisiert 16) (vgl. auch Darstellung des Pseudocumols). Würfelförmige Krystalle. Schmelzp. 111—112° (ohne Zersetzung) 17). Elektrisches Leitungsvermögen der Säure und der Alkalisalze 18). In verdünnter Schwefelsäure schwer löslich. Durch Erhitzen des Kalisalzes mit Natriumformiat entsteht Durylsäure 19)



Salze 16) 17) 20).

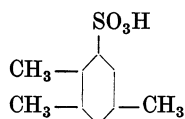
Pseudocumol-3-sulfosäure, v-Pseudocumolsulfosäure $C_9H_{12}O_3S$



- 1) Perkin, Journ. Chem. Soc. **69**, 1241 [1896].
- 2) Brühl, Journ. f. prakt. Chemie [2] **50**, 142 [1894].
- 3) Woringen, Zeitschr. f. physikal. Chemie **34**, 263 [1900].
- 4) Altschul, Zeitschr. f. physikal. Chemie **11**, 590 [1893].
- 5) Stohmann u. a., Journ. f. prakt. Chemie [2] **35**, 41 [1887]. — Genvresse, Bulletin de la Soc. chim. [3] **9**, 220 [1893].
- 6) R. Schiff, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **234**, 319, 344 [1886].
- 7) Landolt u. Jahn, Zeitschr. f. physikal. Chemie **10**, 301 [1892].
- 8) Perkin, Journ. Chem. Soc. **77**, 279 [1900].
- 9) Perkin, Journ. Chem. Soc. **69**, 1241 [1896].
- 10) Schönrock, Zeitschr. f. physikal. Chemie **11**, 785 [1893].
- 11) Freitag, Chem. Centralbl. **1900**, II, 156.
- 12) Konowalow, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **25**, 541 [1893].
- 13) Konowalow u. Markownikow, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 1220 [1897].
- 14) Jacobsen, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 341 [1885].
- 15) Anschütz, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **235**, 186 [1886].
- 16) Jacobsen, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **184**, 199 [1877].
- 17) Kelbe u. Pathe, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 1546, 1555 [1886].
- 18) Ostwald, Zeitschr. f. physikal. Chemie **1**, 77, 81, 86 [1887].
- 19) Reuter, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 29 [1878].
- 20) Vgl. auch Fittig u. Ernst, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **139**, 188 [1866]. — Loeb u. Nernst, Zeitschr. f. physikal. Chemie **2**, 957 [1888].

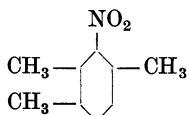
Entsteht aus 5, 6-Dibrompseudocumol-3-sulfosäure (aus 5, 6-Dibrompseudocumol und Chlorsulfonsäure¹⁾) durch Enthalogenisieren mit Zinkstaub und Ammoniak¹⁾.

Pseudocumol-6-sulfosäure, a-Pseudocumolsulfosäure $C_9H_{12}O_3S$



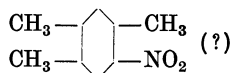
Entsteht aus 5-Brompseudocumol-6-sulfosäure (aus 5-Brompseudocumol und rauchender Schwefelsäure¹⁾ ²⁾ durch Enthalogenisieren mit Zinkstaub und Ammoniak¹⁾, oder mit Natriumamalgame²⁾.

v- oder 3-Nitropseudocumol $C_9H_{11}O_2N$



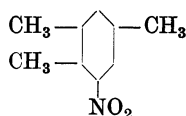
Entsteht bei der Einwirkung von Äthylnitrit auf 3-Nitropseudocumidin (5)³⁾. Krystalle vom Schmelzp. 30°.

s- oder 5-Nitropseudocumol (?) $C_9H_{11}O_2N$



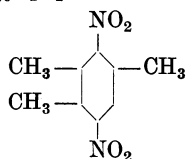
Entsteht beim Lösen von Pseudocumol in Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,54 unter Kühlung⁴⁾, hierauf wird im Dampfstrom destilliert. Gelbliche Krystalle in Form langer Nadeln vom Schmelzp. 71°. Siedep. 265°.

a- oder 6-Nitropseudocumol $C_9H_{11}O_2N$



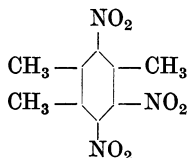
Entsteht bei der Einwirkung von Äthylnitrit auf 6-Nitropseudocumidin (5)⁵⁾. Ölige Flüssigkeit. Erstarrt beim Abkühlen zu großen, derben, prismatischen Krystallen vom Schmelzp. 20°.

3, 6-Dinitropseudocumol $C_9H_{10}O_4N_2$



Entsteht aus Dinitropseudocumidin durch Eliminierung der Amidogruppe durch Verkochen der Diazverbindung mit Alkohol⁶⁾. Orangegelbe Krystalle vom Schmelzp. 96°.

3, 5, 6-Trinitropseudocumol $C_9H_9N_3O_6$



1) Jacobsen, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 1218, 1221, 1222 [1886].

2) Kelbe u. Pathe, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 1546, 1555 [1886].

3) Mayer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 972 [1887].

4) Schaper, Zeitschr. f. Chemie **1867**, 12.

5) Edler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 629 [1885].

6) Nietzki u. Schneider, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 1429 [1894].

Entsteht durch tropfenweises Einfließen von Pseudocumol in Salpeterschwefelsäure, wobei zu Anfang gekühlt, nachher erwärmt wird¹⁾. Krystalle in Gestalt kleiner, quadratischer Prismen vom Schmelzpt. 185°. In kochendem Alkohol sehr schwer, in kochendem Benzol oder Toluol sehr leicht löslich. Schwefelwasserstoff verwandelt es in kochender alkoholischer Lösung in Nitropseudocumidinsulfosäure.

Fluorpseudocumol $C_9H_{11}F = C_6H_2F(CH_3)_3$. Entsteht aus Piperidinazopseudocumol $(CH_3)_3 \cdot C_6H_2 \cdot N_2 \cdot NC_5H_{10}$ (aus Diazopseudocumol und Piperidin) beim Erwärmen mit konz. Flußsäure²⁾ oder aus Pseudocumoldiazoniumchlorid (in verdünnter wässriger Lösung) beim Erwärmen mit Flußsäure. Schillernde, blättchenförmige Krystalle. Schmelzpt. 27°²⁾; 26°³⁾; 24°⁴⁾. Siedep. 174—175°²⁾; 172°³⁾ 4).

Beim Einleiten von Chlor in Fluorpseudocumol (bei Gegenwart von Jod)⁵⁾ entsteht

Fluorchlorpseudocumol $(CH_3)_3C_6HFCl$, das sich auch bildet, wenn man das Natriumsalz der Fluorchlorpseudocumolsulfosäure mit konz. Salzsäure auf 180° erhitzt⁶⁾ (Flüssigkeit vom Siedep. 205°) und

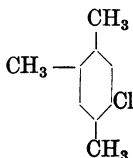
Fluordichlorpseudocumol $(CH_3)_3C_6FCl_2$. Nadelförmige, seidenglänzende Krystalle vom Schmelzpt. 150°, das auch aus Fluorchlorpseudocumol durch rauchende Schwefelsäure gebildet wird⁵⁾.

Analog sind:

Fluorbrompseudocumol $(CH_3)_3C_6HFBr$, eine Flüssigkeit vom Siedep. 225—230°⁵⁾, und

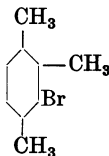
Fluordibrompseudocumol $(CH_3)_3C_6FBr_2$, nadelförmige, seidigglänzende Krystalle vom Schmelzpt. 143—144°⁵⁾.

5-Chlor-1, 2, 4-trimethylbenzol $C_9H_{11}Cl$



Entsteht aus Pseudocumidin $(CH_3)_3 \cdot C_6H_2 \cdot NH_2$ durch Austausch der Amidogruppe gegen Chlor⁶⁾ oder aus Piperidinazopseudocumol $(CH_3)_3 \cdot C_6H_2 \cdot N_2 \cdot NC_5H_{10}$ (aus Diazopseudocumol und Piperidin) beim Behandeln mit konz. Salzsäure²⁾. Blättrige Krystalle vom Schmelzpt. 70—71°²⁾. Siedep. 213—215°²⁾.

v- oder 3-Brompseudocumol $C_9H_{11}Br$



Entsteht aus 3-Brompseudocumol-5-sulfosäure durch Einwirkung von Wasserdampf bei 200 bis 215°⁷⁾ oder durch Zerlegen des Natriumsalzes mit Salzsäure bei 180°⁸⁾. Es entsteht ferner bei der direkten Einwirkung von Brom auf Pseudocumol neben anderen Produkten, besonders neben festem 5-Brompseudocumol⁸⁾; man trennt durch Abkühlen auf —25° und Absaugen der kristallisierten Bestandteile; durch Behandeln des Filtrats mit Chlorsulfonsäure und Einwirkung von alkoholischem Natron auf das entstandene Sulfosäurechlorid erhält man das Natriumsalz der Brompseudocumolsulfosäure, das gereinigt und durch Salzsäure bei 180° in Brompseudocumol übergeführt wird. Flüssigkeit. Erstarrt nicht bei —25°. Siedep. 226—229°⁷⁾; 237—238° (i. D.)⁸⁾.

1) Fittig u. Laubinger, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **151**, 261 [1869].

2) Wallach u. Heusler, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **243**, 232 [1888].

3) Töhl, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 1525 [1892].

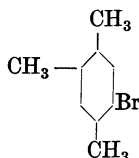
4) Valentiner u. Schwarz, D. R. P. 96 153; Chem. Centralbl. **1898**, I, 1224.

5) Töhl u. Müller, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 1110, 1112 [1893].

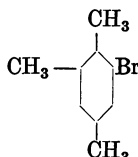
6) S. Haller, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 93 [1885].

7) Kelbe u. Pathe, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 1551 [1886].

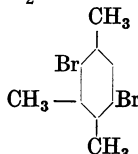
8) Jacobsen, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 2822 [1888].

s- oder 5-Brompseudocumol

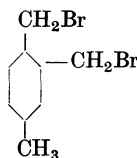
Entsteht aus Piperidinazopseudocumol $(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{NC}_5\text{H}_{10}$ (aus Diazopseudocumol und Piperidin) beim Behandeln mit konz. Bromwasserstoff¹⁾, oder aus s-Pseudocumidin beim Ersatz der Amidogruppe durch Brom²⁾. Krystalle in Form glänzender Schuppen vom Schmelzpt. 73°. Siedep. 233—235°¹⁾.

a- oder 6-Brompseudocumol

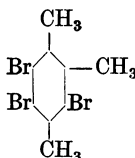
Entsteht aus 6-Brompseudocumol-3-sulfosäure beim Erhitzen mit Salzsäure auf 170°³⁾. Flüssigkeit. Erstarrt nicht bei -15°. Siedep. 236—238°.

3, 6-Dibrompseudocumol $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{Br}_2$ 

Entsteht bei der Einwirkung von Brom auf Pseudocumol im Dunkeln⁴⁾; die bei der Fraktionierung des entstandenen Gemisches bei 292—300° übergehende Fraktion wird in warmem Ligroin gelöst, beim Abkühlen krystallisiert zuerst das beigemengte Tribrompseudocumol aus³⁾. Krystalle in Form länglicher, platter Nadeln vom Schmelzpt. 63,6°³⁾. Siedep. 293 bis 294° (i. D.)³⁾. Löst sich sehr leicht in Äther, Chloroform, Benzol, etwas schwerer in Alkohol.

 ω_2 - oder 1¹, 2¹-Dibrompseudocumol

Entsteht bei der Einwirkung von Brom (4 Atomen) auf Pseudocumol im direkten Sonnenlichte⁴⁾ oder bei 140°⁵⁾. Krystalle in Gestalt sehr feiner, seidenglänzender Nadeln vom Schmelzpt. 97—97,5°. Läßt sich nicht destillieren. In Benzol leicht, in Alkohol schwerer löslich.

Tribrompseudocumol $\text{C}_9\text{H}_9\text{Br}_3$ 

1) Wallach u. Heusler, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **243**, 233 [1888]. — S. auch Beilstein u. Kögler, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **137**, 323 [1866].

2) Nölting u. T. Baumann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 1446 [1885].

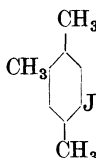
3) Jacobsen, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 1221, 1223 [1886].

4) Schramm, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 217—218 [1886].

5) Hjelt u. Gadd, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 867 [1886].

Entsteht bei der direkten Einwirkung von Brom auf Pseudocumol¹⁾ (Ausscheidung aus dem Bromierungsprodukt s. unter 3, 6-Dibrompseudocumol²⁾, entsteht ferner aus 5-Brompseudocumol mit rauchender Schwefelsäure in geringer Menge, neben Sulfosäuren¹⁾, oder aus 3, 6-Dibrompseudocumol durch Behandeln mit Chlorsulfonsäure neben Sulfosäuren²⁾. Krystalle vom Schmelzp. 225—226°³⁾; 233°²⁾. Läßt sich sublimieren. In kochendem Alkohol schwer löslich, in kochendem Eisessig etwas leichter, in heißem Toluol leicht löslich.

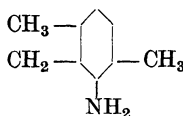
Jodpseudocumol C₉H₁₁J



Entsteht aus Piperidinazopseudocumol (CH₃)₃ · C₆H₂ · N₂ · NC₅H₁₀ bei der Behandlung mit Jodwasserstoff⁴⁾. Krystalle vom Schmelzp. 37°. Siedep. 256—258°. Jodwasserstoff und Phosphor reduziert bei 140° zu Pseudocumol⁵⁾. In konz. Chloroformlösung mit Chlor unter Kühlung behandelt, liefert es α -Pseudocumyljodidchlorid⁶⁾. Gelbe säulenförmige Krystalle vom Zersetzungsp. gegen 40°. In Eisessiglösung entsteht β -Pseudocumyljodidchlorid⁶⁾, gelbe prismatische Krystalle vom Zersetzungsp. ca. 67—68°.

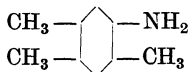
Dijodpseudocumole C₉H₁₀J₂ = (CH₃)₃C₆HJ₂. Zwei Isomere dieser Zusammensetzung entstehen (neben Jodpseudocumolsulfosäure und s-Pseudocumolsulfosäure) bei längerer Behandlung von Jodpseudocumol mit rauchender Schwefelsäure⁷⁾. Sie werden durch Fraktionieren im Vakuum isoliert. — α -Dijodpseudocumol. Krystalle in Gestalt rhombischer Tafeln vom Schmelzp. 73°⁷⁾. — β -Dijodpseudocumol. Flüssigkeit. Erstarrt unterhalb 0°⁷⁾.

v-Pseudocumidin, 3-Amino-1, 2, 4-trimethylbenzol C₉H₁₃N



Entsteht durch Einwirkung von Methylalkohol auf salzsaures 1, 2, 3-Xylidin bei 300—320°⁸⁾, oder aus v-Nitropseudocumol durch Reduktion⁹⁾. Flüssigkeit. Erstarrt nicht bei —15°. Siedep. 236°⁹⁾; 240°⁸⁾.

s-Pseudocumidin, s-Amino-1, 2, 4-trimethylbenzol C₉H₁₃N



Entsteht aus s-Nitropseudocumol durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure¹⁰⁾; aus a, o- oder m-Xylidin, durch Einwirkung von Methylalkohol auf das salzsaure Salz bei 300—320°⁸⁾¹¹⁾. Es wird aus technischem Xylidin dargestellt¹²⁾. Lange nadelförmige Krystalle vom Schmelzp.

1) Fittig u. Laubinger, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **151**, 264 [1869].

2) Jacobsen, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 1221—1222 [1886].

3) Jacobsen, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 1580 [1889].

4) Wallach u. Heusler, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **243**, 233 [1888].

5) Klages u. Liecke, Journ. f. prakt. Chemie [2] **61**, 326 [1900].

6) Willgerodt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 1903 [1894].

7) Kürzel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 1586 [1889].

8) Nölting u. Forel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 2680 [1885].

9) Mayer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 971 [1887].

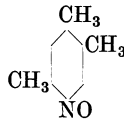
10) Schaper, Zeitschr. f. Chemie **1867**, 13.

11) Hofmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 2895 [1882].

12) Akt.-Ges. f. Anilinfabrikation, D. R. P. 22 265; Friedländers Fortschritte der Teerfarbenfabrikation **1**, 20.

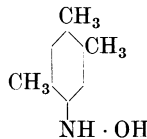
63° 1); 68° 2). Siedep. 234—235° 1). Wenig löslich in Wasser (1 T. löst bei 19,4° 1,198 g 3). Dissoziationskonstante $K = 1,72 \cdot 10^{-9}$ 4).

Nitrosopseudocumol $C_9H_{11}ON_2$



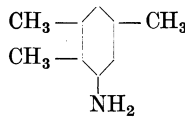
Man oxydiert Pseudocumidin bei 0—5° mit neutralisierter Caroscher Lösung und destilliert mit Wasserdampf 4). Existiert in zwei durch Farbe, Schmelzpunkt und Löslichkeit sich unterscheidenden Formen. Blaugrüne Blättchen oder durchsichtige Tafeln. Schmelzp 45 bis 46°. Farblose Nadeln. Schmelzp. 65°. Durch längeres Erwärmen geht die grüne in die farblose Modifikation über.

p-Pseudocumylhydroxylamin $C_9H_{13}ON$



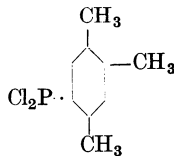
Durch Reduktion der Nitroverbindung. Farblose Nadeln. Schmelzp. 103,5—104,5°.

a-Pseudocumidin, 6-Amino-1, 2, 4-trimethylbenzol $C_9H_{13}N$



Entsteht aus a-Nitropseudocumol durch Reduktion mit Eisen und Essigsäure 5). Krystalle vom Schmelzp. 36°.

Pseudocumyldichlorphosphin (1, 2, 4, 5) $C_9H_{11}Cl_2P$ 6)



Aus 1, 2, 4-Trimethylbenzol, Phosphortrichlorid und Aluminiumchlorid. Bei —20° nicht erstarrende Flüssigkeit. Siedep. 280°. Spez. Gewicht 1,2356 bei 20°. — **Tetrachlorid** $C_9H_{11}PCl_4$. Schmelzp. 74° 6).

Pseudocumylphosphinige Säure $C_9H_{13}O_2P = (CH_3)_3 \cdot C_6H_2 \cdot P(OH)_2$ 7). Aus dem Dichlorid und Wasser. Blätter aus Alkohol. Schmelzp. 128°. Leicht löslich in Wasser. Gibt bei der Destillation im Kohlensäurestrom

1, 2, 4, 5-Pseudocumylphosphin $C_9H_{13}P = (CH_3)_3 \cdot C_6H_2 \cdot PH_2$ 8). Betäubend und widrig riechendes Öl. Siedep. 214—218°. Oxydiert sich rasch an der Luft.

Pseudocumolphosphinsäure $C_9H_{13}PO_3 = (CH_3)_3 \cdot C_6H_2 \cdot PO(OH)_2$ 9). Glänzende Blättchen oder lange Nadeln. Schmelzp. 212°. Schwer in kaltem, mäßig in heißem Wasser löslich, unlöslich in Benzol.

1) Hofmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **43**, 1842 [1910].

2) Auwers, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 2661 [1885].

3) Löwenherz, Zeitschr. f. physikal. Chemie **25**, 412 [1898].

4) Bamberger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **43**, 1842 [1910].

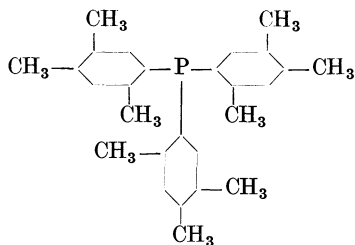
5) Edler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 630 [1885].

6) Michaelis, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **294**, 2 [1897].

7) Michaelis, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **294**, 4 [1897].

8) Michaelis, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **294**, 32 [1897].

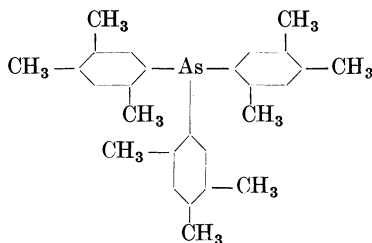
9) Michaelis, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **294**, 7 [1897].

Triptseudocumylphosphin $C_{27}H_{33}P$ ¹⁾

Aus *s*-Brompseudocumol und Phosphortrichlorid durch Natrium in ätherischer Lösung. Nadeln aus Chloroform-Petroläther. Schmelzpt. 216—217°. Schwer in Äther, leichter in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff löslich.

Triptseudocumylphosphindibromid $C_{27}H_{33}Br_2P = (C_9H_{11})_3PBr_2$ ²⁾. Krystalle aus Alkohol.

Triptseudocumylphosphinoxyd $C_{27}H_{33}OP = (C_9H_{11})_3PO$ ²⁾. Prismen aus Alkohol. Schmelzpt. 222°.

Triptseudocumylarsin $C_{27}H_{33}As$ ³⁾

Weißer Nadeln aus Benzol. Schmelzpt. 233°.

Tribrompseudocumylarsindibromid $C_{27}H_{33}Br_2As = (C_9H_{11})_3AsBr_2$ ⁴⁾. Gelbes Pulver. Schmelzpt. 224—225°.

Triptseudocumylarsinhydroxyd $C_{27}H_{35}O_2As = [(CH_3)_3C_6H_2]_3As(OH)_2$ ⁴⁾. Nadeln aus Alkohol-Wasser, enthalten 4 H_2O , verwittern leicht an der Luft; geben bei 120°

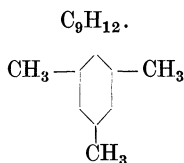
Triptseudocumylarsinoxyd $C_{27}H_{33}OCl_2 = (C_9H_{11})_3AsO$ ⁵⁾. Schmelzpt. 227—228°.

Quecksilberpseudocumyl (1, 2, 4) $C_{18}H_{22}Hg = Hg[C_6H_3 \cdot (CH_3)_3]_3$. Aus 5-Brom-pseudocumol (1, 2, 4) und Natriumamalgame in Xylollösung unter Zusatz von Essigester ⁶⁾. Prismen aus Benzol. Schmelzpt. 189°. In Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff leicht löslich, in kaltem Alkohol unlöslich. — $C_9H_{11}HgCl$ ⁶⁾. Schmelzpt. 201°. — $C_9H_{11} \cdot HgBr$. Schmelzpt. 211°. — $C_9H_{11}HgJ$. Schmelzpt. 196—197°.

Mesitylen (1, 3, 5-Trimethylbenzol).

Mol.Gewicht 120.

Zusammensetzung 90,0% C, 10,0% H.



1) Michaelis, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **315**, 100 [1901].

2) Michaelis, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **315**, 101 [1901].

3) Michaelis, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **321**, 227 [1902].

4) Michaelis, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **321**, 228 [1902].

5) Michaelis, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **321**, 229 [1902].

6) Michaelis, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 591 [1895].

Vorkommen: Im Petroleum. Es wurde aufgefunden im hannoverschen und elsässischen¹⁾, galizischen²⁾, italienischen¹⁾, rumänischen³⁾, im Erdöl von Baku⁴⁾ und Grosny (im Kaukasus)⁵⁾ und von Gamsah in Ägypten⁶⁾.

Bildung: Bei der trocknen Destillation der Steinkohlen; findet sich daher im Teeröl⁷⁾. Aus Toluol und Methylchlorid mit Aluminiumchlorid (etwa zu einem Fünftel neben $\frac{4}{5}$ Pseudocumol)^{8) 9)}. Aus Mesityl- oder Benzoylmesitylen beim Erhitzen mit konz. Säuren auf 160 bis 190°¹⁰⁾. Aus Diacetomesitylen durch Kochen mit Phosphorsäure¹¹⁾. Aus Aceton bei der Destillation mit Schwefelsäure¹²⁾. Aus Allylen bei der Destillation seiner Lösung in konz. Schwefelsäure mit Wasser¹³⁾. Aus Phoron mit rauchender Schwefelsäure¹⁴⁾.

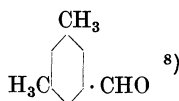
Darstellung: Aus dem Rohcumol des Steinkohlenteers: bei der Behandlung mit gewöhnlicher Schwefelsäure (s. bei Pseudocumol) bleibt Mesitylen unangegriffen und wird durch Abheben von der in Schwefelsäure gelösten Pseudocumolsulfosäure getrennt¹⁵⁾. Aus Aceton¹⁶⁻¹⁹⁾: 180 g Aceton werden unter Kühlung mit 300 g Schwefelsäure versetzt, einen Tag stehen gelassen und im Dampfstrom destilliert¹⁷⁾. 300 g Aceton werden mit einer gekühlten Mischung von 300 ccm rauchender Schwefelsäure und 150 ccm Wasser allmählich versetzt und nach eintägigem Stehen langsam destilliert¹⁸⁾.

Physikalische Eigenschaften: Flüssigkeit. Erstarrt in flüssiger Luft zu einer durchsichtigen Masse, die bei höherer Temperatur krystallinisch wird²⁰⁾. Schmelzp. —57,5°²¹⁾. Siedep. 163°^{22) 23)}; 164°²⁰⁾; 164,1° (i. D.)²⁴⁾; 164,5° bei 759,2 mm²⁵⁾; 163° bei 747 mm²⁶⁾. Spez. Gewicht 0,8768 bei 4°/4°²⁷⁾; 0,87397 bei 7,6°/4°²⁴⁾; 0,8694 bei 9,8°/4°²⁵⁾; 0,8685 bei 15°/15°²⁷⁾; 0,864 bei 20°²⁶⁾; 0,8620 bei 25°/25°²⁷⁾; 0,8493 bei 50°/50°²⁷⁾; 0,8328 bei 95°/95°²⁷⁾; 0,7372 bei 164,5°/4°²⁵⁾. Dampfdruck bei verschiedenen Temperaturen²⁸⁾. Kritische Temperatur 367,7°. Kritischer Druck 33,2°²⁹⁾. Molekulare Verbrennungswärme wie beim Cumol. Spezifische Wärme wie beim Pseudocumol. Verdampfungswärme 71,8°³⁰⁾. Capillaritätskonstante beim Siedep. $a^2 = 4,085$ ³¹⁾. Oberflächenspannung³²⁾. Brechungsvermögen^{33) 34)}.

- 1) Engler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 2234 [1885].
- 2) Lachowicz, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **220**, 188 [1883]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 2663 [1883].
- 3) Poni, Manit. intérêts Pétrol. Roumains **3** [1902]; Chem. Centralbl. **1902**, II, 1370. — Edeleanu u. Filiti, Bulletin de la Soc. chim. **1900**.
- 4) Markownikow u. Ogloblin, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 1875 [1883].
- 5) Konowalow u. Piatnikow, Zeitschr. f. angew. Chemie **1901**, 84.
- 6) Kast u. Künkler, Dinglers Polytechn. Journ. **278**, 34.
- 7) Fittig u. Wackenroder, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **151**, 292 [1869].
- 8) Friedel u. Crafts, Annales de Chim. et de Phys. [6] **1**, 461 [1884].
- 9) Ador u. Riiliet, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 329 [1879].
- 10) Weiler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 1908 [1899].
- 11) Klages u. Lickroth, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 1563 [1899].
- 12) Michael, Journ. f. prakt. Chemie [2] **60**, 441 [1899].
- 13) Fittig u. Schrohe, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **8**, 17 [1875].
- 14) Jacobsen, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 858 [1877].
- 15) Jacobsen, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **184**, 198 [1879].
- 16) Theoretische Erklärung der Reaktion: Michael, Journ. f. prakt. Chemie [2] **60**, 441 [1899].
- 17) Varenne, Bulletin de la Soc. chim. **40**, 267 [1883]. — Orndorff u. Young, Amer. chem. Journ. **15**, 256 [1893]. — Fittig u. Brückner, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **147**, 43 [1868].
- 18) Küster u. Stallberg, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **278**, 210 [1894].
- 19) Noyes, Amer. Chem. Journ. **20**, 807 [1898].
- 20) Ladenburg u. Krügel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 1821 [1899].
- 21) Ladenburg u. Krügel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 638 [1900].
- 22) Brühl, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **200**, 190 [1879].
- 23) Cahours, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **74**, 107 [1850].
- 24) Perkin, Journ. Chem. Soc. **77**, 280 [1900].
- 25) R. Schiff, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **220**, 94 [1883].
- 26) Lucas, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 2885 [1896].
- 27) Perkin, Journ. Chem. Soc. **69**, 1241 [1896].
- 28) Woring, Zeitschr. f. physikal. Chemie **34**, 263 [1900].
- 29) Altschul, Zeitschr. f. physikal. Chemie **11**, 590 [1893].
- 30) R. Schiff, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **234**, 344 [1886].
- 31) R. Schiff, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **223**, 68 [1884].
- 32) Dutoit u. Friederich, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **130**, 328 [1899].
- 33) Landolt u. Jahn, Zeitschr. f. physikal. Chemie **10**, 301 [1892].
- 34) Perkin, Journ. Chem. Soc. **69**, 1241 [1896]; **77**, 280 [1900].

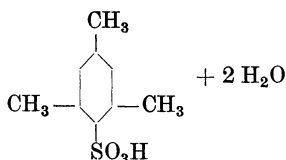
Dielektrizitätskonstante¹⁾. Elektromagnetische Drehung $s = 1,9381$ ²⁾. Magnetische Suszeptibilität³⁾. Magnetisches Drehungsvermögen⁴⁾.

Chemische Eigenschaften: Verdünnte Salzsäure oxydiert zu Mesitylensäure und Uvitalsäure⁵⁾. Chromsäuremischung liefert nur Essigsäure⁶⁾. Kaliumpermanganat oxydiert zu Uvitalsäure und Trimesinsäure⁶⁾. Bei der Oxydation mit Braunstein und Schwefelsäure, die mit Eisessig verdünnt ist, bilden sich Pentamethyldiphenylmethan (13,6% der Theorie), wenig *s*-Dimethylbenzaldehyd und geringe Mengen von Dihyrotetramethylanthracen (?) und höheren Kohlenwasserstoffen wie $C_{13}H_{20}$ (oder $C_{16}H_{18}$? oder $C_{18}H_{22}$?) vom Schmelzp. 132 bis 133° und Siedep. 350° (bei 763 mm). Ersetzt man Eisessig durch Wasser, so wird *s*-Dimethylbenzaldehyd Hauptprodukt (31%) neben 11,5% Pentamethyldiphenylmethan ⁷⁾. Bei der Elektrolyse in Acetonlösung mit verdünnter Schwefelsäure entstehen 10—15% Mesityldehyd



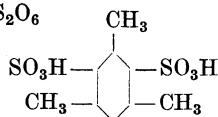
Chlorieren im direkten Sonnenlicht⁹⁾. Beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid im Salzsäurestrom resultieren *m*-Xylol und in kleineren Mengen Benzol und Toluol¹⁰⁾. Mit Acetylchlorid in Schwefelkohlenstoff bei Gegenwart von Aluminiumchlorid liefert es Diacetomesitylen.

Mesitylsulfosäure $C_9H_{12}OS_3 \cdot 2 H_2O$



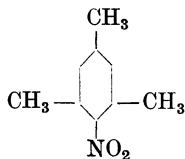
Entsteht aus Mesitylen beim Auflösen in schwach rauchender Schwefelsäure¹¹⁾. Rhombische Krystalle vom Schmelzp. 77°. Verliert beim Trocknen über Schwefelsäure sein Krystallwasser¹²⁾. Salze¹¹⁾¹³⁾.

Mesitylendisulfosäure $C_9H_{12}S_2O_6$



Entsteht aus Mesitylen durch mehrtägige Einwirkung der 10fachen Gewichtsmenge rauchender Schwefelsäure bei 30—40° unter zeitweiligem Zusatz kleiner Mengen Phosphorpentoxyd (im ganzen die 3—4fache Menge des Mesitylens). Hierauf wird die schwefelsaure Lösung mit Wasser versetzt, mit Bleicarbonat neutralisiert, und das Bleisalz durch Behandeln mit Alkohol von dem beigemengten Bleisalz der Monosulfosäure befreit¹⁴⁾. Nadelförmige Krystalle, sehr zerflüßlich.

2-Nitromesitylen $C_9H_{11}O_2N$



1) Landolt u. Jahn, Zeitschr. f. physikal. Chemie **10**, 785 [1893].

2) Schönrock, Zeitschr. f. physikal. Chemie **11**, 785 [1893].

3) Freitag, Chem. Centralbl. **1900**, II, 156.

4) Perkin, Journ. Chem. Soc. **69**, 1240 [1896]; **77**, 280 [1900].

5) Fittig, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **141**, 142 [1867].

6) Jacobsen, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **184**, 191 [1879].

7) Weiler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 465 [1900].

8) Law u. Perkin, Faraday Lecture **1904**; Chem. Centralbl. **1905**, I, 360.

9) Radziewanowski u. Schramm, Chem. Centralbl. **1898**, I, 1019.

10) Jacobsen, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 342 [1885].

11) Jacobsen, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **146**, 95 [1868].

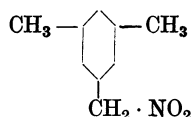
12) Rose, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **164**, 53 [1872].

13) Jacobsen, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **184**, 195 [1879].

14) Barth u. Herzig, Monatshefte f. Chemie **1**, 808 [1880].

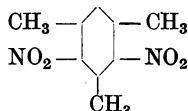
Entsteht in geringer Menge beim Nitrieren des Mesitylens mit konz. Salpetersäure (spez. Gewicht 1,38) auf dem Wasserbade, während rauchende Salpetersäure nur Dinitromesitylen liefert¹⁾. In besserer Ausbeute erhält man es als Nebenprodukt der Darstellung von Mesitylensäure, durch Behandeln von Mesitylen mit roher Salpetersäure und dem 2fachen Volumen Wasser; nach beendigter Oxydation wird mit Wasserdampf destilliert und das Destillat mit Soda abgesättigt, wobei Nitromesitylen ungelöst zurückbleibt²⁾. Oder: man nitriert Mesitylen in Eisessiglösung mit rauchender Salpetersäure unter 1—1½stündigem Kochen, setzt hierauf Wasser zu und destilliert das sich abscheidende Öl nach Zusatz von Natron mit Wasserdampf³⁾. Oder man reduziert Dinitromesitylen zu Nitromesidin, diazotiert dieses in alkoholischer Lösung und zersetzt die Diazoverbindung auf dem Wasserbade⁴⁾. Trimetrische⁵⁾ prismatische Krystalle von Zolllänge. Schmelzp. 41—42°²⁾ 4); 44°⁶⁾. Siedep. 255°⁴⁾. Verbrennungswärme⁷⁾. Löslich in Alkohol.

11-Nitromesitylen, m-Xylylnitromethan $C_9H_{11}O_2N$



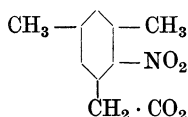
Entsteht aus Mesitylen bei der Einwirkung verdünnter Salpetersäure⁸⁾ oder bei der Einwirkung von 1 Vol. rauchender Salpetersäure und 5 Vol. Eisessig bei Siedetemperatur (neben 2-Nitromesitylen)⁹⁾¹⁰⁾. Spießförmige Krystalle vom Schmelzp. 46,8°. Siedep. 120—170° bei 25 mm bei gleichzeitiger Zersetzung. Mit Wasserdampf flüchtig. Verbrennungswärme¹⁰⁾. In Alkohol, Äther, Benzol leicht, in Ligroin schwer löslich. Löst man die Nitroverbindung in Sodalösung und versetzt unter Kühlung mit verdünnter Schwefelsäure, so fällt ein Umlagerungsprodukt, eine Isonitroverbindung aus¹⁰⁾. Seideglänzende nadelförmige Krystalle vom Schmelzp. ungefähr 63° unter Zersetzung. Leicht in Alkohol, Äther, Benzol, Aceton, Essigester, Soda, schwer in Ligroin löslich. Wenig beständig; wird allmählich schon bei gewöhnlicher Temperatur, schnell im Sonnenlichte oder beim Erwärmen in die echte Nitroverbindung rückverwandelt; ebenso beim Ausfällen aus der Lösung in Soda oder Kalilauge mit Kohlensäure¹⁰⁾, während durch Schwefelsäure die Isonitromodifikation ausgefällt wird (s. oben).

2, 4-Dinitromesitylen $C_9H_7O_4N_2$

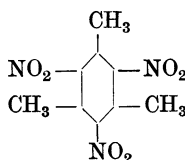


Entsteht bei der Einwirkung rauchender Salpetersäure auf Mesitylen schon in der Kälte¹¹⁾; zur Darstellung läßt man 20 ccm Mesitylen in 50 ccm rauchender Salpetersäure unter dauerndem Kochen tropfenweise einfließen¹²⁾. Rhombische Krystalle in Prismenform vom Schmelzp. 86°¹¹⁾. Ebulioskopisches Verhalten¹³⁾. Verbrennungswärme¹⁴⁾. In heißem Alkohol ziemlich leicht löslich.

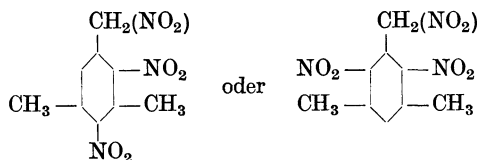
- 1) Fittig, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **141**, 132 [1867].
- 2) Fittig u. Storer, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **147**, 2 [1868].
- 3) G. Schultz, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **17**, 477 [1884].
- 4) Ladenburg, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **179**, 170 [1875].
- 5) Wickel, *Jahresber. d. Chemie* **1884**, 464; **1885**, 774.
- 6) Biedermann u. Ledoux, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **8**, 58 [1875].
- 7) Konowalow, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **29**, 2204 [1896]; *Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft* **31**, 273 [1899]; *Chem. Centralbl.* **1899**, I, 1239.
- 8) Konowalow, *Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft* **31**, 266 [1899]; *Chem. Centralbl.* **1899**, I, 1238.
- 9) Konowalow, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **28**, 1862 [1895].
- 10) Konowalow, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **29**, 2194, 2201, 2204 [1896].
- 11) Fittig, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **141**, 132—133 [1867].
- 12) Küster u. Stallberg, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **278**, 213 [1894].
- 13) Bruni u. Berti, *Atti della R. Accad. dei Lincei Roma* [5] **9**, I, 398 [1900].
- 14) Konowalow, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **29**, 2202, 2204 [1896]; *Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft* **31**, 269, 273 [1894]; *Chem. Centralbl.* **1899**, I, 1238—1239.

1¹, 2-Dinitromesitylen C₉H₁₀O₄N₂

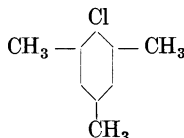
Entsteht aus 1¹-Nitromesitylen bei der Einwirkung der 5fachen Menge Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,47¹⁾. Krystalle in Oktaederform vom Schmelzp. 85,5—86°. Verbrennungswärme¹⁾. Sehr leicht löslich in Alkalien mit orangeroter Farbe.

2, 4, 6-Trinitromesitylen C₉H₉O₆N₃

Entsteht bei der Einwirkung eines Gemisches von 1 Vol. rauchender Salpetersäure und 2 Vol. konz. Schwefelsäure auf Mesitylen, in der Kälte²⁾. Farblose Krystalle, und zwar aus Alkohol feine weiße Nadeln, aus Aceton große glasglänzende, durchsichtige trikline Prismen³⁾. Schmelzp. 230—232°. In kaltem Alkohol fast unlöslich, in heißem schwer löslich, leichter löslich in heißem Aceton. Kryoskopisches Verhalten (im Gegensatz zu anderen aromatischen Nitroverbindungen normal)⁴⁾. Zinn und Salzsäure reduzieren (je nach den angewandten Mengen) zu Diaminomesitylen oder zu Triaminomesitylen⁵⁾.

1¹, 2, 4- oder 1¹, 2, 6-Trinitromesitylen C₉H₉O₆N₃

Entsteht bei der Einwirkung von Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,51 auf 1¹-Nitro- oder 1¹, 2-Dinitromesitylen ohne Kühlung⁶⁾. Krystalle in Form flacher Nadeln oder grober Täfelchen vom Schmelzp. 117,5—118,5°. In kaltem Alkohol sehr schwer, in Äther, Chloroform, Benzol leicht löslich. Löslich in Alkalien mit blutroter Farbe; beim Ausfällen aus dieser Lösung mit Schwefelsäure entsteht keine Isonitroverbindung.

2-Chlormesitylen C₉H₁₁Cl

Entsteht beim Einleiten von trockenem Chlor in gekühltes Mesitylen⁷⁾. Das Reaktionsprodukt, das gleichzeitig Di- und Trichlormesitylen enthält, wird in kochendem Alkohol gelöst, aus dem beim Erkalten das Trichlormesitylen auskrystallisiert. Mono- und Dichlormesitylen werden durch Fraktionieren voneinander geschieden. Flüssigkeit, die bei —20° noch flüssig bleibt. Siedep. 204—206°⁷⁾.

1) Konowalow, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 2202, 2204, [1896]; Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **31**, 269, 273 [1894]; Chem. Centralbl. **1899**, I, 1233—1239.

2) Fittig, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **141**, 134 [1867].

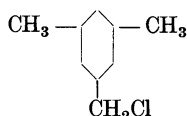
3) Bodewig, Jahresber. d. Chemie **1879**, 396.

4) Bruni u. Berti, Atti della R. Acad. dei Lincei Roma [5] **9**, I, 398 [1900].

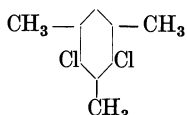
5) Weidel u. Wenzel, Monatshefte f. Chemie **19**, 250 [1898].

6) Konowalow, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 2202 [1896]; Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **31**, 272 [1899]; Chem. Centralbl. **1899**, I, 1238.

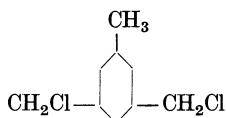
7) Fittig u. Hoogewerff, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **150**, 323 [1869].

ω - oder 1¹-Chlormesitylen $C_9H_{11}Cl$ 

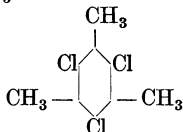
Entsteht beim Einleiten von Chlor in siedendes Mesitylen¹⁾. Flüssigkeit vom Siedep. 215 bis 220°.

2, 4-Dichlormesitylen $C_9H_{10}Cl_2$ 

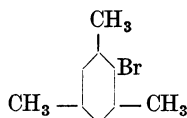
Entsteht beim Einleiten von trockenem Chlor in kalt gehaltenes Mesitylen²⁾. Trennung von den gleichzeitig sich bildenden Mono- und Trichlormesitylen (s. bei diesen). Prismatische Krystalle vom Schmelzp. 59°. Siedep. 243—244°. Schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr flüchtig; ebenso mit Wasserdampf sehr leicht flüchtig. Sehr leicht löslich in Äther oder Benzol, leicht löslich in Alkohol. Sehr beständig gegen Oxydationsmittel.

 ω_2 - oder 1¹, 3¹-Dichlormesitylen $C_9H_{10}Cl_2$ 

Entsteht beim Einleiten von Chlor in Mesitylen bei Siedetemperatur³⁾. Blättchen oder nadelförmige Krystalle. Schmelzp. 41,5°. Siedep. 260—265°.

(en-)Trichlormesitylen $C_9H_9Cl_3$ 

Entsteht beim Einleiten von trockenem Chlor in gekühltes Mesitylen, neben Mono- und Dichlormesitylen (s. diese)²⁾. Es scheidet sich aus der Lösung des Reaktionsproduktes in kochendem Alkohol beim Erkalten aus, während die beiden anderen Chlorverbindungen gelöst bleiben. Es bildet sich ferner aus *o*-Dichlorbenzol und Methylchlorid bei Anwesenheit von Aluminiumchlorid neben Hexamethylbenzol⁴⁾. Krystalle in Form feiner langer Nadeln; sublimiert in spießförmigen Krystallen. Schmelzp. 204—205°²⁾. Siedep. 280°⁴⁾. Leicht löslich in Äther; in kaltem Alkohol fast unlöslich, in siedendem leichter löslich. Oxydationsmittel, wie konz. Salpetersäure oder Chromsäuremischung, wirken nicht ein.

Brommesitylen $C_9H_{11}Br$ 

Entsteht bei der Einwirkung von Brom auf gekühltes Mesitylen⁵⁾ und bei Ausschluß von Tageslicht⁶⁾. Flüssigkeit, wird in Kältemischung fest. Schmelzp. —1° Siedep. 225°. Spez. Gewicht 1,3191 bei 10°.

1) Robinet, Bulletin de la Soc. chim. **40**, 315 [1883].

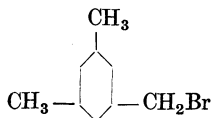
2) Fittig u. Hoogewerff, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **150**, 323 [1869].

3) Robinet u. Colson, Bulletin de la Soc. chim. **40**, 110 [1883].

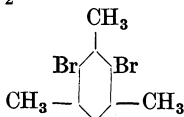
4) Friedel u. Crafts, Annales de Chim. et de Phys. [6] **10**, 418 [1887].

5) Fittig u. Storer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **147**, 6 [1868].

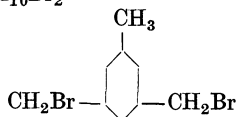
6) Schramm, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 212 [1886].

Mesitylbromid, 1¹-Brommesitylen C₉H₁₁Br

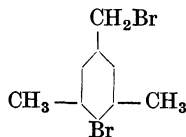
Entsteht bei der Einwirkung von ($\frac{2}{3}$ der theoretischen Menge) Brom auf Mesitylen bei 135 bis 145°¹⁾. Die Ausbeute beträgt 65%²⁾. Lange nadelförmige Krystalle vom Schmelzp. 37,5—38°. Siedep. 229—231° bei 740 mm (unter geringer Zersetzung). In Alkohol, Äther, Chloroform leicht löslich.

2, 4-Dibrommesitylen C₉H₁₀Br₂

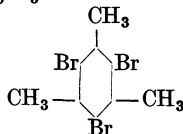
Entsteht bei der Einwirkung von 2 Mol. Brom auf Mesitylen im Dunkeln³⁾. Krystalle in Form langer, spröder Nadeln vom Schmelzp. 60°⁵⁾; 64°³⁾ 4). Siedep. 276—278°⁴⁾; 285°⁵⁾. In heißem Alkohol sehr leicht löslich.

1¹, 3¹-Dibrommesitylen C₉H₁₀Br₂

Entsteht bei der Einwirkung von dampfförmigem Brom auf Mesitylen in der Siedehitze⁶⁾. Krystalle in Form länglicher Prismen vom Schmelzp. 66,4°. In kaltem Alkohol fast unlöslich, in kochendem Alkohol oder in Äther sehr leicht löslich.

1¹, 4-Dibrommesitylen, p-Brommesitylbromid C₉H₁₀Br₂

Entsteht bei der Einwirkung von 1 Mol. Brom auf Mesitylen⁷⁾ oder von 1 Mol. Brom auf das hierbei zunächst entstehende Monobrommesitylen im Sonnenlichte⁸⁾. Flüssigkeit. Erstarrt nicht bei -19°. Zersetzt sich vollständig bei der Destillation.

2, 4, 6-Tribrommesitylen C₉H₉Br₃

Entsteht immer bei der Einwirkung von überschüssigem Brom auf Mesitylen in der Kälte⁸⁾. Triklone Krystalle, aus Alkohol in Gestalt kleiner farbloser Nadeln, aus Benzol in Form kleiner, durchsichtiger Prismen. Schmelzp. 224°. In kaltem Alkohol fast unlöslich, in heißem sehr schwer löslich; leichter löslich in Benzol.

1) Wispek, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 1577 [1883]. — Colson, Annales de Chim. et de Phys. [6] **6**, 89 [1885].

2) Weiler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 339 [1900].

3) Schramm, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 212—213 [1896].

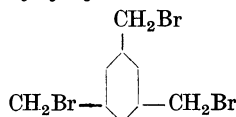
4) Süssenguth, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **215**, 248 [1882].

5) Fittig u. Storer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **147**, 6 [1868].

6) Colson, Annales de Chim. et de Phys. [6] **6**, 91 [1885].

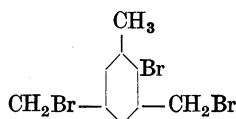
7) Robinet u. Colson, Bulletin de la Soc. chim. **40**, 110 [1883].

8) Fittig u. Storer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **147**, 11 [1868]. — Vgl. Cahours, Annales de Chim. et de Phys. [6] **6**, 96, 101 [1885]; — Hofmann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **71**, 128 [1849].

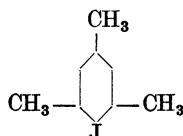
1, 3, 5-Tribrommesitylen $C_9H_6Br_3$ 

Entsteht bei der Einwirkung von Brom auf Mesitylen in der Siedehitze¹⁾. Nadelförmige Krystalle vom Schmelzp. $94,5^\circ$. Siedep. $210-220^\circ$ unter vermindertem Druck.

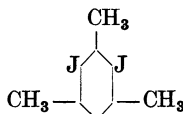
ω_2 -Tribrommesitylen $CH_3 \cdot C_6H_2Br(CH_2Br)_2$. Entsteht bei der Einwirkung von Brom auf Mesitylen¹⁾. Krystalle vom Schmelzp. 81° .

1, 3, 1, 4-Tribrommesitylen

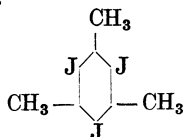
Entsteht bei der Einwirkung von Brom auf p-Brommesitylbromid im Sonnenlicht²⁾. Krystalle in Gestalt sehr feiner Nadeln vom Schmelzp. $120-122^\circ$.

(2-)Jodmesitylen $C_9H_{11}J$ 

Entsteht bei der Einwirkung von Jodschwefel und Salpetersäure auf Mesitylen (in Benzol-lösung)³⁾; ferner bei der Behandlung von Diazomesitylensulfat mit Kaliumjodid⁴⁾. Nadel-förmige Krystalle vom Schmelzp. $30,5^\circ$ ⁵⁾. Siedep. $248-250^\circ$ ⁵⁾. Leicht mit Wasserdampf flüchtig. Mit Chlorsulfosäure entsteht Trichlormesitylen⁶⁾. Jodwasserstoff und Phosphor reduzieren beim Kochen zu Mesitylen⁷⁾. Beim Chlorieren in Eisessiglösung (unter guter Kühlung) entsteht **Mesityljodidchlorid**⁴⁾ $(CH_3)_3 \cdot C_6H_2 \cdot JCl_2$. Gelbe nadelförmige Krystalle. Beim Chlorieren in Chloroform oder Eisessiglösung ohne Kühlung entsteht **Chlorjodmesitylen**⁴⁾ $(CH_3)_3 \cdot C_6HClJ$, nadelförmige Krystalle vom Schmelzp. 180° , das beim Chlorieren in Benzol-lösung **Chlormesitylenjodidchlorid**⁴⁾ $(CH_3)_3 \cdot C_6HCl_2 \cdot JCl_2$ liefert, zersetzliche, gelbe, nadel-förmige Krystalle.

(2, 4-)Dijodmesitylen $C_9H_{10}J_2$ 

Entsteht aus Jodmesitylen durch Schütteln mit Vitriolöl (neben Mesitylensäure)⁶⁾. Lange nadelförmige Krystalle vom Schmelzp. $82-83^\circ$.

(2, 4, 6-)Trijodmesitylen $C_9H_9J_3$ 

Entsteht aus Jodmesitylen oder Dijodmesitylen durch Schütteln mit rauchender Schwefel-säure (neben Mesitylensäure)⁶⁾. Prismatische Krystalle vom Schmelzp. 208° . Sehr schwer löslich in Alkohol oder Äther, leichter in Benzol.

1) Colson, Bulletin de la Soc. chim. **41**, 362 [1884].

2) Schramm, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 215 [1886].

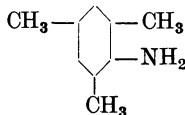
3) Efinger u. Goldberg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 2881 [1900].

4) Willgerodt u. Roggatz, Journ. f. prakt. Chemie [2] **61**, 423, 429 [1900].

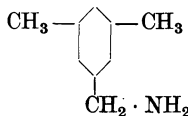
5) Töhl, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 1522 [1892].

6) Töhl u. Eckel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 1104 [1893].

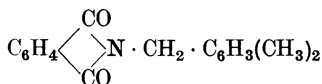
7) Klages u. Liecke, Journ. f. prakt. Chemie [2] **61**, 325 [1900].

Mesidin (Amino-1, 3, 5-Trimethylbenzol) C₉H₁₃N

Entsteht aus Nitromesitylen durch Reduktion¹⁾; aus Anilin, o- oder p-Toluidin²⁾, v-o-³⁾ oder a-m-Xylidin⁴⁾, beim Erhitzen ihrer salzsauren Salze mit Methylalkohol auf 300°; aus Trimethylaniliniodid C₆H₅ · N(CH₃)₃J durch Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 335°⁵⁾. Flüssigkeit vom Siedep. 227°⁶⁾; 229—230°⁷⁾. Spez. Gewicht 0,9633⁵⁾. Salze¹⁾.

ω-Mesitylamin, 1¹-Amino-1, 3, 5-trimethylbenzol C₉H₁₃N

Entsteht aus 1¹-Nitromesitylen durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure⁸⁾ oder aus Mesitylphthalimid



durch 6stündiges Erhitzen mit der 5fachen Menge konz. Salzsäure auf 200°⁹⁾. Ölige Flüssigkeit vom Siedep. 217—218° bei 756 mm.

Quecksilbermesityl (1, 3, 5) C₁₈H₂₂Hg = Hg · [C₆H₃ · (CH₃)₂]₂. Aus Brommesitylen und Natriumamalgam in Xylollösung bei Gegenwart von etwas Essigäther¹⁰⁾. Nadeln. Schmelzp. 236°. — C₉H₁₁HgCl.¹⁰⁾ Schmelzp. 200°. — C₉H₁₁HgBr.¹⁰⁾ Schmelzp. 194°. — C₉H₁₁HgJ.¹⁰⁾ Schmelzp. 178°.

Mesityldichlorphosphin C₉H₁₁Cl₂P = (CH₃)₃C₆H₂ · PCl₂¹¹⁾. Aus Mesitylen C₆H₃(CH₃)^{1,3,5} Phosphortrichlorid und Aluminiumchlorid. Große Tafeln. Schmelzp. 35—37°. Siedep. 273 bis 275°.

Mesitylphosphintetrachlorid C₉H₁₁Cl₄P = (CH₃)₃ · C₆H₂ · PCl₄¹¹⁾. Schmelzp. 70°.

Mesitylphosphinige Säure C₉H₁₃O₂P = (CH₃)₃ · C₆H₂P(OH)₂¹²⁾. Aus Mesityldichlorphosphin und Wasser. Nadeln aus Wasser. Schmelzp. 147°. Mäßig löslich in heißem Wasser, unlöslich in Ligroin, sehr schwer in Äther, leicht löslich in Alkohol und Benzol. Bei der Destillation in Kohlensäure unter 25 mm Druck entsteht

1, 3, 5-Mesitylphosphin C₉H₁₃P = (CH₃)₃ · C₆H₃ · PH₂¹³⁾. Dicke Nadeln. Schmelzp. 40°. Siedep. 125° bei 25 mm. Riecht stark und unangenehm. Oxydiert sich rasch an der Luft.

Mesitylphosphinsäure C₉H₁₃PO₃ = (CH₃)₃C₆H₃ · PO(OH)₂¹⁴⁾. Aus dem Oxychlorid C₉H₁₁ · POCl₂ und Wasser. Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp. 167°. Schwer löslich in heißem Wasser, in Chloroform und Äther, leicht in Alkohol.

Trimesitylphosphin C₂₇H₃₃P = [C₆H₂ · (CH₃)₃] · P¹⁵⁾. Aus Brommesitylen und Phosphortrichlorid durch Natrium in Benzollösung. Weißes, krystallinisches Pulver. Schmelzp. 205—206°.

- 1) Fittig u. Storer, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **147**, 3 [1868].
- 2) Limpach, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **21**, 641 [1888].
- 3) Nölting u. Forel, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **18**, 2681 [1885].
- 4) Eisenberg, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **18**, 2681 [1885].
- 5) Hofmann, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **5**, 715 [1872]; **8**, 61 [1875].
- 6) Biedermann u. Ledoux, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **8**, 58 [1875].
- 7) Ladenburg, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **179**, 172 [1875].
- 8) Konowalow, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **28**, 1863 [1895]; *Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft* **31**, 268 [1899]; *Chem. Centralbl.* **1899**, I, 1238.
- 9) Landau, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **25**, 3013 [1892].
- 10) Michaelis, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **28**, 591 [1895].
- 11) Michaelis, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **294**, 35 [1897].
- 12) Michaelis, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **294**, 36 [1897].
- 13) Michaelis, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **294**, 45 [1897].
- 14) Michaelis, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **294**, 39 [1897].
- 15) Michaelis, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **315**, 102 [1901].

Trimesitylenmethylphosphoniumjodid $C_{28}H_{36}JP = (C_9H_{11})_3P \cdot (CH_3)J$ ¹⁾. Gelbes, krystallinisches Pulver. Schmelzpt. 269°. Leicht löslich in Alkohol und in Wasser.

Trimesitylarsin $C_{27}H_{33}As = [(CH_3)^{1,3,5} \cdot C_6H_2]As$ ²⁾. Aus Bromesitylen und Arsen-trichlorid durch Natrium in trockenem Äther bei Wasserbadtemperatur³⁾. Prismatische Nadeln aus heißem Alkohol. Schmelzpt. 170°. Sehr leicht in Äther, Chloroform und Ligroin, schwerer in Alkohol und Eisessig löslich.

Trimesitylarsindibromid $C_{27}H_{33}Br_2As = (C_9H_{11})_3AsBr_2$ ⁴⁾. Schmelzpt. 237°. Unlöslich in Äther, ziemlich leicht in Alkohol, sehr leicht in Chloroform.

Trimesitylarsinoxyd $C_{27}H_{33}OAs = (C_9H_{11})_3AsO$ ⁵⁾. Schmelzpt. 203—204°.

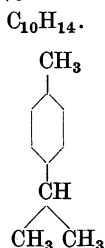
Methyltrimesitylarsoniumchlorid $C_{28}H_{36}ClAs = [(CH_3)_3 \cdot C_6H_2]_3As(CH_3)Cl$ ⁵⁾. Schmelzpt. 192°. Sehr leicht in Wasser und Alkohol löslich.

Methyltrimesitylarsoniumjodid $C_{28}H_{36}JAs = [(CH_3)_3 \cdot C_6H_2]_3As(CH_3)J$ ⁵⁾. Aus Alkohol gelbrote, aus Wasser weiße Prismen. Schmelzpt. 186°. Schwer löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol, sehr leicht in Chloroform.

(p-)Cymol, p-Methylisopropylbenzol.

Mol.-Gewicht 134.

Zusammensetzung: 89,55% C, 10,45% H.



Vorkommen: Als natürlicher Bestandteil zahlreicher ätherischer Öle. Im Kümmelöl, aus der Frucht von *Cuminum Cyminum* ⁶⁾. Im Öl aus der Frucht von *Cicuta virosa* (Wasserschierling) ⁷⁾. Im Thymianöl (aus *Thymus vulg.*) ⁸⁾, im Quendelöl (aus *Th. Serpyllum*) ⁹⁾ und im Öl von *Thymus capitatus* ¹⁰⁾. Im Ayowanöl (von *Ptychotis Ajowan*) ¹¹⁾. Im Bohnenkrautöl (von *Satureja hortensis*) und im Öl von *Sat. Thymbra* ¹⁴⁾. Im Eucalyptusöl (von *Eucalyptus globulus*) ¹²⁾. Im Öle von *Monarda fistulosa* ¹³⁾ und *M. punctata* ¹⁴⁾. Im Öle, das aus Tannenholz bei der Darstellung von Sulfitecellulose erhalten wird (als Hauptbestandteil) ¹⁵⁾. Ferner im Petroleum: im amerikanischen (Pennsylvanien, Ohio, Kanada) ¹⁶⁾ und spurenweise im japanischen ¹⁷⁾.

Bildung: Bei der Destillation von Fichtenharz findet sich p-Cymol in der Harzessenz ¹⁸⁾. Bei der Destillation des Harzöls unter Druck (neben anderen Produkten) ¹⁹⁾. Aus Campher

1) Michaelis, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **315**, 103 [1901].

2) Michaelis, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **321**, 238 [1902].

3) Michaelis, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **321**, 239 [1902].

4) Michaelis, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **321**, 240 [1902].

5) Gerhardt u. Cahours, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **38**, 71, 101, 345 [1841].

6) Trapp, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **108**, 386 [1858].

7) Lallemand, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **102**, 119 [1857].

8) Febve, *Compt. rend. de l'Acad. des Sc.* **92**, 1290 [1881]; *Jahresber. d. Chemie* **1881**, 1028.

9) Bericht der Firma Schimmel & Co., Okt. **1889**, 56.

10) H. Müller, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **2**, 130 [1869]. — Landolph, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **6**, 936 [1873]. — Hainer, *Journ. Chem. Soc.* **8**, 289 [1856]; *Jahresber. d. Chemie* **1856**, 622.

11) Bericht der Firma Schimmel & Co., Okt. **1889**, 55.

12) Faust u. Homeyer, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **7**, 1429 [1874].

13) Kremers, *Chem. Centralbl.* **1897**, II, 41.

14) Schumann u. Kremers, *Chem. Centralbl.* **1897**, II, 42.

15) Klason, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **33**, 2343 [1900].

16) Mabery, *Proc. Amer. philos. Soc.* **36**, 133 [1897].

17) Shin-Tchi-Takano, *Congrès intern. Paris* 1900.

18) Kelbe, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **19**, 1969 [1886].

19) Krämer u. Spilker, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **33**, 2267 [1900].

bei der Einwirkung von Zinkchlorid (?)¹⁾; von Phosphorpentachlorid²⁾; von Phosphor-pentoxyd³⁾; von Phosphorsulfid⁴⁾. Aus Wurmseedenöl⁵⁾, Wermutöl⁶⁾, durch Einwirkung von Phosphor-pentoxyd. Aus Thymol durch Einwirkung von Phosphor-pentasulfid⁴⁾, oder mit Phosphor-pentachlorid und darauffolgende Reduktion des Chlorids $C_{10}H_{13}Cl$ mit Natrium-amalgam⁷⁾. Aus Carvenon $C_{10}H_{16}O$ durch Erhitzen mit Benzoylchlorid⁸⁾. Aus Sabinol $C_{10}H_{16}O$ durch Einwirkung 10proz. Salzsäure⁹⁾ oder von Alkohol und wenig Schwefel-säure¹⁰⁾. Aus Citral durch Einwirkung von Säuren¹¹⁾. Aus dem sauerstoffhaltigen Bestandteil des Eucalyptusöls durch Phosphor-pentasulfid⁵⁾. Aus den Terpenen $C_{10}H_{16}$ durch Aboxy-dation zweier Wasserstoffatome, durch Destillation von Terpinolöl usw. mit Brom¹²⁾ oder durch Erhitzen mit Jod¹³⁾, oder durch Schütteln mit konz. Schwefelsäure¹⁴⁾, oder insbeson-dere durch Erhitzen mit Diäthylsulfat auf 120° ¹⁵⁾. Ebenso aus Menthen $C_{10}H_{18}$ durch Be-handeln mit Brom¹⁶⁾. Aus 1-Methyl-4-isopropylidencyclohexen(1)-ol(3) mit wasserabspaltenden Mitteln¹⁷⁾. Aus p-Bromcumol und Methyljodid mit Natrium¹⁸⁾¹⁹⁾. Aus Isopropylchlorid und Toluol mit Aluminiumchlorid²⁰⁾. Aus Cuminalkohol $C_{10}H_{14}O$ durch Kochen mit Zink-staub²¹⁾.

Darstellung: Aus Campher durch Mischen mit der gleichen Menge Phosphor-pentoxyd und Einleiten der Reaktion durch Anwärmen. Das entstandene Cymol wird über Natrium destilliert²²⁾. Aus Terpinolöl durch Versetzen mit wenig (4%) Phosphor-trichlorid und Ein-leiten von Chlor bei 25° . Nach beendeter Reaktion wäscht man mit Wasser, trocknet und destil-liert über Natrium²³⁾.

Physiologische Eigenschaften: Verläßt, innerlich eingenommen, den Organismus in der Form von Cuminsäure $C_{10}H_{22}O_2$ mit dem Harn²⁴⁾; nach späteren Versuchen als Cuminur-säure $C_{12}H_{14}NO_2$ neben Spuren von Cuminsäure²⁵⁾. Verhalten im tierischen Organismus²⁶⁾.

Physikalische Eigenschaften: Flüssigkeit. Schmelzp. $-73,5^{\circ}$ ²⁷⁾. Siedep. 175° (i. D.)²⁸⁾; $175,4-175,5^{\circ}$ bei $749,5$ mm²⁹⁾. Spez. Gewicht $0,87226$ bei 0° ²⁸⁾; $0,86700$ bei $7,9^{\circ}/4^{\circ}$ ³⁰⁾; $0,864$ bei $9,8^{\circ}/4^{\circ}$ ²⁹⁾; $0,85246$ bei 25° ²⁸⁾; $0,81219$ bei 50° ²⁸⁾; $0,79126$ bei 100° ²⁸⁾; $0,7248$ bei $175,4^{\circ}/4^{\circ}$ ²⁹⁾. Kritische Temperatur $378,6^{\circ}$. Kritischer Druck $28,6$ ³¹⁾. Dampfdruck bei verschie-denen Temperaturen³²⁾. Capillaritätskonstante beim Siedep. $a^2 = 3,839$ ³³⁾. Mittlere spezifische

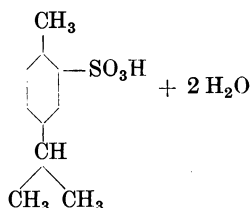
- 1) Gerhardt, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **48**, 234 [1843].
- 2) Wright, Jahresber. d. Chemie **1873**, 366.
- 3) Dumas u. Delalande, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **38**, 342 [1841].
- 4) Pott, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **2**, 121 [1869].
- 5) Faust u. Homeyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **7**, 1428 [1874].
- 6) Beilstein u. Kupffer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **170**, 282 [1873].
- 7) Carstanjen, Jahresber. d. Chemie **1871**, 456.
- 8) Marsh u. Hartridge, Journ. Chem. Soc. **73**, 856 [1898].
- 9) Fromm u. Lischke, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 1209 [1900].
- 10) Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 1463 [1900].
- 11) Tiemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 108 [1899].
- 12) Oppenheim, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **5**, 94, 628 [1872]. — Barbier, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **5**, 215 [1872].
- 13) Kekulé, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **6**, 437 [1873].
- 14) Richter, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **6**, 1257 [1873].
- 15) Bruère, Jahresber. d. Chemie **1880**, 444.
- 16) Beckett u. Wright, Jahresber. d. Chemie **1876**, 397.
- 17) Verley, Bulletin de la Soc. chim. [3] **21**, 410 [1900].
- 18) Widman, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 450 [1891].
- 19) Jacobsen, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 430, 434 [1879].
- 20) Silva, Bulletin de la Soc. chim. **43**, 321 [1885].
- 21) Kraut, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **192**, 224 [1878].
- 22) Fittica, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **172**, 307 [1874].
- 23) Naudin, Bulletin de la Soc. chim. **37**, 111 [1882].
- 24) Ziegler u. Nencki, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **5**, 749 [1872].
- 25) Jacobsen, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 1512 [1879].
- 26) Hildebrandt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 1209 [1900].
- 27) Ladenburg u. Krügel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 638 [1900].
- 28) Paternò u. Pisati, Jahresber. d. Chemie **1874**, 397.
- 29) R. Schiff, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **220**, 94 [1883].
- 30) Perkin, Journ. Chem. Soc. **77**, 279 [1900].
- 31) Altschul, Zeitschr. f. physikal. Chemie **11**, 590 [1893].
- 32) Woringer, Zeitschr. f. physikal. Chemie **34**, 263 [1901].
- 33) R. Schiff, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **223**, 69 [1884].

Wärme (zwischen t° und t_1°) = $0,4000 + 0,0005215(t + t_1)$ ¹⁾. Verdampfungswärme 66,3 ¹⁾. Brechungsvermögen ²⁾ ³⁾. Molekularrefraktion 44,60 ⁴⁾. Dielektrizitätskonstante ³⁾. Elektromagnetische Drehung $s = 2,0004$ ⁵⁾.

Chemische Eigenschaften: Beim Behandeln mit Salpetersäure (spez. Gewicht 1,4) in der Kälte entstehen: Nitrocymol, p-Methyltolylketon und das Dioxim $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C} \begin{matrix} \parallel \\ \text{NOH} \end{matrix} \cdot \text{C} \begin{matrix} \parallel \\ \text{NOH} \end{matrix} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$.

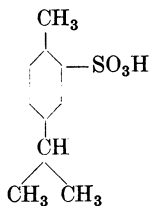
In der Wärme wird Cymol zu p-Toluylsäure oxydiert $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOH}$. Chromsäure oxydiert zu Terephthalsäure. Kaliumpermanganat zunächst zu p-Oxypropyl-benzoessäure $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOH}$ und dann zu Terephthalsäure. Bei Einwirkung von Stickstoffdioxyd werden p-Toluylsäure und Oxalsäure gebildet ⁶⁾. Chlor liefert, bei Siedetemperatur eingeleitet, Cumylchlorid $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$. Durch Brom wird bei Gegenwart von Aluminiumbromid bei 0° die Isopropylgruppe abgespalten und es resultieren Isopropylbromid $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CHBr}$ und Pentabromtoluol $\text{C}_7\text{H}_3\text{Br}_5$ ⁷⁾. Beim Erhitzen mit Jod (der halben Gewichtsmenge) auf 250° entstehen Benzolhomologe von C_7H_8 bis $\text{C}_{13}\text{H}_{20}$ ⁸⁾. Bei 0° gesättigte Jodwasserstoffsäure wirkt bei 270° fast völlig zersetzend, es erfolgt Gasentwicklung und Verkohlung, daneben Bildung von Toluol und Hexahydrotoluol ⁹⁾. Beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid auf 150° entsteht hauptsächlich Toluol ¹⁰⁾.

Cymol-2-sulfosäure, α -Sulfosäure $\text{C}_{10}\text{H}_{13} \cdot \text{SO}_3\text{H} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$



Entsteht als Hauptprodukt bei der Einwirkung gewöhnlicher Schwefelsäure auf Cymol bei $90-100^\circ$ (neben β -Säure ¹¹⁾ ¹²⁾ ¹³⁾). Tafelförmige Krystalle vom Schmelzp. $50-51^\circ$ ¹²⁾; 78 bis 79° ¹³⁾ (krystallwasserfrei) 220° ¹³⁾. Schmelzen mit Kali führt in Carvacrol $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$ über. Salze ¹⁴⁾.

Cymol-3-sulfosäure, β -Sulfosäure $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{S}$



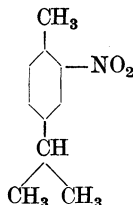
Entsteht aus Cymol durch Erhitzen mit der 5fachen Menge konz. Schwefelsäure während 6—8 Stunden ¹³⁾. Man befreit von gleichzeitig gebildeter α -Säure und Disulfosäure, indem man

- 1) R. Schiff, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **234**, 344 [1886].
- 2) Perkin, Journ. Chem. Soc. **77**, 279 [1900].
- 3) Landolt u. Jahn, Zeitschr. f. physikal. Chemie **10**, 302 [1892].
- 4) Brühl, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 171 [1892]; Annalen d. Chemie u. Pharmazie **235**, 19 [1886].
- 5) Schönrock, Zeitschr. f. physikal. Chemie **11**, 785 [1893].
- 6) Leed, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 484 [1881].
- 7) Gustavson, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **9**, 287 [1877]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 1101 [1877].
- 8) Rayman u. Preis, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **13**, 344 [1880].
- 9) Orlow, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **15**, 51 [1883].
- 10) Anschütz, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **235**, 191 [1886].
- 11) Claus u. Cratz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **13**, 901 [1880]. — Vgl. Jacobsen, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 1059 [1878].
- 12) Spica, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 653 [1881].
- 13) Claus, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 2139, 2142 [1881].
- 14) Beilstein u. Kupffer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **170**, 287 [1873].

die Lösung der Bariumsalze eindampft, wobei sich zuerst das schwerlösliche Salz der α -Säure abscheidet; die geringen Mengen beigemengten disulfosauren Salzes entfernt man aus der Mutterlauge durch Ausfällen mit Alkohol, in dem das Bariumsalz der β -Säure gelöst bleibt. Man erhält die Säure auch aus 2-Bromcymolsulfosäure durch Reduktion mit Natriumamalgam¹⁾ oder mit Zinkstaub und Ammoniak²⁾. Körnchenähnliche Krystalle. Schmelzp. (der bei 100° getrockneten Säure) 130—131°. In Wasser sehr leicht, in Alkohol schwerer löslich, in Äther unlöslich.

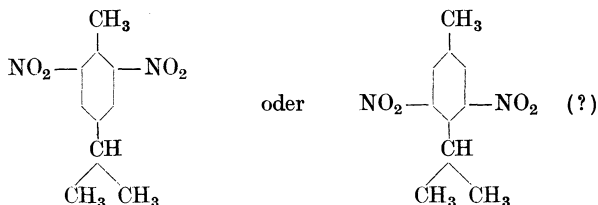
Cymoldisulfosäure $C_{10}H_{14}O_6S_2 = CH_3 \cdot C_6H_2(SO_3H)_2 \cdot CH(CH_3)_2$. Entsteht bei der Einwirkung rauchender Schwefelsäure auf Cymol³⁾. Die Trennung von den zugleich entstehenden Monosulfosäuren erfolgt in der bei β -Sulfosäure angegebenen Weise, wobei die Disulfosäure als Bariumsalz mittels Alkohol aus wässriger Lösung ausgefällt wird⁴⁾. Das Bariumsalz krystallisiert (undeutlich) mit einem Molekül Krystallwasser.

2-Nitro-p-cymol $C_{10}H_{13}O_2N$



Entsteht aus Cymol durch Auflösen in Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,4 bei 40—50°; von der gleichzeitig entstehenden nicht flüchtigen Verbindung $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(NO_2) \cdot C(NO_2) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ trennt man durch Destillation mit Wasserdampf⁵⁾, oder man nitriert mit Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,52, beide gelöst in Eisessig, unter Eiskühlung⁶⁾; oder man nitriert mit einer Mischung von Salpeter- und Schwefelsäure bei 20—25°, zum Schlusse bei 40°⁷⁾. Ölige Flüssigkeit von aromatischem Geruche. Spez. Gewicht 1,085 bei 15°.

2, 6- (oder 3, 5- ?) Dinitrocymol $C_{10}H_{12}O_4N_2$



Es sind 3 verschiedene isomere Dinitroderivate bekannt, die durch direkte Nitrierung aus Cymol erhalten wurden:

1. Aus Cymol (aus Römischkümmelöl) erhält man durch Einwirkung von Salpeter-Schwefelsäuremischung bei 50°⁸⁾ einen Dinitrokörper, der auch aus Dinitrocymidin durch Eliminierung der Amidogruppe mittels Äthylnitrit entsteht⁹⁾. Rhombische tafelförmige Krystalle vom Schmelzp. 54°.

2. Aus dem in Schwefelsäure unlöslichen Cymol des Steinkohlenteers entsteht bei mehrtägigem Stehen mit rauchender Salpetersäure ein festes Dinitrocymol (?) vom Schmelzp. 250°. In kaltem Alkohol fast unlöslich¹⁰⁾.

3. Cymol aus *Ptychotis ajowan* liefert beim Nitrieren mit Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,5 ein flüssiges Dinitroderivat. Mit Wasserdampf flüchtig. Spez. Gewicht 1,206 bei 18,5°; 1,204 bei 21°⁵⁾.

1) Remsen u. Day, Amer. Chem. Journ. **5**, 154 [1883].

2) Kelbe u. Koschnitzky, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 1733 [1886].

3) Kraut, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **192**, 226 [1878].

4) Claus, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 2140 [1881].

5) Landolph, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **6**, 937 [1873].

6) Schumow, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **19**, 119 [1887].

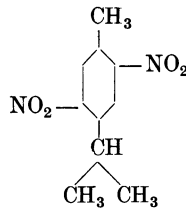
7) Söderbaum u. Widman, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 2126 [1889]. —

S. ferner Fittica, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **172**, 314 [1874].

8) Kraut, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **92**, 70 [1854].

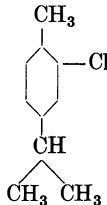
9) Mazzara, Gazzetta chimica ital. **20**, 146 [1890].

10) Rommier, Jahresber. d. Chemie **1873**, 368.

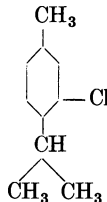
2, 5-Dinitrocymol $C_{10}H_{12}O_4N_2$ 

Entsteht bei der Zersetzung von Nitrosodiazocymolnitrat $CH_3 \cdot C_6H_2(NO)(N_2NO_3) \cdot C_3H_7$ in abs. ätherischer Lösung¹⁾. Farblose Krystalle vom Schmelzpt. $77-78^\circ$.

Trinitrocymol $C_{10}H_{11}O_6N_3 = CH_3 \cdot C_6H(NO_2)_3 \cdot CH(CH_3)_2$. Entsteht aus Cymol (aus Campher) durch Einwirkung von Salpeter-Schwefelsäuremischung²⁾. Dünne blättchenförmige Krystalle vom Schmelzpt. 119° . In heißem Alkohol ziemlich leicht löslich. Ein Nitrierungsprodukt unbekannter Zusammensetzung, vielleicht ein Trinitrocymol, wurde bei der Einwirkung von Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,5 auf Cymol (aus dem Öle von Ptychotis ajowan) in geringer Menge erhalten. Schmelzpt. $178-180^\circ$ ³⁾.

2-Chlorcymol $C_{10}H_{13}Cl$ 

Entsteht durch Einwirkung von Chlor auf Cymol bei Anwesenheit von Jod⁴⁾⁵⁾; ferner aus Carvacrol $CH_3 \cdot C_6H_3(OH) \cdot C_3H_7$ ⁶⁾, Carvenon $C_{10}H_{16}O$ ⁷⁾ oder Eucarvon $C_{10}H_{14}O$ ⁸⁾ durch Behandeln mit Phosphorpentachlorid, oder aus Brom-2-chlormenthadien $C_{10}H_{14}ClBr$ oder Carvondichlorid $C_{10}H_{14}Cl_2$ durch Erhitzen mit Chinolin⁸⁾. Flüssigkeit. Siedep. $214-216^\circ$; $216-218^\circ$ (i. D.) bei $746 \text{ mm}^9)$; $103-105^\circ$ bei $19 \text{ mm}^7)$; $117,5^\circ$ bei $35 \text{ mm}^5)$. Spez. Gewicht $1,014$ bei 14° ⁴⁾; $1,01$ bei 18° ⁸⁾; $n_D = 1,50782$ ⁸⁾.

3-Chloreymol

Entsteht aus Thymol $CH_3 \cdot C_6H_3(OH) \cdot C_3H_7$ durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid¹⁰⁾; oder aus 3-Chlormenthadien $C_{10}H_{15}Cl$ durch Einwirkung von 2 Atomen Brom und Erhitzen des entstehenden Produktes mit Chinolin⁵⁾. Flüssigkeit vom Siedep. $213-214^\circ$ (i. D.) bei $735,6 \text{ mm}$ Quecksilber von 0° ¹¹⁾; 113° bei $35 \text{ mm}^5)$. Spez. Gewicht $1,018$. $n_D = 1,51796$. Beständig gegen Reduktionsmittel.

Beim Bromieren entsteht **3-Chlor-6-bromcymol**¹²⁾. Flüssigkeit vom Siedep. $259-261^\circ$ bei $750,9 \text{ mm}$.

1) Oliveri-Tortorici, Gazzetta chimica ital. **30**, I, 536 [1900].

2) Fittig, Köbrich u. Jilke, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **145**, 142 [1868].

3) Landolph, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **6**, 938 [1873].

4) Gerichten, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 1249 [1877].

5) Jünger u. Klages, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 315, 316 [1896].

6) Fleischer u. Kekulé, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **6**, 1090 [1873].

7) Marsh u. Hartridge, Journ. Chem. Soc. **73**, 854 [1898].

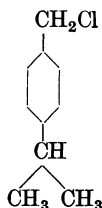
8) Klages u. Kraith, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 2554 [1899].

9) Fileti u. Crosa, Gazzetta chimica ital. **18**, 299 [1888].

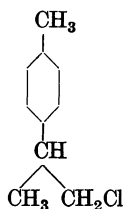
10) Gerichten, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 364 [1878].

11) Fileti u. Crosa, Gazzetta chimica ital. **16**, 288 [1886].

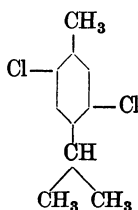
12) Plaucher, Gazzetta chimica ital. **23**, II, 69 [1893].

1¹-Chloreymol, Cymylechlorid

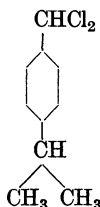
Entsteht bei der Einwirkung von Chlor auf kochendes Cymol¹⁾. Flüssigkeit vom Schmelzp. 225—229° (unter Zersetzung). Beim Kochen zersetzt es sich unter Bildung eines Kohlenwasserstoffs $C_{20}H_{24}$. Natriumamalgam verwandelt es zurück in Cymol.

4²-Chloreymol, (α -)p-Tolylpropylechlorid

Entsteht aus (α -)p-Tolylpropylalkohol $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2OH$ durch Einwirkung konz. Salzsäure bei 135°²⁾. Siedet bei 228° unter Zersetzung.

2, 5-Dichloreymol $C_{10}H_{12}Cl_2$ 

Entsteht aus Cymol bei der Einwirkung von Chlor in Gegenwart von Jod³⁾; ferner aus 6-Chlorthymol $CH_3 \cdot C_6H_2(OH) \cdot C_3H_7$ durch Behandlung mit Phosphorpentachlorid⁴⁾. Flüssigkeit vom Siedep. 240—244°.

1¹, 1¹-Dichloreymol, Cumylidenchlorid

Entsteht aus p-Cuminaldehyd (Cuminol) $(CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CHO$ durch Einwirkung von $2\frac{1}{2}$ T. Phosphorpentachlorid⁵⁾ ⁶⁾. Flüssigkeit vom Siedep. 255—260°⁵⁾. Durch alkoholisches Kali oder durch Erhitzen mit Wasser auf 140—150° wird es in Cuminol zurückverwandelt⁷⁾.

1) Errera, Gazzetta chimica ital. **14**, 277 [1884].

2) Errera, Gazzetta chimica ital. **21**, 86 [1891]. — Vgl. Spica, Journ. f. prakt. Chemie **1875**, 414. — Paternò u. Spica, Jahresber. d. Chemie **1879**, 369.

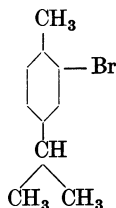
3) Gerichten, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 1252 [1877].

4) Bocchi, Gazzetta chimica ital. **26**, II, 405 [1896].

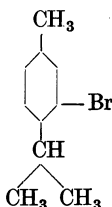
5) Cahours, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **70**, 44 [1849].

6) Sieveking, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **106**, 258 [1858].

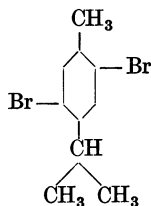
7) Cahours, Annalen d. Chemie u. Pharmazie, Suppl. **2**, 311 [1863].

2-Bromcymol $C_{10}H_{13}Br$ 

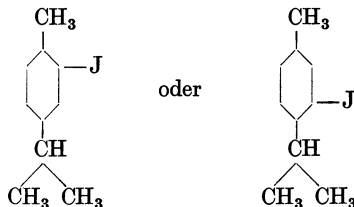
Entsteht aus Cymol durch Einwirkung von Brom bei Gegenwart von Jod¹⁾; oder aus Cymol-sulfosäure beim Erwärmen mit Bromwasser²⁾; ferner aus Carvon $C_{10}H_{14}O$ durch Behandeln mit Phosphorpentabromid und Abspaltung von Bromwasserstoff aus dem Reaktionsprodukt³⁾. Flüssigkeit vom Siedep. 233—235° (i. D.). Spez. Gewicht 1,269 bei 17,5°.

3-Bromcymol $C_{10}H_{13}Br$ 

Entsteht aus 3-Brom-p-cymol-6-sulfosäure beim Erhitzen mit Schwefelsäure²⁾. Zur Darstellung verwendet man Thymol $CH_3 \cdot C_6H_3(OH) \cdot C_3H_7$, das man mit Phosphorpentabromid mehrere Stunden erhitzt; hierauf wird mit Wasserdampf destilliert, das Destillat mit Kalilauge gewaschen und fraktioniert⁴⁾. Flüssigkeit vom Siedep. 232—233° (i. D.) bei 740,9 mm Quecksilber von 0°. Gegen Natriumamalgam beständig.

s- oder 2, 5-Dibromcymol $C_{10}H_{12}Br_2$ 

Entsteht aus Cymol durch direkte Einwirkung von Brom⁵⁾; ferner aus 6-Bromthymol $CH_3 \cdot C_6H_2Br(OH) \cdot C_3H_7$ durch Einwirkung von Phosphorpentabromid⁶⁾. Flüssigkeit vom Siedep. 272°. Spez. Gewicht 1,596 bei 14°.

2- oder 3-Jod-p-cymol $C_{10}H_{13}J$ 

Entsteht aus Cymol (in Benzinlösung) durch Einwirkung von Jodschwefel und Salpetersäure⁷⁾. Ölige Flüssigkeit vom Siedep. 80° bei 5 mm.

1) Landolph, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **5**, 267 [1872]. — Vgl. Fittica, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **172**, 310 [1874].

2) Kelbe u. Koschnitzky, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 1731—1732 [1886].

3) Klages u. Kraith, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 2557 [1899].

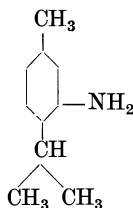
4) Fileti u. Crosa, Gazzetta chimica ital. **16**, 292 [1886].

5) Claus u. Wimmel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **13**, 903 [1880].

6) Mazzara, Gazzetta chimica ital. **18**, 518 [1888].

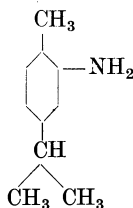
7) Edinger u. Goldberg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 2882 [1900].

p - Cymidin, 3 - Amino - 1 - methyl - 4 - methoäthylbenzol $C_{10}H_{15}N = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(NH_2) \cdot CH_3$



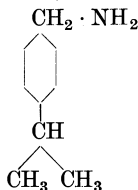
Entsteht aus 1¹, 1¹-Dichlor-3-nitrocymol $(CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CHCl_2$ (aus dem entsprechenden Aldehyd mit Phosphorpentachlorid) durch Reduktion mit Zink und Salzsäure¹), ferner aus Thymol $C_{10}H_{13} \cdot OH$ durch Ersatz der Hydroxyl- durch die Amidogruppe (mittels Ammoniumbromid und Bromzinkammoniak bei 350—360°) neben Dithymylamin $(C_{10}H_{13})_2NH$. Ölige Flüssigkeit von unangenehm Geruche. Siedep. 230°²). Mit Wasserdampf leicht flüchtig. Löst sich in Alkohol, Äther, kaum in Wasser.

Carvacrylamिन, 2 - Amino - 1 - methyl - 4 - methoäthylbenzol $C_{10}H_{15}N = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(NH_2) \cdot CH_3$



Entsteht aus Nitrocymol durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure³). Ferner aus Carvacrol $C_{10}H_{13} \cdot OH$ durch Ersatz der Hydroxyl- durch die Amidogruppe, beim Erhitzen mit Ammoniumbromid und Bromzinkammoniak neben Dicarvacrylamिन $(C_{10}H_{13})_2 \cdot NH$ ⁴); oder aus Tanacetoxim $C_{10}H_{18} : NOH$ beim Kochen mit alkoholischer Schwefelsäure⁵), oder aus Carvoxim $C_{10}H_{14} : NOH$ beim Erhitzen mit Kali⁶) oder aus Isocarvoxim $C_{10}H_{14} : NOH$ beim Erhitzen mit Kali⁷) oder beim Kochen mit Zinkstaub und Eisessig⁸). Flüssigkeit. Erstarrungspunkt -16° (Krystalle). Siedep. 241—242°²); 118—121° bei 13 mm. Spez. Gewicht 0,9442 bei 20°. Molekulares Brechungsvermögen 49,30⁵). Liefert mit Chlorkalklösung eine rote Färbung; das salzsaure Salz $C_{10}H_{15}N \cdot HCl$ erzeugt auf Fichtenholz intensiv gelbe Färbung.

Cymylamin, 1¹-Amino-1-methyl-4-methoäthylbenzol $C_{10}H_{15}N = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2(NH_2)$



Entsteht aus Cymylchlorid $(CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2Cl$ durch Einwirkung alkoholischen Ammoniaks bei 100°, neben Dicymylamin $(C_{10}H_{13})_2NH$ und Tricymylamin $(C_{10}H_{13})_3N$ ⁹). Ferner

- 1) Widmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 167 [1882].
- 2) Llo'yd, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 1260 [1887].
- 3) Söderbaum u. Widmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 2127 [1888]. — Vgl. Barlow, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **98**, 248 [1856].
- 4) Lloyd, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 1262 [1887].
- 5) Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 3352 [1882]; **30**, 325 [1897]; D. R. P. 69 327; Friedländers Fortschritte der Teerfarbenfabrikation **3**, 886.
- 6) Wallach u. Schrader, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **219**, 374 [1894].
- 7) Wallach u. Neumann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 1660 [1895].
- 8) Goldschmidt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 2086 [1893].
- 9) Rossi, Annalen d. Chemie u. Pharmazie, Suppl. **1**, 141 [1863].

aus Cuminol: durch Reduktion des Oxims $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} = \text{NOH}$ mit Natriumamalgam und Eisessig, in alkoholischer Lösung¹⁾, oder des Ammoniakadditionsproduktes (Hydrocuminamid) $(\text{C}_{10}\text{H}_{12})_3\text{N}_2$ mit Natriumamalgam und abs. Alkohol²⁾, in letzterem Falle neben Dicymylamin. Oder aus Thiocuminamid $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CSNH}_2$ durch Reduktion mit Zink und Salzsäure³⁾. Flüssigkeit vom Siedep. 225—227° bei 724 mm¹⁾. Löst sich leicht in Alkohol, Äther, kaum in Wasser. Zieht Kohlensäure an.

Cymyldichlorphosphin $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{Cl}_2\text{P} = (\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot (\text{CH}_3) \cdot \text{PCl}_2$. Aus Cymol

$$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{CH}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{CH}_3 \end{array}$$

, Phosphortrichlorid und Aluminiumchlorid. Siedep. 275—278°.

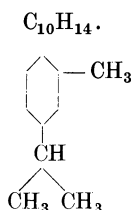
Cymylphosphinige Säure $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{P} = (\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot (\text{CH}_3) \cdot \text{P}(\text{OH})_2$ ⁴⁾. Aus dem Dichlorid und Wasser. Flüssig.

Cymylphosphinsäure $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{P} = (\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot (\text{CH}_3) \cdot \text{PO}(\text{OH})_2$ ⁴⁾. Aus dem Tetrachlorid $\text{C}_{10}\text{H}_{13} \cdot \text{PCl}_4$ und Wasser. Flüssig.

m-Cymol, m-Methylisopropylbenzol, Isocymol.

Mol.-Gewicht 134.

Zusammensetzung: 89,55% C, 10,45% H.



Vorkommen: Im Petroleum. Es wurde (neben p-Cymol) im amerikanischen⁵⁾ und japanischen⁶⁾ Erdöle nachgewiesen.

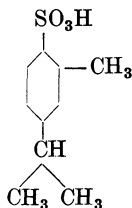
Bildung: Bei der Destillation von Fichtenharz; findet sich daher im leichten Harzöle⁷⁾⁸⁾. Aus Campher durch Einwirkung von Zinkchlorid, Phosphorperoxyd⁹⁾ oder Phosphorpentasulfid¹⁰⁾ (neben p-Cymol). Aus Fenchon $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ beim Erhitzen mit der anderthalbfachen Menge Phosphorperoxyd auf 120°¹¹⁾. Aus Carvestren¹²⁾ oder Sylvestren¹²⁾ $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ durch aufeinanderfolgende Behandlung mit Bromwasserstoff, Brom und Wasserstoff. Aus Toluol und Isopropyljodid mit Aluminiumchlorid⁷⁾.

Darstellung: Aus Harzessenz. Diese wird wiederholt mit mäßig verdünnter und konz. Schwefelsäure in der Kälte behandelt, mit Natronlauge von der Schwefelsäure befreit und dann mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat wird hierauf mit schwach rauchender Schwefelsäure bei 90° sulfoniert; auf Zusatz von etwas Wasser ($\frac{1}{3}$ des Volumens) bilden sich 2 Schichten, deren obere die m-Cymolsulfosäuren gelöst enthält. Nach dem Verdünnen dieser Lösung mit Wasser und mehrtägigem Stehen in der Wärme, wodurch harzige Beimengungen sich ausscheiden, wird mit Bariumcarbonat gefällt und der Niederschlag mit 50 proz. Alkohol gekocht, wobei m-cymolsulfosaures Barium in Lösung geht. Dieses wird ins Natriumsalz übergeführt, das durch 2tägiges Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 180—190° zerlegt wird¹³⁾.

-
- 1) Goldschmidt u. Gessner, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 2414 [1887].
 - 2) Uebel, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **245**, 304 [1888].
 - 3) Czumpelik, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **2**, 185 [1869].
 - 4) Michaelis, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **294**, 54 [1897].
 - 5) Mabery, Proc. Amer. philos. Soc. **36**, 133 [1897]; zit. nach Höfer, Das Erdöl und seine Verwandten. 2. Aufl. Braunschweig 1906. S. 27.
 - 6) Shin-Ichi-Takano, Congrès internat. Paris 1900.
 - 7) Kelbe, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **210**, 10 [1881].
 - 8) Renard, Annales de Chim. et de Phys. [6] **1**, 249 [1884].
 - 9) Armstrong u. Miller, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 2258 [1883].
 - 10) Spica, Gazzetta chimica ital. **12**, 487, 543 [1882].
 - 11) Wallach, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **275**, 158 [1893]; **284**, 324 [1895].
 - 12) Baeyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 1402, 2067 [1898].
 - 13) Kelbe u. Warth, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **221**, 158 [1883].

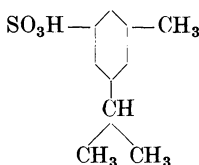
Physikalische und chemische Eigenschaften: Flüssigkeit. Erstarrt nicht bei -25° . Siedep. $175-176^\circ$ 1). Spez. Gewicht 0,862 bei 20° 1). $n_D = 1,49222$ 1). Molekulare Verbrennungswärme 1401,61 Cal. 2). Verdünnte Salpetersäure oxydiert zu *m*-Toluylsäure $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOH}$; Kaliumpermanganat zu Oxypropylbenzoesäure und Isophthalsäure. Chlor und Brom wirken heftig ein, substituieren aber immer in den Seitenketten. Kernsubstitutionsprodukte entstehen auf Umwegen, z. B. durch Bromierung der Sulfosäure.

***m*-Cymol-6-sulfosäure, α -Sulfosäure $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{S}$**



Entsteht vorwiegend bei der Einwirkung von konz. Schwefelsäure auf *m*-Cymol in der Hitze neben der β -Sulfosäure³⁾; die Trennung der beiden Isomeren beruht auf der fraktionierten Krystallisation der Bariumsalze, da das Salz der α -Säure in Wasser erheblich weniger löslich ist. Sirup, der beim Trocknen über Schwefelsäure im Vakuum zu blätterigen perlmutterglänzenden Krystallen erstarrt. Schmelzp. $88-90^\circ$. Sehr zerfließlich. Liefert in wässriger Lösung mit Chlor erwärmt: Trichlor-*m*-cymolsulfosäure und *en*-Tetrachlor-*m*-cymol⁴⁾ (s. dieses). Beim Behandeln der wässrigen Lösung mit Brom in der Kälte entstehen: Brom-*m*-cymolsulfosäure und 6-Brom-*m*-cymol⁵⁾. Mit dieser Säure ist wahrscheinlich identisch eine durch Sulfonylieren von *m*-Cymol (aus Campher) gewonnene Sulfosäure⁶⁾, prismenförmige, sehr zerfließliche Krystalle vom Schmelzp. $86-87^\circ$. Löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol.

***m*-Cymol-4-sulfosäure, β -Sulfosäure**



Entsteht neben der α -Sulfosäure (s. diese) beim Sulfonylieren von *m*-Cymol mit heißer konz. Schwefelsäure, oder aus 6-Brom-*m*-cymol durch Überführen in die Sulfosäure und Reduktion der letzteren mit Natriumamalgam⁷⁾. Beim Erwärmen der wässrigen Lösung mit Brom (in Bromwasserstofflösung) auf 40° entstehen 6-Brom-*m*-cymol (s. diese) und 6-Brom-*m*-cymol-4-sulfosäure⁸⁾.

***m*-Cymol- γ -sulfosäure $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{SO}_3\text{H}) \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$.** Wurde beim Sulfonylieren von *m*-Cymol (aus Harzessenz) erhalten⁹⁾. Salze⁹⁾.

Mononitro-*m*-cymol $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{NO}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2) \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$. Entsteht aus *m*-Cymol durch Behandeln mit rauchender Salpetersäure unter Kühlung¹⁰⁾. Flüssigkeit vom Siedep. $255-265^\circ$ unter Zersetzung.

Trinitro-*m*-cymol $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_6 = \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}(\text{NO}_2)_3 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$. Entsteht aus *m*-Cymol beim Behandeln mit einer Mischung von 1 T. rauchender Salpetersäure und 4 T. konz.

1) Wallach, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **275**, 158 [1893].

2) Stohmann u. a., Journ. f. prakt. Chemie [2] **35**, 41 [1887].

3) Kelbe, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **210**, 30 [1881].

4) Kelbe, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 618 [1883].

5) Kelbe, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 40 [1882]; Annalen d. Chemie u. Pharmazie **210**, 37 [1881]. — Kelbe u. Czarnomski, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **235**, 272 [1886].

6) Spica, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 653 [1881]; Chem. Centralbl. **12**, 487, 546 [1882].

7) Kelbe u. Czarnomski, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 1747 [1884]; Annalen d. Chemie u. Pharmazie **235**, 285 [1886].

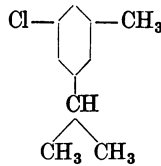
8) Kelbe u. Czarnomski, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **235**, 277, 281 [1886].

9) Armstrong u. Miller, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 2748 [1883].

10) Kelbe u. Warth, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **221**, 161 [1883].

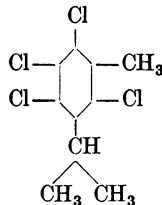
Schwefelsäure, anfangs unter Kühlung und nachher während einiger Stunden bei 100°¹⁾. Ferner aus Tetrahydro-m-cymol (m-Menthen) durch Einwirkung von Salpeter-Schwefelsäuremischung²⁾. Gelblichweiße blattförmige Krystalle vom Schmelzp. 72—73°. In Alkohol oder Äther sehr leicht löslich, schwerer in Ligroin.

5-Chlor-m-cymol, 5-Chlor-1, 3-cymol C₁₀H₁₃Cl



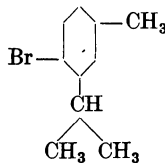
Entsteht aus 5-Chlordihydro-m-cymol CH₃ · C₆H₅Cl · C₃H₇ durch Behandeln mit Brom und Destillieren des entstandenen Dibromids mit Chinolin³⁾. Flüssigkeit vom Siedep. 222—223°.

en-Tetrachlor-m-cymol C₁₀H₁₀Cl₄



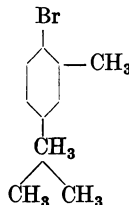
Entsteht aus α-Chlor-m-cymolsulfosäure durch Einleiten von Chlor in die wässrige Lösung dieser Säure bis zur Sättigung und Erwärmen auf 40°⁴⁾. Lange, nadelförmige Krystalle vom Schmelzp. 158,5°. Sublimierbar. Löslich in Alkohol.

4-Brom-1, 3-cymol, 4-Brom-m-cymol C₁₀H₁₃Br



Entsteht aus α-m-Cymolsulfosäure durch Bromieren und darauffolgendes Zersetzen mittels konz. Salzsäure⁵⁾. Flüssigkeit vom Siedep. 224°.

6-Brom-1, 3-cymol, 6-Brom-m-cymol C₁₀H₁₃Br



Entsteht aus α-m-Cymolsulfosäure durch Einwirkung von Brom in Bromwasserstofflösung⁶⁾ oder aus β-Brom-m-cymolsulfosäure, durch Destillation des Ammonsalzes⁷⁾. Flüssigkeit vom Siedep. 225°. Stark lichtbrechend. Wird leichter als das Isomere von verdünnter Salpetersäure angegriffen, die zu 6-Brom-m-toluylsäure oxydiert.

1) Kelbe, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **210**, 54 [1881].

2) Knoevenagel, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **289**, 163 [1896].

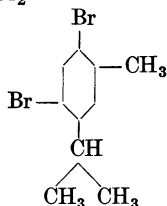
3) Gundlich u. Knoevenagel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 170 [1896].

4) Kelbe, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 617 [1883].

5) Kelbe u. Czarnomski, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **235**, 293 [1886].

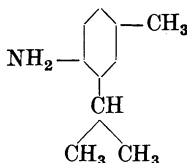
6) Kelbe, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 40 [1882].

7) Kelbe u. Czarnomski, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **235**, 281 [1886].

4, 6-Dibrom-m-cymol $C_{10}H_{12}Br_2$ 

Entsteht aus m-Cymol durch Einwirkung von Brom bei Gegenwart von Eisen¹⁾, oder aus β -Brom-m-cymolsulfosäure (in wässriger Lösung) durch Einwirkung von Brom bei 80°²⁾. Flüssigkeit vom Siedep. 281—283°¹⁾; 272—273°²⁾.

m-Cymidin, m-Isocymidin, 4(?) -Amino-1-methyl-3-methoxybenzol $C_{10}H_{15}N$
 = $(CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(NH_2) \cdot CH_3$

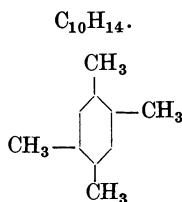


Entsteht aus Nitro-m-cymol durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure³⁾. Gelbliche ölige Flüssigkeit. Siedep. 232—233°.

Durol (s- oder 1, 2, 4, 5-Tetramethylbenzol).

Mol.-Gewicht 134.

Zusammensetzung: 89,55% C, 10,45% H.



Vorkommen: Im Petroleum von Baku⁴⁾, von Pennsylvanien, Ohio und Kanada⁵⁾; im Petroleum von Galizien⁶⁾.

Bildung: Bei der trocknen Destillation der Steinkohlen, findet sich daher im Teeröl⁷⁾. In geringer Menge aus Terpentinöl beim Durchleiten durch glühende Röhren⁸⁾. Aus Toluol und Methylchlorid mit Aluminiumchlorid⁹⁾¹⁰⁾¹¹⁾. Aus Dibromxylool (aus käuflichem Xylool)¹²⁾¹³⁾ oder Dibrom-p-xylool¹⁴⁾ und Methyljodid mit Natrium; ebenso aus Brompseudocumol und Methyljodid mit Natrium¹⁵⁾.

1) Claus u. Herfeldt, Journ. f. prakt. Chemie [2] **43**, 568 [1891].

2) Kelbe u. Czarnomski, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **235**, 282 [1886].

3) Kelbe u. Warth, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **221**, 163 [1883].

4) Markownikow u. Ogloblin, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 1875 [1883].
 — Doroschenko, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, Ref. 662 [1885].

5) Mabery, Proc. Amer. philos. Soc. **36**, 133 [1897].

6) Lachowicz, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **220**, 188 [1883]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 2663 [1880].

7) Schulze, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 3032 [1885]; **20**, 409 [1887].

8) Montgolfier, Annales de Chim. et de Phys. [5] **19**, 164 [1880].

9) Friedel u. Crafts, Annales de Chim. et de Phys. [6] **1**, 461 [1884].

10) Ador u. Rilliet, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 331 [1879].

11) Beaurepaire, Bulletin de la Soc. chim. **50**, 677 [1888].

12) Jannasch, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **7**, 692 [1864].

13) Gißmann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **216**, 203 [1882].

14) Jannasch, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 1357 [1877].

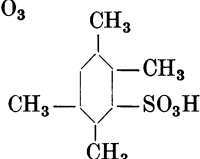
15) Jannasch u. Fittig, Zeitschr. f. Chemie **1870**, 161.

Darstellung: Aus o- oder p-Xylol oder Pseudocumol und Methylchlorid mit Aluminiumchlorid. Zu dem Kohlenwasserstoff wird $\frac{1}{5}$ Gewicht Aluminiumchlorid zugefügt und bei 80—85° Methylchlorid eingeleitet¹⁾. Aus Pseudocumol und Methyljodid mit Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstofflösung²⁾.

Physikalische Eigenschaften: Krystalle, blättrige Masse, monoklin³⁾. Besitzt campherartigen Geruch. Schmelzpt. 79—80°¹⁾. Siedep. 189—191°¹⁾; 193—195°⁴⁾. Sublimierbar, schon bei gewöhnlicher Temperatur ein wenig flüchtig. Spez. Gewicht 0,8380 bei 81,3°/4°⁵⁾. Oberflächenspannung⁶⁾. Molekulare Verbrennungswärme 1401,61 Cal.⁷⁾. Molekulares Brechungsvermögen 73,72⁵⁾. Löslichkeit: leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol; schwerer in kaltem Eisessig.

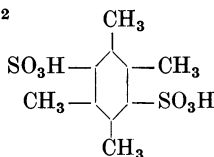
Chemische Eigenschaften: Bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure entstehen: Cumylsäure, s-Dimethylisophthalsäure, s-Dimethylterephthalsäure. Oxydation mit Chromsäuremischung führt nur zu Essigsäure und Kohlendioxyd. Chromsäure mit Essigsäure oxydiert zu Cumylsäure. Bei anhaltender Wirkung der Oxydationsmittel entsteht Pyromellithsäure.

Durolmonosulfosäure $C_{10}H_{14}SO_3$



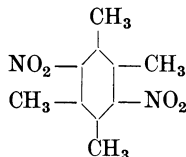
Entsteht bei der Einwirkung der $2\frac{1}{2}$ -fachen Menge Chlorsulfonsäure SO_3HCl auf Durol in der Kälte, beim Zusatz von Eiswasser wird das Sulfochlorid $C_{10}H_{13} \cdot SO_2Cl$ und das entsprechende Sulfon $(C_{10}H_{13})_2SO_2$ ausgefällt, während die entstandene Sulfosäure in Lösung bleibt, aus der sie durch überschüssiges Natronhydrat als Natronsalz abgeschieden wird, da dieses in verdünnter Natronlauge fast unlöslich ist⁸⁾. Die Säure wird ferner aus der Fraktion 190—200° des kaukasischen Petroleums bei Einwirkung von rauchender Schwefelsäure erhalten⁹⁾. Kleine nadelförmige Krystalle. Die Säure ist aus der Lösung ihrer Salze durch konz. Säuren fällbar. Rauchende Schwefelsäure wirkt ein unter Rückbildung von Durol; bei 12stündiger Einwirkung bei 40—50° entstehen: Hexamethylbenzol, Prechnitolsulfosäure (1, 2, 3, 4-Tetramethylbenzolsulfosäure) und 2 Pseudocumolsulfosäuren¹⁰⁾. Salze⁸⁾ 9).

Duroldisulfosäure $C_{10}H_{14}O_6S_2$



Entsteht bei der Einwirkung von Pyroschwefelsäure auf Durol in der Kälte¹⁰⁾.

Dinitrodurol $C_{10}H_{12}O_4N_2$



Entsteht beim Nitrieren des Durols mittels Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,53¹¹⁾ oder mittels Salpetersäure und eines großen Überschusses rauchender Schwefelsäure bei 15°¹²⁾.

1) Jacobsen, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 2629 [1881].

2) Claus u. Foecking, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 3097 [1887].

3) Henniges, Jahresber. d. Chemie **1882**, 418.

4) Ador u. Rilliet, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 331 [1879].

5) Eykman, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **12**, 175 [1893].

6) Dutoit u. Friderich, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **130**, 328 [1900].

7) Stohmann u. a., Journ. f. prakt. Chemie [2] **35**, 41 [1887].

8) Jacobsen u. Schnapauff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 2841 [1885].

9) Markownikow u. Oglobin, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **234**, 99 [1886].

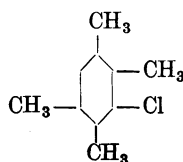
10) Jacobsen, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 1210, 1217 [1886].

11) Fittig u. Jannasch, Zeitschr. f. Chemie **1870**, 162.

12) Cain, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 967 [1895].

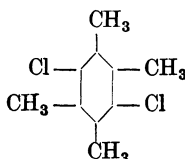
Krystalle in Form rhombischer Prismen. Schmelzp. 205°. Läßt sich ohne Zersetzung in Nadeln sublimieren. In kaltem Alkohol schwer, in Benzol ziemlich leicht, in Äther leicht löslich.

Chlordurol $C_{10}H_{13}Cl$



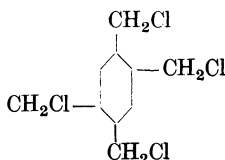
Durch Einleiten eines Chlorstroms in die mit etwas Jod versetzte Lösung des Durols in Petroleumäther bis zur beginnenden Ausscheidung von Dichlordurol. In der Mutterlauge ist das Monochlordurol vorhanden. Große, tafelförmige Krystalle vom Schmelzp. 48°¹⁾. Siedep. 237—238°¹⁾.

Dichlordurol $C_{10}H_{12}Cl_2$



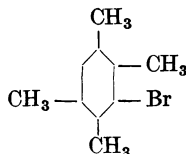
Entsteht bei fortgesetzter Chlorierung des Durols (s. Monochlordurol). Nadelförmige Krystalle vom Schmelzp. 189—190°¹⁾. Siedep. 275°¹⁾. In Alkohol oder Ligroin schwer löslich, leichter in Chloroform, Schwefelkohlenstoff oder Kohlenstofftetrachlorid.

en-Tetrachlordurol $C_{10}H_{10}Cl_4$



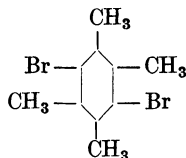
Entsteht bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid (4 Mol.) auf Durol²⁾. Krystalle vom Schmelzp. 144°. Spez. Gewicht 1,479.

Monobromdurol $C_{10}H_{13}Br$



Entsteht bei 12stündigem Stehen von Durol in Eisessiglösung mit Brom bei 0°; man trennt von dem gleichzeitig gebildeten Dibromdurol durch Destillieren mit Wasser, wobei Monobromdurol zuerst übergeht³⁾. Krystalle in Form dünner, perlmutterglänzender Blättchen vom Schmelzp. 61°. Siedep. 262—263°⁴⁾. In kaltem Alkohol schwer, in Äther, Benzol sehr leicht löslich.

Dibromdurol $C_{10}H_{12}Br_2$



Entsteht bei der Einwirkung von Brom auf Durol^{3) 5)} (s. auch Monobromdurol); oder durch Einwirkung von Bromschwefel und Salpetersäure auf Durol in Benzinlösung⁶⁾; ferner aus

1) Töhl, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 1523 [1892].

2) Colson, Bulletin de la Soc. chim. **46**, 198 [1886].

3) Gißmann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **216**, 210 [1882].

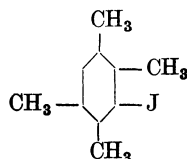
4) Jacobsen, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 2837—2838 [1887].

5) Fittig u. Jannasch, Zeitschr. f. Chemie **1870**, 161.

6) Edinger u. Goldberg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 2885 [1900].

Bromdurol bei mehrtägigem Stehen mit rauchender Schwefelsäure¹⁾. Lange, dünne nadel-förmige Krystalle vom Schmelzp. 199°²⁾; 202—203°³⁾. Siedep. 317°¹⁾. Sublimierbar. In kaltem Alkohol fast unlöslich, in heißem schwer löslich.

(β -)Joddurol $C_{10}H_{13}J$

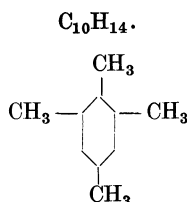


Entsteht bei der Einwirkung von Jodschwefel und Salpetersäure auf Durol in Benzinlösung⁴⁾, oder mittels Jod und Quecksilberoxyd⁵⁾. Nadel- oder prismenförmige Krystalle vom Schmelzp. 80°⁵⁾. Siedep. 285°—290°⁵⁾. Löslich in Benzol.

(β - oder) Isodurol (asymm. oder 1, 2, 3, 5-Tetramethylbenzol).

Mol.-Gewicht 134.

Zusammensetzung: 89,55% C, 10,45% H.



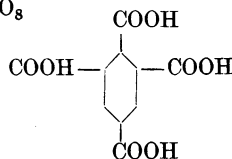
Vorkommen: Im Petroleum wie Durol (s. dieses).

Bildung: Aus Campher beim Behandeln mit Zinkchlorid oder Jod⁶⁾. Als Nebenprodukt aus Aceton bei der Einwirkung von Schwefelsäure⁷⁾. Aus Brommesitylen und Methyljodid mit Natrium⁸⁾ bei Gegenwart von Benzol⁹⁾.

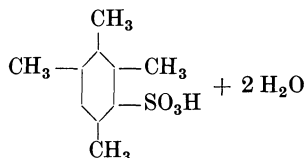
Darstellung: Aus Mesitylen und Methylchlorid oder -jodid mit Aluminiumchlorid. Man fügt zu Mesitylen $\frac{1}{5}$ Gewicht Aluminiumchlorid und leitet bei 80—85° Methylchlorid ein¹⁰⁾. Oder man erhitzt 100 g Mesitylen, 100 g Aluminiumchlorid und 140 g Methyljodid in Schwefelkohlenstoff zusammen 5 Tage lang¹¹⁾.

Physikalische Eigenschaften: Flüssigkeit. Erstarrt nicht in der Kältemischung. Siedep. 195—197°¹²⁾. Spez. Gewicht 0,8961 bei 0°/4°⁷⁾. Molekulare Verbrennungswärme wie beim Durol (s. dieses).

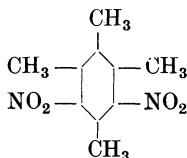
Chemische Eigenschaften: Oxydation mit verdünnter Salpetersäure liefert 3 isomere Säuren $C_{10}H_{12}O_2$ zu annähernd gleichen Teilen: 2, 3, 5-, 2, 4, 6- und 3, 4, 5-Trimethylbenzoesäure. Kaliumpermanganat oxydiert zu 3-Isodurylsäure¹³⁾ und bei genügend langer Einwirkung zu Mellophansäure $C_{10}H_6O_8$



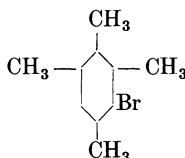
- 1) Jacobsen, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 2837—2838 [1887].
- 2) Fittig u. Jannasch, Zeitschr. f. Chemie **1870**, 161.
- 3) Friedel u. Crafts, Annales de Chim. et de Phys. [6] **1**, 515 [1884].
- 4) Edinger u. Goldberg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 2881 [1900].
- 5) Töhl, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 1522 [1892].
- 6) Armstrong u. Miller, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 2259 [1883].
- 7) Orndorff u. Young, Amer. Chem. Journ. **15**, 267 [1893].
- 8) Jannasch u. Weiler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 3441 [1893].
- 9) Jannasch, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **8**, 356 [1875].
- 10) Jacobsen, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 2629 [1881].
- 11) Claus u. Foecking, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 3097 [1887].
- 12) Bielefeldt, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **198**, 381 [1879].
- 13) Jacobsen, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 1853 [1882].

Isodurool-monosulfosäure $C_{10}H_{14}O_3S \cdot 2 H_2O$ 

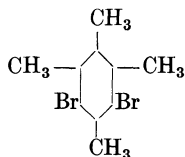
Entsteht bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Isodurool^{1) 2)}. Tafel- oder blattförmige Krystalle. Schmelzp. unterhalb 100° . Salze¹⁾.

Dinitroisodurool $C_{10}H_{12}O_4N_2$ 

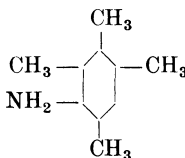
Entsteht bei der Nitrierung von Isodurool mittels einer Mischung von Salpeter- und Schwefelsäure²⁾. Feine durchsichtige Krystalle in Prismenform. Schmelzp. 156° . In kaltem Alkohol schwer, in heißem sehr leicht löslich.

Monobromisodurool $C_{10}H_{13}Br$ 

Flüssigkeit. Erstarrt in der Kältemischung zu blättrigen Krystallen. Siedep. $252-254^\circ$ ³⁾.

Dibromisodurool $C_{10}H_{12}Br_2$ 

Nadelförmige Krystalle vom Schmelzp. 199° ⁴⁾; 209° ²⁾. Schwer löslich in kaltem Alkohol.

Isoduridin, 4-Amino-1, 2, 3, 5-tetramethylbenzol $C_{10}H_{15}N$ 

Entsteht aus Pseudocumidin durch Erhitzen des salzsauren Salzes mit 1 Mol. Methylalkohol anfangs auf 200° und schließlich noch 10 Stunden auf 300° ⁵⁾. Auch aus Mesidin soll auf gleiche Weise die Base darstellbar sein⁵⁾, doch wird dieser Angabe widersprochen⁶⁾. Krystalle vom Schmelzp. $23-24^\circ$ ⁶⁾. Siedep. 255° ⁶⁾.

Wahrscheinlich ist mit dieser Base auch das aus salzsaurem Xylidin durch hohes Erhitzen mit Methylalkohol⁷⁾ gebildete **Aminotetramethylbenzol** $C_{10}H_{15}N = (CH_3)_4 \cdot C_6H \cdot NH_2$ identisch. Flüssigkeit. Erstarrt bei $+11^\circ$ zu Krystallen vom Schmelzp. 14° . Siedep. $252-253^\circ$. Spez. Gewicht 0,978 bei 24° .

1) Bielefeldt, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **198**, 381 [1879].

2) Jacobsen, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 1853 [1882].

3) Bielefeldt, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **198**, 388 [1879].

4) Jannasch, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **8**, 356 [1875].

5) Nölting u. Baumann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 1149 [1885].

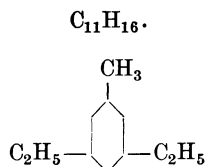
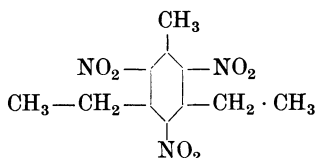
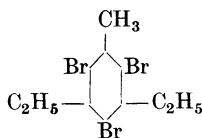
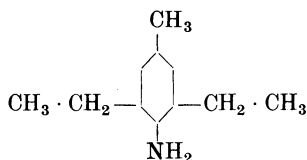
6) Limpach, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 642, 646 [1888].

7) Hofmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 1913 [1884].

Symm. oder 1,3,5-Diäthyltoluol (1-Methyl-3,5-diäthylbenzol).

Mol.-Gewicht 148.

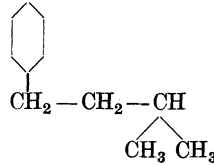
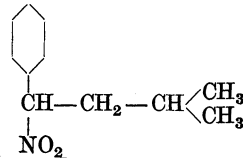
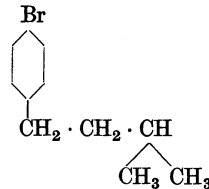
Zusammensetzung: 89,20% C, 10,80% H.

**Vorkommen:** Im Petroleum wie Durol (s. dieses).**Bildung:** Aus Methyläthylketon (2 Mol.) und Aceton (1 Mol.) bei Behandlung mit Schwefelsäure¹⁾.**Darstellung:** Man setzt zu Toluol Aluminiumchlorid zu, erhitzt zum Sieden und leitet während 3—4 Stunden Äthylen ein²⁾.**Physikalische Eigenschaften:** Flüssigkeit. Siedep. 199—200°. Spez. Gewicht 0,8790 bei 20°.**Chemische Eigenschaften:** Verdünnte Salpetersäure oxydiert zu Uvitinsäure.**Trinitro-s-diäthyltoluol, Trinitro-1-methyl-3,5-diäthylbenzol** $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_6\text{N}_3$ Entsteht beim Nitrieren des 1-Methyl-3,5-diäthylbenzols durch Eintragen in ein Gemisch von rauchender Salpetersäure und konz. Schwefelsäure³⁾. Gelbe, blättchenförmige Krystalle vom Schmelzp. 86—87°. Löslich in Alkohol.**(2,4,6-)Tribromdiäthyltoluol** $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{Br}_3$ Feine nadelförmige Krystalle vom Schmelzp. 206°⁴⁾. Schwer löslich in kaltem Alkohol.**4-Amino-1-methyl-3,5-diäthylbenzol** $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{N}$ Entsteht aus salzsaurem p-Toluidin durch andauerndes Erhitzen mit Äthylalkohol auf 300°. Flüssigkeit vom Siedep. 238°⁵⁾.1) Jacobsen, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 1434 [1881].2) Gattermann, Fritz u. Beck, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 1125 [1899].3) Gattermann, Fritz u. Beck, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 1126 [1899].4) Jacobsen, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **7**, 1435 [1874].5) Höchster Farbwerke, D. R. P. 67 844; Friedländers Fortschritte der Teerfabrikation **3**, 174.

Isoamylbenzol.

Mol.-Gewicht 148.

Zusammensetzung: 89,20% C, 10,80% H.

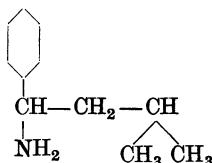
**Vorkommen:** Im Petroleum wie Duroil (s. dieses).**Bildung und Darstellung:** Aus Brombenzol und Isoamylbromid mit Natrium, bei Gegenwart von Benzol¹⁾. Durch Reduktion von Isobutylphenylketon mittels Jod und Phosphor²⁾.**Physikalische Eigenschaften:** Flüssigkeit. Siedep. 193°¹⁾. Spez. Gewicht 0,859 bei 12°¹⁾; 0,835 bei 18°²⁾.**Chemische Eigenschaften:** Chromsäuremischung oxydiert (doch nur sehr langsam) zu Benzoesäure. Beim Bromieren im direkten Sonnenlicht bildet sich ein fester Bromkörper vom Schmelzp. 128—129°³⁾.**Isoamylbenzolsulfosäure** $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{SO}_2 = \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CH} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---C}_6\text{H}_4\text{---SO}_3\text{H}$. Strahligkrystallinische Masse, äußerst zerfließlich⁴⁾.**1'-Nitroisoamylbenzol** $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{NO}_2$ Entsteht bei der Einwirkung von Salpetersäure auf „Pseudoamylbenzol“, ein Gemisch der Isomeren: Isoamylbenzol, Methylisopropylphenylmethan $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$ und Dimethyl-äthylphenylmethan $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, bei 105° [neben $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$]⁵⁾.Flüssigkeit vom Siedep. 159—161° bei 20 mm. Spez. Gewicht 1,08991 bei 0°/0°; 1,07362 bei 20°/0°. $n_D = 1,53140$ bei 20°.**p-Bromisoamylbenzol** $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{Br}$ Flüssigkeit vom Siedep. 253—255° (i. D.) bei 736 mm⁶⁾. Spez. Gewicht 1,2144 bei 75°⁶⁾. Ein Bromid $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_5\text{H}_{10}\text{Br}$ entsteht bei der Einwirkung von Brom auf Isoamylbenzol bei 150°⁷⁾.1) Fittig u. Tollens, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **131**, 313 [1864].2) Claus, Journ. f. prakt. Chemie [2] **46**, 490 [1892].3) Schramm, Monatshefte f. Chemie **9**, 622 [1888].4) Tollens u. Fittig, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **131**, 315 [1864].5) Konowalow u. Egorow, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **30**, 1031 [1898]; Chem. Centralbl. **1899**, I, 776.6) Schramm, Monatshefte f. Chemie **9**, 850 [1888].7) Schramm, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **218**, 393 [1883].

Dibromisoamylbenzol (Phenylisoamylbromid) $C_{11}H_{14}Br_2 = C_6H_5 \cdot C_5H_9Br_2$. Entsteht bei Einwirkung von 4 Atomen Brom auf Isoamylbenzol bei 150° , ferner aus Phenylisoamylen $C_6H_5 \cdot C_5H_9$ durch Addition von Brom. Krystalle in Gestalt seidglänzender Nadeln vom Schmelzpt. $128-129^\circ$ ¹⁾. In Alkohol schwer löslich, leicht in Äther, Benzol.

Tribromisoamylbenzol $C_{11}H_{13}Br_3 = C_6H_2Br_3 \cdot C_5H_{11}$. Entsteht bei der Einwirkung von Brom auf Isoamylbenzol, anfangs in der Kälte und danach durch Erhitzen im Rohr auf 100° ²⁾. Nadelförmige Krystalle vom Schmelzpt. 140° . Leicht löslich in heißem Alkohol.

Aminoisoamylbenzol $C_{11}H_{17}N = (CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$. Entsteht aus Isoamylalkohol und Anilin beim Erhitzen mit Zinkchlorid auf 270° ³⁾⁴⁾. Aus Isoamylphenol $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH$ durch Erhitzen mit Bromzinkammoniak und Ammoniumbromid auf $330-340^\circ$ ⁵⁾; aus salzsaurem Isoamylanilin $C_6H_5 \cdot NH(C_5H_{11}) \cdot HCl$ durch Umlagerung der Isoamylgruppe an den Kern, beim Erhitzen auf $300-340^\circ$ ⁶⁾. Flüssigkeit vom Siedep. $256-258^\circ$ ⁴⁾; $259-262^\circ$ ⁵⁾.

α -Aminoisoamylbenzol [1³-Aminometho(1³)-butylbenzol] $C_{11}H_{17}N$



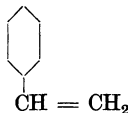
Entsteht aus 1¹-Nitro-isoamylbenzol durch Reduktion⁷⁾. Flüssigkeit vom Siedep. $232-235^\circ$ bei 756 mm.

Styrol (Phenyläthylen, Vinylbenzol).

Mol.-Gewicht 104.

Zusammensetzung: 92,34% C, 7,69% H.

C_8H_8 .



Vorkommen: Im flüssigen Storax⁸⁾ (zu 1—5%).

Bildung: Aus flüssigem Storax bei der Destillation mit Wasser, in geringer Menge. Bei der trocknen Destillation der Steinkohlen; findet sich daher im Teeröl (als Begleiter des Rohxylols)⁹⁾¹⁰⁾. Aus Drachenblut durch trockne Destillation¹¹⁾; oder durch Destillation mit Zinkstaub¹²⁾. Aus Zimtsäure bei längerem Kochen¹³⁾; bei der Destillation mit Kalk⁸⁾¹⁰⁾ oder Baryt¹⁴⁾; bei der Destillation des Kupfersalzes¹⁵⁾; mit Mineralsäuren (HCl, HBr, H_2SO_4) auf $150-240^\circ$ erhitzt, liefert Zimtsäure das polymere Distyrol¹⁶⁾. Aus Zimtalkohol (Styron) durch Reduktion mit 15proz. Natriumamalgam und wenig Wasser¹⁷⁾. Aus Methylphenyl-

1) Schramm, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **218**, 393 [1883].

2) Bigot u. Fittig, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **141**, 161 [1867].

3) Merz u. Weith, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 2346 [1881].

4) Calm, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 1642 [1882].

5) Lloyd, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 1257 [1887].

6) Hofmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **7**, 529 [1874].

7) Konowalow u. Egorow, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **30**, 1033 [1898]; Chem. Centralbl. **1899**, I, 776.

8) Simon, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **31**, 267 [1839].

9) Berthelot, Annalen d. Chemie u. Pharmazie, Suppl. **5**, 368 [1867].

10) Krämer u. Spilker, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 3169, 3269 [1890].

11) Glénard u. Boudault, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **53**, 325 [1845].

12) Bötsch, Monatshefte f. Chemie **1**, 610 [1880].

13) Howard, Jahresber. d. Chemie **1860**, 303.

14) Gerhardt u. Cahours, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **38**, 96 [1841].

15) Hempel, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **59**, 318 [1846].

16) Erlenmeyer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **135**, 122 [1865].

17) Hatton u. Hodgkinson, Journ. Chem. Soc. **39**, 319 [1881].

carbinol $C_6H_5 \cdot C(OH)H \cdot CH_3$ durch Wasserabspaltung mittels Phosphorsäure¹⁾; analog: aus Methylphenylcarbinol-Benzolat durch Destillation²⁾; aus Trichlormethylphenylcarbinol mit Zinkstaub und Alkohol³⁾ (neben ω -Chlorstyrol). Aus Phenylacetylen durch Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig⁴⁾. Aus Phenyläthylbromid beim Erhitzen⁵⁾; oder bei Einwirkung von alkoholischem Kali. Aus Acetylen beim Erhitzen bis zur Schmelzhitze des Glases⁶⁾. Aus Benzol und Äthylen beim Durchleiten durch ein Rohr bei Rotglut⁷⁾. Aus Benzol und Vinylbromid mit Aluminiumchlorid (neben bromiertem Äthyl- und Diäthylbenzol)⁸⁾ 9). Aus Benzol und Acetylen mit Aluminiumchlorid (neben Kohlenwasserstoffen $C_{14}H_{14}$)¹⁰⁾.

Darstellung: Aus Zimtsäure durch anhaltendes Kochen¹¹⁾. Aus (β)-Brom- oder Jodhydrozimtsäure mit kohlensaurem Alkali¹²⁾. Die Säure erhält man, indem man Zimtsäure mit (bei 0° gesättigter) Brom- (resp. Jod-) wasserstoffsäure einige Tage stehen läßt. Beim Versetzen mit überschüssiger Sodalösung bildet sich schon in der Kälte unter Abspaltung von Kohlendioxyd und Halogenwasserstoff Styrol. Bei Anwendung der Jodsäure ist die Ausbeute nahezu theoretisch.

Physikalische Eigenschaften: Flüssigkeit von angenehmem, aromatischem Geruch. Siedep. 145,5°¹³⁾; 144—144,5° (i. D.)¹²⁾; 146,2° (i. D.)¹⁴⁾; Siedep.₇₆₀ = 140°¹⁵⁾; = 145,5 bis 146°¹⁶⁾; Siedep.₁₇ = 43°¹⁶⁾. Spez. Gewicht 0,920¹⁷⁾ oder 0,925¹⁸⁾ oder 0,9251¹⁴⁾ bei 0°; 0,9329 bei 4°/4°¹⁹⁾; 0,910 bei 12,1°¹⁷⁾; 0,911 bei 15°/4°¹⁶⁾; 0,9234 bei 15°/15°¹⁹⁾; 0,908 bei 16,5°¹⁷⁾; 0,90595 bei 17°/4°¹³⁾; 0,9074 bei 20°/4°¹⁵⁾; 0,9167 bei 25°/25°¹⁹⁾; 0,899 bei 27,1°¹⁷⁾; 0,879 bei 51,5°¹⁷⁾; 0,852 bei 87°¹⁷⁾; 0,7926 bei 143°/4°²⁰⁾. Ausdehnung $V^t = 1 + 95069 \cdot 10^{-8} \cdot t + 11580 \cdot 10^{-10} \cdot t^2 + 16704 \cdot 10^{-13} \cdot t^3$ ¹⁴⁾. Ist optisch inaktiv²¹⁾; das aus Storax gewonnene Styrol zeigt jedoch Linksdrehung²¹⁾, die von Verunreinigungen herrührt²²⁾ 18). Stark lichtbrechend²³⁾; Brechungsvermögen $\mu_\alpha = 1,54030$ ¹⁵⁾; $n_D = 1,5457$ ¹⁶⁾. Magnetisches Drehungsvermögen 16,01 bei 18,7°¹⁹⁾. Löslichkeit: in Wasser unlöslich, mit Alkohol und Äther mischbar in jedem Verhältnis.

Chemische Eigenschaften: Polymerisiert sich sehr leicht zu Metastyrol (C_8H_8); allmählich schon bei gewöhnlicher Temperatur im Dunkeln bis zur Erreichung eines Grenzzustands. Licht, besonders direktes Sonnenlicht, beschleunigt den Prozeß²⁴⁾. Rasch erfolgt die Umwandlung beim Erhitzen im Rohr auf 300°, augenblicklich durch Einwirkung konz. Schwefelsäure. Auch freies, ungelöstes Jod wirkt polymerisierend, während es in gelöstem Zustande, ebenso wie schon freies Chlor und Brom, addiert wird unter Bildung von α - β -Dihalogenäthylbenzol. Chlor- und Bromwasserstoff werden addiert zu α -Halogenäthylbenzol²⁵⁾. Jodwasserstoff wirkt reduzierend und bildet Äthylbenzol. Natriumbisulfid lagert sich beim

1) Klages u. Allendorff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 1298 [1898].

2) Klages u. Allendorff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 1003 [1898].

3) Jocitsch, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **30**, 920 [1898]; Chem. Centralbl. **1899**, I, 607.

4) Aronstein u. Hollemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 1184 [1889].

5) Thorpe, Zeitschr. f. Chemie **1871**, 130.

6) Berthelot, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **141**, 181 [1867].

7) Berthelot, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **142**, 257 [1867].

8) Henriot u. Gilbert, Jahresber. d. Chemie **1884**, 561.

9) Anschütz, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **235**, 331 [1886].

10) Varet u. Vienne, Bulletin de la Soc. chim. **47**, 918 [1887].

11) Miller, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **189**, 339 [1877].

12) Fittig u. Binder, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **195**, 137 [1879]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 1983 [1882].

13) Nasini u. Bernheimer, Gazzetta chimica ital. **15**, 84 [1885].

14) Weger, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **221**, 68 [1883].

15) Brühl, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **235**, 13 [1886].

16) Biltz, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **296**, 274 [1897].

17) Lemoine, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **125**, 530 [1897].

18) Krakau, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 1260 [1878].

19) Perkin, Journ. Chem. Soc. **69**, 1246 [1896].

20) R. Schiff, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **220**, 93 [1883].

21) Berthelot, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **141**, 378 [1867].

22) Hoff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **9**, 5, 1339 [1876].

23) Hofmann u. Blyth, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **53**, 294 [1845].

24) Lemoine, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **129**, 719 [1899].

25) Richter, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 1709 [1893].

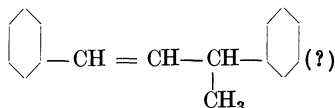
Kochen nicht an oder höchstens spurenweise¹⁾. Mit den Homologen des Benzols entstehen bei Anwesenheit von Schwefelsäure Kohlenwasserstoffe vom Typus C_nH_{2n-14} , z. B. mit Xylol β -Phenyl- α -tolylpropan²⁾. Mit Jod und Quecksilberoxyd bildet sich ein undefiniertes, jodhaltiges Öl, das mit konz. Silbernitratlösung Phenylacetaldehyd liefert³⁾. Verdünnte Salpetersäure oder Chromsäuremischung oxydieren zu Benzoesäure⁴⁾. Schwefel liefert beim Erhitzen auf 150° Styrolsulfid C_8H_8S , während sich bei stärkerem Erhitzen (auf 230°) 2, 4- und 2, 5-Diphenylthiophen und Äthylbenzol bilden⁵⁾. Verhalten⁶⁾.

Metastyrol $(C_8H_8)_x$. Entsteht durch Polymerisation des Styrols schon bei längerem Liegen, besonders bei höherer Temperatur; augenblicklich beim Erhitzen im Rohr auf 200°; oder durch Berührung mit konz. Schwefelsäure⁷⁾; oder durch Natriumbisulfidlösung bei 100—120° (neben einer Bisulfidverbindung $C_8H_8 \cdot NaHSO_3 = C_6H_5 \cdot CH \cdot CH_3$? vom Schmelzp.

306°)⁸⁾. Durchsichtige, glasartige, feste Masse. Geruchlos. Spez. Gewicht 1,054 bei 13°⁹⁾. Stark lichtbrechend. Optisch-inaktiv¹⁰⁾. Unlöslich in Wasser, Alkohol; sehr schwer löslich in siedendem Äther. Wird beim Destillieren in Styrol zurückverwandelt. Rauchende Salpetersäure nitriert beim Kochen zu Nitrometastyrol $(C_8H_7 \cdot NO_2)_x$ ¹¹⁾ einem amorphen, in Alkohol oder Äther unlöslichen Pulver.

Distyrole $C_{16}H_{16} = (C_8H_8)_2$. 1. **Festes Distyrol**. Entsteht aus Zimtsäure¹²⁾ oder aus zimtsaurem Kalk¹³⁾ beim Destillieren; ferner aus 1, 1, 2-Dibromäthylbenzol $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CH_2Br$ (aus Styrol durch Addition von Brom) beim Erhitzen mit Kalk¹⁴⁾; oder aus β -Truxillsäure $C_{18}H_{16}O_4$ durch Abspaltung von Kohlendioxyd beim Destillieren¹⁵⁾. Tafelförmige Krystalle vom Schmelzp. 124°¹⁵⁾.

2. Flüssiges Distyrol



Entsteht aus Zimtsäure durch Erhitzen mit Salzsäure auf 150—240°¹⁶⁾ oder beim Erhitzen mit 50 proz. Schwefelsäure (neben Distyrensäure $C_{17}H_{16}O_2$)¹⁷⁾; oder aus Styrol und m-Kresol durch Einwirkung von Eisessig und Schwefelsäure (neben Benzol-m-kresoläthan $C_6H_5 \cdot CH \cdot$

$C_6H_3 \cdot OH$)¹⁸⁾. Flüssigkeit vom Siedep. 310—312°¹⁷⁾. Spez. Gewicht 1,027 bei 0°; 1,016 bei 15°.

Dampfdichte: gefunden 7,1; berechnet 7,2. Zeigt, frisch destilliert, blaue Fluoreszenz, die nach einigem Stehen fast gänzlich verschwindet. Optisch-inaktiv. Durch längeres Kochen zerfällt es in Styrol, Toluol und Isopropylbenzol. Mit Chromsäuremischung entsteht als einziges Oxydationsprodukt Benzoesäure. Addiert leicht Brom (in Schwefelkohlenstofflösung)¹⁷⁾; das gebildete **Bromid** $C_{16}H_{16}Br_2$ kristallisiert in seideglänzenden Nadelchen vom Schmelzp. 102°¹⁷⁾, 238°¹⁵⁾, die sich leicht in Äther, Benzol, Schwefelkohlenstoff, heißem Alkohol, Eisessig oder Ligroin lösen.

1) Labbé, Bulletin de la Soc. chim. [3] **21**, 1077 [1899].

2) Königs u. Carl, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 3889 [1891].

3) Bougault, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **131**, 528 [1900].

4) Hofmann u. Blyth, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **53**, 294 [1845].

5) Baumann u. Fromm, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 890 [1895].

6) Berthelot, Bulletin de la Soc. chim. **6**, 295 [1866].

7) Berthelot, Bulletin de la Soc. chim. **6**, 296 [1866].

8) Miller, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **189**, 341 [1877].

9) Scharling, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **97**, 186 [1856].

10) Hoff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **9**, 1339 [1876].

11) Blyth u. Hofmann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **53**, 511 [1845].

12) Miller, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **189**, 340 [1879].

13) Engler u. Leist, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **6**, 256 [1873].

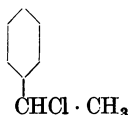
14) Radziszewski, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **6**, 494 [1873].

15) Liebermann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 2255 [1889].

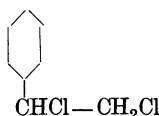
16) Erlenmeyer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **135**, 122 [1865].

17) E. Erdmann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **216**, 187 [1882].

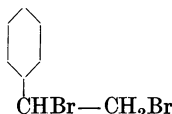
18) Königs u. Mai, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 2658 [1892].

1¹- oder α -Chloräthylbenzol C_8H_9Cl 

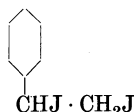
Entsteht aus Styrol durch Addition von Chlorwasserstoff¹⁾; ferner aus Methylphenylcarbinol $C_6H_5\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_3$, durch Einwirkung von Salzsäure unter Kühlung²⁾; aus Äthylbenzol durch Chlorieren in der Kälte im direkten Sonnenlichte³⁾. Flüssigkeit vom Siedep. 194° (unter schwacher Zersetzung).

Styrolchlorid $C_8H_8Cl_2$ 

Aus Styrol durch Addition von Chlor⁴⁾. Dicke Flüssigkeit, die sich nicht destillieren läßt. Gibt mit alkoholischem Kali ω -Chlorstyrol $C_6H_5\cdot\text{CH}=\text{CHCl}$.

Styrolbromid, 1¹, 1²-Dibromäthylbenzol $C_8H_8Br_2$ 

Entsteht aus Styrol durch Addition von Brom⁵⁾ und wird auf diesem Wege gewonnen^{6) 7)}; entsteht ferner bei der Einwirkung von Brom (4 Atomen) auf Äthylbenzol bei 150° ⁸⁾; oder indem man zu erhitztem reinen Äthylbenzol Brom zutropfen läßt⁹⁾; ferner bei der Einwirkung von Brom (2 Atomen) auf 1¹-Bromäthylbenzol (s. dort) bei 100° und unter Lichtabschluß¹⁰⁾. Nadel- oder blättchenförmige Krystalle. Schmelzpt. 73° ¹¹⁾; $74-74,5^\circ$ ⁷⁾. Siedet unter vermindertem Druck unzersetzt. Siedep. $139-141^\circ$ bei 15 mm¹²⁾. Schwer löslich in Benzol, leichter in (80 Proz.) Alkohol.

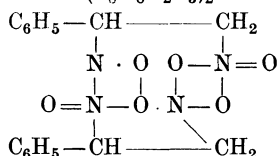
Styroljodid, 1¹, 2¹-Dijodäthylbenzol $C_8H_8J_2$ 

Entsteht aus Styrol beim Schütteln mit Jod in konz. Jodkalilösung¹³⁾. Krystalle. Sehr leicht zersetzlich (zu Jod und Metastyrol). In Äther leicht löslich.

Styrolsulfid C_8H_8S . Entsteht aus Styrol durch 12stündiges Erhitzen mit (1 Atom) Schwefel auf 155° ¹⁴⁾. Rötliche, ölige Flüssigkeit, die auch im Vakuum nur mit Zersetzung siedet.

Styrolnitrosylchlorid $C_8H_8\cdot\text{NOCl}$. Entsteht aus Styrol beim Einleiten von Nitrosylchlorid NOCl in eine konz. Chloroformlösung (1 Vol. : 1 Vol.) bei -10° ¹⁵⁾. Kleine nadel-förmige Krystalle vom Schmelzpt. 97° .

- 1) Schramm, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 1710 [1893].
- 2) Engler u. Bethge, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **7**, 1127 [1874].
- 3) Schramm, Monatshefte f. Chemie **8**, 102 [1887].
- 4) Blyth u. Hofmann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **53**, 309 [1845].
- 5) Blyth u. Hofmann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **53**, 306 [1845].
- 6) Glaser, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **154**, 154 [1870].
- 7) Zincke, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **216**, 288 [1882].
- 8) Radziszewski, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **6**, 493 [1873].
- 9) Friedel u. Balsohn, Bulletin de la Soc. chim. **35**, 55 [1881].
- 10) Schramm, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 354 [1885].
- 11) Miller, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 1450 [1878]. — Erdmann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **216**, 194 [1882].
- 12) Anschütz, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **235**, 328 [1886].
- 13) Berthelot, Bulletin de la Soc. chim. **6**, 295 [1866]; **7**, 277 [1867].
- 14) Michael, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 1636 [1895].
- 15) Tilden, Journ. Chem. Soc. **63**, 483 [1893].

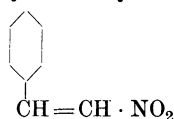
Styrolnitrite $C_8H_8N_2O_3$. α -Nitrit $(C_8H_8N_2O_3)_2$ 

Entsteht aus Styrol (in ätherischer Lösung) durch Einleiten salpetriger Dämpfe bei 0° ¹⁾ (daneben entsteht ω -Nitrostyrol); ferner bei der Einwirkung von Natriumnitrit auf Styrol in Eisessiglösung (neben einer Verbindung $C_8H_6N_3O_4$ [?]), grünliche nadelförmige Krystalle vom Schmelzpt. $103,5^\circ$, einer Verbindung $C_8H_7O_2$? vom Schmelzpt. 123° und einer Verbindung vom Schmelzpt. 200° ¹⁾). Krystalle vom Schmelzpt. 158° .

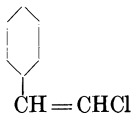
β -Nitrit $C_8H_8N_2O_3 = C_6H_5-CH-CH$. Entsteht aus α -Nitrit durch Kochen



mit Wasser¹⁾. Krystalle vom Schmelzpt. 96° . Löslich in Alkalien.

1²- (oder ω -)Nitrostyrol, Phenylnitroäthylen

Entsteht aus Styrol bei der Einwirkung von Salpetersäure in der Hitze²⁾ oder durch Einwirkung salpetriger Dämpfe bei 0° (in Ätherlösung)³⁾. Aus Zimtsäure beim Destillieren im Dampfstrom mit einer Natriumnitritlösung⁴⁾. Aus Benzaldehyd und Nitromethan in Gegenwart von Zinkchlorid bei 160° ³⁾ oder in Gegenwart von konz. methylalkoholischer Kalilauge⁵⁾. Gelbliche, rhombische, prismenförmige Krystalle von zimtartigem Geruche. Schmelzpt. 58° . Siedep. $250-260^\circ$ bei starker Zersetzung. Mit Wasserdampf flüchtig. In kaltem Wasser unlöslich; etwas leichter in heißem; leicht in Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff usw. Reizt die Tränendrüsen und zieht auf der Haut Blasen. Wird von rauchender Schwefelsäure gelöst unter Bildung von **o- und p-Nitrophenylnitroäthylen** $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot NO_2$, und zwar überwiegt in der Kälte die p-Verbindung, in der Wärme die o-Verbindung⁶⁾. Phenylnitroäthylen polymerisiert sich bei längerem Liegen am Lichte zu einer Verbindung unbekannter Molekulargröße, die in Alkohol schwerer löslich ist und daraus in atlasglänzenden, rhombischen Blättchen oder Nadeln krystallisiert⁶⁾. Schmelzpt. $172-180^\circ$, unscharf und unter Zersetzung. Ein anderes (?) Polymeres $(C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot NO_2)$ entsteht aus Phenylnitroäthylen unter der Einwirkung von Natriummalonsäureester⁷⁾. Weiß, amorph. Schmelzpt. gegen 280° . Unlöslich in den meisten Lösungsmitteln. o-⁸⁾, m-⁹⁾ und p-¹⁰⁾ Nitrostyrol $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH = CH_2$ werden aus den entsprechenden Nitrophenyl- β -brompropionsäuren $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 - CHBr \cdot COOH$ mit heißer Sodalösung erhalten.

 ω - oder 1²-Chlorstyrol C_8H_7Cl 

Entsteht aus Zimtsäure durch Einwirkung von Chlor in alkalischer Lösung oder von Salzsäure und Kaliumchlorat¹¹⁾; aus Phenylchlormilchsäure $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CHCl \cdot COOH$

1) Sommer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 1328 [1895]. — Vgl. Tönnies, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **13**, 1849 [1880].

2) Simon, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **31**, 269 [1839]. — Blyth u. Hofmann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **53**, 297 [1845].

3) Prieb, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **225**, 321, 328 [1884].

4) H. Erdmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 2773 [1891].

5) Thiele, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 1293 [1899].

6) Prieb, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **225**, 340, 347 [1884].

7) Vorländer u. Hermann, Chem. Centralbl. **1900**, I, 730.

8) Einhorn, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 2213 [1883].

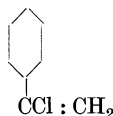
9) Prausnitz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 597 [1884].

10) Basler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 3005 [1883].

11) Stenhouse, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **55**, 1 [1845]; **57**, 79 [1846].

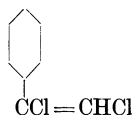
durch Erhitzen mit Wasser auf 200—220°¹⁾; aus Phenyldichlorpropionsäure $C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CHCl \cdot COOH$ durch Erwärmen mit Sodalösung auf dem Wasserbade (nahezu quantitativ!²⁾). Flüssigkeit, von hyacinthenähnlichem Geruche. Siedep. 199—199,2°²⁾; 199° bei 766 mm; 89° bei 17,5 mm²⁾; 112° bei 40 mm; 113° bei 44 mm²⁾; 195,5—196,5° bei 715 mm³⁾. Spez. Gewicht 1,1122 bei 15°/4°²⁾; 1,112 bei 23°; 1,104 bei 25°/4°²⁾; $n_D = 1,5808—1,5736$ ²⁾.

α - oder 1¹-Chlorstyrol



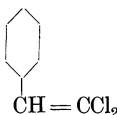
Entsteht aus Styrolchlorid C_6H_5Cl durch Destillation für sich oder mit Ätzkalk⁴⁾; ferner aus Acetophenonchlorid $C_6H_5 \cdot CCl_2 \cdot CH_3$ durch Erhitzen mit alkoholischem Kali⁵⁾. Flüssigkeit vom Schmelzp. 199°.

1¹, 1²-Dichlorstyrol $C_8H_6Cl_2$



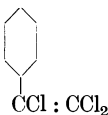
Entsteht aus Dijodstyrol durch Einwirkung von Quecksilberchlorid bei 110°⁶⁾; oder aus Dichloracetophenon $C_6H_5 \cdot CO \cdot CHCl_2$ durch Destillieren mit Phosphorpentachlorid⁷⁾. Flüssigkeit vom Siedep. 221°⁷⁾. Addiert Chlor unter Bildung von **Dichlorstyrolechlorid (1¹, 1¹, 1², 1²-Tetrachloräthylbenzol)** $C_6H_5 \cdot CCl_2 \cdot CHCl_2$, einer Flüssigkeit, die beim Destillieren Salzsäure abspaltet.

1², 1²-Dichlorstyrol



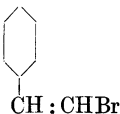
Entsteht aus Benzol und Chloral durch Kondensation mit Hilfe von Aluminiumchlorid⁸⁾, aus Phenyiltrichloräthan $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CCl_3$ mit alkoholischer Kalilauge⁸⁾; aus Trichlor-methylphenylcarbinol-Essigsäureester $C_6H_5 \cdot CH(OCO \cdot CH_3) \cdot CCl_3$ durch Behandlung mit Zinkspänen⁹⁾. Flüssigkeit vom Siedep. 220—222°⁹⁾; 225° bei 774 mm⁸⁾; 103,5° bei 15 mm⁸⁾; 123° bei 32 mm⁸⁾. Spez. Gewicht 1,2678 bei 0°/0°⁹⁾; 1,2499 bei 14°/0°⁹⁾; 1,2651 bei 15°/4°⁸⁾.

1¹, 1², 1²-Trichlorstyrol, Phenyiltrichloräthylen $C_8H_5Cl_3$



Entsteht aus Phenyltetrachloräthan durch Einwirkung alkoholischer Kalilauge¹⁰⁾. Flüssigkeit vom Siedep. 235° bei 751 mm; 121° bei 23 mm; 130° bei 31 mm. Spez. Gewicht 1,376 bei 15°/4°. $n_D = 1,5861$.

ω - oder 1²-Bromstyrol C_8H_7Br



1) Glaser, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **154**, 166 [1870].

2) Biltz, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **296**, 266 [1897].

3) Forrer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 983 [1884].

4) Blyth u. Hofmann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **53**, 310 [1845].

5) Friedel, Jahresber. d. Chemie **1868**, 411. — Erlenmeyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 1609 [1879].

6) Peratonner, Gazzetta chimica ital. **22**, II, 74 [1892].

7) Dyckerhoff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 120, 533 [1877].

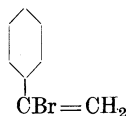
8) Biltz, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **296**, 259, 268 [1897].

9) Faworsky u. Jocitsch, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **30**, 998 [1898]; Chem. Centralbl. **1899**, I, 778.

10) Biltz, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **296**, 270 [1897].

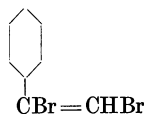
Entsteht aus Dibromhydrozimsäure $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot COOH$ (aus Zimtsäure mit Brom) beim Kochen mit Wasser¹⁾; oder bei 1stündigem Erhitzen mit 10proz. Sodalösung auf 100° (Darstellungsmethode)²⁾; aus zimtsaurem Alkali durch Behandlung der wässrigen Lösung mit Brom in der Wärme¹⁾; aus Tribrommethyl-Phenylcarbinol $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CBr_3$ (oder dessen Essigsäureester) bei Behandlung mit Zinkstaub in alkoholischer Lösung (neben Styrol)^{3) 4)}; aus Phenylbrommilchsäure $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CHBr \cdot COOH$ durch Erhitzen mit Wasser auf 200° ¹⁾. Flüssigkeit von Hyacinthenblütengeruch. Erstarrt in der Kältemischung zu Krystallen vom Schmelzp. $+7^\circ$. Siedep. $218-220^\circ$ ⁴⁾; $219-221^\circ$ (i. D.) unter geringer Zersetzung⁵⁾; 108° bei 20 mm²⁾; 122° bei 36 mm²⁾. Spez. Gewicht 1,4482 bei $0^\circ/0^\circ$ ⁴⁾; 1,4289 bei $19^\circ/0^\circ$ ⁴⁾; 1,39 bei $24,8^\circ$ ²⁾.

α - oder 1¹-Bromstyrol C_6H_7Br



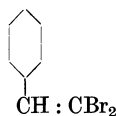
Entsteht aus Phenylacetylen $C_6H_5 \cdot C \equiv CH$ durch Addition von (trocknem) Bromwasserstoff in Eisessiglösung⁶⁾. Aus Styroldibromid bildet sich bei Einwirkung von Wasser bei 190° ⁷⁾, oder von Kaliumacetat und Alkohol⁸⁾, oder von alkoholischem Kali¹⁾ ein Gemisch, das wahrscheinlich aus ω - und α -Bromstyrol besteht⁶⁾. Flüssigkeit vom Siedep. $86-87^\circ$ bei 14 mm. Spez. Gewicht 1,38 bei 21° .

1¹, 1²-Dibromstyrol, Phenylacetylendibromid $C_6H_5Br_2$



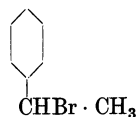
Entsteht aus Phenylacetylen durch Addition von Brom⁶⁾. Ölige Flüssigkeit von angenehmem Geruch. Siedep. $132-135^\circ$ bei 15 mm.

ω - oder 1², 1²-Dibromstyrol



Entsteht aus ω -Bromstyroldibromiol $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr_2$ durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge⁶⁾. Ölige Flüssigkeit von angenehmem Geruche. Siedep. $135-136^\circ$ bei 17 mm; 144° bei 24 mm. Spez. Gewicht 1,819 bei 22° . Ein Dibromstyrol unaugeklärter Struktur⁹⁾ bildet sich aus β -Phenyltribrompropionsäure $C_6H_5 \cdot C_2HBr_3 \cdot COOH$ beim Erhitzen mit Wasser. Ölige Flüssigkeit vom Siedep. $253-254^\circ$ (unter schwacher Zersetzung). Mit Wasserdampf flüchtig.

1¹- oder α -Bromäthylbenzol C_8H_9Br



1) Glaser, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **154**, 168 [1870].

2) Nef, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **308**, 267 [1899].

3) Jocitsch, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **30**, 920 [1898]; Chem. Centralbl. **1899**, I, 607.

4) Faworsky u. Jocitsch, Journ. d. russ. physikal. chem. Gesellschaft **30**, 998 [1898]; Chem. Centralbl. **1899**, I, 778.

5) Fittig, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **195**, 142 [1879].

6) Nef, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **308**, 271, 273, 310 [1899].

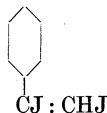
7) Radziszewski, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **6**, 493 [1873].

8) Zincke, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **216**, 290 [1882].

9) Kinnicutt u. Palmer, Amer. Chem. Journ. **5**, 385 [1883].

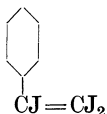
Entsteht aus Styrol durch Addition von Bromwasserstoff¹⁾, indem man ein Gemenge der beiden tagelang stehen läßt²⁾; entsteht ferner durch Einwirkung von dampfförmigem Brom auf siedendes Äthylbenzol³⁾ oder beim Bromieren des Äthylbenzols am Licht, namentlich im direkten Sonnenlicht⁴⁾; ferner aus Methylphenylcarbinol $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ beim Behandeln mit Bromwasserstoff⁵⁾ 6). Gelbliche Flüssigkeit von rosenähnlichem Geruch, ähnlich dem Benzylchlorid. Zersetzt sich beim Erhitzen in Styrol und Bromwasserstoff; läßt sich jedoch unter vermindertem Druck destillieren. Siedep. 148—152° bei 500 mm⁷⁾; 97° bei 17 mm⁸⁾. Spez. Gewicht 1,3108 bei 23°. Bei der Behandlung mit Brom bildet sich im direkten Sonnenlicht 1¹, 1¹-Dibromäthylbenzol $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CBr}_2 \cdot \text{CH}_3$, im diffusen Licht daneben auch Styrolbromid $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_2\text{Br}$, während im Dunkeln und bei 100° nur das letztere entsteht⁴⁾ (s. dort).

1¹, 1²-Dijodstyrol, Phenylacetylenjodid $\text{C}_8\text{H}_6\text{J}_2$



Entsteht aus Phenylacetylen durch Addition von Jod (in Jodkalilösung); oder aus Zimtsäurejodid durch Erhitzen mit Wasser auf 110°; oder aus Phenyljodacetylen beim Stehen mit Jodwasserstoff in gesättigter Eisessiglösung⁹⁾. Blattförmige Krystalle vom Schmelzpt. 76°.

1¹, 1², 1²-Trijodstyrol, Phenyltrijodäthylen $\text{C}_8\text{H}_5\text{J}_3$

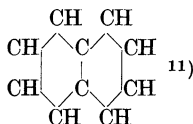


Entsteht aus Phenyljodacetylen durch Addition von Jod (in Schwefelkohlenstofflösung)¹⁰⁾; oder aus Phenylacetylen Silber mit Jod (in Jodkalilösung)¹⁰⁾; oder aus Zimtsäurejodid durch Erhitzen mit Wasser auf 140°⁹⁾. Nadelförmige Krystalle vom Schmelzpt. 108°.

Naphthalin (Naphthen).

Mol.-Gewicht 128.

Zusammensetzung: 93,75% C, 6,25% H.



Vorkommen: Im Petroleum von Rangun (Ostindien)¹²⁾; in geringer Menge im Petroleum von Tegernsee und Ölheim (Hannover)¹³⁾.

1) Schramm, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 1710 [1893].

2) Bernthsen u. Bender, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 1983 [1882].

3) Berthelot, Bulletin de la Soc. chim. **10**, 343 [1868].

4) Schramm, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 351 [1885].

5) Radziszewski, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **7**, 142 [1874].

6) Engler u. Bethge, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **7**, 1126 [1874].

7) Thorpe, Zeitschr. f. Chemie **1871**, 131.

8) Anschütz, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **235**, 328 [1886].

9) Peratonner, Gazzetta chimica ital. **22**, II, 69, 79 [1892].

10) Liebermann u. Sachse, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 4115 [1891].

11) Konfiguration und räumliche Anordnung s. Sachse, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 2534 [1888]. — Ciamician, Gazzetta chimica ital. **21**, II, 105 [1888].

12) Warren de la Rue u. Storer, Zeitschr. f. Chemie **1868**, 232. — Warren de la Rue u. H. Müller, Mem. Amer. Acad. **9**.

13) Krämer, Sitzungsber. d. Ver. z. Bef. d. Gewerbefl. **1885**, 299. — Krämer u. Böttcher, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 595 [1887].

Bildung: Bei der trocknen Destillation der Stein- und Braunkohlen; findet sich daher im Teer der Stein- 1) und Braunkohlen²⁾. Durch pyrogene Kondensationen aus zahlreichen organischen Verbindungen. Beim Durchleiten von Acetylen, Äthylen, Toluol, eines Gemisches von Acetylen und Benzol³⁾; ferner von Äther, Essigsäure, Campher, flüchtigen Ölen⁴⁾, Alkohol⁵⁾ usw. durch glühende Röhren. Beim Durchleiten von Petroleum⁶⁾ oder Holzteer⁷⁾ durch glühende Röhren, die mit Kohlestückchen beschickt sind. Beim Leiten von Isobutylbenzol über glühendes Bleioxyd⁸⁾. Beim Leiten von dampfförmigem Phenylbutylen oder -bromid über glühenden Ätzkalk⁹⁾.

Darstellung: Aus dem Steinkohlenteer durch Auskrystallisieren aus den zwischen 180 und 220° siedenden Anteilen. Die Reinigung erfolgt durch Waschen mit Natronlauge, mit verdünnter Schwefelsäure und Destillation mit Wasserdampf oder durch wiederholtes Erhitzen mit wenig rauchender Schwefelsäure auf 180° und darauffolgende Destillation mit Wasserdampf¹⁰⁾. Phenole, die eine Rotfärbung der Krystalle veranlassen, kann man durch Erhitzen mit wenig Braunstein und konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade während 15—20 Minuten beseitigen¹¹⁾. Darstellung im großen¹²⁾. Reines Naphthalin darf beim Erhitzen mit geschmolzenem Antimontrichlorid keine Rotfärbung zeigen¹³⁾.

Quantitative Bestimmung: Man erhitzt mit einer gemessenen Menge wässriger $\frac{1}{20}$ n-Pikrinsäurelösung und titriert den Überschuß an Pikrinsäure mit $\frac{1}{10}$ n-Barytlösung und Lackmold zurück¹⁴⁾. Bestimmung im Steinkohlengas¹⁵⁾.

Physiologische Eigenschaften: Ruft bei reichlichem Einatmen (gelegentlich der Verwendung als Mottenschutzmittel) Kopfschmerzen, Übelkeit und Erbrechen hervor. Bei äußerlicher Anwendung gegen Krätze und Geschwüre bewirkt es Hautentzündung, und bei der innerlichen Magendarmreizung, nach der Resorption auch entzündliche Veränderungen der Ausscheidungsorgane. Der entleerte Harn wird braunrot oder dunkelt nach. Eine besondere Erkrankung, die bei Arbeitern auftritt, welche dem Staub und den Dämpfen von Naphthalin ausgesetzt waren, ist eine oberflächliche Hornhauttrübung. Bei Verfütterung kann leicht der sogenannte Naphthalinkatarakt hervorgerufen werden, eine Linsentrübung, die durch Zunahme der Kammerwassersalze bedingt wird. — **Monobromnaphthalin** und **Monochlornaphthalin** rufen beim Hunde profuse Durchfälle hervor. Erscheinen im Harn größtenteils unoxydiert in einer durch Salzsäure zerlegbaren Verbindung¹⁶⁾. Naphthalin besitzt keine mikroben- und insekten-tötende Wirkung, mangels einer katalytischen Fähigkeit, Sauerstoff zu übertragen¹⁷⁾.

Physikalische Eigenschaften: Krystalle in Form von Blättchen oder monoklinen Tafeln¹⁸⁾ ¹⁹⁾, besitzen charakteristischen, gewürzhaften Geruch; mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Schmelzp. 80,06° ²⁰⁾; Änderung des Schmelzpunktes durch Druck²¹⁾.

-
- 1) Kidd, Berzelius' Jahresber. **3**, 186.
 2) Heusler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 2744 [1897].
 3) Berthelot, Bulletin de la Soc. chim. **7**, 218, 278, 306 [1867].
 4) Berthelot, Jahresber. d. Chemie **1851**, 437, 504.
 5) Reichenbach, Berzelius' Jahresber. **12**, 37.
 6) Letny, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 1210 [1878].
 7) Atterberg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 1222 [1878].
 8) Wreden u. Zustowicz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **9**, 1606 [1877].
 9) Aronheim, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **171**, 233 [1874].
 10) Stenhouse u. Groves, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **9**, 683 [1876].
 11) Lunge, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 1756 [1881].
 12) Vohl, Journ. f. prakt. Chemie **102**, 29 [1867]. — Ballo, Jahresber. d. Chemie **1871**, 755.
 13) Smith, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 1420 [1879].
 14) Küster, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 1101 [1894].
 15) Colman u. Smith, Chem. Centralbl. **1900**, I, 877.
 16) Kobert, Lehrbuch der Intoxikationen. 2. Aufl. Stuttgart 1906. S. 672—674. Dasselbst reichliche Literaturübersicht.
 17) Berthelot, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **137**, 953 [1903]; Annales de Chim. et de Phys. [8] **2**, 181 [1904].
 18) Groth, Jahresber. d. Chemie **1870**, 4.
 19) Negri, Gazzetta chimica ital. **23**, II, 379 [1893].
 20) Mills, Philos. Mag. [5] **14**, 27.
 21) Hulett, Zeitschr. f. physikal. Chemie **28**, 664 [1899].

Siedepunkte¹⁾:

215,7° bei 720,39 mm	216,9° bei 740,35 mm	217,8° bei 753,90 mm
215,9° „ 723,69 „	217,1° „ 743,72 „	218,0° „ 759,02 „
216,1° „ 727,0 „	217,3° „ 747,10 „	218,21° „ 760,74 „
216,3° „ 730,31 „	217,5° „ 750,50 „	218,3° „ 764,18 „
216,5° „ 733,65 „	217,6° „ 752,20 „	218,5° „ 767,63 „
216,7° „ 736,99 „		

Spez. Gewicht 1,145 bei 4°²⁾; 1,1517 bei 15°³⁾; 1,0070 bei 25°/25°⁴⁾; (flüssig) 0,982 bei 79°/0°⁵⁾; 1,0056 bei 95°/95°⁴⁾; 0,96208 bei 98,4°/4°⁶⁾; 0,9628 bei 99°/0°⁷⁾; bei t° (flüssig) 0,9777 — 0,0002676 (t — 80°) — 0,000059538 (t — 80°)^{2 s)}. Dampfdruck⁹⁾. Verbrennungswärme für 1 g = 9,295 Cal.¹⁰⁾; molekul. = 1240,1 und 1241,1 Cal.¹¹⁾. Ausdehnung⁵⁾ [$V_{790} = 1$] $V_t = 1 + 82314 \cdot 10^{-8} (t - 79) + 4155 \cdot 10^{-10} (t - 79)^2 + 39971 \cdot 10^{-13} (t - 79)^3$. Oberflächenspannung¹²⁾. Brechungsvermögen⁶⁾; molekul. = 78,08¹³⁾. Absorptionsspektrum der Lösungen¹⁴⁾. Magnetisches Drehungsvermögen 25,13 bei 15,8°⁴⁾. Löslichkeit: in Äther sehr leicht löslich; ebenso in siedendem abs. Alkohol und siedendem Toluol.

100 T. Methylalkohol lösen	8, 1 T. Naphthalin bei 19,5° ¹⁵⁾
100 T. abs. Alkohol	„ 5,29 T. „ „ 15° ¹⁶⁾
100 T. abs. Alkohol	„ 9, 5 T. „ „ 19,5° ¹⁵⁾
100 T. Toluol	„ 31,94 T. „ „ 16,5° ¹⁶⁾

Löslichkeit in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Hexan¹⁷⁾. Leicht löslich in flüssigem Schwefeldioxyd mit grünlich-gelber Farbe¹⁸⁾.

Chemische Eigenschaften: Beim Durchleiten von Naphthalindampf durch eine rotglühende Röhre, die mit Kohlenstückchen beschickt ist, entsteht β - β -Dinaphthyl ($C_{10}H_7$)₂ in geringer Menge. Man erhält mehr Dinaphthyl, wenn man zugleich Antimontrichlorid oder Zinnchlorid durchleitet. Leitet man Naphthalindampf mit Äthylen durch ein glühendes Rohr, so bilden sich außer Dinaphthyl geringe Mengen von Phenanthren und Acenaphthen¹⁹⁾. Oxydation mit verdünnter Salpetersäure bei 130°²⁰⁾ führt zu Phthalsäure; ebenso mit Kaliumpermanganat oder Chromsäuremischung²¹⁾. Permanganate oder Manganate oxydieren zu Phthalsäure und Phenylglyoxyl-o-carbonsäure²²⁾ 23). — Braunstein und verdünnte Schwefelsäure liefert Phthalsäure und Dinaphthyl²¹⁾. Chromsäure und Essigsäure oxydiert zu α -Naphthochinon. Chromylchlorid liefert Dichlornaphthochinon. Durch Schwefelsäure bei Gegenwart von Quecksilber wird Naphthalin glatt zu Phthalsäure oxydiert (s. weiter unten). Reduktion mit Natrium und Äthylalkohol liefert Dihydronaphthalin, mit Natrium und Amylalkohol (Fuselöl) Tetrahydronaphthalin. Jodwasserstoff und Phosphor reduzieren beim Erhitzen

1) Crafts, Bulletin de la Soc. chim. **39**, 282 [1883].

2) Schröder, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 1613 [1879].

3) Vohl, Journ. f. prakt. Chemie **102**, 29 [1867].

4) Perkin, Journ. Chem. Soc. **69**, 1195 [1896].

5) Lossen u. Zander, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **225**, 111 [1884].

6) Nasini u. Bernheimer, Gazzetta chimica ital. **15**, 84 [1885].

7) Alluard, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **113**, 159 [1860].

8) R. Schiff, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **223**, 261 [1884].

9) Allen, Journ. Chem. Soc. **77**, 400 [1900].

10) Stohmann, Journ. f. prakt. Chemie [2] **31**, 295 [1885].

11) Berthelot, Annales de Chim. et de Phys. [6] **13**, 303 [1888].

12) Dutoit u. Friderich, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **130**, 329 [1900].

13) Kanonnikow, Journ. f. prakt. Chemie [2] **31**, 348 [1885].

14) Hartley, Journ. Chem. Soc. **39**, 161 [1881].

15) Lobry, Zeitschr. f. physikal. Chemie **10**, 784 [1892].

16) Bechi, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 1978 [1879].

17) Etard, Bulletin de la Soc. chim. [3] **9**, 86 [1893].

18) Walden, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 2864 [1899].

19) Ferko, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 663 [1887].

20) Beilstein u. Kurbatow, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **202**, 215 [1880].

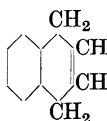
21) Lossen, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **144**, 71 [1867].

22) Tscherniac, D. R. P. 79 693, 86 914; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 139 [1898]; Friedländers Fortschritte der Teerfarbenfabrikation **4**, 162—163.

23) Procházka, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 3108 [1897].

zu einem Gemisch von Kohlenwasserstoffen $C_{10}H_{10}$ bis $C_{10}H_{20}$. Chlor lagert sich direkt an zu Naphthalindi- und -tetrachlorid ($C_{10}H_8Cl_2$ und $C_{10}H_8Cl_4$); ein Überschuß wirkt substituierend. Brom wirkt nur substituierend. — Verhalten gegen Jod bei 250° ¹⁾. Unterchlorige Säure wird addiert unter Bildung von Naphthendichlorhydrin $C_{10}H_8(OH)_2Cl_2$. Mit Chlordioxyd entstehen 3 isomere Dichlornaphthaline²⁾. Beim Durchleiten von Naphthalindampf mit Cyan durch ein glühendes Rohr entsteht das Nitril der α -Naphthoesäure. Bromcyan gibt beim Erhitzen auf 250° Bromnaphthalin³⁾. Schwefelchlorür liefert beim Erhitzen Dichlornaphthalin unter Entwicklung von Chlorwasserstoff⁴⁾. Mit Bromschwefel und Salpetersäure entsteht α -Bromnaphthalin⁵⁾ (daneben wenig Nitronaphthalin), mit Jodschwefel und Salpetersäure ein Gemenge von α - und β -Jodnaphthalin und Nitronaphthalin⁵⁾. Beim Nitrieren entsteht α - (nicht β -)Nitronaphthalin⁶⁾; daneben Dinitronaphthaline, besonders (1, 5- und 1, 8-)⁷⁾ bei höherer Temperatur. Ebenso liefert Erhitzen mit Kaliumnitrat und Kaliumhydrogensulfat auf 150 — 160° oder mit Natriumnitrat und Natriumhydrogensulfat auf 350° nur α -, kein β -Nitronaphthalin⁸⁾. Stickstoffperoxyd (NO_2) liefert Mono- und Dinitronaphthalin; erfolgt die Einwirkung bei 100° , so entstehen außerdem Tetraoxynaphthalin $C_{10}H_4(OH)_4$, farnkrautähnliche Krystalle vom Schmelzpt. 225° und Naphthodichinon $C_{10}H_4O_4$, lange, prismenförmige Krystalle vom Schmelzpt. 131° ⁹⁾. Beim Sulfurieren entsteht zuerst α -Sulfosäure, dann 1, 5-Disulfosäure; mit rauchender Schwefelsäure entstehen 1, 3, 5-, 1, 3, 6-Trisulfosäure und andere Polysulfosäuren¹⁰⁾¹¹⁾. Erhitzen mit Schwefelsäuremonohydrat und Quecksilbersulfat auf 200° und höher führt zu Phthalsäure und Sulfophthalsäure¹²⁾. Einwirkung von Aluminiumchlorid (20%) bei 100 — 160° führt zu Isodinaphthyl und anderen Produkten; überschüssiges Chloraluminium liefert Benzol und hydrierte Naphthaline¹³⁾. Naphthalin und Methyljodid mit Aluminiumchlorid geben kein Methylnaphthalin. Äthyljodid liefert bei gleicher Behandlung β -Äthylnaphthalin, daneben spurenweise die α -Verbindung. Ebenso reagieren Isopropyl- und Isoamyljodid. Hohe Temperatur und lange Dauer der Einwirkung begünstigt hierbei die Bildung des β -Derivates¹⁴⁾. Aus Naphthalin und Äthylenbromid mit Aluminiumchlorid bilden sich α - und β -Methylnaphthalin, β - β -Dinaphthyl und andere Kohlenwasserstoffe. Aus Naphthalin und Trichlornitromethan $CCl_3(NO_2)$ mit Aluminiumchlorid entsteht, beim Behandeln des Einwirkungsproduktes mit Wasser, Tri-naphthylcarbinol ($C_{10}H_7$)₃C(OH).

Naphthalindihydrür $C_{10}H_{10}$



Wird dargestellt aus Naphthalin durch Reduktion mit Natrium und abs. Alkohol¹⁵⁾; in gleicher Weise auch aus α - oder β -Naphthonitril (neben $C_{10}H_{11} \cdot CH_2 \cdot NH_2$)¹⁵⁾; ferner aus α , c -Tetrahydronaphthol beim Erhitzen mit festem Kali¹⁶⁾; oder aus Tetrahydrür durch Einwirkung

1) Bleunard u. Frau, Jahresber. d. Chemie **1882**, 428.

2) Hermann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **151**, 79 [1869].

3) Merz u. Weith, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 756 [1877].

4) Laurent, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **76**, 301 [1850].

5) Edinger u. Goldberg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 2882, 2885 [1900].

6) Beilstein u. Kuhlberg, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **169**, 83 [1873]. — Vgl. Laurent, Annales de Chim. et de Phys. [2] **59**, 378 [1835].

7) Darmstädter u. Wichelhaus, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **152**, 301 [1869].

8) Nägeli, Bulletin de la Soc. chim. [3] **21**, 786 [1900].

9) Leeds, Amer. Chem. Journ. **2**, 233 [1880].

10) Erdmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 3186 [1899].

11) Gürke u. Rudolph, D. R. P. 38 281; Friedländers Fortschritte der Teerfarbenfabrikation **1**, 385.

12) Badische Anilin- u. Sodafabrik, D. R. P. 91 202; Friedländers Fortschritte der Teerfarbenfabrikation **4**, 164.

13) Friedel u. Crafts, Bulletin de la Soc. chim. **39**, 195 [1883].

14) Roux, Annales de Chim. et de Phys. [6] **12**, 357 [1887].

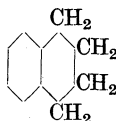
15) Bamberger u. Lodter, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 1705, 1711, 3075 [1887]; Annalen der Chemie u. Pharmazie **288**, 75 [1895].

16) Bamberger u. Lodter, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 208 [1890].

von Brom (in Schwefelkohlenstofflösung)¹⁾. Flüssigkeit; erstarrt in einer Kältemischung zu großen glasglänzenden, tafelförmigen Krystallen vom Schmelzp. 15,5°²⁾. Siedep. 212°¹⁾.

Naphthalintetrahydrüre C₁₀H₁₂. **α-Verbindung** wird aus Naphthalin dargestellt durch Reduktion mit Jodwasserstoff (vom Siedep. 127°) und Phosphor bei 215—225° während 6—8 Stunden³⁾; entsteht auch durch Erhitzen mit Phosphoniumjodid auf 170—190°⁴⁾. Flüssigkeit von etwas durchdringendem Geruche. Siedep. 205° (i. D.). Spez. Gewicht 0,981 bei 12,5°. Liefert mit Brom ein Substitutionsprodukt, mit Schwefelsäure eine Sulfosäure³⁾.

β-Verbindung



Entsteht aus Naphthalin durch Reduktion mit der gleichen Gewichtsmenge Natrium in amylnalkoholischer Lösung⁵⁾; außerdem aus α-Tetrahydronaphthylhydrazin C₁₀H₁₁·NH·NH₂ durch Kochen mit Kupfersulfatlösung⁶⁾; oder aus Tetrahydronaphthylenoxyd C₁₀H₁₀—O durch 8stündiges Erhitzen mit Jodwasserstoff und Phosphor auf 180°⁷⁾. Ölige Flüssigkeit vom Siedep. 204,5—205° (i. D.) bei 716 mm. Spez. Gewicht 0,978 bei 17°.

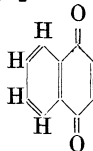
Naphthalinhexahydriir C₁₀H₁₄. Entsteht aus Naphthalin durch 55stündiges Erhitzen mit bei 0° gesättigtem Jodwasserstoff und (wenig) rotem Phosphor auf 245°⁸⁾; oder durch 8—10stündiges Erhitzen mit der 1½fachen Menge Jodwasserstoff vom Siedep. 127° und der etwa halben Gewichtsmenge roten Phosphors auf 240—250°¹⁾. Flüssigkeit vom Siedep. 199,5—200° (i. D.)¹⁾; 204,5—205,5° (i. D.)⁹⁾. Spez. Gewicht 0,952⁸⁾; 0,9419 bei 0°¹⁰⁾; 0,934 bei 23°/0°⁸⁾. Volumen bei t° (Volumen bei 0° = 1) = 1 + 7983 · 10⁻⁷ · t + 70012 · 10⁻¹¹ · t² + 14737 · 10⁻¹³ · t³¹⁰⁾. Brechungsvermögen⁹⁾. Absorbiert Sauerstoff aus der Luft. Liefert mit rauchender Schwefelsäure 2 Disulfosäuren.

Naphthalinoktohydriir C₁₀H₁₆. Wird aus Naphthalin dargestellt durch 15—20stündiges Erhitzen mit der ungefähr 2fachen Gewichtsmenge Jodwasserstoff vom spez. Gewicht 1,7 und rotem Phosphor auf 260—265°¹¹⁾. Flüssigkeit von terpeninölähnlichem Geruche. Siedep. 185—190°. Spez. Gewicht 0,910 bei 0°; 0,892 bei 22°/0°. Absorbiert aus der Luft Sauerstoff.

Naphthalindekahydriir C₁₀H₁₈. Wird aus Naphthalin dargestellt durch 36stündiges Erhitzen mit überschüssigem, bei 0° gesättigtem Jodwasserstoff und etwas rotem Phosphor auf 260°¹²⁾. Flüssigkeit vom Siedep. 173—180°. Spez. Gewicht 0,851 bei 0°; 0,837 bei 19°/0°.

Naphthalindodekahydriir C₁₀H₂₀. Entsteht aus Naphthalin durch 48stündiges Erhitzen mit sehr viel überschüssigem, bei 0° gesättigtem Jodwasserstoff auf 280°¹³⁾. Flüssigkeit von petroleumähnlichem Geruche. Siedep. 153—158°. Spez. Gewicht 0,802 bei 0°; 0,788 bei 23°/0°.

α- oder 1,4-Naphthochinon C₁₀H₆O₂



1) Gräbe u. Guye, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 3032 [1883].

2) Bamberger u. Lodter, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 1705, 1711, 3075 [1887]; Annalen der Chemie u. Pharmazie **288**, 75 [1895].

3) Gräbe u. Guye, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 3028 [1883]. — Vgl. Gräbe, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **5**, 678 [1872].

4) Baeyer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **155**, 276 [1870].

5) Bamberger u. Kitschelt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 1561 [1890].

6) Bamberger u. Bordt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 631 [1889].

7) Bamberger u. Lodter, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **288**, 94 [1895].

8) Wreden u. Znatowicz, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **9**, 183 [1877].

9) Nasini u. Bernheimer, Gazzetta chimica ital. **15**, 84 [1885].

10) Lossen u. Zander, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **225**, 112 [1884].

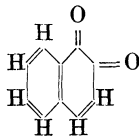
11) Guye, Inaug.-Diss. Genf 1884. S. 62.

12) Wreden, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **8**, 149 [1876].

13) Wreden, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **187**, 164 [1877].

Entsteht aus Naphthalin durch Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung¹⁾; ferner durch Oxydation zahlreicher Naphthalinderivate mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure oder mit Chromsäure und Eisessig, wie α -Naphthylamin²⁾, 1,4-Naphthylendiamin³⁾, 4-Amino- α -naphthol³⁾, 1,4-Naphthylaminosulfosäure²⁾, α -Naphtholacetat⁴⁾. Gelbe nadelförmige Krystalle des triklinen Systems. Schmelzp. 125°. Leicht mit Wasserdampf flüchtig. Sublimierbar (schon unterhalb 100°). Hat charakteristischen Chinongeruch, wie Benzochinon.

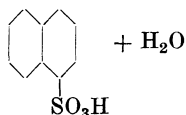
β - oder 1,2-Naphthochinon $C_{10}H_6O_2$



Wird durch Oxydation aus α -Amino- β -naphthol⁵⁾, bzw. von β -Amino- α -naphthol⁶⁾ erhalten. Nicht flüchtige geruchlose, leicht zersetzbare Krystalle, deren Zersetzungspunkt 115—120° ist.

Naphthalinmonosulfosäuren $C_{10}H_7SO_3$. Durch Einwirkung konz. Schwefelsäure auf Naphthalin entstehen α - und β -Monosulfosäure⁷⁾ ⁸⁾ (daneben auch Disulfosäuren). Beide Isomere scheinen auch bei Anwendung von Schwefelsäureanhydrid⁸⁾ oder Chlorsulfonsäure⁹⁾ sich zu bilden. Höhere Temperatur¹⁰⁾ und Überschuß an Schwefelsäure begünstigt die Bildung der beständigeren β -Säure. Die Trennung der beiden Säuren beruht auf der geringeren Löslichkeit der Salze der β -Säure.

α -Naphthalinsulfosäure $C_{10}H_7SO_3 \cdot H_2O$



Wird dargestellt durch 8—10stündige Einwirkung von 3 T. Schwefelsäure auf 4 T. Naphthalin bei höchstens 80°¹⁰⁾; hierauf wird in Wasser gegossen und, nach dem Abfiltrieren des unveränderten Naphthalins, mit Bleicarbonat neutralisiert, wobei die Sulfosäuren als Bleisalze in Lösung bleiben. Beim Einengen scheidet sich zuerst das Salz der mitentstandenen β -Säure ab; ihre letzten Reste werden durch Lösen des α -Salzes in siedendem Alkohol (10—12 T.) entfernt, wobei β -Salz ungelöst bleibt¹¹⁾. Oder man führt die Säuren in Kalksalze über und trennt diese in analoger Weise¹²⁾. Krystalle vom Schmelzp. 85—90°¹³⁾. Zerfließlich. Löslich in Alkohol; schwer löslich in Äther. Erhitzen mit konz. Schwefelsäure lagert in die β -Säure um¹⁰⁾. Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf 200° zersetzt in Naphthalin und Schwefelsäure; in ähnlicher Weise erfolgt durch Behandeln mit Natriumamalgam in saurer Lösung

1) Groves, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **167**, 357 [1873]. — Plimpton, Journ. Chem. Soc. **37**, 634 [1880]. — Japp u. Miller, Journ. Chem. Soc. **39**, 220 [1881]. — Miller, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **16**, 417 [1884].

2) Monnet, Reverdin u. Nölting, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 2306 [1879].

3) Liebermann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **183**, 242 [1876]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 1796 [1881].

4) Zincke, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **286**, 70 [1895]. — Rüssig, Journ. f. prakt. Chemie [2] **62**, 31 [1901]. — Miller, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 1600 [1881].

5) Liebermann u. Jacobsen, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **211**, 49 [1882]. — Grandmougin u. Mickel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 982 [1892]. — Russig, Journ. f. prakt. Chemie [2] **62**, 56 [1900].

6) C. Groves, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, Ref. 531 [1884]; **21**, 3472 [1888].

7) Faraday, Poggendorffs Annalen d. Physik **7**, 104. — Berzelius, Poggendorffs Annalen d. Physik **44**, 377.

8) Liebig u. Wöhler, Poggendorffs Annalen d. Physik **24**, 169.

9) Armstrong, Zeitschr. f. Chemie **1871**, 322.

10) Merz u. Weith, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **3**, 195—196 [1870]. — Bezüglich der Darstellung vgl. Landshoff u. Meyer, D. R. P. 50 411; Friedländers Fortschritte der Teerfarbenfabrikation **2**, 241.

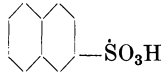
11) Merz, Zeitschr. f. Chemie **1868**, 394.

12) Merz u. Mühlhäuser, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **3**, 710 [1870].

13) Regnault, Journ. f. prakt. Chemie **12**, 99.

Zerfall in Naphthalin und Schwefeldioxyd¹⁾. Permanganat oxydiert zu Phthalsäure²⁾. Salze³⁾ 4).

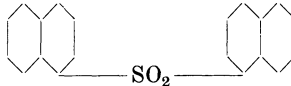
β -Naphthalinsulfosäure



Wird dargestellt, indem man 5 T. Naphthalin mit 4 T. konz. Schwefelsäure während 8 Stunden auf 160° erhitzt und durch Überführung in das Kalksalz reinigt⁵⁾. Es entsteht auch bei der Darstellung von α - und β -Dinaphthylsulfon (s. dort) durch mehrstündiges Erhitzen von 8 T. Naphthalin mit 3 T. konz. Schwefelsäure auf 180°⁶⁾. Blätterige Krystalle, nicht zerfließlich (Unterschied von der α -Säure). Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf 200° zersetzt nicht (Unterschied von der α -Sulfosäure). Wird erst bei der Destillation in Naphthalin und Schwefelsäure zerlegt. Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure liefert 1, 6-Disulfosäure⁷⁾. Bei der Oxydation entsteht Phthalsäure⁸⁾. Salze⁹⁾.

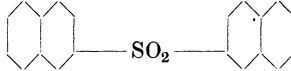
Dinaphthylsulfone $C_{20}H_{14}SO_2$. Aus Naphthalin entstehen durch Einwirkung von Schwefelsäure bei höherer Temperatur α - und β -Dinaphthylsulfon. Zu ihrer Darstellung werden 8 T. reines Naphthalin und 3 T. konz. Schwefelsäure während mehrerer Stunden auf 180° erhitzt (bis keine Wasserdämpfe mehr entwickelt werden); dann wird bei 100° siedendes Wasser zugesetzt und vollkommen erkalten gelassen; es bilden sich 2 Schichten: die untere besteht aus nahezu reiner β -Naphthalinsulfosäure, die obere enthält die Sulfone. Nachdem unverändertes Naphthalin mit Wasserdampf abgetrieben ist, trennt man die beiden Isomeren durch Auskochen mit Schwefelkohlenstoff, der nur das α -Dinaphthylsulfon aufnimmt¹⁰⁾.

α -Dinaphthylsulfon



Darstellung s. oben. Entsteht ferner aus α -Naphthylsulfid ($C_{10}H_7$)₂S mit Kaliumpermanganat und Eisessig¹¹⁾ oder mit Chromsäuremischung¹²⁾. Kleine prismatische Krystalle vom Schmelzp. 123°¹⁰⁾; 166°¹¹⁾; 187°¹²⁾. In siedendem Alkohol ziemlich leicht, in Äther oder heißem Schwefelkohlenstoff wenig, in Ligroin sehr wenig löslich; in heißem Benzol oder Eisessig leicht löslich. Löst sich in konz. Schwefelsäure wahrscheinlich zu einer Sulfosäure.

β -Dinaphthylsulfon



Darstellung s. oben. Entsteht außerdem aus β -Naphthylsulfid durch Oxydation mit Chromsäuremischung¹³⁾. Seidig glänzende nadelförmige Krystalle vom Schmelzp. 177°. Siedep. 245° (im Vakuum)¹⁴⁾. In Schwefelkohlenstoff, Ligroin, kaltem Benzol sehr schwer, in Alkohol, siedendem Äther schwer, in heißem Benzol, Eisessig ziemlich leicht löslich. In heißer konz. Schwefelsäure als Sulfosäure löslich. Beim Erhitzen mit Schwefel wird β -Naphthylsulfid zurückgebildet.

1) Friedländer u. Lucht, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 3030 [1893].

2) Beilstein u. Kurbatow, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **202**, 216 [1880].

3) Merz, Zeitschr. f. Chemie **1868**, 394.

4) Regnault, Journ. f. prakt. Chemie **12**, 99.

5) Merz u. Weith, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **3**, 196 [1870].

6) Stenhouse u. Groves, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **9**, 682 [1876].

7) Ewer u. Pick, D. R. P. 45 229; Friedländers Fortschritte der Teerfarbenfabrikation **2**, 244.

8) Beilstein u. Kurbatow, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **202**, 215 [1880].

9) Merz, Zeitschr. f. Chemie **1868**, 396.

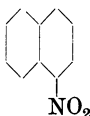
10) Stenhouse u. Groves, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **9**, 682 [1876]. — Vgl. Berzelius, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **28**, 39 [1838]. — Gericke, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **100**, 216 [1856].

11) Leuckart, Journ. f. prakt. Chemie [2] **41**, 218 [1890].

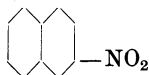
12) Krafft, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 2368 [1890].

13) Krafft, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 2366 [1890].

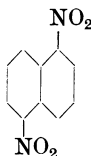
14) Krafft u. Weilandt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 1327 [1896].

α - oder 1-Nitronaphthalin $C_{10}H_7 \cdot NO_2$ 

Entsteht aus Naphthalin durch Einwirkung von Salpetersäure¹⁾, und zwar als einziges Mononitroderivat²⁾; man verfährt hierbei derart, daß man Naphthalin mit der 5—6fachen Menge Salpetersäure (vom spez. Gewicht 1,33) einige Tage in der Kälte stehen läßt³⁾. Die Befreiung von höheren Nitrierungsprodukten erfolgt durch Lösen in Schwefelkohlenstoff, wobei diese ungelöst zurückbleiben, zuletzt wird aus Alkohol umkrystallisiert¹⁾. Eine weitere Darstellungsmethod e besteht in der Elektrolyse eines Gemisches von Naphthalin und schwacher Salpetersäure⁴⁾. Es entsteht ferner aus Nitro- α -naphthylamin durch Eliminierung der Amidogruppe⁵⁾ oder aus 1, 5-Dinitronaphthalin durch Eliminierung einer Nitrogruppe¹⁾. Darstellung im großen⁶⁾ 7). Krystalle in Form gelber, glänzender, langer feiner Nadeln. Schmelzp. 58,5°¹⁾; 61°⁸⁾. Siedep. 304°⁹⁾. Spez. Gewicht 1,331 bei 4°¹⁰⁾. Spez. Gewicht (im flüssigen Zustande) bei $t^\circ = 1,2226 - 0,0019(t - 61,5^\circ)^{11)}$. Absorptionsspektrum¹²⁾. Molekulares Brechungsvermögen 89,25¹³⁾. Magnetisches Drehungsvermögen 20,84 bei 16,2°¹⁴⁾. 100 T. Alkohol (von 87,5%) lösen 2,81 T. bei 15°¹⁾. Beim Nitrieren mit Salpeter-Schwefelsäuremischung entstehen 1, 5- und 1, 8-Dinitronaphthalin¹⁵⁾.

 β - oder 2-Nitronaphthalin

Entsteht aus 2-Nitro-1-naphthylamin in alkoholisch-schwefelsaurer Lösung durch Erwärmen mit überschüssigem Äthylinitrit¹⁶⁾. Aus β -Naphthylamin, salpetriger Säure, frisch gefälltem, feuchtem Kupferoxydul¹⁷⁾. Aus diazotiertem β -Naphthylamin, indem man es (resp. das Sulfat) mit frischem „Kaliumcupronitrit“, d. i. einem Gemisch von Cuprocuprisulfid mit Natriumnitritlösung, behandelt. Ausbeute 25%¹⁸⁾. Kleine gelbe, nadelförmige Krystalle von zimmtähnlichem Geruche. Schmelzp. 79°; 78°¹⁸⁾. Mit Wasserdampf flüchtig. In Alkohol, Äther, Chloroform, Eisessig leicht löslich.

 α - oder 1, 5-Dinitronaphthalin $C_{10}H_6O_4N_2$ 

Entsteht aus Naphthalin beim Nitrieren neben der β -Verbindung; oder auch aus α -Nitronaphthalin, das in 4—5 T. konz. Schwefelsäure gelöst ist, durch Nitrieren mit der theoretischen

1) Beilstein u. Kuhlberg, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **169**, 83 [1873].

2) Laurent, *Annales de Chim. et de Phys.* [2] **59**, 378 [1835].

3) Piria, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **78**, 32 [1851].

4) Tryller, *D. R. P.* 100 417; *Chem. Centralbl.* **1899**, I, 720.

5) Liebermann, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **183**, 235 [1876].

6) Witt, *Chem. Ind.* **1887**, 216.

7) Paul, *Zeitschr. f. angew. Chemie* **1897**, 146.

8) Aguiar, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **5**, 370 [1872].

9) De Koninck u. Marquart, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **5**, 12 [1872].

10) Schröder, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **12**, 1613 [1879].

11) R. Schiff, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **223**, 265 [1884].

12) Spring, *Recueil des travaux chim. des Pays-Bas* **16**, 1 [1897].

13) Kanonnikow, *Journ. f. prakt. Chemie* [2] **31**, 348 [1885].

14) Perkin, *Journ. Chem. Soc.* **69**, 1181 [1896].

15) Friedländer, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **32**, 3531 [1899].

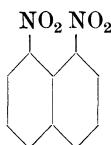
16) Lellmann u. Remy, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **19**, 237 [1886].

17) Sandmeyer, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **20**, 1497 [1887].

18) Hantzsch u. Blagden, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **33**, 2553 [1900].

Menge Salpeter Schwefelsäuremischung (Verhältnis 1 : 2) bei 0°, gleichfalls neben der 1, 8-Verbindung¹⁾. Die Darstellung erfolgt, indem man Naphthalin mit roher Salpetersäure einen Tag lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen läßt, dann konz. Schwefelsäure hinzufügt und einen Tag lang auf dem Wasserbade erhitzt. Das Nitrierungsprodukt wird durch Auskochen mit wenig Schwefelkohlenstoff von Spuren mitgebildeten Mononitronaphthalins befreit und dann wiederholt mit siedendem Aceton ausgezogen, das 1, 8-Dinitronaphthalin herauslöst; zum Schlusse wird aus siedendem Xylol umkrystallisiert²⁾ 3). Zur Darstellung aus Nitronaphthalin löst man dieses in Schwefelsäure, fügt ein Gemisch von konz. Salpetersäure und Schwefelsäure (im Mengenverhältnis 1 : 5) zu, erwärmt auf 80° und läßt auf 20° abkühlen. Dabei fällt 1, 5-Dinitronaphthalin fast vollständig aus, während die 1, 8-Verbindung in Lösung bleibt⁴⁾. Krystalle in Form 6seitiger Nadeln. Schmelzpt. 211°²⁾ 5); [216°]⁶⁾. In den gebräuchlichen Lösungsmitteln sehr wenig löslich; in Schwefelkohlenstoff fast unlöslich; in kaltem Benzol schwer, in siedendem leichter löslich. Löslich in ungefähr 125 T. kaltem Pyridin und in ungefähr 10 T. heißem. In kalter roher Salpetersäure fast unlöslich, in konz. Schwefelsäure schwer löslich. Konz. Salpetersäure nitriert bei 110° zu 1, 2, 5- und 1, 3, 5-Trinitronaphthalin⁷⁾. Salpeter-Schwefelsäuremischung zu 1, 2, 5, 8- und 1, 3, 5, 8-Tetranitronaphthalin (neben einer in gelben Nadeln krystallisierenden Verbindung vom Schmelzpt. 200°)⁷⁾. Behandeln mit Phosphorpentachlorid läßt 1, 5-Dichlornaphthalin entstehen.

3- oder 1, 8-Dinitronaphthalin



Entsteht beim Nitrieren⁸⁾ aus Naphthalin¹⁾ oder aus 1-Nitronaphthalin. Zur Trennung von dem stets gleichzeitig gebildeten 1, 5-Dinitronaphthalin verwendet man Chloroform⁸⁾, Benzol⁹⁾, Eisessig⁶⁾ oder Aceton²⁾, die sämtlich die 1, 8-Verbindung leichter lösen als ihr Isomeres. Krystalle in Form dicker, gestreifter, rhombischer Tafeln. Schmelzpt. 172°. Löslichkeit:

100 T. Chloroform	lösen bei 19°	1,096 T.
100 T. Benzol	„ „	19° 0,72 T.
100 T. 88proz. Alkohol	„ „	19° 0,1886 T. ¹⁰⁾

Löslich in ungefähr 10 T. kaltem und in ungefähr 1,5 T. heißem Pyridin; leicht löslich in konz. Schwefelsäure. Salpeter-Schwefelsäuremischung nitriert zu 1, 3, 8-Trinitronaphthalin¹⁾. Bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid entsteht, neben wenig 1, 8-Dichlornaphthalin¹²⁾, vorwiegend 1, 4, 5-Trichlornaphthalin¹¹⁾.

Fluornaphthaline C₁₀H₁₇F. α-Verbindung



Entsteht aus α-Naphthylamin durch Lösen in konz. Fluorwasserstoffsäure und Zusatz von überschüssigem Kaliumnitrit¹²⁾ oder aus 1, 5-Fluornaphthalinsulfosäurechlorid C₁₀H₆F · SO₂Cl

1) Friedländer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 3531 [1899].

2) Beilstein u. Kurbatow, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **202**, 219 [1880].

3) Gaßmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 1244, 1522 [1896].

4) Friedländer u. Scherzer, Chem. Centralbl. **1900**, I, 409.

5) Hollemann, Zeitschr. f. Chemie **1865**, 556.

6) Aguiar, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **5**, 372 [1872].

7) Will, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 377, 368 [1895].

8) Darmstädter u. Wichelhaus, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **152**, 301 [1869].

9) Aguiar, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **3**, 29 [1870].

10) Beilstein u. Kuhlberg, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **169**, 86 [1873].

11) Atterberg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **9**, 1188, 1732 [1876].

12) Ekbohm u. Mauzelius, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 1846 [1889].

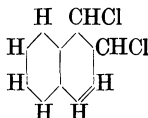
durch Einwirkung überhitzten Wasserdampfes¹⁾. Flüssigkeit vom Siedep. 212° bei 768 mm; 216,5° (i. D.). Spez. Gewicht 1,135 bei 0°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Benzol, Eisessig.

β-Verbindung



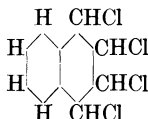
Entsteht aus β-Naphthylamin, analog der α-Verbindung, mit Kaliumnitrit und Fluorwasserstoff²⁾; oder aus diazotiertem β-Naphthylamin; durch Erwärmen des Diazoniumchlorids mit Fluorwasserstoff in wässriger Lösung³⁾. Glänzende blattförmige Krystalle vom Schmelzp. 59°. Siedep. 212,5°. Löslich in Alkohol.

Naphthalindichlorid C₁₀H₈Cl₂



Entsteht neben dem Tetrachlorid aus Naphthalin durch Zusammenreiben mit der theoretischen Menge Kaliumchlorat, KClO₃, und Eintragen dieses innigen, zu Kugeln geformten Gemenges in konz. Salzsäure. Das flüssige Dichlorid wird durch Abpressen von dem krystallisierten Tetrachlorid getrennt (hält aber noch Tetrachlorid in Lösung⁴⁾). Flüssigkeit, die schon bei 40—50°, schneller beim Erhitzen oder bei der Einwirkung von alkoholischem Kali Chlorwasserstoff abspaltet und in α-Chlornaphthalin⁵⁾ (neben etwas β-Chlornaphthalin⁶⁾) übergeht. Mit Äther in jedem Verhältnis mischbar, in Alkohol, Benzol, Ligroin, Eisessig⁴⁾ leicht löslich.

Naphthalintetrachlorid C₁₀H₈Cl₄



Entsteht nach dem beim Dichlorid (s. oben) angegebenen Verfahren aus Naphthalin mit Kaliumchlorat und Salzsäure; das nach der Trennung im Dichlorid gelöst bleibende Tetrachlorid fällt man aus ätheralkoholischer Lösung durch Zusatz von Wasser in kleinen Portionen⁴⁾. Man stellt es ferner dar durch Einleiten getrockneten Chlors in eine Glocke, unter der sich Schichten von Naphthalin befinden. Das Produkt wird durch siedendes Ligroin von Dichlorid (und geringen Mengen Chlornaphthalintetrachlorids), durch siedenden Alkohol von Dichlornaphthalintetrachlorid befreit⁷⁾. Es entsteht auch beim Chlorieren des Naphthalins in Chloroformlösung⁸⁾. Große rhomboedrische Krystalle vom Schmelzp. 182°⁹⁾. Molekulares Brechungsvermögen 109,91¹⁰⁾. In siedendem Alkohol wenig löslich; etwas leichter in Äther. Spaltet leicht 2 Moleküle Chlorwasserstoff ab, und zwar entsteht bei raschem Erhitzen kleiner Mengen hauptsächlich 1,4-Dichlornaphthalin, bei mäßigem Sieden größerer Mengen vorwiegend 1,2- neben wenig 1,4-Dichlornaphthalin¹¹⁾. Nach der Einwirkung alkoholischer Kalilauge findet man 1,2-, 1,3- und etwas 2,3-Dichlornaphthalin vor. Bei der Oxydation mit heißer Salpetersäure entstehen Phthalsäure und Oxalsäure¹²⁾ oder α-Dichlornaphthochinon.

1) Mauzelius, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 1845 [1889].

2) Ekbohm u. Mauzelius, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 1846 [1889].

3) Valentiner u. Schwarz, D. R. P. 96 153; Chem. Centralbl. **1898**, I, 1224.

4) E. Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 735, 1411 [1878].

5) Laurent, Berzelius' Jahresber. **16**, 350.

6) Armstrong u. Wynne, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, II, 713 [1891].

7) Leeds u. Everhardt, Amer. Chem. Journ. **2**, 208 [1832].

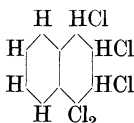
8) Schwarzer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 379 [1877].

9) Faust u. Saame, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **160**, 66 [1871].

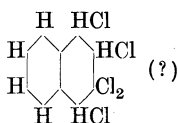
10) Kanonnikow, Journ. f. prakt. Chemie [2] **31**, 348 [1885].

11) Krafft u. Becker, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **9**, 1089 [1876].

12) Laurent, Berzelius' Jahresber. **21**, 506.

α -Chlornaphthalintetrachlorid $C_{10}H_7Cl_5$ 

Entsteht aus geschmolzenem Naphthalin durch Einleiten von Chlor¹⁾, ferner aus α -Chlornaphthalin durch Chlorieren²⁾. Monokline prismenförmige Krystalle vom Schmelzp. 131,5°²⁾. Spaltet, mit alkoholischem Kali erhitzt, Salzsäure ab unter Bildung von α -Chlornaphthalin. Salpetersäure oxydiert zu Phthalsäure.

 β -Chlornaphthalintetrachlorid $C_{10}H_7Cl_5$ 

Entsteht aus β -Chlornaphthalin beim Chlorieren³⁾. Gelbe, dickliche Flüssigkeit von terpeninähnlichem Geruche. In Alkohol schwer löslich, leicht in Ligroin.

Naphthendichlorhydrin $C_{10}H_{10}O_2Cl_2 = C_{10}H_8 \cdot (OH)_2Cl_2$. Entsteht aus Naphthalin durch Einwirkung überschüssiger unterchloriger Säure HOCl in konz. wässriger Lösung⁴⁾. Prismatische Krystalle von niedrigem Schmelzpunkt. In Wasser wenig, in Äther, Alkohol leicht löslich. Liefert beim Erwärmen mit Alkali in wässrig-alkoholischer Lösung

Naphthenalkohol $C_{10}H_{12}O_4 = C_{10}H_8(OH)_4$ ⁴⁾. Prismatische Krystalle, die sich an der Luft sehr leicht braun färben; bildet mit Alkalien lösliche, mit Schwermetallen schwer lösliche Salze.

 α - oder 1-Chlornaphthalin $C_{10}H_7Cl$ 

Wird aus Naphthalin dargestellt durch Einleiten von Chlor bei Siedetemperatur und Fraktionieren des Chlorierungsprodukts⁵⁾; aus α -Naphthalindiazoniumchlorid $C_{10}H_7 \cdot N_2Cl$ durch Einwirkung von Salzsäure⁶⁾; aus α -Naphthalinsulfosäure durch Einwirkung von Phosphor-pentachlorid⁷⁾; aus α -Nitronaphthalin beim Erhitzen mit Chlor⁸⁾ oder durch Einwirkung von Phosphor-pentachlorid⁹⁾. Flüssigkeit vom Siedep. 263° (i. D.)¹⁰⁾. Spez. Gewicht 1,2028 bei 6,4°⁷⁾; 1,2025 bei 15°⁹⁾; 1,1881 bei 16°⁵⁾; 1,19382 bei 20°/4°. Gegen Reduktion (mit Jodwasserstoff und Phosphor bei 182°) sehr beständig¹¹⁾. Bildet ein Pikrat (citronengelbe, nadelförmige Krystalle vom Schmelzp. 137°)¹²⁾.

 β - oder 2-Chlornaphthalin $C_{10}H_7Cl$ 

Aus β -Naphthylamin durch Diazotieren. Zersetzen mit Kupferchlorür¹³⁾. Aus β -naphthalin-sulfosaurem Natrium durch Einwirkung von 1 Molekül Phosphor-pentachlorid und darauf

1) Faust u. Saame, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **160**, 67 [1871].

2) Widman, Bulletin de la Soc. chim. **28**, 506 [1877].

3) Willgerodt u. Schlösser, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 693 [1900].

4) Neuhoft, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **136**, 342 [1865].

5) Rymarenko, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **8**, 141 [1876].

6) Gasiorowski u. Wayss, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 1939 [1885].

7) Carius, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **114**, 145 [1860].

8) Atterberg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **9**, 317, 927 [1876].

9) De Koninck u. Marquart, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **5**, 11 [1872].

10) Atterberg, Bulletin de la Soc. chim. **28**, 509 [1877].

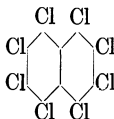
11) Klages u. Liecke, Journ. f. prakt. Chemie [2] **61**, 623 [1900].

12) Roux, Bulletin de la Soc. chim. **45**, 515 [1886].

13) Chattaway u. Lewis, Journ. Chem. Soc. **65**, 877 [1895]. — Vgl. Liebermann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **183**, 270 [1876]. — Gasiorowski u. Wayss, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 1940 [1885].

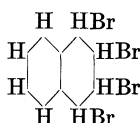
folgendes Destillieren (unter Zusatz eines zweiten Moleküls Phosphorpentachlorid¹⁾). Entsteht ferner aus α -Chlornaphthalin durch 1stündiges Erhitzen mit Aluminiumchlorid auf 100° ²⁾; aus β -Naphthol^{1) 3)} oder dem Sulfon $C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot C_{10}H_7$ ⁴⁾ durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid; aus Quecksilbernaphthyl ($C_{10}H_7$)₂Hg durch Einwirkung von Thionylchlorid $SOCl_2$ ⁵⁾. Perlmutterglänzende, voluminöse, blattförmige Krystalle vom Schmelzpt. 56° . Siedep. $264\text{--}266^\circ$ (korr.) bei 751 mm. Spez. Gewicht 1,2656 bei 16° .

Perchlornaphthalin $C_{10}Cl_8$



Entsteht aus Naphthalin als Endprodukt anhaltender Einwirkung von Chlor, zuletzt bei Zusatz von Antimontrichlorid⁶⁾. Krystalle in Form langer, feiner Nadeln. Schmelzpt. 203° ⁷⁾. Siedep. 403° (Luftthermometer⁶⁾). Ziemlich leicht löslich in Chloroform, Benzol, Ligroin; schwerer in Alkohol, Eisessig; Löslichkeit in Schwefelkohlenstoff: 20 ccm einer bei 14° gesättigten Lösung enthalten 5,162 g⁶⁾.

Naphthalintetrabromid $C_{10}H_8Br_4$



Entsteht, wenn man feingepulvertes Naphthalin mit 4proz. Natronlauge und Eisstückchen verrührt und tropfenweise Brom unter Schütteln und Kühlung zufließen läßt. Ein Stereoisomeres ist nicht gefunden worden⁸⁾. Durchsichtige monokline, prismenförmige Krystalle. Schmelzpt. 111° unter Zersetzung. In Wasser oder kaltem Alkohol unlöslich; in heißem Alkohol sehr wenig löslich. Salpetersäure oxydiert zu Phthalsäure. Geht beim Erhitzen unter Verlust von Brom und Bromwasserstoff in 1, 4-Dibromnaphthalin und 1-Bromnaphthalin über. Kochen mit alkoholischem Kali liefert 1-Bromnaphthalin.

α - oder 1-Bromnaphthalin $C_{10}H_7Br$



Entsteht aus Naphthalin durch Einwirkung von Brom⁹⁾: entweder bromiert man in Schwefelkohlenstofflösung mit 2 Atomen Brom¹⁰⁾, oder man behandelt feingepulvertes Naphthalin mit 2 Atomen Brom, das in verdünnter Natronlauge gelöst ist, und setzt nachher allmählich verdünnte Salzsäure zu¹¹⁾. Es entsteht ferner aus Naphthalin durch Erhitzen mit Bromcyan auf 250° ¹²⁾; oder aus Quecksilbernaphthyl $C_{10}H_7 \cdot Hg \cdot C_{10}H_7$ durch Einwirkung von Brom¹³⁾. Flüssigkeit; erstarrt in der Kältemischung. Schmelzpt. $+4\text{--}5^\circ$ ¹⁴⁾. Siedep. $279,5^\circ$ (i. D.) bei 751 mm¹⁵⁾. Spez. Gewicht 1,48875 bei $16,5^\circ$ ¹⁵⁾; 1,47496 bei $28,1^\circ/4^\circ$ ¹⁵⁾; 1,42572 bei $77,6^\circ/4^\circ$ ¹⁵⁾. In jedem Verhältnis mischbar mit abs. Alkohol, Äther, Benzol. Wird durch Natriumamalgame in alkoholischer Lösung zu Naphthalin reduziert. Chromsäure in essig-

1) Rymarenko, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **9**, 663 [1876].

2) Roux, Annales de Chim. et de Phys. [6] **12**, 349 [1887].

3) Clève u. Juhlin, Bulletin de la Soc. chim. **25**, 258 [1876].

4) Clève, Bulletin de la Soc. chim. **25**, 256 [1876].

5) Heumann u. Köchlin, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 1627 [1883].

6) Berthelot u. Jungfleisch, Bulletin de la Soc. chim. **9**, 446 [1868].

7) Ruoff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **9**, 1487 [1876].

8) Orndorff u. Moyer, Amer. Chem. Journ. **19**, 262 [1897].

9) Laurent, Berzelius' Jahresber. **21**, 506. — Wahlforss, Zeitschr. f. Chemie **1865**, 3.

10) Glaser, Annales d. Chemie u. Pharmazie **135**, 41 [1865].

11) Gnehm, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 2721 [1882].

12) Merz u. Weith, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 756 [1870].

13) Otto, Annales d. Chemie u. Pharmazie **147**, 175 [1868].

14) Roux, Bulletin de la Soc. chim. **45**, 511 [1886].

15) Nasini u. Bernheimer, Gazzetta chimica ital. **15**, 84 [1885].

saurer Lösung oxydiert zu Phthalsäure¹⁾. Liefert ein citronengelbes Pikrat vom Schmelzp. 134—135°²⁾.

β- oder 2-Bromnaphthalin



Entsteht aus α-Bromnaphthalin (in Schwefelkohlenstofflösung) durch Erhitzen mit Aluminiumchlorid (neben Dibromnaphthalin, Naphthalin und anderen Produkten)³⁾, oder aus β-Naphthylamin beim Ersatz der Amidogruppe durch Brom⁴⁾, oder aus β-Naphthol durch Einwirkung von Phosphorpentabromid⁵⁾. Darstellungsmethode⁶⁾. Orthorhombische Krystalle in Blättchenform. Schmelzp. 59°³⁾. Siedep. 281—282° (korr.) bei 760 mm⁵⁾. Spez. Gewicht 1,605 bei 0°³⁾. Leicht löslich in Äther, Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff; bei 20° in 16 T. Alkohol (von 92%)³⁾. Liefert ein gelbes Pikrat vom Schmelzp. 79°³⁾; 86°⁵⁾.

Dibromnaphthaline C₁₀H₆Br₂. Es sind nach der Theorie 10 isomere Substitutionsprodukte dieser Zusammensetzung möglich; ebensoviele sind bekannt. Von diesen wurden durch direkte Einwirkung von Brom auf Naphthalin erhalten:

1, 4-Dibromnaphthalin



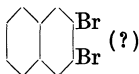
Entsteht bei der Einwirkung von Brom auf Naphthalin⁷⁾; zur Darstellung verfährt man derart, daß man durch ein mit Naphthalin beschicktes Rohr Luft durchleitet, die mit Bromdampf gesättigt ist und nach beendigter Reaktion aus Alkohol umkrystallisiert⁸⁾. Lange nadelförmige Krystalle vom Schmelzp. 81—82°⁸⁾. Siedep. 310°⁸⁾. Löslich in 76 T. (93,5 proz.) Alkohols bei 11,4°, in 16,5 T. (93,5 proz.) Alkohols bei 56°⁸⁾.

1, 5-Dibromnaphthalin



Entsteht aus Naphthalin beim Bromieren in Schwefelkohlenstofflösung neben 1, 4-Dibromnaphthalin⁹⁾; man entfernt letzteres durch Auskochen mit weniger Alkohol, als zur vollständigen Lösung nötig wäre¹⁰⁾. Glänzende, tafelförmige Krystalle vom Schmelzp. 130—131,5°. Siedep. 325—326°. Leicht löslich in Äther, schwer in Eisessig; löslich in 50 T. (93,5 proz.) Alkohols bei 56°.

2, 3(?) -Dibromnaphthalin



Entsteht aus Naphthalin beim Behandeln mit Brom¹⁰⁾. Krystalle vom Schmelzp. 67,5—68°.

Von den (6) bekannten **Tribromnaphthalinen** C₁₀H₅Br₃ wurde nur eines direkt aus Naphthalin durch Bromieren erhalten¹¹⁾; es entsteht auch aus Dibromnaphthalindibromid durch Einwirkung alkoholischer Kalilauge¹¹⁾. Nadelförmige Krystalle vom Schmelzp. 75°. In Alkohol oder Äther leicht löslich.

1) Beilstein u. Kurbatow, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **202**, 216 [1880].

2) Roux, Bulletin de la Soc. chim. **45**, 511 [1886].

3) Roux, Annales de Chim. et de Phys. [6] **12**, 344 [1887].

4) Liebermann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **183**, 268 [1876]. — Gasiorowski u. Wayss, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 1941 [1885].

5) Brunel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 1179 [1884].

6) Oddo, Gazzetta chimica ital. **20**, 639 [1890].

7) Glaser, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **135**, 41 [1865].

8) Guareschi, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **222**, 267 [1883].

9) Guareschi, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 528 [1882]. — Magatti, Gazzetta chimica ital. **11**, 358 [1881].

10) Guareschi, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **222**, 270, 266 [1883].

11) Laurent, Berzelius' Jahresber. **21**. — Glaser, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **135**, 43 [1865].

Hexabromnaphthalin $C_{10}H_2Br_6$. Entsteht aus Naphthalin durch allmähliches Eintragen in überschüssiges Brom bei Gegenwart von Aluminiumchlorid¹⁾. Krystalle in Form kleiner Nadeln. Schmelzp. 252°. Sublimiert schwer.

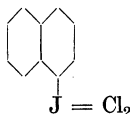
Bromverbindung $C_{10}H_5Br_7$. Entsteht aus Naphthalin bei andauernder Einwirkung überschüssigen Broms in der Wärme, zuletzt an der Sonne²⁾. Trikline säulenförmige Krystalle. In Äther sehr wenig löslich.

α - oder 1-Jodnaphthalin $C_{10}H_7J$



Entsteht aus Quecksilbernaphthyl ($C_{10}H_6$)₂Hg (in Schwefelkohlenstofflösung) beim Behandeln mit Jod (4 Atomen)³⁾, oder aus α -Diazonaphthalinsulfat durch Einwirkung von Jodwasserstoff⁴⁾. Bildung aus Naphthalin direkt s. bei β -Jodnaphthalin. Dicke, ölige Flüssigkeit; erstarrt nicht in der Kältemischung. Siedep. 305° ohne Zersetzung⁵⁾. Mischbar in jedem Verhältnis mit Alkohol, Äther, Benzol, Schwefelkohlenstoff. Jodwasserstoff reduziert beim Kochen zu Naphthalin⁶⁾. Liefert ein goldgelbes Pikrat vom Schmelzp. 127°⁵⁾.

Beim Einleiten von Chlor in eine Äther- oder Eisessiglösung des α -Jodnaphthalins unter Kühlung entsteht α -Naphthyljodidchlorid $C_{10}H_7 \cdot JCl_2$



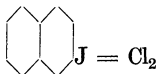
das aus der Lösung durch Ligroin ausgefällt wird⁷⁾. Eigelbe, nadelförmige Krystalle. Schwer löslich. Zersetzt sich sehr leicht, wobei unter Abspaltung von Salzsäure und Jod 1-Chlor-4-jodnaphthalin und α -Chlornaphthalintetrachlorid entstehen.

β - oder 2-Jodnaphthalin $C_{10}H_7J$



Entsteht aus Naphthalin bei der Einwirkung von Jodschwefel und Salpetersäure (neben α -Jodnaphthalin und Nitronaphthalin)⁸⁾; ferner aus β -Naphthylamin durch Austausch der Amidogruppe gegen Jod⁹⁾. Blättchenförmige Krystalle vom Schmelzp. 54,5°. Siedep. 308 bis 310° (korr.)¹⁰⁾. Mit Wasserdampf flüchtig. In Alkohol, Äther, Eisessig sehr leicht löslich. Jodwasserstoff mit Phosphor wirkt beim Kochen nicht ein, bei 140° entsteht Naphthalintetrahydrür⁶⁾.

Liefert bei der Einwirkung von Chlor β -Naphthyljodidchlorid $C_{10}H_7 \cdot JCl_2$



Gelbe, nadelförmige Krystalle¹¹⁾.

Thionaphthalin $C_{10}H_6S$. Entsteht aus α -Nitronaphthalin beim Aufkochen mit Schwefel ($1/5$ der Gewichtsmenge Nitronaphthalin)¹²⁾. Das Einwirkungsprodukt wird durch Aus-

1) Roux, Annales de Chim. et de Phys. [6] **12**, 347 [1887]. — Vgl. Gessner, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **9**, 1510 [1876].

2) Laurent, Gmelins Handbuch **7**, 34.

3) Otto, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **147**, 173 [1868].

4) Nölting, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 135 [1886].

5) Roux, Annales de Chim. et de Phys. [6] **12**, 350 [1887].

6) Klages u. Liecke, Journ. f. prakt. Chemie [2] **61**, 323 [1900].

7) Willgerodt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 591 [1894]. — Willgerodt u. Schlösser, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 692 [1900].

8) Edinger u. Goldberg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 2882 [1900].

9) Jacobsen, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 804 [1881].

10) Hirtz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 1408 [1896].

11) Willgerodt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 592 [1894].

12) Herzfelder, Journ. Chem. Soc. **67**, 640 [1895].

kochen mit Alkohol gereinigt, dann mit viel siedendem Chloroform gelöst und durch Alkohol ausgefällt. Dunkelgrünes, amorphes Pulver. Schmelzp. 155°. Nicht flüchtig. Spez. Gewicht 1,225. In Äther, Alkohol unlöslich; löslich in Benzol, auch in Chloroform, Schwefelkohlenstoff; in Alkalien unlöslich.

β -Arsenonaphthalinchlorid $C_{10}H_7Cl_2As = C_{10}H_7 \cdot AsCl_2$ ¹⁾. Aus β -Quecksilbernaphthyl und Arsentrichlorid durch Erhitzen. Schmelzp. 69°. Ziemlich löslich in Äther, Benzol und Alkohol; schwer löslich in Petroläther.

β -Naphthylarsenoxyd $C_{10}H_7OAs = C_{10}H_7 \cdot AsO$ ²⁾. Schmelzp. 270°.

β -Arsenonaphthalin $C_{20}H_{14}As_2 = C_{10}H_7 \cdot As : As \cdot C_{10}H_7$ ³⁾. Gelbes Pulver. Schmelzp. 234°.

β -Naphthylarsinsäure $C_{10}H_9O_3As = C_{10}H_7 \cdot AsO(OH)_2$ ³⁾. Schmelzp. 155°. Leicht löslich in Alkohol und in heißem Wasser; schwer löslich in kaltem Wasser.

β -Trinaphthylarsin $C_{30}H_{21}As = (C_{10}H_7)_3 \cdot As$ ⁴⁾. Schmelzp. 165°. Leicht löslich in Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform; schwer in Äther und heißem Eisessig. — **Queck- silberchloriddoppelsalz**, Schmelzp. 247°.

β -Trinaphthylarsinoxyd $C_{30}H_{21}OAs = (C_{10}H_7)_3AsO$ ⁵⁾. Nadelchen aus alkoholischem Benzol.

α -Quecksilbernaphthyl $C_{20}H_{14}Hg = Hg(C_{10}H_7)_2$ ⁶⁾. Aus α -Bromnaphthalin und Natriumamalgam in Xylollösung unter Zusatz von Essigäther. Mikroskopische Nadeln. Schmelzp. 243°. Spez. Gewicht 1,929 ⁷⁾. Nicht unzersetzt destillierbar. In Wasser unlöslich; in kochendem Alkohol, kaltem Benzol und Äther sehr wenig, in heißem Chloroform und Schwefelkohlenstoff leicht löslich.

α -Quecksilbernaphthylchlorid $C_{10}H_7 \cdot HgCl$. Aus α -Quecksilbernaphthyl und Quecksilberchlorid ⁸⁾. Aus dem rohen Naphthalinquecksilberacetat (s. unten) durch Einwirkung einer heißen Kochsalzlösung neben quecksilberreicheren Verbindungen ⁹⁾. Seideglänzende Tafelchen. Schmelzp. 187—188°.

α -Quecksilbernaphthylbromid $C_{10}H_7 \cdot HgBr$ ⁸⁾. Aus Quecksilbernaphthyl durch Einwirkung von Brom oder von Quecksilberbromid. Schmelzp. 195—196°.

α -Quecksilbernaphthyljodid $C_{10}H_7 \cdot HgJ$ ⁸⁾. Aus α -Quecksilbernaphthyl und Jo.I. Schmelzp. 185°.

α -Quecksilbernaphthylacetat $C_{12}H_{10}O_2Hg = C_{10}H_7 \cdot Hg \cdot C_2H_3O_2$. Aus Quecksilbernaphthyl und Eisessig ⁸⁾. Durch Verschmelzen von Naphthalin und Mercuriacetat neben anderen quecksilberreicheren Verbindungen ⁹⁾.

α -Naphthylchlorphosphin $C_{10}H_7 \cdot PCl_2$ ¹⁰⁾. Aus α -Quecksilbernaphthyl und überschüssigem Phosphortrichlorid bei 180—200°. Flüssigkeit. Siedet nicht unzersetzt oberhalb 360°. Gibt ein einfaches Tetrachlorid.

Naphthylphosphinige Säure $C_{10}H_9O_2P = C_{10}H_7 \cdot P(OH)_2$ ¹⁰⁾. Aus dem Dichlorid und Wasser. Nadeln aus Wasser. Schmelzp. 125—126°. Spez. Gewicht 1,377. Schwer in kaltem, ziemlich leicht in heißem Wasser löslich, fast unlöslich in salzsäurehaltigem Wasser.

Naphthylphosphinsäure $C_{10}H_9O_3P = C_{10}H_7 \cdot PO(OH)_2$ ¹¹⁾. Aus dem Tetrachlorid $C_{10}H_7 \cdot PCl_4$ und Wasser. Schmelzp. 140°. Spez. Gewicht 1,440. Schwer in kaltem, leicht in heißem Wasser löslich.

Dinaphthylphosphinsäure $C_{20}H_{15}O_2P = (C_{10}H_7)_2PO \cdot OH$ ¹¹⁾. Scheidet sich als unlösliches Öl beim Zerlegen des rohen Naphthylchlorphosphins mit Wasser aus. Nadeln. Schmelzpunkt 202—204°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in heißem Alkohol. Zerlegt Carbonate.

α -Naphthylarsenchlorid $C_{10}H_7 \cdot AsCl_2$ ¹⁾ ¹²⁾. Aus α -Quecksilbernaphthyl und Arsentrichlorid. In Wasser unlösliches, in Alkohol, Benzol und anderen Lösungsmitteln leicht lösliches Krystallpulver. Schmelzp. 63°. Liefert mit Alkalien oder Soda

1) Michaelis, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **320**, 342 [1901].

2) Michaelis, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **320**, 343 [1901].

3) Michaelis, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **320**, 344 [1901].

4) Michaelis, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **321**, 246 [1902].

5) Michaelis, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **321**, 247 [1902].

6) Otto, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **147**, 157 [1868]; **154**, 188 [1870].

7) Schröder, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 564 [1879].

8) Otto, Journ. f. prakt. Chemie [2] **1**, 185 [1870].

9) Dimroth, Chem. Centralbl. **1901**, I, 454; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 2035 [1902].

10) Kelbe, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **9**, 1051 [1876]; **11**, 1500 [1879].

11) Kelbe, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **9**, 1052 [1876].

12) Michaelis u. Schulte, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 1954 [1882].

α -Naphthylarsenoxyd $C_{10}H_7 \cdot AsO$ ¹⁾). Schmelzp. 245°. In Wasser, Benzol und Äther unlöslich, schwer löslich in siedendem Alkohol. Wird durch phosphorige Säure reduziert zu

α -Arsenonaphthalin $C_{20}H_{14}As_2 = (C_{10}H_7)As : As(C_{10}H_7)$ ¹⁾). Feine, gelbe Nadeln. Schmelzp. 221°. Wird von Salpetersäure oxydiert zu

α -Naphthylarsinsäure $C_{10}H_7O_3As = C_{10}H_7 \cdot AsO(OH)_2$ ²⁾). Entsteht auch aus dem Tetrachlorid $C_{10}H_7AsCl_4$ und Wasser. Nadeln. Schmelzp. 197°.

α -Trinaphthylarsin $C_{30}H_{21}As = (C_{10}H_7)_3As$ ³⁾). Aus α -Bromnaphthalin und Arsen-trichlorid durch Natrium in wasserfreiem Äther. Schmelzp. 252°. Leicht löslich in Schwefelkohlenstoff und heißem Benzol, schwer in Chloroform, sehr wenig in Alkohol und Äther, unlöslich in Petroleumäther.

α -Trinaphthylarsintetrachlorid $C_{30}H_{21}Cl_4As = (C_{10}H_7)_3AsCl_4$ ⁴⁾). Schmelzp. 144°.

α -Trinaphthylarsintetrabromid $C_{30}H_{21}Br_4As = (C_{10}H_7)_3AsBr_4$ ⁴⁾). Schmelzp. 180°.

α -Trinaphthylarsinhydroxyd $C_{30}H_{23}O_2As = (C_{10}H_7)_3As(OH)_2$ ⁵⁾). Nadeln mit 2 Mol. Krystallwasser. Schmelzp. über 300°. Bei längerem Erhitzen auf 110° entsteht

α -Trinaphthylarsinoxyd $C_{30}H_{21}OAs = (C_{10}H_7)_3AsO$ ⁵⁾). Weißes Pulver.

β -Quecksilbernaphthyl $C_{20}H_{14}Hg = Hg(C_{10}H_7)_2$ ⁶⁾). Aus β -Bromnaphthalin und Natriumamalgam in Xylollösung unter Zusatz von etwas Essigäther. Schmelzp. 238°.

β -Quecksilbernaphthylchlorid ⁶⁾ $C_{10}H_7 \cdot HgCl$. Nadeln. Schmelzp. 271°.

β -Quecksilbernaphthylbromid ⁶⁾ $C_{10}H_7 \cdot HgBr$. Mikroskopische Nadeln. Schmelzp. 266°.

β -Quecksilbernaphthyljodid ⁶⁾ $C_{10}H_7 \cdot Hg \cdot J$. Blättchen. Schmelzp. 251°.

β -Quecksilbernaphthylacetat ⁷⁾ $C_{12}H_{10}O_2Hg = C_{10}H_7 \cdot Hg \cdot O \cdot COCH_3$. Feine Nadeln. Schmelzp. 147—148°.

α -Naphthylborchlorid $C_{10}H_7 \cdot BCl_2$ ⁸⁾). Aus α -Quecksilbernaphthyl und Bortrichlorid. Öl, das bei 25 mm gegen 164° siedet.

α -Naphthylborsäure $C_{10}H_9OB_2 = C_{10}H_7 \cdot B(OH)_2$ ⁸⁾). Aus dem Dichlorid und Wasser. Nadeln aus Wasser. Schmelzp. 259°. Schwer löslich in Ligroin und kaltem Wasser, leicht löslich in heißem Wasser, in Alkohol und in Äther. Geht leicht über in das Anhydrid

α -Naphthylboroxyd $C_{10}H_7BO$ ⁸⁾). In Äther und Ligroin schwer, in Alkohol leichter lösliches Krystallpulver.

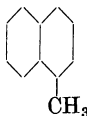
β -Naphthylborsäure $C_{10}H_9BO_2 = C_{10}H_7B(OH)_2$ ⁷⁾). Breite Blätter aus Wasser. Schmelzp. 248°. Nadelchen aus verdünntem Alkohol, Schmelzp. 266°.

β -Naphthylboroxyd $C_{10}H_7 \cdot BO$ ⁷⁾). Feine Nadeln. Schmelzp. 260°. Unlöslich in Ligroin.

α -Methylnaphthalin.

Mol.-Gewicht 142.

Zusammensetzung: 92,96% C, 7,04% H.



Vorkommen: Im Petroleum ⁹⁾.

Bildung: Bei der trocknen Destillation der Steinkohlen; findet sich daher im Teeröl ¹⁰⁾. Bei der trocknen Destillation (Leuchtgasbereitung) von Naphtharückständen; findet sich

1) Michaelis u. Schulte, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 1954 [1882].

2) Kelbe, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 1503 [1879].

3) Michaelis, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **321**, 242 [1901].

4) Michaelis, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **321**, 244 [1901].

5) Michaelis, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **321**, 245 [1901].

6) Michaelis u. Behrens, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 251 [1894].

7) Michaelis u. Behrens, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 252 [1894].

8) Michaelis u. Behrens, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 249 [1894].

9) Tammann, D. R. P. 95 579; Chem. Centralbl. **1898**, I, 812.

10) Schulze, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 844, 1528 [1884].

daher in dem dabei entstehenden Teer¹⁾. Bei der Destillation von Kolophonium mit Zinkstaub²⁾. Aus α -Bromnaphthalin und Methyljodid mit Natrium³⁾. Aus Naphthalin und Äthylenbromid mit Aluminiumchlorid, neben β -Methylnaphthalin, $\beta\beta$ -Dinaphthyl und anderen Kohlenwasserstoffen⁴⁾. Aus α -Naphthyllessigsäure beim Glühen mit Kalk⁵⁾.

Darstellung: Aus dem „Methylnaphthalin“ des Teeröls: durch fraktioniertes Ausfrierenlassen und Abtropfenlassen werden Beimengungen entfernt und das Methylnaphthalin dann als Pikrat isoliert⁶⁾ 7).

Physikalische Eigenschaften: Flüssigkeit. Erstarrt in der Kältemischung. Erstarrungsp. -22° 7). Siedep. $240-242^\circ$ (i. D.) 7); 241° . Spez. Gewicht 1,007; 1,0287 bei $11,5^\circ$ 7); 1,0005 bei 19° 7). Löslichkeit: leicht löslich in Alkohol, Äther. Fluoresziert nicht in reinem Zustande.

Chemische Eigenschaften: Konz. Salpetersäure oxydiert bei längerem Kochen zu β -Naphthoesäure. Bei der Sulfurierung entstehen zwei isomere Monosulfosäuren, die durch fraktionierte Krystallisation der Bariumsalze getrennt werden⁸⁾.

α -Methylnaphthalinsulfosäuren $C_{11}H_{10}O_3S = C_{10}H_6(SO_3H) \cdot CH_3$. Aus α -Methylnaphthalin entstehen durch Einwirkung von konz. Schwefelsäure (1 Mol.) zwei isomere Monosulfosäuren, die man in Form ihrer Bariumsalze durch fraktionierte Krystallisation trennt, da das in Wasser schwerer lösliche Salz der β -Säure zuerst auskrystallisiert⁹⁾. — α -Säure. Mikroskopische Krystalle. Das Bariumsalz löst sich schon in 50 T. Wasser von 22° . — β -Säure. Bildet ein in Wasser schwer lösliches Bariumsalz (in 310 T. bei 22°).

Nitromethylnaphthalin $C_{11}H_9NO_2$. Entsteht beim Nitrieren von α -Methylnaphthalin in Eisessiglösung, durch Einfließenlassen von Salpetersäure (vom spez. Gewicht 1,48)¹⁰⁾. Flüssigkeit. Erstarrt nicht bei -21° . Siedep. $194-195^\circ$ bei 27 mm.

Chlormethylnaphthaline $C_{11}H_9Cl$. **en-Chlormethylnaphthalin** $C_{10}H_6Cl \cdot CH_3$. Entsteht aus α -Methylnaphthalin durch Einwirkung von Chlor im direkten Sonnenlicht¹¹⁾. Flüssigkeit vom Siedep. $167-169^\circ$ bei 30 mm. Liefert ein orangefarbenes Pikrat vom Schmelzp. $101-102^\circ$.

ω -Chlormethylnaphthalin $C_{10}H_7 \cdot CH_2 \cdot Cl$. Entsteht aus α -Methylnaphthalin durch Einwirkung von Chlor bei Siedetemperatur¹¹⁾. Flüssigkeit vom Siedep. $167-169^\circ$ bei 25 mm. Siedet unzersetzt bei Atmosphärendruck.

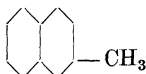
Trichlormethylnaphthalin $C_{11}H_7Cl_3 = C_{10}H_4Cl_3 \cdot CH_3$. Entsteht aus α -Methylnaphthalin durch Einwirkung von Chlor bei gewöhnlicher Temperatur und Behandeln des entstandenen Produkts mit alkoholischer Kalilauge¹¹⁾. Nadelförmige Krystalle vom Schmelzp. $145-146^\circ$.

en-Brommethylnaphthalin $C_{11}H_9Br = C_{10}H_6Br \cdot CH_3$. Entsteht durch Einwirkung von 2 Atomen Brom auf α -Methylnaphthalin, beide in Schwefelkohlenstofflösung¹²⁾ 13). Flüssigkeit vom Siedep. 298° (korr.) unter geringer Zersetzung; $178-179^\circ$ bei 30 mm (unzersetzt)¹²⁾. Liefert ein tiefgelbes Pikrat vom Schmelzp. 105° .

β -Methylnaphthalin.

Mol.-Gewicht 142.

Zusammensetzung: 92,96% C, 7,04% H.



Vorkommen: Im Petroleum¹⁴⁾.

1) Ljubawin, Journ. d. russ. physik.-chem. Ges. **31**, 358 [1899]; Chem. Centrallbl. **1899**, II, 118.

2) Ciamician, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 272 [1878].

3) Fittig u. Remsen, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **155**, 114 [1870].

4) Roux, Annales de Chim. et de Phys. [6] **12**, 302 [1887].

5) Boessneck, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 1547 [1883].

6) Wichelhaus, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 3919 [1891].

7) Wendt, Journ. f. prakt. Chemie [2] **46**, 319 [1892].

8) Wendt, Journ. f. prakt. Chemie [2] **46**, 322 [1892]. — Fittig u. Remsen, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **155**, 114 [1870].

9) Wendt, Journ. f. prakt. Chemie [2] **46**, 322 [1892]. — Vgl. Fittig u. Remsen, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **155**, 115 [1870].

10) Scherler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 3932 [1891].

11) Scherler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 3927, 3930 [1891].

12) Schulze, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 1528 [1884].

13) Scherler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 3930 [1891].

14) Tamman, D. R. P. 95 579; Chem. Centrallbl. **1898**, I, 812.

Bildung: Bei der trocknen Destillation der Steinkohlen; findet sich daher im Teer¹⁾. Bei der trocknen Destillation von Naphtharückständen (Leuchtgasbereitung); findet sich daher in dem hierbei entstehenden Teer²⁾. Aus β -Methyl- α -naphthol beim Erhitzen mit Zinkstaub³⁾. Die der Gewinnung des α -Methylnaphthalins analoge Darstellung aus β -Bromnaphthalin und Methyljodid mit Natrium führt nicht zum Ziele⁴⁾.

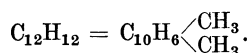
Darstellung: Aus dem „Methylnaphthalin“ des Teeröls; wie bei α -Methylnaphthalin (s. dort)^{5) 6)}.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Große, blätterige Krystalle (aus Alkohol)¹⁾. Glänzende, große, monokline⁷⁾ Tafeln. Schmelzp. 32°; 32,5°¹⁾. Siedep. 240—242°; 241 bis 242°¹⁾. Beim Sulfurieren entstehen 2 isomere Monosulfosäuren, die durch fraktionierte Krystallisation der Bariumsalze getrennt werden^{7) 8)}.

Dimethylnaphthalin.

Mol.-Gewicht 156.

Zusammensetzung: 92,30% C, 7,70% H.



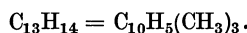
Vorkommen: Im Petroleum⁹⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Flüssigkeit. Schmelzp. —20°. Siedep. 264°. Spez. Gewicht 1,008. Liefert ein orangefarbenes Pikrat vom Schmelzp. 180°.

Trimethylnaphthalin.

Mol.-Gewicht 170.

Zusammensetzung: 97,77% C, 8,23% H.



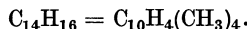
Vorkommen: Im Petroleum⁹⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Flüssigkeit. Schmelzp. —20°. Siedep. 290°. Spez. Gewicht 1,007. Liefert ein Pikrat; dunkle, orangefarbene, nadelförmige Krystalle vom Schmelzp. 119°.

Tetramethylnaphthalin.

Mol.-Gewicht 184.

Zusammensetzung: 91,30% C, 8,70% H.



Vorkommen: Im Petroleum⁹⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Flüssigkeit. Schmelzp. —20°. Siedep. 320°. Liefert ein Pikrat; rote, nadelförmige Krystalle vom Schmelzp. 138°.

1) Schulze, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 843 [1884].

2) Ljubawin, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **31**, 358 [1899]; Chem. Centralbl. **1899**, II, 118.

3) Liebmann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **255**, 273 [1889].

4) Brunel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 1179 [1884]. — Roux, Annales de Chim. et de Phys. [6] **12**, 295 [1887].

5) Wichelhaus, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 3920 [1891].

6) Wendt, Journ. f. prakt. Chemie [2] **46**, 319 [1892].

7) Fock, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 1247 [1894].

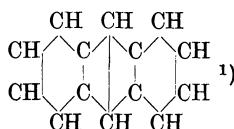
8) Reingruber, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **206**, 375 [1880].

9) Tamman, D. R. P. 95 579; Chem. Centralbl. **1898**, I, 812.

Anthracen.

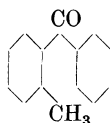
Mol.-Gewicht 178.

Zusammensetzung: 94,46% C, 5,60% H.

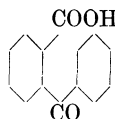


Vorkommen: Im Teer des pennsylvanischen Petroleums²⁾ (vielleicht nicht ursprünglich im Erdöl vorhanden, sondern erst durch die Destillation gebildet). Ist die Stammsubstanz des Alizarins und anderer in der Natur vorkommender Oxyanthrachinonderivate.

Bildung: Entsteht durch pyrogene Kondensation aus zahlreichen organischen Verbindungen. Bei der trocknen Destillation, z. B. der Steinkohlen, harzreichen Holzes. (Vorkommen im Steinkohlenteer³⁾). Beim Durchleiten der Dämpfe des Braunkohlenteers⁴⁾, Fichtenholzteers⁵⁾, Terpentinöls⁶⁾, von Naphthenen C_nH_{2n} (kaukasisches Erdöl)⁷⁾ durch glühende Röhren; ebenso beim Durchleiten der Dämpfe von Toluol oder eines Gemenges von Benzol und Äthylen oder Styrol und Äthylen durch glühende Röhren⁸⁾. Aus o-Benzyltoluol $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ beim Durchleiten durch glühende Röhren⁹⁾ oder beim Leiten über erhitztes Bleioxyd¹⁰⁾. Bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Benzylchlorid (neben Toluol)¹¹⁾, besonders bei Anwesenheit großer Mengen Benzol¹²⁾. Aus o-Phenyltolylketon



beim Erhitzen mit Zinkstaub¹³⁾. Aus o-Benzoylbenzoesäure



beim Glühen mit Zinkstaub¹⁴⁾ oder beim Kochen mit Jodwasserstoff und Phosphor¹⁵⁾. Aus Alizarin, Purpurin beim Erhitzen mit Zinkstaub¹⁶⁾.

Darstellung: Aus den höchsten Fraktionen des Steinkohlenteers. Diese werden fraktioniert destilliert, wobei der beim Erkalten erstarrende Anteil besonders aufgefangen wird, das gelbgrüne sog. „Schmierfett“. Bei dessen Fraktionierung erhält man das von 340° bis über 360° siedende „Rohanthracen“. Dieses wird durch wiederholte Destillation von den unterhalb 350° siedenden Beimengungen größtenteils befreit und mehrmals aus siedendem

1) Über die Raumformel (Prismenformel) vgl. Wegscheider, Monatshefte f. Chemie **1**, 918 [1880].

2) Prunier u. David, Bulletin de la Soc. chim. **31**, 158, 293 [1878]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 366, 843 [1879].

3) Dumas u. Laurent, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **5**, 10 [1883].

4) Liebermann u. Burg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 723 [1878].

5) Atterberg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 1222 [1878].

6) Schultze, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **7**, 113 [1874].

7) Letny, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 412 [1877]; **11**, 1210 [1878].

8) Berthelot, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **142**, 254 [1867].

9) Dorp, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **169**, 216 [1873].

10) Behr u. Dorp, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **6**, 754 [1873].

11) Perkin u. Hodgkinson, Journ. Chem. Soc. **37**, 726 [1880].

12) Schramm, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 1706 [1893].

13) Behr u. Dorp, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **7**, 17 [1874].

14) Gresly, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **234**, 238 [1886].

15) Ullmann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **291**, 18 [1896].

16) Graebe u. Liebermann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie, Suppl. **7**, 297 [1870].

Xylol umkrystallisiert, indem man jedesmal das beim Erkalten ausfallende Anthracen abpreßt. Zur Reinigung wird es aus Alkohol umkrystallisiert und sublimiert (bei möglichst tiefer Temperatur¹⁾). Im großen²⁾. Das Rohanthracen kann von den übrigen Bestandteilen³⁾ befreit werden durch Extraktion mit Essigäther³⁾ (oder Schwefelkohlenstoff oder Ligroin). Beim Behandeln des Rückstandes mit Eisessig bleiben sehr schwer lösliche Bestandteile zurück, während das Anthracen aufgenommen wird und in reinem Zustande aus der Lösung auskrystallisiert⁴⁾. Oder: Rohanthracen wird aus organischen Basen (Anilin, Pyridin, Chinolin) oder aus Gemischen derselben und leichtem Teeröl umkrystallisiert⁵⁾. Oder durch partielles Krystallisieren, Schmelzen mit Ätzkali und Waschen mit Benzol⁶⁾. Oder durch Waschen mit flüssigem Ammoniak⁷⁾. Oder durch Behandlung mit flüssigem Schwefeldioxyd⁸⁾. Oder durch Auskochen mit Acetonöl (in dem Anthracen nahezu unlöslich ist)⁹⁾. Von dem schwer zu entfernenden ständigen Begleiter des Anthracens im Rohanthracen, dem Chrysogen¹⁰⁾, einem gelben Farbstoff unbekannter Konstitution, kann man befreien, indem man das Alizarin durch Stehenlassen einer kaltgesättigten Benzollösung im Sonnenlicht in das sich krystallinisch ausscheidende Paraanthracen (C₁₄H₁₀)₂ überführt, das durch Schmelzen wieder rein weißes Anthracen zurückbildet¹¹⁾. Reines Anthracen erhält man auf schnellem Wege aus reinem Anthrachinon, das man durch Behandeln mit Zinkstaub, Ammoniak und Wasser in Hydroanthranol C₆H₄ $\left\langle \begin{array}{l} \text{CH(OH)} \\ \text{CH}_2 \end{array} \right\rangle$ C₆H₄ überführt¹²⁾, das sehr leicht, z. B. beim Kochen mit Wasser oder schon beim Liegen an der Luft, unter Abspaltung von Wasser Anthracen liefert¹²⁾. Auch durch Erhitzen mit Schwefel kann man Anthracen reinigen¹³⁾.

Quantitative Bestimmung:¹⁴⁾ 1 g Rohanthracen wird in einem Kölbchen mit aufgesetztem Kühler in 45 ccm reinem siedenden Eisessig gelöst und dann nach und nach, innerhalb von 2 Stunden, bei unausgesetztem Sieden eine frische, höchstens 14 Tage alte¹⁵⁾ Lösung von 15 g reiner, schwefelsäurefreier¹⁵⁾ Chromsäure (Mindestgehalt 98%)¹⁵⁾ in 10 ccm reinem Eisessig + 10 ccm Wasser eingetragen. Die Lösung, die das gebildete Anthrachinon enthält, wird noch 2 Stunden gekocht und 12 Stunden stehen gelassen, worauf durch Zusatz von 400 ccm Wasser das Anthrachinon ausgefällt und nach 3 Stunden abfiltriert wird. Oder¹⁶⁾ man kocht das Anthrachinon eine Stunde lang mit 2,5 ccm einer Lösung von 1,5 g Chromsäure in 10 ccm reiner konz. Salpetersäure, fällt nach 12stündigem Stehen mit 400 ccm Wasser und filtriert nach weiteren 3 Stunden ab. Das Anthrachinon wird erst mit kaltem Wasser, dann mit 1 proz. Natronlauge und zuletzt mit kochendem Wasser ausgewaschen, in eine Schale gespritzt, darin bei 100° getrocknet und dann 10 Minuten lang mit der 10fachen Menge konz. Schwefelsäure auf 100° erwärmt. Hierauf wird die Lösung in einer flachen Schale 12 Stunden an einem feuchten Orte stehen gelassen, um Wasser aufzunehmen. Auf Zusatz von 200 ccm kaltem Wasser scheidet sich Anthrachinon aus, das filtriert, mit reinem, alkalischen und zuletzt wieder mit reinem Wasser gewaschen, dann in einer Schale bei 100° getrocknet und schließlich gewogen wird. Nach dem Waschen wird noch verascht und der Aschenrückstand zurückgewogen. Bestimmung im Steinkohlenteer¹⁷⁾.

Nachweis: Durch Überführung in Alizarin: Man oxydiert mit Chromsäure und Eisessig zu Anthrachinon, sulfoniert dieses durch Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure und erhitzt

1) Berthelot, Bulletin de la Soc. chim. **8**, 232 [1867].

2) Kopp, Jahresber. d. Chemie **1878**, 1187; Friedländers Fortschritte der Teerfarbenfabrikation **1**, 301, 304—306.

3) Zeidler, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **191**, 285, 288 [1878].

4) Zeidler, Jahresber. d. Chemie **1875**, 403.

5) Zeidler, Jahresber. d. Chemie **1887**, 2567; D. R. P. 42 053; Friedländers Fortschritte d. Teerfarbenfabrikation **1**, 305.

6) Akt.-Ges. f. Teer- u. Erdölind., D. R. P. 111 359; Chem. Centralbl. **1900**, II, 605.

7) Welton, D. R. P. 113 291; Chem. Centralbl. **1900**, II, 830.

8) Bayer & Co., D. R. P. 68 474; Friedländers Fortschritte der Teerfarbenfabrikation **3**, 194.

9) Bayer & Co., D. R. P. 78 861; Friedländers Fortschritte der Teerfarbenfabrikation **4**, 270.

10) Fritzsche, Zeitschr. f. Chemie **1866**, 139.

11) Fritzsche, Zeitschr. f. Chemie **1868**, 404.

12) Perger, Journ. f. prakt. Chemie [2] **23**, 139, 146 [1881].

13) Wartha, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **3**, 548 [1870].

14) Meister, Lucius u. Brüning, Zeitschr. f. analyt. Chemie **16**, 61 [1877].

15) Bassett, Chem. News **79**, 157 [1899].

16) Bassett, Zeitschr. f. analyt. Chemie **36**, 247 [1907].

17) Nicol, Zeitschr. f. analyt. Chemie **14**, 318 [1875].

das anthrachinondisulfosaure Barium mit Kali zum Schmelzen; es entsteht Alizarin¹⁾. Oder als Pikrat (Schmelzp. 138°²⁾. Oder durch seine Verbindung mit „Fritzsches Reaktiv“ (Dinitroanthrachinon).

Physikalische Eigenschaften: Krystalle in Form von Blättchen oder monoklinen Tafeln³⁾ von violetter Fluoreszenz, die schon durch Spuren beigemengten Chrysogens aufgehoben wird. Schmelzp. 200,6°⁴⁾; 216,55°⁵⁾. Siedep. 351°⁶⁾. Verbrennungswärme (für 1 g) 9,247 Cal. 7); 9,5856 Cal.⁸⁾. Brechungsvermögen⁹⁾. Absorptionsspektrum der Lösungen¹⁰⁾. Löslichkeit: Bei 15° lösen je 100 T. Äther 1,175 T. Anthracen¹¹⁾, Chloroform 1,736 T. Anthracen¹¹⁾, Schwefelkohlenstoff 1,478 T. Anthracen¹¹⁾, Benzol 1,661 T. Anthracen¹¹⁾, Ligroin 0,394 T. Anthracen, Eisessig 0,444 T. Anthracen¹¹⁾, Methylalkohol (bei 19,5°) 1,8 T. Anthracen¹²⁾, Äthylalkohol (spez. Gewicht 0,800) bei 15°: 0,591 T. Anthracen¹¹⁾, Äthylalkohol (spez. Gewicht 0,830) bei 15°: 0,491 T. Anthracen¹¹⁾, Äthylalkohol (spez. Gewicht 0,840) bei 15°: 0,561 T. Anthracen¹¹⁾, Äthylalkohol bei 19,5°: 1,9 T. Anthracen¹²⁾, abs. Alkohol bei 16°: 0,076 T. Anthracen¹³⁾, abs. Alkohol bei Siedepunkt: 0,83 T. Anthracen¹³⁾, Toluol bei 16°: 0,92 T. Anthracen¹³⁾, Toluol bei Siedepunkt: 12,94 T. Anthracen¹³⁾.

Chemische Eigenschaften: Anthracen, in Xylol, Benzol usw. gelöst, geht beim Stehen im Sonnenlicht in Paraanthracen (C₁₄H₁₀)₂ über, das sich krystallinisch abscheidet¹⁴⁾. Oxydationsmittel verwandeln in Anthrachinon C₆H₄ $\left\langle \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{CO} \end{array} \right\rangle$ C₆H₄; so Chromsäure, verdünnte Salpetersäure. Bleisuperoxyd mit Eisessig liefert β-Oxyanthranol C₆H₄ $\left\langle \begin{array}{c} \text{C(OH)} \\ \text{C(OH)} \end{array} \right\rangle$ C₆H₄¹⁵⁾. Nitroderivate lassen sich nicht gewinnen; verdünnte Salpetersäure wirkt nur oxydierend, stärkere wirkt beim Kochen nitrierend und oxydierend zugleich, es entsteht Dinitroanthrachinon (Fritzsches Reaktiv). Mit rauchender Salpetersäure und Nitrobenzol in alkoholischer Lösung bildet sich Anthracenäthylnitrat C₁₄H₁₀ · C₂H₅NO₃ = C₆H₄ $\left\langle \begin{array}{c} \text{CH(OC}_2\text{H}_5) \\ \text{CH(NO}_2) \end{array} \right\rangle$ C₆H₄ (?¹⁶⁾); auch aus Anthracen, Äther und Salpetersäure in Benzollösung¹⁷⁾. Analog entsteht Anthracenmethylnitrat¹⁶⁾ 17), -propyl-¹⁷⁾ und -isobutylnitrat¹⁷⁾. Wird aber Anthracen nur sehr langsam in das Gemisch von Isobutylalkohol und rauchende Salpetersäure eingetragen, so resultiert Nitroanthron C₆H₄ $\left\langle \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{CH(NO}_2) \end{array} \right\rangle$ C₆H₄¹⁷⁾ (vom Schmelzp. 140°). Salpetrige Säure, in eine Lösung von Anthracen in Eisessig eingeleitet, bewirkt Fällung von Salpetersäureanthracen C₁₄H₁₀ · HNO₃¹⁸⁾, das bei 125° unter Entwicklung salpetriger Dämpfe schmilzt. Analog erzeugt Stickstoffdioxid: Untersalpetersäureanthracen C₁₄H₁₀ · N₂O₄¹⁸⁾ (Schmelzp. 194°). Reduktion mit Natriumamalgam in alkoholischer Lösung führt zu Anthracendihydriir¹⁹⁾, wahrscheinlich C₆H₄ $\left\langle \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{array} \right\rangle$ C₆H₄. Ebenso Erhitzen mit Jodwasserstoff¹⁹⁾; jedoch liefert Erhitzen mit der 20fachen Menge bei 0° gesättigter Jodwasserstoffsäure auf 280° Toluol neben wenig Anthracendihydriir. Auch 1stündiges Erhitzen mit Jodwasserstoff und Phosphor führt

1) Liebermann u. Chojnacki, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **162**, 326 [1872].

2) Berthelot, *Bulletin de la Soc. chim.* **7**, 34 [1867].

3) Negri, *Gazzetta chimica ital.* **23**, II, 376 [1893]. — Kokscharow, *Jahresber. d. Chemie* **1867**, 601.

4) Landolt, *Zeitschr. f. physikal. Chemie* **4**, 371 [1889].

5) Reissert, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **23**, 2245 [1890]. — Vgl. Gräbe, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **247**, 264, Anm. [1888].

6) Schweitzer, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **264**, 195 [1891].

7) Stohmann, *Journ. f. prakt. Chemie* [2] **31**, 296 [1885].

8) Berthelot u. Vieille, *Annales de Chim. et de Phys.* [6] **10**, 444 [1885].

9) Chilesotti, *Gazzetta chimica ital.* **30**, I, 156 [1900].

10) Hartley, *Journ. Chem. Soc.* **39**, 162 [1881].

11) Versmann, *Jahresber. d. Chemie* **1874**, 423.

12) Lobry, *Zeitschr. f. physikal. Chemie* **10**, 784 [1892].

13) Bechi, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **12**, 1978 [1879].

14) Fritzsche, *Zeitschr. f. Chemie* **1867**, 290. — Richter, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **26**, Ref. 547 [1893].

15) K. Schulze, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **18**, 3037 [1885].

16) Perkin, *Journ. Chem. Soc.* **59**, 648 [1891].

17) Perkin u. Mackenzie, *Journ. Chem. Soc.* **61**, 866, 868, 871 [1892].

18) Liebermann u. Lindemann, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **13**, 1585 [1880].

19) Gräbe u. Liebermann, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie, Suppl.* **7**, 265 [1870].

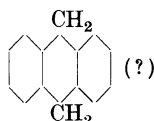
zu Anthracendihydrür¹⁾; erhitzt man aber 10—12 Stunden auf 200—220°, so entsteht Anthracenhexahydrür C₁₄H₁₆²⁾; und beim Erhitzen auf 250° während 12 Stunden Perhydroanthracen C₁₄H₂₄³⁾. Beim Chlorieren und Bromieren (in Schwefelkohlenstofflösung) werden zunächst 2 Atome Halogen addiert: Anthracenchlorid und -bromid⁴⁾; bei weiterer Einwirkung entstehen Substitutionsprodukte. Jodderivate sind unbekannt. Jod und Quecksilberoxyd oxydieren zu Anthrachinon⁵⁾. Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure entstehen 2 isomere Disulfosäuren. Mit verdünnter Schwefelsäure entsteht bei vorsichtiger Behandlung eine Monosulfosäure, β -Anthracensulfosäure⁶⁾; auch bei mehrstündigem Erhitzen mit starker Schwefelsäure (53° Bé) auf 120—135° oder mit Alkalibisulfaten auf 140—150° entsteht neben Disulfosäuren eine Monosulfosäure⁷⁾. Beim Erhitzen mit Phosgen COCl₂ auf 180—200° bildet sich das Chlorid der 9- oder α -Anthracencarbonsäure C₆H₄ $\left\langle \begin{array}{l} C(COCl) \\ CH \end{array} \right\rangle$ C₆H₄⁸⁾. Bei höherer Temperatur (240—250°) entstehen das Chlorid der 10-Chloranthracencarbonsäure C₆H₄ $\left\langle \begin{array}{l} C(COCl) \\ CCl \end{array} \right\rangle$ C₆H₄⁹⁾ und β -Dichloranthracen (Schmelzp. 209°).

Dianthracen, Paraanthracen C₂₈H₂₀ = (C₁₄H₁₀)₂. Entsteht durch Einwirkung des Sonnenlichts auf eine kaltgesättigte Lösung von Anthracen¹⁰⁾; als Lösungsmittel verwendet man hierbei Benzol oder am besten Xylol, lerner auch Alkohol, Chloroform, Eisessig, nicht aber Schwefelkohlenstoff oder Äthylenbromid¹¹⁾. Die aus der Lösung sich ausscheidenden Krystalle werden aus Benzol umkrystallisiert. Krystalle in Gestalt rhombischer Tafeln¹²⁾. Schmelzp. 244°¹³⁾; 272—274°¹⁴⁾. Spez. Gewicht 1,265 bei 27°/4°¹⁵⁾. Löst sich sehr schwer in Alkohol, Äther, Benzol.

100 T. Äthylenbromid lösen bei Siedetemperatur	0,2273 T.
100 T. Pyridin	1,106 T.
100 T. Anisol	1,46 T. ¹⁵⁾

Ist gegen chemische Einwirkungen viel indifferentere als Anthracen. Verwandelt sich beim Schmelzpunkt in Anthracen zurück. Beständig gegen Brom; auch gegen Salpetersäure, erst Erwärmen mit rauchender Salpetersäure führt in Anthracen und Anthrachinon über. Liefert mit Pikrinsäure keine Verbindung¹⁶⁾.

Anthracendihydrür C₁₄H₁₂

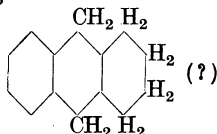


Entsteht aus Anthracen durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure oder durch Einwirkung von Natriumamalgam in alkoholischer Lösung²⁾. Bequemer ist die Darstellung aus Anthrachinon durch Istündiges Kochen mit der 4fachen Menge Jodwasserstoff vom spez. Gewicht 1,7 und etwas weißem Phosphor¹⁾. Große Krystalle in Form monokliner Tafeln. Schmelzp. 108,5°¹⁷⁾. Siedep. 313°. Sublimierbar zu Nadeln. Mit Wasserdampf leicht flüchtig. Zeigt in gelöstem Zustande blaue Fluorescenz, in festem Zustande gar keine. Löst sich leicht in Alkohol, Äther,

-
- 1) Topf u. Liebermann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **212**, 5 [1882].
 - 2) Gräbe u. Liebermann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie, Suppl. **7**, 265 [1870].
 - 3) Lucas, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 2510 [1888].
 - 4) Perkin, Bulletin de la Soc. chim. **27**, 464 [1877].
 - 5) Zeidler, Jahresber. d. Chemie **1875**, 403.
 - 6) Heffter, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 2258 [1895].
 - 7) Soc. St. Denis, D. R. P. 72 226, 77 311; Friedländers Fortschritte der Teerfarbenfabrikation **3**, 195; **4**, 271.
 - 8) Gräbe u. Liebermann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **2**, 678 [1869].
 - 9) Behla, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 704 [1887].
 - 10) Fritzsche, Zeitschr. f. Chemie **1867**, 290.
 - 11) Linebarger, Amer. Chem. Journ. **14**, 599 [1892].
 - 12) Gill, Amer. Chem. Journ. **17**, 667 [1895].
 - 13) Gräbe u. Liebermann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie, Suppl. **7**, 264 [1870].
 - 14) Elbs, Journ. f. prakt. Chemie [2] **44**, 467 [1891].
 - 15) Orndorff u. Cameron, Amer. Chem. Journ. **17**, 666 [1895].
 - 16) Schmidt, Journ. f. prakt. Chemie [2] **9**, 248 [1874].
 - 17) Bamberger u. Lodfer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 3076 [1887].

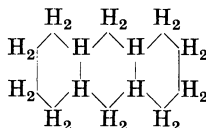
Benzol¹⁾. Beim Durchleiten durch ein glühende Rohr zerfällt es in Anthracen und Wasserstoff. Chromsäuremischung oxydiert zu Anthrachinon; trocknes Brom zu Dibromanthracen. Konz. Schwefelsäure oxydiert beim Erwärmen zu Anthracen.

Anthracenhexahydrür $C_{14}H_{16}$



Entsteht aus Dihydrür $C_{14}H_{12}$ durch 10—12stündiges Erhitzen mit 5 T. Jodwasserstoff vom Siedep. 127° und $\frac{1}{3}$ T. amorphem Phosphor auf 200 bis 220° ²⁾. Blättchenförmige Krystalle. Schmelzp. 63° . Siedep. 290° . Löst sich sehr leicht in Alkohol, Äther, Benzol. Zerfällt beim Durchleiten durch glühende Röhren in Anthracen und Wasserstoff. Wird von Salpetersäure noch schwerer angegriffen als Anthracendihydrür.

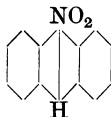
Perhydroanthracen, Anthracenperhydrür $C_{14}H_{24}$



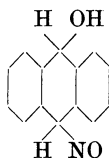
Entsteht aus Anthracen durch 12stündige Einwirkung der etwa gleichen Menge roten Phosphors und der etwa 5fachen Menge Jodwasserstoffsäure vom spez. Gewicht 1,7 bei 250° ³⁾. Blättchenförmige Krystalle. Schmelzp. 88° . Siedep. 270° . Mit Wasserdampf leicht flüchtig. Löst sich leicht in Alkohol und andern Lösungsmitteln. Sehr beständig gegen Brom. Chromsäure oxydiert zu Kohlendioxyd und Wasser.

Untersalpetersäureanthracen $C_{14}H_{10} \cdot N_2O_4$. Entsteht durch Einleiten von Stickstoffperoxyd in eine Lösung von Anthracen in 4 T. Eisessig bei 10 — 15° . Der sich abscheidende Niederschlag wird aus Toluol umkrystallisiert⁴⁾. Anderer Mitteilung zufolge soll jedoch hierbei nahezu quantitativ Anthrachinon gebildet werden⁵⁾. Kleine, blättförmige Krystalle vom Schmelzp. 194° . In Alkohol sehr schwer, etwas leichter löslich in siedendem Benzol.

Salpetersäureanthracen $C_{14}H_{10} \cdot HNO_3$. Entsteht durch schnelles Einleiten von salpetriger Säure in eine übersättigte Eisessiglösung des Anthracens bei 20° . Der Niederschlag wird mit Alkohol gewaschen und aus Benzol umkrystallisiert⁴⁾. Nadel- oder prismenförmige Krystalle. Schmelzp. 125° unter Abgabe salpetriger Dämpfe. Löst sich ziemlich leicht in Benzol. Ziemlich unbeständig. Wird durch Erwärmen mit Alkali zersetzt unter Bildung von 9-Nitroanthracen $C_{14}H_9NO_2$



(kleine blättchenförmige Krystalle vom Schmelzp. 194°) und Nitrosohydranthron $C_{14}H_{11}NO_2$



(fleischfarbene, sehr zersetzliche Masse⁴⁾ ⁶⁾.

1) Behla, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 708 [1887].

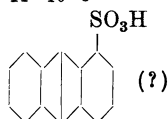
2) Gräbe u. Liebermann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie, Suppl. **7**, 273 [1870].

3) Lucas, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 2510 [1888].

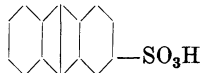
4) Liebermann u. Lindemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **13**, 1585 [1880].

5) Leeds, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 484 [1881].

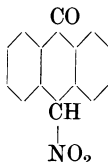
6) Meisenheimer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 3548 [1900].

(α -?) Anthracenmonosulfosäure $C_{14}H_{10}O_3S$ 

Entsteht aus Anthracen durch mehrstündige Einwirkung von Schwefelsäure (von 53° Bé bei 120—135° oder von Alkalibisulfaten bei 140 bis 150° (daneben entstehen Disulfosäuren)¹⁾; oder aus anthrachinonsulfosaurem Natron durch Reduktion mit Jodwasserstoff und weißem Phosphor (bei 1/2stündigem Kochen)²⁾ oder mit Natriumamalgam und Wasser (bei Siedetemperatur)³⁾ oder mit Zinkstaub und Ammoniak (bei Wasserbadtemperatur). Salze²⁾ sind schwer- oder unlöslich.

 β -Anthracensulfosäure, Anthracensulfosäure (2) $C_{14}H_{10}O_3S$ 

Entsteht aus Anthracen durch Einwirkung verdünnter Schwefelsäure⁴⁾ oder aus Anthracen- β -sulfosäurechlorid $C_{14}H_9 \cdot SO_2Cl$, durch Erhitzen mit Wasser auf 140°⁴⁾. Schwach rötliche blättchenförmige Krystalle. Ziemlich löslich in siedendem Wasser, schwer in Alkohol, fast gar nicht in Äther, Benzol, Chloroform.

Nitroanthron $C_{14}H_9O_3N$ 

Entsteht, wenn man Anthracen allmählich einträgt in ein Gemisch von Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,5 und Isobutylalkohol⁵⁾. Glänzende, nadelförmige Krystalle. Schmelzp. 140° unter Zersetzung in Anthrachinon und salpetrige Säure. Lagert sich beim Kochen mit alko-

holischem Kali in das isomere Nitroanthrol $C_6H_4 \begin{matrix} C(OH) \\ | \\ C(NO_2) \end{matrix} C_6H_4$ um⁵⁾ (nebenher entsteht etwas Anthrachinon), nadelförmige Krystalle vom Schmelzp. 148°, die bei der Schmelztemperatur oder beim Kochen mit Essigsäureanhydrid in Anthrachinon übergehen.

Anthracendisulfosäuren $C_{14}H_{10}S_2O_6 = C_{14}H_8(SO_3H)_2$. Bei der Einwirkung der dreifachen Gewichtsmenge konz. Schwefelsäure auf Anthracen entstehen zwei isomere Disulfosäuren, die α -Säure entsteht vorwiegend bei tieferer Temperatur (60°). Zwecks Isolierung und Trennung von der β -Säure wird nach ungefähr einstündigem Erwärmen mit Wasser verdünnt, mit Bleicarbonat neutralisiert und die Bleisalze in Natronsalze umgewandelt, die durch fraktionierte Krystallisation getrennt werden; das Salz der α -Säure ist in Wasser und namentlich in Sodalösung viel weniger löslich als sein Isomeres⁶⁾ 7) und liefert bei der Kalischmelze Chrysazol = α -Dioxyanthracen. — Die β -Säure entsteht vorwiegend, wenn man auf 100° erwärmt, so lange, bis das Anthracen sich etwa zur Hälfte gelöst hat. Beim Schmelzen mit Kali wird Rufol = β -Dioxyanthracen gebildet.

Anthracendisulfosäure (2, 7)

Entsteht aus Anthracen durch Einwirkung der 4—5fachen Menge Schwefelsäure von 53—58° Bé bei 140—145°⁸⁾, als Hauptprodukt neben Monosulfosäure und Flavanthracendisulfo-

1) Soc. St. Denis, D. R. P. 72 226, 77 311; Friedländers Fortschritte der Teerfarbenfabrikation **3**, 195; **4**, 271.

2) Liebermann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **212**, 48, 57 [1882].

3) Bischof u. Liebermann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **13**, 47 [1880].

4) Heffter, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 2262 [1895].

5) Perkin u. Mackenzie, Journ. Chem. Soc. **61**, 868, 869 [1892].

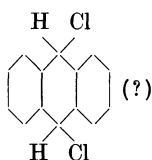
6) Liebermann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 183 [1879].

7) Liebermann u. Boeck, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 1613 [1878].

8) Soc. St. Denis, D. R. P. 73 961, 76 280; Friedländers Fortschritte der Teerfarbenfabrikation **3**, 197; **4**, 270.

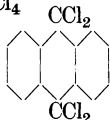
säure¹⁾. Liefert bei der Oxydation (mit Salpetersäure oder Chromsäure) β -Anthrachinon-disulfosäure.

Anthracenchlorid $C_{14}H_{10}Cl_2$



Entsteht durch Einwirkung von Chlor auf eine Schwefelkohlenstofflösung des Anthracens in der Kälte²⁾. Nadelförmige Krystalle. Löst sich wenig in Alkohol, Äther, Benzol, Schwefelkohlenstoff. Sehr unbeständig. Wandelt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Abspaltung von Chlorwasserstoff in Chloranthracen $C_{14}H_9Cl$ um³⁾.

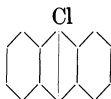
Dichloranthracendichlorid $C_{14}H_8Cl_4$



Entsteht durch Einwirkung von Chlor auf eine Chloroformlösung des Anthracens. Hierbei bildet sich zunächst 9, 10-Dichloranthracen, das bei fortgesetztem Einleiten von Chlor zwei weitere Atome aufnimmt⁴⁾. Prismenförmige Krystalle vom Schmelzp. 149—150°. Löst sich schwer in Alkohol oder Äther, leicht in Benzol oder Chloroform. Spaltet beim Erhitzen auf 170°, langsam auch schon bei gewöhnlicher Temperatur, besonders leicht mit alkoholischem Kali⁵⁾, Chlorwasserstoff ab und geht in Trichloranthracen $C_{14}H_7Cl_3$ über. Lange, gelbe Nadeln. Schmelzp. 162—163°.

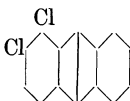
Dichloranthracentetrachloride $C_{14}H_8Cl_6$. α -Tetrachlorid. Entsteht aus Anthracen durch andauernde Einwirkung von Chlor anfangs bei gewöhnlicher, nachher bei bis 230° steigender Temperatur⁶⁾ 7); oder aus 9, 10-Dichloranthracen durch Einwirkung von Chlor⁷⁾. Nadelförmige Krystalle. Schmelzp. 187° unter Abspaltung von Chlorwasserstoff. Löst sich leicht in Äther oder Benzol, schwer in Alkohol oder Eisessig. Alkoholisches Kali spaltet Salzsäure ab unter Bildung von α -Tetrachloranthracen⁸⁾. Goldgelbe Nadeln. Schmelzp. 220°⁸⁾, 164°⁷⁾. — β -Tetrachlorid. Entsteht aus 9-Nitroanthracen durch Einwirkung von Phosphor-pentachlorid bei 180°⁹⁾. Nadelförmige Krystalle vom Schmelzp. 205—207°. Löslich in Alkohol. Alkoholisches Kali spaltet Salzsäure ab unter Bildung von β -Tetrachloranthracen⁹⁾. Gelbe Nadeln. Schmelzp. 152°.

Monochloranthracen $C_{14}H_9Cl$



Entsteht aus Anthracenchlorid durch Verlust eines Moleküls Chlorwasserstoff²⁾. Lange, goldgelbe, nadelförmige Krystalle vom Schmelzp. 103°. Löst sich sehr leicht in Äther, Benzol, Schwefelkohlenstoff. Liefert ein Pikrat, scharlachrote, nadelförmige Krystalle.

1, 2-Dichloranthracen $C_{14}H_8Cl_2$



Entsteht aus α -Tetrachloranthrachinon durch Einwirkung von Zinkstaub und Ammoniak bei Wasserbadtemperatur¹⁰⁾. Feine, nadelförmige Krystalle vom Schmelzp. 255°.

1) Schüler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 1807—1808 [1882].

2) Perkin, Bulletin de la Soc. chim. **27**, 465 [1877].

3) Anderson, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **122**, 306 [1862].

4) Schwarzer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 377 [1877].

5) Schwarzer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 378 [1877].

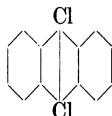
6) Diehl, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 174 [1878].

7) Hammerschlag, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 1108 [1886].

8) Gräbe u. Liebermann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie, Suppl. **7**, 283 [1870].

9) Liebermann u. Lindemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **13**, 1588 [1880].

10) Kircher, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **238**, 347 [1887].

9, 10- oder β -Dichloranthracen

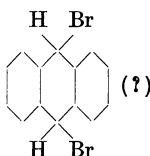
Entsteht aus Anthracen durch Einwirkung von Chlor bei 100° ¹⁾ oder aus Chloranthracen beim Stehen in einer Chloratmosphäre bei gewöhnlicher Temperatur ²⁾. Gelbe Krystalle in Gestalt länglicher, glänzender Nadeln. Schmelzp. 209° ³⁾. Löst sich leicht in Benzol, schwer in Alkohol oder Äther. Liefert bei der Oxydation Anthrachinon. Verhalten gegen rauchende Schwefelsäure ⁴⁾. Durch längere Einwirkung dampfförmigen Broms entsteht

Dichloranthracentetrabromid $C_{14}H_8Cl_2Br_4$, atlasglänzende Nadeln vom Schmelzp. 166° ⁵⁾; 178° ⁶⁾, leicht löslich in Benzol, Chloroform, schwer in Alkohol, Äther. Es gibt beim Erhitzen auf 180 — 190° Brom und Bromwasserstoff ab und geht in **Dichlorbromanthracen** $C_{14}H_7Cl_2Br$ über ⁵⁾, kleine, grünlichgelbe, blattförmige Krystalle vom Schmelzp. 168° , in Benzol oder Chloroform leicht löslich. Beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge wird nur Bromwasserstoff abgespalten und es entsteht **Dichlordibromanthracen** $C_{14}H_6Cl_2Br_2$ ⁵⁾ kleine, gelbe, nadelförmige Krystalle vom Schmelzp. 251 — 252° , löslich in Benzol, schwer löslich in Alkohol oder Eisessig.

Hexachloranthracen $C_{14}H_4Cl_6$. Entsteht durch Einwirkung von Chlor auf Anthracen, bei Gegenwart von Antimonpentachlorid ⁷⁾ ⁸⁾. Lange, gelbe, nadelförmige Krystalle. Schmelzp. 320 — 330° ⁸⁾ ohne Zersetzung. Sublimierbar. In Alkohol, Äther, Benzol (kalt), Eisessig unlöslich, in heißem Benzol oder Chloroform ziemlich, in Schwefelkohlenstoff oder Nitrobenzol gut löslich. Oxydation (mit Chromsäuremischung) liefert Tetrachloranthrachinon.

Heptachloranthracen $C_{14}H_3Cl_7$. Entsteht aus α -Dichloranthracentetrachlorid beim Erhitzen mit Antimonpentachlorid auf 260° ⁸⁾. Kleine, gelbe, nadelförmige Krystalle. Schmelzp. oberhalb 350° . Ohne Zersetzung sublimierbar. In Alkohol, Äther, Benzol, Eisessig unlöslich; in heißem Chloroform oder Toluol ziemlich, in Ligroin oder Nitrobenzol noch leichter löslich.

Octochloranthracen $C_{14}H_2Cl_8$. Entsteht aus niederen Chlorsubstitutionsprodukten des Anthracens durch Einwirkung von Antimonpentachlorid bei 275 — 280° ⁹⁾. Federartige Krystalle. Schmilzt noch nicht bei 350° . Sublimierbar. Wenig löslich in Schwefelkohlenstoff, Ligroin, Nitrobenzol. Einwirkung von Antimonpentachlorid auf die Chloride des Anthracens bei 280 — 300° führt zur Spaltung des Moleküls; es entstehen Perchlorbenzol C_6Cl_6 und Perchlormethan CCl_4 ¹⁰⁾.

Anthracenbromid $C_{14}H_{10}Br_2$ 

Entsteht durch Einwirkung von Brom auf eine Schwefelkohlenstofflösung des Anthracens bei 0° ¹¹⁾. Kleine, glänzende, farblose Krystalle. Löst sich wenig in Alkohol, Äther, Schwefel-

1) Gräbe u. Liebermann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie, Suppl. **7**, 282 [1870].

2) Laurent, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **34**, 294 [1840].

3) Gräbe u. Liebermann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **160**, 137 [1871].

4) Bayer & Co., D. R. P. 68 775; Friedländers Fortschritte der Teerfarbenfabrikation **3**, 209.

5) Schwarzer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 376 [1877].

6) Hammerschlag, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 1106 [1886].

7) Bolas, Jahresber. d. Chemie **1873**, 392.

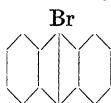
8) Diehl, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 175—176 [1878].

9) Diehl, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 177 [1878].

10) Ruoff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **9**, 1488 [1876].

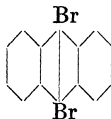
11) Perkin, Bulletin de la Soc. chim. **27**, 464 [1877].

kohlenstoff. Sehr unbeständig; wandelt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Abspaltung von Bromwasserstoff in **Bromanthracen** $C_{14}H_9Br$



um. Lange, gelbe Nadeln. Schmelzp. 100° .

9, 10-Dibromanthracen $C_{14}H_8Br_2$



Entsteht durch Einwirkung von (4 Atomen) Brom auf eine Schwefelkohlenstofflösung des Anthracens¹⁾. Ferner aus Triphenylmethan durch Einwirkung von Brom²⁾. Goldgelbe, nadelförmige Krystalle vom Schmelzp. 221° . Ohne Zersetzung sublimierbar. In Alkohol, Äther sehr schwer löslich; löslich in heißem Benzol oder Toluol. Liefert bei der Oxydation Anthrachinon. Rauchende Salpetersäure wirkt zugleich nitrierend zu Nitro- und Dinitroanthrachinon. Einwirkung rauchender Schwefelsäure³⁾.

Ein **Isodibromanthracen** entsteht aus Dibromanthrachinon durch Reduktion mit Jodwasserstoff und Phosphor bei 150° ⁴⁾. Glänzende, goldgelbe, tafelförmige Krystalle vom Schmelzp. 190 — 192° . Löst sich schwierig in Alkohol oder Benzol. Oxydationsmittel führen in Dibromanthrachinon über.

Dibromanthracentetrabromid $C_{14}H_8Br_6$. Entsteht durch Einwirkung von Brom auf Anthracen⁵⁾ oder auf Dibromanthracen¹⁾. Farblose Krystalle in Form dicker Tafeln. Schmelzp. 170 — 180° unter Zersetzung. Löst sich schwer in Alkohol, Äther, kaltem Benzol; besser in siedendem Benzol. Liefert beim Erhitzen für sich auf 200° **Tribromanthracen** $C_{14}H_7Br_3$ unter Abgabe von Brom und Bromwasserstoff. Gelbe Nadeln. Schmelzp. 169° . Bei der Einwirkung alkoholischer Kalilauge entsteht Tetrabromanthracen⁵⁾ $C_{14}H_6Br_4$. Lange, gelbe Nadeln. Schmelzp. 254° ¹⁾. Einwirkung rauchender Schwefelsäure⁶⁾.

Tetrabromanthracentetrabromid $C_{14}H_6Br_8$. Entsteht aus Tetrabromanthracen durch Einwirkung dampfförmigen Broms bei gewöhnlicher Temperatur⁷⁾. Farblose, prismenförmige Krystalle. Schmelzp. 212° unter Zersetzung. Löst sich in 100 T. Schwefelkohlenstoff, in andern Lösungsmitteln noch schwerer. Geht beim Erhitzen auf 230° unter Entwicklung von Brom und Bromwasserstoff in **Pentabromanthracen** $C_{14}H_5Br_5$, Schmelzp. 212° , über⁸⁾. Bei der Behandlung mit alkoholischer Kalilauge entsteht unter Abspaltung von Bromwasserstoff **Isohexabromanthracen** $C_{14}H_4Br_6$. Seidenglänzende, goldgelbe Nadeln, die noch nicht bei 370° schmelzen⁸⁾. Rauchende Salpetersäure oxydiert und nitriert Tetrabromanthracentetrabromid zugleich zu Tetrabromdinitroanthrachinon.

α -Hexabromanthracen $C_{14}H_4Br_6$. Entsteht aus Dibromanthracen beim Erhitzen mit Brom unter Jodzusatzen⁹⁾. Hellgelbe Flocken. Schmelzp. 310 — 320° . Sublimierbar. Unlöslich in Alkohol, Äther, Eisessig; löslich in heißem Chloroform oder Benzol. Liefert bei der Oxydation Tetrabromanthrachinon vom Schmelzp. 295 — 300° .

Heptabromanthracen $C_{14}H_3Br_7$. Entsteht aus Dibromanthracen durch längere Einwirkung von Brom bei 200° unter Jodzusatzen¹⁰⁾. Gelbes Pulver, zu gelben, nadelförmigen Krystallen sublimierbar. Schmilzt noch nicht bei 350° . Unlöslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Benzol, leichter in Chloroform oder Schwefelkohlenstoff.

Octobromanthracen $C_{14}H_2Br_8$. Entsteht aus Heptabromanthracen durch 8tägiges Erhitzen mit Brom und Jod auf über 360° ¹⁰⁾. Dunkelgelbe Nadeln. Sublimierbar. Zeigt sehr geringe Löslichkeit, selbst in siedendem Nitrobenzol oder Anilin nur spärlich löslich.

1) Gräbe u. Liebermann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie, Suppl. **7**, 275 [1870].

2) Kölliker, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **228**, 255 [1885].

3) Bayer & Co., D. R. P. 68 775; Friedländers Fortschritte der Teerfarbenfabrikation **3**, 209.

4) Miller, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **182**, 367 [1876].

5) Anderson, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **122**, 304 [1862].

6) Bayer & Co., D. R. P. 69 835; Friedländers Fortschritte der Teerfarbenfabrikation **3**, 211.

7) Hammerschlag, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 1212 [1877].

8) Hammerschlag, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 1213 [1877].

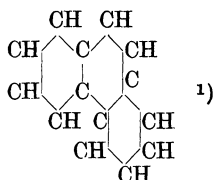
9) Diehl, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 178 [1878].

10) Diehl, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 178—179 [1878].

Phenanthren

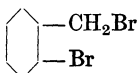
Mol.-Gewicht 178.

Zusammensetzung: 94,39% C, 5,61% H.



Vorkommen: Im Teer des pennsylvanischen Petroleums²⁾. Im „Stubb“ oder „Stupp“ aus den Quecksilbererzen von Idria (Krain); es bildet 45% des „Stubbfetts“, des bei der Destillation des Stubbs übergehenden Gemischs von Kohlenwasserstoffen³⁾.

Bildung: Bei der trocknen Destillation der Steinkohlen; findet sich daher im Steinkohlenteer. Beim Durchleiten von Toluoldampf durch glühende Röhren (neben Benzol, Anthracen, Chrysen und anderen Kohlenwasserstoffen⁴⁾). Aus β -Phenanthrencarbonsäure beim Destillieren⁵⁾. Aus o-Brombenzylbromid



mit Natrium⁶⁾.

Darstellung: Aus den hochsiedenden Anteilen des Steinkohlenteeröls. Diese werden fraktioniert, das Destillat von 320—350°⁷⁾ wiederum fraktioniert und das jetzt bei 339—342° Übergangende aufgefangen⁸⁾. Dieses Destillat besteht hauptsächlich aus Phenanthren neben Anthracen. Man kann diese trennen, indem man aus viel Alkohol umkrystallisiert, wobei zuerst das weniger lösliche Anthracen sich ausscheidet, während Phenanthren zum größten Teil gelöst bleibt. Oder man oxydiert mit Kaliumbichromat und verdünnter Schwefelsäure, von denen Anthracen leichter angegriffen wird⁹⁾. Oder man behandelt das Rohphenanthren in Xylollösung mit Pikrinsäure (1 $\frac{1}{2}$ facher Menge) und zersetzt das Pikrat mit Ammoniak⁴⁾. Oder man löst das Rohphenanthren in warmem Toluol (im Verhältnis 3 : 5) und kühlt die Lösung auf 10° ab, wodurch das Anthracen zum größten Teil abgeschieden wird. Dieses Verfahren wird wiederholt und dann das Phenanthren aus 70 proz. Alkohol umkrystallisiert¹⁰⁾.

Physikalische Eigenschaften: Krystallisiert (aus Alkohol) in farblosen monoklinen¹¹⁾ Blättchen oder Tafeln. Schmelzp. 99°⁴⁾. Siedep. 340° (i. D.). Sublimiert schon bei tiefer Temperatur. Spez. Gewicht bei t° (in flüssigem Zustand) 1,06305—0,0005 (t—100,5)¹²⁾. Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem (Volumen) 1699,0 Cal., gleich der des Anthracens¹³⁾. Löslichkeit: Leicht löslich in kaltem Äther, Schwefelkohlenstoff, Eisessig, Benzol; in Alkohol: 48—50 T. 95 proz. Alkohol lösen bei 13—14° 1 T. Phenanthren; 100 T. abs. Alkohol lösen bei 16° 2,62 T. Phenanthren¹⁴⁾; 100 T. abs. Alkohol lösen bei Siedetemperatur 10,08 T. Phenanthren¹⁴⁾; in Toluol: 100 T. Toluol lösen bei 16,5° 33,02 T. Phenanthren¹⁴⁾; 100 T. Toluol lösen bei Siedehitze in jedem Verhältnis. Die Lösungen zeigen schwachblaue Fluorescenz. Absorptionsspektrum der Lösungen¹⁵⁾.

1) Wegscheider, Monatshefte f. Chemie **1**, 916 (Prismenformel) [1880].

2) Prunier u. David, Bulletin de la Soc. chim. **31**, 158, 293 [1879]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 366, 843 [1879]; Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **86**, 991 [1878].

3) Goldschmidt u. Schmiedt, Monatshefte f. Chemie **2**, 1 [1881].

4) Gräbe, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **7**, 48 [1874].

5) Pschorr, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 500 [1896].

6) Jackson u. White, Amer. Chem. Journ. **2**, 391 [1880].

7) Ostermayer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **7**, 1090 [1874].

8) G. Schmidt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 1159 [1879].

9) Anschütz u. Schultz, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **196**, 34 [1879].

10) Wense, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 761 [1886].

11) Negri, Gazzetta chimica ital. **23**, II, 377 [1893].

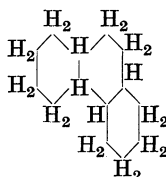
12) R. Schiff, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **223**, 262 [1884].

13) Berthelot u. Vieille, Annales de Chim. et de Phys. [6] **10**, 446 [1887].

14) Bechi, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 1978 [1879].

15) Hartley, Journ. Chem. Soc. **39**, 164 [1881].

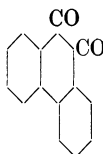
Chemische Eigenschaften: Wird durch Oxydationsmittel in Phenanthrenchinon $C_{14}H_8O_2$ übergeführt: Kaliumpermanganat wirkt in der Kälte nicht ein. Natrium reduziert in kochender Fuselöllösung zu **Phenanthrentetrahydrür** $C_{14}H_{14}^1$) (Flüssigkeit, Schmelzp. 0° ²⁾, Siedep. 310° , spez. Gewicht 1,067 bei $10,2^\circ$). Dasselbe Reduktionsprodukt liefert Jodwasserstoff mit rotem Phosphor beim Erhitzen auf $210\text{--}240^\circ$ während 6—8 Stunden³⁾. Bei höherer Temperatur entsteht auch ein **Phenanthrenoctohydrür** $C_{14}H_{18}$ (?). Erhitzt man mit Jodwasserstoff und rotem Phosphor auf $250\text{--}260^\circ$ während 12—16 Stunden, so erhält man **Phenanthrenperhydrür** $C_{14}H_{24}$ ⁴⁾



(Flüssigkeit, Schmelzp. -3° , Siedep. $270\text{--}275^\circ$, spez. Gewicht 0,933 bei 20°). Von Natriumamalgam wird Phenanthren nicht reduziert. Chlor und Brom werden zunächst addiert; doch spalten die Additionsprodukte leicht Halogenwasserstoff ab und gehen in Substitutionsprodukte über. Salpetersäure wirkt nitrierend zu Nitrophenanthren. Rauchende Schwefelsäure liefert eine Monosulfosäure.

Nachweis: Durch Überführung in Phenanthrenchinon, siehe dieses. Trennung eines Gemisches von Anthracen und Phenanthren durch Lösen in Alkohol (von 80—85%) und Behandeln des Gelösten mit Salpetersäure.

Phenanthrenchinon $C_{14}H_8O_2$



Entsteht aus Phenanthren bei der Oxydation mit Chromsäure⁵⁾. Zur Darstellung fügt man zu Phenanthren, das in 4—5 T. warmem Eisessig gelöst ist, 2,2 T. Chromsäure, gleichfalls in heißer Eisessiglösung und erhält das Gemisch einige Zeit im Sieden. Danach wird die Säure zum größten Teil abdestilliert und in dem Rückstand durch Wasserzusatz das Chinon ausgefällt. Zur Reinigung löst man dieses in Natriumbisulfid, fällt es durch Salzsäure in der Kälte wieder aus und krystallisiert aus Eisessig, Benzol oder Alkohol um⁶⁾. Ähnlich erfolgt die Darstellung im großen, wobei man von Rohphenanthren ausgeht und es mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure oxydiert⁷⁾. Lange, nadelförmige Krystalle, orange gefärbt. Schmelzp. 202° ⁸⁾; 205° ⁶⁾. Siedep. oberhalb 360° ohne Zersetzung. Unzersetzt sublimierbar zu orangefarbenen Tafeln. Spez. Gewicht 1,4045⁹⁾. Molekulare Verbrennungswärme (bei konstantem Druck) 1548,0 Cal.¹⁰⁾. Unlöslich in kaltem, etwas löslich in heißem Wasser; wenig löslich in Alkohol oder Äther, leicht löslich in heißem Eisessig. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit dunkelgrüner Farbe. Leicht zu Hydrophenanthrenchinon $\begin{matrix} C_6H_4-C(OH) \\ | \\ C_6H_4-C(OH) \end{matrix}$ reduzierbar; schon beim Einleiten von Schwefeldioxyd in eine erwärmte alkoholische Phenanthrenchinonlösung¹¹⁾. Beim Erhitzen mit Zinkstaub wird Phenanthren zurückgebildet. Liefert (in Wasser oder Alkohol) leicht lösliche Verbindungen mit Alkalibisulfiten.

1) Bamberger u. Lodter, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 3076 [1887].

2) Gräbe, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **8**, 1056 [1875].

3) Gräbe, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **167**, 154 [1873].

4) Liebermann u. Spiegel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 779 [1889].

5) Fittig u. Ostermayer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **166**, 365 [1873].

6) Gräbe, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **167**, 140 [1873].

7) Anschütz u. Schultz, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **196**, 38 [1879].

8) Hayduck, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **167**, 184 [1873].

9) Schröder, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **13**, 1071 [1880].

10) Valeur, Bulletin de la Soc. chim. [3] **19**, 514 [1898].

11) Gräbe, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **167**, 146 [1873].

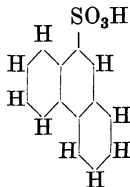
Isophenanthrenchinon $C_{14}H_8O_2$. Entsteht als Nebenprodukt bei der Oxydation des Phenanthrens mit Chromsäure in Eisessiglösung: Beim Umkrystallisieren des Phenanthrenchinons aus Alkohol bleibt ein Öl in Lösung, das, durch Waschen mit Äther von beigemengtem Phenanthrenchinon befreit, die Zusammensetzung $C_{14}H_{10}O_2$ zeigt und durch Erhitzen mit Zinkstaub in geringer Menge Phenanthren zurückbildet. Dieses Öl wird durch Einwirkung von Chromsäure und Eisessig zu Isophenanthrenchinon oxydiert¹⁾. Gelbe Krystalle vom Schmelzp. 156° . In Wasser fast unlöslich, in heißem Alkohol sehr leicht löslich; löst sich in Alkalien.

Bismonitrodihydrophenanthrenoxyd? $C_{28}H_{20}N_2O_5 = C_{14}H_{10} \begin{array}{c} \diagup O \diagdown \\ \diagdown NO_2 \diagup \end{array} C_{14}H_{10}?$
Entsteht beim Einleiten salpetriger Säure in eine gekühlte Lösung von Phenanthren in Benzol, neben Bismonitrodihydrophenanthren (s. d.). Das Oxyd scheidet sich bei mehrstündigem Stehen aus der Benzollösung krystallinisch ab²⁾. Würfelförmige, kleine Krystalle. Schmelzp. $154-155^\circ$ unter Entwicklung von Stickstoffoxyden. Wenig löslich. Löslich in 250 T. siedendem Benzol. Liefert mit Benzol eine Verbindung $C_{28}H_{20}N_2O_5 \cdot C_6H_6$ vom Schmelzp. $134-135^\circ$ unter Zersetzung.

Bismonitrodihydrophenanthren? $C_{28}H_{20}N_2O_4 = C_{14}H_{10} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \diagdown NO_2 \diagup \end{array} C_{14}H_{10} (?)$ Entsteht beim Einleiten salpetriger Säure in eine gekühlte Lösung von Phenanthren in Benzol, neben Bismonitrodihydrophenanthrenoxyd³⁾ (s. dieses). Hellgelbe, kleine Krystalle. Schmelzp. $199-200^\circ$ unter lebhafter Entwicklung salpetriger Dämpfe. Wenig löslich. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit grünbrauner Farbe, die beim Erwärmen tiefgrün, beim Zusatz von Wasser und Übersättigen mit Alkali gelbbraun wird.

Phenanthrenmonosulfosäuren $C_{14}H_{10}SO_3 = C_{14}H_9 \cdot SO_3H$. Durch Erhitzen von Phenanthren mit der gleichen Menge konz. Schwefelsäure auf 100° ⁴⁾ entstehen zwei Monosulfosäuren, die durch die verschiedene Löslichkeit der Salze getrennt werden⁵⁾. Die aus den schwerer löslichen Salzen gewonnene α -Phenanthrensulfosäure wird von Permanganat zu Phthalsäure oxydiert⁶⁾. Salze⁴⁾.

Die β -Phenanthrensulfosäure



gibt bei der Destillation des Natriumsalzes mit Kaliumferrocyanid das Nitril der β -Phenanthren-carbonsäure⁵⁾

$$\begin{array}{c} C_6H_4-CH \\ | \\ C_6H_4-C \cdot CN \end{array}$$

Eine Phenanthrensulfosäure (von den Entdeckern⁷⁾ β -Säure genannt) entsteht aus Phenanthren bei 3stündigem Erhitzen mit $\frac{2}{3}$ T. konz. Schwefelsäure auf 170° ⁷⁾. Feine, glänzende, nadelförmige Krystalle. In Wasser oder Alkohol leicht löslich. Die Salze sind viel schwerer löslich als die der beiden bekannten Isomeren.

Phenanthrendisulfosäure $C_{14}H_{10}S_2O_6 = C_{14}H_8(SO_3H)_2$. Entsteht aus Phenanthren durch $\frac{1}{4}-\frac{1}{2}$ stündiges Erwärmen mit 4 T. Pyroschwefelsäure bei Wasserbadtemperatur⁸⁾. Braungelbe, sirupartige Masse von sehr saurem und bitterem Geschmacke. Die meisten Salze sind in Wasser löslich, in Alkohol unlöslich.

Mononitrophenanthrene $C_{14}H_9NO_2$. α -Nitrophenanthren. Entsteht als Hauptprodukt neben den β - und γ -Isomeren bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Phenanthren⁹⁾. Man

1) Hayduck, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **167**, 185 [1873].

2) Schmidt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 3255 [1900].

3) Schmidt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 3259 [1900].

4) Gräbe, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **167**, 152 [1863].

5) Japp, Journ. Chem. Soc. **37**, 83-84 [1880].

6) Anschütz u. Japp, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 213 [1878].

7) Morton u. Geyer, Amer. Chem. Journ. **2**, 203 [1880].

8) E. Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **13**, 314 [1880].

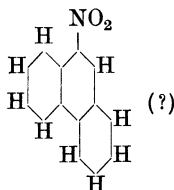
9) G. Schmidt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 1154, 1156 [1879].

läßt eine Mischung aus Phenanthren und $3\frac{1}{2}$ T. grobem Sand 3—4 Tage mit 8 T. Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,35 bei 10° stehen und löst dann nach dem Waschen des Reaktionsproduktes mit Wasser und Sodalösung die drei Nitroprodukte durch Auskochen mit 90 proz. Alkohol. Krystalle in Form strohgelber Nadelchen vom Schmelzp. $73,75^\circ$. Chromsäure mit Eisessig oxydiert zu α -Nitrophenanthrenchinon¹⁾. Orangegelbe Blättchen vom Schmelzp. $215\text{—}220^\circ$.

β -Nitrophenanthren. Entsteht bei der Nitrierung des Phenanthrens (s. oben) in geringerer Menge als seine Isomeren; unterscheidet sich von dem α -Derivat durch geringere Löslichkeit in Äther. Krystalle vom Schmelzp. $126\text{—}127^\circ$. Liefert mit Chromsäure β -Nitrophenanthrenchinon¹⁾. Orangegelbe, flache Nadeln vom Schmelzp. $260\text{—}266^\circ$. Schwerer reduzierbar als seine Isomeren.

γ -Nitrophenanthren. Unterscheidet sich von den bei der Nitrierung des Phenanthrens gleichzeitig entstehenden Isomeren (s. oben) durch geringere Löslichkeit in Alkohol oder Äther. Kleine glänzende, blättchenförmige Krystalle vom Schmelzp. $170\text{—}171^\circ$. Liefert mit Chromsäure γ -Nitrophenanthrenchinon; orangegelbe, lange Nadeln vom Schmelzp. 263° (bei beginnender Zersetzung¹⁾). Leicht reduzierbar.

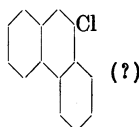
9 (?) -Nitrophenanthren



Entsteht aus Bismononitrodihydrophenanthrenoxyd (s. dort) durch kurzes Kochen mit der gleichen Menge Natrium in methylalkoholischer Lösung²⁾. Hellgelbe, nadelförmige Krystalle vom Schmelzp. $116\text{—}117^\circ$. In Chloroform, Benzol leicht löslich, in kalten Alkoholen, Äther schwerer, sehr schwer in Ligroin. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit blutroter Farbe, die beim Erwärmen in Grün umschlägt.

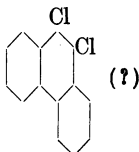
Dinitrophenanthren $C_{14}H_8N_2O_4 = C_{14}H_8(NO_2)_2$. Entstehen durch Nitrieren des Phenanthrens mit konz. Salpetersäure bei 100° ³⁾. Gelbe Krystalle vom Schmelzp. $150\text{—}160^\circ$. In Eisessig löslich.

Monochlorphenanthren $C_{14}H_9Cl$



Entsteht bei der Einwirkung von Chlor auf Phenanthren in Eisessiglösung (neben Dichlorphenanthren und Dichlorphenanthrentetrachlorid⁴⁾). Ölige Flüssigkeit. Mit Alkohol und andern organischen Lösungsmitteln mischbar.

Dichlorphenanthren $C_{14}H_8Cl_2$



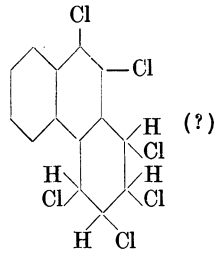
Entsteht aus Phenanthren beim Einleiten von Chlor (s. oben)⁴⁾. Halbzähe Flocken. Zersetzt sich oberhalb 100° . In Alkohol, Eisessig und anderen Lösungsmitteln leicht löslich.

1) G. Schmidt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 1154, 1156 [1879].

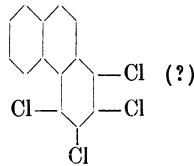
2) Schmidt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 3257 [1900].

3) Gräbe, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **167**, 131, 154 [1863]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **8**, 1056 [1875].

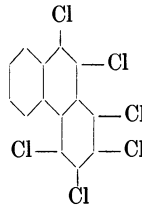
4) Zetter, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 165 [1878].

Dichlorphenanthrentetrachlorid $C_{14}H_8Cl_6$ 

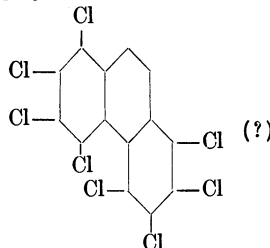
Entsteht aus Phenanthren beim Einleiten von Chlor (s. oben ¹⁾). Längliche, spießförmige Krystalle vom Schmelzp. 145° . In Alkohol, Äther, Benzol sehr leicht löslich. Wird beim Erhitzen für sich oder mit alkoholischer Kalilauge unter Abspaltung von Chlorwasserstoff in Tetrachlorphenanthren $C_{14}H_6Cl_4$ verwandelt.

Tetrachlorphenanthren $C_{14}H_6Cl_4$ 

Entsteht aus Phenanthren durch allmähliches Zufließenlassen von 4 Mol. Antimonpentachlorid ¹⁾. Kurze, gelbliche, nadelförmige Krystalle vom Schmelzp. $171-172^\circ$. Sublimierbar zu dünnen Spießen unter geringer Verkohlung. In Äther, Benzol leicht löslich; weniger in Eisessig; fast unlöslich in Alkohol.

Hexachlorphenanthren $C_{14}H_4Cl_6$ 

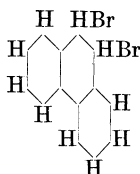
Entsteht aus Phenanthren beim Erhitzen mit 6 Mol. Antimonpentachlorid auf $120-140^\circ$ ¹⁾. Krystalle vom Schmelzp. $249-250^\circ$. Sublimierbar zu „federbartartigen“ Nadeln. In Alkohol, Äther sehr schwer löslich, leichter in siedendem Eisessig.

Octochlorphenanthren $C_{14}H_2Cl_8$ 

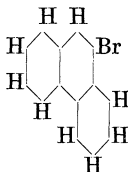
Entsteht aus Phenanthren (oder dessen Chlorsubstitutionsprodukten) beim Erhitzen mit Antimonpentachlorid auf $180-200^\circ$ ¹⁾. Undeutliche Körner, sublimierbar zu nadelförmigen Krystallen vom Schmelzp. $270-280^\circ$. In Alkohol, Äther fast unlöslich; löslich in heißem Eisessig; leicht löslich in Benzol. Beim weiteren Erhitzen mit Antimonpentachlorid oberhalb 200° entsteht Perchlorbenzol C_6Cl_6 , oberhalb 270° Perchlorbenzol und Perchlormethan CCl_4 ²⁾.

¹⁾ Zetter, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 165 [1878].

²⁾ Ruoff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **9**, 1490 [1876].

Phenanthrendibromid $C_{14}H_{10}Br_2$ 

Entsteht beim Bromieren von Phenanthren in Schwefelkohlenstofflösung^{1) 2)}. Fläche, prismatische Krystalle. Schmelzpt. 98° unter Zersetzung; sehr unbeständig. Spaltet beim Erhitzen für sich oder mit Wasser (im zugeschmolzenen Rohr), ebenso bei der Einwirkung von Silberacetat und Essigsäure, Bromwasserstoff ab unter Bildung von Bromphenanthren¹⁾. Alkoholische Kalilauge oder alkoholisches Cyankali³⁾ führt in Phenanthren über.

Bromphenanthren $C_{14}H_9Br$ 

Entsteht aus Phenanthrendibromid (s. dort) durch Erhitzen auf 100° ⁴⁾. Dünne, prismatische Krystalle vom Schmelzpt. 63° . Ohne Zersetzung sublimierbar. Siedep. oberhalb 360° (ohne Zersetzung)⁵⁾. In Schwefelkohlenstoff, Eisessig leicht löslich. Wird von Chromsäure (in Eisessiglösung) zu Phenanthrenchinon oxydiert, von Natriumamalgam in Phenanthren rückverwandelt.

Dibromphenanthrene $C_{14}H_8Br_2$. **α -Dibromphenanthren.** Entsteht bei der Einwirkung von 4 Atomen Brom auf Phenanthren in gekühlter, ätherischer Lösung, neben β -Dibromphenanthren und andern Produkten⁶⁾. Die Trennung der beiden Isomeren beruht auf der Unlöslichkeit der α -Verbindung in Äther. Lange, spießförmige Krystalle vom Schmelzpt. $146\text{--}148^\circ$. Sublimierbar. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und andern Lösungsmitteln.

β -Dibromphenanthren. Entsteht bei der Bromierung des Phenanthrens in Ätherlösung (s. oben) und scheidet sich beim Einengen des Filtrats der α -Verbindung aus⁶⁾. Tafelförmige Krystalle vom Schmelzpt. 158° . Nicht sublimierbar. In Alkohol und andern Mitteln leicht löslich.

Ein **Dibromphenanthren (γ -Dibromphenanthren?)** wurde beim Bromieren von Phenanthren in Schwefelkohlenstofflösung in geringer Menge erhalten⁷⁾. Schmelzpt. 202° . Löslich in Schwefelkohlenstoff; wenig löslich in heißem Alkohol, Eisessig; unlöslich in Äther.

Tribromphenanthren $C_{14}H_7Br_3$. Entsteht aus Dibromphenanthren durch Erhitzen mit Brom⁷⁾. Krystalle in Form sehr feiner, seidenglänzender Nadeln. Schmelzpt. 126° . Löslich in Eisessig.

Tetrabromphenanthren $C_{14}H_6Br_4$. Entsteht aus Phenanthren beim Erhitzen mit 8 Atomen Brom auf $200\text{--}210^\circ$ ⁸⁾. Krystallkörner undeutlicher Form, in Nadeln sublimierbar. Schmelzpt. $183\text{--}185^\circ$. In Alkohol, Äther fast unlöslich, in kaltem Eisessig schwer, in heißem leichter löslich; ziemlich leicht löslich in Benzol.

Hexabromphenanthren $C_{14}H_4Br_6$. Entsteht aus Phenanthren beim Erhitzen mit Brom auf 280° unter Zusatz von Jod (1 Mol.)⁸⁾. Krystalle undeutlicher Form, in Nadeln sublimierbar. Schmelzpt. 245° . In Alkohol, Äther unlöslich, leicht löslich in heißem Eisessig oder Benzol.

Heptabromphenanthren $C_{14}H_3Br_7$. Entsteht aus Phenanthren bei 50–60stündigem Erhitzen mit Brom und Jod auf 360° ⁸⁾. Krystallkörner undeutlicher Form; in kleinen, gelblichen Nadeln sublimierbar. Schmelzpt. oberhalb 270° . In Alkohol unlöslich, löslich in Benzol. Brom wirkt bei weiterem Erhitzen über 400° nicht mehr ein.

1) Hayduck, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **167**, 177 [1863].

2) Fittig u. Ostermayer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **166**, 361 [1863].

3) Anschütz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 1219 [1878].

4) Hayduck, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **167**, 181 [1863].

5) Anschütz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 1218 [1878].

6) Zetter, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 170 [1878].

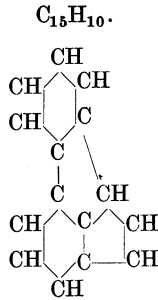
7) Hayduck, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **167**, 181, 183 [1863].

8) Zetter, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 171 [1878].

Fluoranthen (Idryl).

Mol.-Gewicht 190.

Zusammensetzung: 94,73% C, 5,27% H.



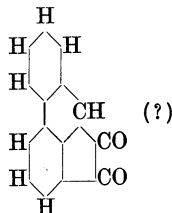
Vorkommen: Im „Stubb“ oder „Stupp“, aus den Quecksilbererzen v n Idria (Krain)¹⁾; bei der Destillation des von Quecksilber befreiten Stubbs wird das sog. „Stubb fett“ gewonnen, ein Gemenge kohlenstoffreicher Kohlenwasserstoffe, das 12% Fluoranthen enthält²⁾.

Bildung: Bei der trocknen Destillation der Steinkohlen; findet sich daher im Steinkohlenteer³⁾.

Darstellung: Aus dem Stubb: Man extrahiert mit Alkohol, der die Hauptbestandteile Phenanthren, Pyren, Fluoranthen herauslöst, und unterwirft diese der fraktionierten Destillation. Zuerst geht Phenanthren über, dann ein Gemisch von Pyren und Fluoranthen. Aus dem „Rohphenanthren“ des Steinkohlenteeröls: Bei der Vakuumdestillation erhält man bei 240—250° unter 60 mm Druck eine Fraktion, die hauptsächlich Pyren und Fluoranthen enthält⁴⁾. Jenes entfernt man durch Ausfällen mit Pikrinsäure in alkoholischer Lösung, die man zu möglichst vollständiger Abscheidung stark einengen muß. Durch Zusatz von Ammoniak erhält man freies Fluoranthen, das aus Alkohol umkrystallisiert wird⁵⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Krystallisiert in langen, dünnen Nadeln (aus Alkohol), aus stark verdünnten Lösungen in großen monoklinen Tafeln⁶⁾. Schmelzp. 109—110°. Siedep. 250—251° bei 60 mm⁴⁾; 217° bei 30 mm⁴⁾. Löslichkeit: Leicht löslich in Äther, Schwefelkohlenstoff, Eisessig; in kaltem Alkohol schwer löslich, leicht in siedendem; löst sich in warmer, konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe. Chromsäuremischung oxydiert beim Kochen zuerst zu Chinon $C_{15}H_8O_2$ und dann zu Diphenylenketoncarbonsäure $C_{14}H_{10}O_3$. Natriumamalgam reduziert in alkoholischer Lösung zu Idryldihydrür $C_{15}H_{12}$ ⁴⁾ (Nadeln, Schmelzp. 76°; Pikrat: Schmelzp. 186°). Dasselbe Reduktionsprodukt entsteht beim Erhitzen mit Jodwasserstoff und Phosphor auf 180°⁶⁾. Bei 250° wird Idryl durch Jodwasserstoff und Phosphor zu Idryloctohydrür $C_{15}H_{18}$ reduziert⁶⁾ (Flüssigkeit, Siedep. 309—311°; Pikrat ist unbeständig). Chlor und Brom liefern Substitutionsprodukte: Salpetersäure, Nitroprodukte.

Fluoranthenchinon $C_{15}H_8O_2$



Entsteht aus Fluoranthen bei der Oxydation mit Chromsäure und Eisessig⁷⁾. Zur Darstellung wird ein Gemisch von Fluoranthen, Kaliumbichromat, konz. Schwefelsäure und dem 3fachen Volumen Wasser mehrere Stunden erwärmt: es bildet sich ein Niederschlag, der aus einer

1) Goldschmiedt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 2022 [1877].

2) Goldschmiedt u. Schmidt, Monatshefte f. Chemie **2**, 1 [1881].

3) Fittig u. Gebhard, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **193**, 142 [1878].

4) Fittig u. Lippmann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **200**, 3 [1879].

5) Groth, Jahresber. d. Chemie **1881**, 373.

6) Goldschmiedt, Monatshefte f. Chemie **1**, 225 [1880].

7) Goldschmiedt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 2029 [1877].

Doppelverbindung des Fluoranthens mit Fluoranthenchinon besteht (s. unten); diese wird mit Soda gewaschen und dann mit Natriumbisulfit zersetzt, wobei das Chinon gelöst wird. Auf Zusatz von Salzsäure fällt es wieder aus und wird schließlich aus Alkohol umkrystallisiert^{1) 2)}. Kleine, nadelförmige Krystalle von roter Farbe. Schmelzp. 188°. In Alkohol oder Eisessig ziemlich leicht löslich. In Natriumbisulfit ziemlich leicht löslich; daraus durch Salzsäure als farblose Hydroverbindung fällbar, die sich leicht wieder zu Chinon oxydiert (s. oben). Bildet mit Fluoranthen eine Verbindung $C_{15}H_8O_2 \cdot 2C_{15}H_{10}$ ²⁾. (Lange, flache nadelförmige Krystalle von rubinroter Farbe. Schmelzp. 102°), die teilweise schon beim Kochen mit Alkohol, sofort aber durch Einwirkung von Natriumbisulfit zerlegt wird.

Fluoranthen-(Idryl)-disulfosäure. $C_{15}H_{10}S_2O_6 = C_{15}H_8(SO_3H)_2$. Entsteht aus Fluoranthen durch Einwirkung der doppelten Menge konz. Schwefelsäure bei Wasserbadtemperatur³⁾. Braungelbe, sirupöse Masse, die sich bei 100° zersetzt. Salze³⁾. Durch Erhitzen des Kalisalzes entsteht eine in Kalilauge unlösliche Verbindung $C_{30}H_{20}O_3$. Glänzende blättchenförmige Krystalle (aus Alkohol) vom Schmelzp. 246°. Beim Glühen des Kalisalzes mit Cyankali bildet sich ein Nitril $C_{15}H_9 \cdot CN$.

Trinitrofluoranthen(-idryl) $C_{15}H_7(NO_2)_3$. Entsteht durch Einwirkung rauchender Salpetersäure auf Fluoranthen⁴⁾. Glänzende, nadelförmige Krystalle von gelber Farbe. Schmelzp. noch nicht bei 300°. Löst sich sehr schwer in Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff, Eisessig, auch bei Siedetemperatur; löst sich ziemlich leicht in heißer konz. Salpetersäure.

Trichlorfluoranthen(-idryl) $C_{15}H_7Cl_3$. Entsteht durch Einwirkung von Chlor auf Fluoranthen in Chloroformlösung⁵⁾. Kleine, nadelförmige Krystalle. Löst sich in Alkohol sehr schwer, noch schwerer in Äther, ziemlich leicht in Benzol, leicht in siedendem Schwefelkohlenstoff oder Xylol.

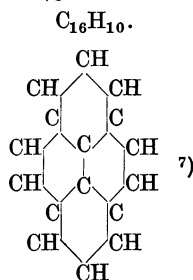
Dibromfluoranthen(-idryl) $C_{15}H_8Br_2$. Entsteht bei der Einwirkung von Brom auf in Schwefelkohlenstoff gelöstes Fluoranthen in der Kälte⁴⁾. Glänzende, nadelförmige Krystalle von gelblichgrüner Farbe. Schmelzp. 204—205°. Löst sich schwer in Alkohol, Äther, kaltem Schwefelkohlenstoff, Eisessig; ziemlich leicht in siedendem Schwefelkohlenstoff.

Tribromfluoranthen(-idryl) $C_{15}H_7Br_3$. Entsteht bei der Einwirkung von Brom auf in Eisessig gelöstes Fluoranthen⁶⁾. Nadelförmige Krystalle. Schmelzp. noch nicht bei 345°. Löst sich sehr schwer in Lösungsmitteln.

Pyren (Phenylennaphthalin).

Mol.-Gewicht 207.

Zusammensetzung: 95,05% C, 4,95% H.



Vorkommen: Im Teer des pennsylvanischen Petroleums⁸⁾. Im Stupfett zu 20%⁹⁾.

Bildung: Bei der trocknen Destillation der Steinkohlen bis zur Koksbildung, wobei Pyren neben Chrysen in den höchstsiedenden Fraktionen sich ansammelt¹⁰⁾. Aus Thebenol

1) Fittig u. Gebhard, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **193**, 149 [1878].

2) Fittig u. Liepmann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **200**, 3 [1879].

3) Goldschmiedt, Monatshefte f. Chemie **1**, 227 [1880].

4) Fittig u. Gebhard, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **193**, 142 [1878].

5) Goldschmiedt, Monatshefte f. Chemie **1**, 222 [1880].

6) Goldschmiedt, Monatshefte f. Chemie **1**, 223 [1880].

7) Bamberger u. Philip, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **240**, 158, 164 [1887].

8) Prunier u. David, Bulletin de la Soc. chim. **31**, 158, 293 [1879]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 366, 843 [1879]; Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **86**, 991 [1878].

9) Goldschmiedt u. Schmidt, Monatshefte f. Chemie **2**, 1 [1881].

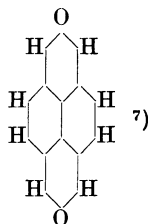
10) Gräbe, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **158**, 285 [1871].

$C_{17}H_{14}O_3$ durch Zinkstaubdestillation oder durch Einwirkung von Jodwasserstoff und Phosphor¹⁾).

Darstellung: Aus den höchsten festen Fraktionen des Steinkohlenteers. Die Scheidung von Pyren und Chrysen erfolgt durch Schwefelkohlenstoff, in dem nur Pyren sich löst. Zur Reinigung wird es, nach dem Abdestillieren des Schwefelkohlenstoffs in alkoholischer Lösung, in das Pikrat übergeführt und dieses durch Ammoniak wieder zersetzt. Zur weiteren Reinigung wird mehrmals umkrystallisiert. Aus Stuppfett²⁾).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Tafelförmige monokline Krystalle^{3) 4)} vom Schmelzpt. 148—149°³⁾. Siedep. weit oberhalb 360° (ohne Zersetzung). Löslichkeit: 100 T. abs. Alkohol lösen bei 16° 1,37 T.⁵⁾; 100 T. abs. Alkohol lösen bei der Siedetemperatur 3,08 T.⁵⁾; 100 T. Toluol lösen bei 18° 16,54 T.⁵⁾. Leicht löslich in Äther, Schwefelkohlenstoff, Überschüssiger Jodwasserstoff reduziert unter Zusatz von etwas Phosphor bei 200° zu Pyrenhexahydrür $C_{10}H_{16}$ (Nadeln, Schmelzpt. 127°)⁶⁾. Chromsäuremischung oxydiert zu Pyrenchinon $C_{16}H_8O_2$ und Pyrensäure $C_{15}H_8O_5$. Bei der Einwirkung von überschüssigem Antimonpentachlorid bei hoher Temperatur (bis 360°) bilden sich Kohlenstofftetrachlorid und die Verbindungen $C_{15}Cl_{10}$ und $C_{14}Cl_{10}$ ⁴⁾.

Pyrenchinon $C_{16}H_8O_2$



Entsteht aus Pyren durch Oxydation mit Chromsäure⁸⁾. Die Darstellung erfolgt durch Einwirkung von Kaliumdichromat und Schwefelsäure in der Wärme; nach beendeter Reaktion wird noch eine Stunde gekocht, dann das Chinon durch Wasserzusatz ausgefällt, einen halben Tag lang mit Sodalösung bei 50° gewaschen⁷⁾ und aus Eisessig wiederholt umkrystallisiert, bis alles unveränderte Pyren entfernt ist⁹⁾. Hellziegelrote, nadelförmige Krystalle. Schmelzpt. ungefähr 282° unter Zersetzung. Zum kleinen Teil ohne Zersetzung zu hellpurpurroten Nadeln sublimierbar. Löst sich schwer in Alkohol, Äther, Benzol, Schwefelkohlenstoff; leichter in heißem Eisessig; sehr leicht in Nitrobenzol. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit brauner Farbe. Gibt in alkoholischer Lösung auf Zusatz eines Tropfens Natronlauge eine dunkelbordeauxrote Färbung, die auch beim Schütteln mit Luft bestehen bleibt. Löst sich in Natriumbisulfid. Vorsichtiges Erhitzen mit Zinkstaub im Wasserstoffstrome oder Erhitzen mit Natronkalk führt wieder in Pyren über. Beim Kochen mit Zinkstaub und Ammoniak wird es zu Hydropyrenchinon $C_{16}H_8(OH)_2$ reduziert; hellgelbe Krystalle, die sehr leicht wieder Pyrenchinon zurückbilden⁹⁾.

Pyrendisulfosäure $C_{16}H_{10}S_2O_6 = C_{16}H_8(SO_3H)_2$. Entsteht bei der Einwirkung konz. Schwefelsäure auf Pyren bei Wasserbadtemperatur¹⁰⁾. Teigartige Masse. Löst sich leicht in Wasser, schwer in Alkohol, nicht in Äther. Beim Schmelzen mit Kali entsteht eine Monosulfosäure (s. oben), bei fortgesetzter Einwirkung komplizierte Reaktionsprodukte.

Mononitropyren $C_{16}H_9 \cdot NO_2$. Entsteht aus Pyren beim Nitrieren mit einer Mischung gleicher Volumina Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,2 und Wasser⁶⁾ oder mit salpetriger Säure. Gelbe Krystalle in Form von Nadeln oder Säulen. Schmelzpt. —149,5 bis 150,5°³⁾. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in heißem, leicht löslich in Äther, Benzol.

Dinitropyren $C_{16}H_8N_2O_4$. Entsteht aus Pyren durch Einwirkung von Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,45 beim Kochen⁶⁾. Gelbe Krystalle in Form feiner Nadeln. Färbt sich

- 1) Freund u. Michaelis, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 1357, 1374 [1897].
- 2) Bamberger u. Philip, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **240**, 158, 164 [1887].
- 3) Hintz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 2143 [1877].
- 4) Brugnatelli, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **240**, 164 [1887].
- 5) Merz u. Weith, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 2880 [1883].
- 6) Gräbe, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **158**, 285 [1871].
- 7) Bamberger u. Philip, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **240**, 158, 166 [1887].
- 8) Gräbe, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **158**, 295 [1871].
- 9) Goldschmiedt, Monatshefte f. Chemie **4**, 310, 320 [1883].
- 10) Goldschmiedt u. Wegscheider, Monatshefte f. Chemie **4**, 249 [1883].

bei 200° braun und zersetzt sich bei höherer Temperatur allmählich. Löst sich kaum in Alkohol, etwas leichter in Äther, Benzol, Chloroform, ziemlich leicht in Eisessig.

Tetranitropyren $C_{16}H_6N_4O_8$. Entsteht aus Dinitropyren durch anhaltendes Kochen mit Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,5¹⁾. Glänzende, gelbe Krystalle in Form von Blättchen oder breiten Nadeln. Schmelztp. etwas oberhalb 300°. Löst sich kaum in Alkohol, etwas leichter in Äther, Benzol oder kaltem Eisessig, noch leichter in siedendem Eisessig.

Chlorpyrene. Durch Einwirkung von Chlor auf eine Chloroformlösung des Pyrens²⁾ entstehen ein Mono-, zwei Di- und ein Trichlor- und Tetrachlorpyren.

Monochlorpyren $C_{16}H_9Cl$. Goldgelbe, glänzende Krystalle in Gestalt länglicher, flacher Nadelchen. Schmelztp. 118—119°. Löst sich leicht in Alkohol, Essigester, warmem Ligroin oder Eisessig; noch leichter in Äther, Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff, veilchenblauer Fluorescenz. Liefert ein Pikrat vom Schmelztp. 177—178°.

α-Dichlorpyren $C_{16}H_8Cl_2$. Schwefelgelbe, glänzende Krystalle in Gestalt flacher Nadeln. Schmelztp. 154—156°. Löst sich schwer in Alkohol; leicht in Äther, Chloroform, Benzol, Essigester, Ligroin, heißem Eisessig, am meisten in Schwefelkohlenstoff. Die Lösung in Alkohol fluoresciert blau, die in den übrigen Lösungsmitteln grün.

β-Dichlorpyren. Krystalle vom Schmelztp. 194—196°. Löst sich ziemlich schwer in Alkohol oder Eisessig, leichter in Chloroform.

Trichlorpyren $C_{16}H_7Cl_3$. Dünne, verfilzte, nadelförmige Krystalle. Schmelztp. 256—257°. Löst sich sehr wenig in Alkohol; schwer in Äther, Essigester, Eisessig; leichter in Amylalkohol, Chloroform, Ligroin; ziemlich leicht in Benzol, Schwefelkohlenstoff; leicht in heißem Xylol.

Tetrachlorpyren $C_{16}H_6Cl_4$ ²⁾. Blaßgelbe, seidigglänzende Krystalle in Gestalt langer, dünner Nadeln. Schmelztp. oberhalb 330°. Löst sich fast gar nicht in Alkohol, Äther, Essigester; sehr schwer in heißem Alkohol oder Äther, in kaltem Chloroform oder Eisessig; schwer in Schwefelkohlenstoff, heißem Chloroform oder Essigester oder Eisessig; leichter in heißem Amylalkohol; leicht in heißem Xylol.

Chlorderivat $C_{15}Cl_{10}$. Entsteht aus Pyren durch Einwirkung überschüssigen Antimonpentachlorids bei hoher Temperatur bis 360°, neben $C_{14}Cl_{10}$ (s. unten). Man trennt von diesem, indem man es, nach Entfernung des Antimons mittels Salzsäure, mit siedendem Benzol herauslöst, wobei $C_{15}Cl_{10}$ ungelöst zurückbleibt³⁾. Krystalle in Form länglicher Blättchen oder viereckiger Tafeln. Schmelztp. oberhalb 300°. Löslich in Nitrobenzol; sehr wenig in Alkohol, Äther.

Chlorderivat $C_{14}Cl_{10}$. Entsteht neben $C_{15}Cl_{10}$ (s. oben) aus Pyren durch Erhitzen mit Antimonpentachlorid³⁾. Krystalle in Form viereckiger Tafeln. Schmelztp. oberhalb 300°. Löslich in siedendem Benzol oder Ligroin.

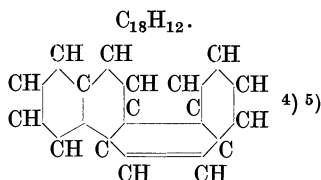
Dibrompyrenbromid $C_{16}H_8Br_4 = C_{16}H_8Br_2 \cdot Br_2$. Entsteht durch Einwirkung dampfförmigen Broms auf Pyren¹⁾. Gelbliche, nadelförmige Krystalle. In Alkohol, Äther, Benzol fast unlöslich; löslich in Nitrobenzol oder Anilin.

Tribrompyren $C_{16}H_7Br_3$. Entsteht durch Einwirkung von Brom auf Pyren in Schwefelkohlenstofflösung¹⁾. Nadelförmige Krystalle. In Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff fast unlöslich; leichter in siedendem Benzol; leicht in heißem Nitrobenzol oder Anilin.

Chrysen.

Mol.-Gewicht 228.

Zusammensetzung: 94,73% C, 5,27% H.



1) Gräbe, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **158**, 285 [1871].

2) Goldschmiedt u. Wegscheider, *Monatshefte f. Chemie* **4**, 238 [1883].

3) Merz u. Weith, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **16**, 2880 [1883].

4) Zur Strukturformel vgl. Gräbe, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **29**, 826 [1896]. — Ferner Liebermann, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **158**, 299 [1871]. — E. Schmidt, *Journ. f. prakt. Chemie* [2] **9**, 270 [1874].

5) Bezüglich der Bezifferung vgl. Gräbe u. Hönigsberger, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **311**, 257 [1900].

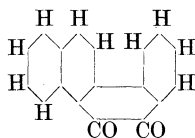
Vorkommen: Im Teer des pennsylvanischen Petroleum¹⁾. In geringer Menge im „Stubb“ oder „Stupp“ aus den Quecksilbererzen von Idria (Krain); es bildet 0,1% des „Stubbfetts“, des bei der Destillation des Stubbs übergelenden Gemischs von Kohlenwasserstoffen²⁾.

Bildung: Bei der trocknen Destillation der Steinkohlen, Braunkohlen, des Bernsteins (in geringen Mengen³⁾) und ähnlicher kohlenstoffhaltiger Körper; es findet sich daher im Steinkohlenteer, im Teer aus Fetten und Ölen⁴⁾ und im Braunkohlenteer⁵⁾, und zwar in den zuletzt übergelenden Anteilen. Es entsteht auch beim Durchleiten der Dämpfe von Benzyl-naphthylmethan (s-Phenyl-naphthyläthan) $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_{10}H_7$ ⁶⁾ oder von Cumaron $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} CH \\ \diagdown \quad \diagup \\ O \end{array} \right\rangle CH$ und Naphthalin⁷⁾ durch rotglühende Röhren; oder aus Inden $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} CH \\ \diagdown \quad \diagup \\ CH_2 \end{array} \right\rangle CH$ durch Erhitzen (in guter Ausbeute⁸⁾).

Darstellung: Aus den höchsten Fraktionen des Steinkohlenteers, die außerdem Pyren enthalten; dieses wird durch Extrahieren mit kaltem Schwefelkohlenstoff herausgelöst und das zurückgebliebene Chrysen aus Xylol umkrystallisiert. Zur Zerstörung des anhaftenden gelben Farbstoffs kocht man mit Alkohol und etwas Salpetersäure oder erhitzt mit starker Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor auf 240°⁹⁾. Oder man erhitzt chrysenhaltiges Anthracen mit Alkohol und Salpetersäure; es scheidet sich Dinitroanthrachinonchrysen ab, das durch Zinn und Salzsäure zersetzt wird. Nach dem Umkrystallisieren aus Benzol erhält man farbloses Chrysen¹⁰⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schuppenförmige Krystalle oder rhombische, flache Oktaeder, mit intensiver rotvioletter Fluorescenz. Schmelzpt. 250°. Löslichkeit in Alkohol und Toluol¹¹⁾. In kaltem Äther, Schwefelkohlenstoff, Eisessig sehr schwer löslich; in kochendem Eisessig oder Benzol ziemlich leicht löslich. Chromsäure in essigsaurer Lösung oxydiert zu Chrysochinon $C_{18}H_{10}O_2$. Natriumamalgam reduziert nicht; ebensowenig Jodwasserstoff mit Phosphor bei 200°. Erst bei 260° liefert dieses Reduktionsmittel Chrysenhexakaidekahydrür $C_{18}H_{28}$ (flüssig, Siedep. gegen 360°) und Chrysenoctakaidekahydrür $C_{18}H_{30}$ (Krystalle, Schmelzpt. 115°, Siedep. 335°)¹²⁾. Die Halogene (Chlor, Brom) wirken substituierend, ebenso Salpetersäure. Mit Antimonpentachlorid im Überschuß erhitzt (bis zu 360°) entstehen Perchlormethan CCl_4 , Perchloräthan C_2Cl_6 und Perchlorbenzol C_6Cl_6 ¹³⁾. Behandlung mit Schwefelsäure ergibt eine Sulfosäure. Mit Pikrinsäure in Benzollösung entsteht ein **Pikrat**¹⁴⁾, lange, rote Nadeln¹⁵⁾, das durch Alkohol wieder zerlegt wird (nicht aber durch alkoholische Pikrinsäure¹²⁾). Charakteristisch ist die Verbindung des Chrysens mit Dinitroanthrachinon.

Chrysochinon $C_{18}H_{10}O_2$



Entsteht aus Chrysen durch Einwirkung der doppelten Menge Chromsäure, beides gelöst in Eisessig¹⁶⁾ 17). Zur Darstellung wird fein gepulvertes Chrysen mit der 4–5fachen Menge

1) Prunier u. David, Bulletin de la Soc. chim. **31**, 158, 293 [1879]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 366, 843 [1879]; Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **86**, 991 [1878].

2) Goldschmiedt u. Schmidt, Monatshefte f. Chemie **2**, 1 [1881].

3) Pelletier u. Walter, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **48**, 345 [1843].

4) Laurent, Annales de Chim. et de Phys. [2] **66**, 136 [1837]. — Williams, Jahresber. d. Chemie **1855**, 633.

5) Adler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 1891 [1879].

6) Bungener u. Gräbe, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 1079 [1879].

7) Krämer u. Spilker, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 84 [1890].

8) Spilker, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 1544 [1893].

9) Liebermann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **158**, 299 [1871].

10) Schmidt, Journ. f. prakt. Chemie [2] **9**, 270 [1874].

11) Bechi, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 1978 [1879].

12) Liebermann u. Spiegel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 135 [1889].

13) Merz u. Weith, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 2881 [1883].

14) Schmidt, Journ. f. prakt. Chemie [2] **9**, 274 [1874].

15) Galletly, Jahresber. d. Chemie **1864**, 532.

16) Liebermann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **158**, 309 [1871].

17) Bamberger u. Burgdorf, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 2437 [1890].

Natriumbichromat und der 10fachen Menge Eisessig 8—9 Stunden lang am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt und dann in die ungefähr gleiche Menge heißes Wasser eingegossen¹⁾. Orangerote Nadeln (aus Benzol oder Toluol) oder Blättchen oder Tafeln (aus Eisessig). Schmelzpunkt 235°²⁾; 239,5° (korr.)¹⁾. Sublimierbar zu roten Nadeln. Löst sich ziemlich schwer in heißem Alkohol, Benzol, Eisessig; in 550 T. Eisessig bei 15°; etwas leichter in Toluol (bei 15° in 230 T.); sehr schwer in Äther oder Schwefelkohlenstoff. Besitzt ein charakteristisches Absorptionsspektrum in konz. Schwefelsäure¹⁾. Verhalten der schwefelsauren Lösung gegen Wasserzusatz³⁾. Oxydation mit Bleioxyd im Luftstrom zu **Chrysoketon** C₁₇H₁₀O = C₁₀H₆—C₆H₄⁴⁾. (Goldgelbe nadelförmige oder orangerote, prismenförmige Krystalle vom

CO

Schmelzp. 132,5°.) Wird durch Kochen mit Zinkstaub und Kalilauge⁵⁾ oder durch Erhitzen mit schwefliger Säure auf 100°⁶⁾ zu farblosen Nadeln von **Chrysohydrochinon** C₁₈H₁₂O₂ reduziert. Erhitzen mit Phosphorpentachlorid und -oxychlorid auf 200° liefert **Dekachlorchrysen** und **Dichlorchrysochinon** C₁₈H₈Cl₂O₂⁵⁾; durch Einwirkung von Brom bei gewöhnlicher Temperatur entsteht **Dinromchrysochinon** C₁₈H₈Br₂O₂⁷⁾. Verbindet sich mit Alkalibisulfiten zu farblosen Additionsprodukten, die in bisulfitenthaltendem Wasser löslich sind, durch reines Wasser aber zerlegt werden (Trennung des Chrysochinons von unverändertem Chrysen)⁶⁾. Liefert mit Hydroxylamin ein **Monoxim** C₁₈H₁₁O₂N, orangegelbe Krystalle vom Schmelzp. 160—161°⁸⁾.

Nitrochrysen C₁₈H₁₁O₂N. Entsteht aus fein verteiltem Chrysen durch Einwirkung von 10 T. Eisessig und 1/2 T. Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,415 bei Wasserbadtemperatur während einiger Stunden^{9—12)}. Chromrote, dicke, sternförmig angeordnete, prismatische Krystalle vom Schmelzp. 209°¹⁰⁾ 11). Ohne Zersetzung sublimierbar. Löst sich schwierig in kaltem Alkohol, Äther, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Eisessig; leicht in heißem Nitrobenzol.

Dinitrochrysen C₁₈H₁₀O₄N₂ = C₁₈H₁₀(NO₂)₂. Entsteht aus fein verteiltem Chrysen durch längere Einwirkung von Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,3 bei Siedehitze; neben etwas Mono- und Tetranitrochrysen. Reindarstellung durch Sublimation, wobei die Tetranitroverbindung zurückbleibt, und Umkrystallisieren aus Benzol (oder Eisessig)¹⁰⁾. Feine, gelbe Nadeln. Schmelzp. oberhalb 300°. Löst sich kaum in Alkohol, Äther, Benzol; etwas mehr in siedendem Eisessig.

Tetranitrochrysen C₁₈H₈O₈N₄ = C₁₈H₈(NO₂)₄. Entsteht durch Einwirkung rauchender Salpetersäure auf Chrysen¹¹⁾. Gelbe, nadelförmige Krystalle. Schmelzp. oberhalb 300°. Nicht sublimierbar. Bei starkem Erhitzen verpufft es ziemlich heftig. Fast unlöslich in allen Lösungsmitteln, am meisten löslich in siedendem Eisessig. Liefert bei der Einwirkung von Brom **Tribromdinitrochrysen** C₁₈H₇N₂O₄Br₃ = C₁₈H₇Br₃(NO₂)₂¹³⁾. Gelbrote, nadelförmige Krystalle. In siedendem Alkohol ziemlich leicht, in Äther, Benzol weniger löslich.

Dichlorchrysen C₁₈H₁₀Cl₂. Entsteht aus Chrysen beim Überleiten von Chlor bei 100°¹⁴⁾. Nadelförmige Krystalle vom Schmelzp. 267°. Sublimierbar. Löst sich fast gar nicht in siedendem Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff; leicht in Benzol.

Trichlorchrysen C₁₈H₉Cl₃. Entsteht aus Chrysen beim Überleiten von Chlor bei 160 bis 170°¹⁴⁾. Feine, nadelförmige Krystalle. Schmelzp. oberhalb 300°. Löslich in siedendem Benzol; in den übrigen Lösungsmitteln kaum löslich.

1) Gräbe u. Hönigsberger, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **311**, 262 [1900].

2) Schmidt, *Journ. f. prakt. Chemie* [2] **9**, 284 [1874].

3) Kehrman u. Mattisson, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **35**, 344 [1902].

4) Bamberger u. Kranzfeld, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **18**, 1933 [1885]. — Bamberger u. Burgdorf, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **23**, 2439 [1890].

5) Liebermann, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **158**, 309 [1871].

6) Gräbe, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **7**, 784 [1874].

7) Adler, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **12**, 1892 [1879].

8) Gräbe u. Hönigsberger, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **311**, 272 [1900].

9) Bamberger u. Burgdorf, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **23**, 2444 [1900].

10) Schmidt, *Journ. f. prakt. Chemie* [2] **9**, 280 [1874].

11) Liebermann, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **158**, 299 [1871].

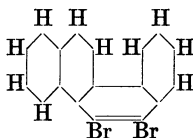
12) Abegg, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **23**, 792 [1900].

13) Adler, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **12**, 1894 [1879].

14) E. Schmidt, *Journ. f. prakt. Chemie* [2] **9**, 278 [1874].

Dekachlorchrysen $C_{18}H_2Cl_{10}$. Entsteht aus Chrysochinon beim Erhitzen mit Phosphor-pentachlorid und -oxychlorid auf 200° (neben Dichlorchrysen)¹⁾. Gelbrotes Harz. In allen Lösungsmitteln sehr schwer löslich.

Dibromchrysen $C_{18}H_{10}Br_2$



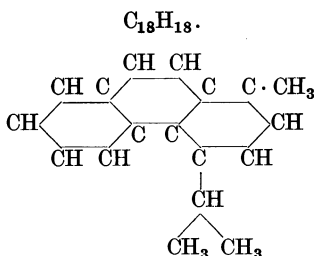
Entsteht bei der Einwirkung von Brom auf in Schwefelkohlenstoff gelöstes Chrysen²⁾. Glänzende, nadelförmige Krystalle vom Schmelzp. 273° . Sublimierbar ohne Zersetzung. In allen Lösungsmitteln sehr schwer löslich; am meisten löslich in siedendem Benzol. Chromsäure in essigsaurer Lösung oxydiert zu Chrysochinon. Durch Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 170 – 180° oder mit Kalk wird Chrysen zurückgebildet.

Tetra- und Pentabromchrysen $C_{18}H_8Br_4$ und $C_{18}H_7Br_5$ scheinen durch Einwirkung von Bromdampf auf Chrysen ohne Anwendung eines Verdünnungsmittels zu entstehen²⁾. Feine, weiße, nadelförmige Krystalle.

Reten (8-Methyl-5-methoäthyl-phenanthren).

Mol.-Gewicht 234.

Zusammensetzung: 92,30% C, 7,70% H.



Vorkommen:³⁾ Im Torf bei Redwitz in Bayern (neben Fichtelit). Als sog. „Scheererit“ im Braunkohlenlager von Uznach in der Schweiz, im Erdharz von Kieferstämmen. Als sog. „Phylloretin“ in Torfmooren von Holtegaard in Dänemark, im Erdharz von Fichtenstämmen.

Bildung: Bei der trocknen Destillation harzreichen Holzes; findet sich daher im Teer des Nadelholzes⁴⁾.

Darstellung: Aus Holzteer: Bei der Destillation desselben fängt man die beim Erkalten erstarrenden Destillate gesondert auf und erhält daraus durch Abpressen das Reten, das mit Äther ausgewaschen und mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert wird. Aus Harzöl, das Tetrahydroreten $C_{18}H_{22}$ enthält, durch Erhitzen mit Schwefel⁵⁾.

Physikalische Eigenschaften: Krystallisiert in großen, glimmerähnlichen Blättchen vom Schmelzp. $98,5^\circ$. Siedep. 390° ⁶⁾; 135° bei 0 mm ⁷⁾. Spez. Gewicht 1,13 bei 16° ; nach dem Schmelzen und Wiedererstarren 1,08 ⁸⁾. Molekulare Verbrennungswärme 2321,7 Cal. (bei konstantem Volum⁹⁾). Löslichkeit: In siedendem Äther, in Benzol, Schwefelkohlenstoff, Ligroin leicht löslich. In siedendem Eisessig sehr leicht löslich. Schwerer löslich in Alkohol: 100 T. 95proz. Alkohol lösen 3 T. bei gewöhnlicher Temperatur, 69 T. bei der Siedetemperatur⁸⁾.

1) Liebermann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **158**, 313 [1871].

2) Schmidt, Journ. f. prakt. Chemie [2] **9**, 274 [1874].

3) Fritzsche, Jahresber. d. Chemie **1869**, 176.

4) Fehling, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **106**, 388 [1858]. — Fritzsche, Jahresber. d. Chemie **1858**, 740.

5) Akt.-Ges. f. chem. Industrie, D. R. P. 43 802; Friedländers Fortschritte der Teerfarbenfabrikation **2**, 6.

6) Berthelot, Bulletin de la Soc. chim. **8**, 389 [1867].

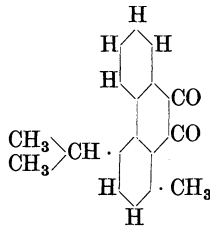
7) Krafft u. Weilandt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 2241 [1896].

8) Ekstrand, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **185**, 75 [1879].

9) Berthelot u. Recoura, Annales de Chim. et de Phys. [6] **13**, 298 [1888].

Chemische Eigenschaften: Wird bei der Destillation über glühendes Bleioxyd nicht verändert. Chromsäuremischung oxydiert zu Retenchinon $C_{18}H_{16}O_2$, Phthalsäure und Essigsäure. Bei der Oxydation mit Chromsäure und Eisessig bilden sich neben dem Hauptprodukte Retenchinon 2 Säuren $C_{16}H_{16}O_3$ und $C_{18}H_{18}O_2$. Kaliumpermanganatlösung wirkt nicht ein. Schmelzen mit Kali bewirkt keine Veränderung. Beim Durchleiten von dampfförmigem Reten und Wasserstoff durch glühende Röhren entsteht in großer Menge Anthracen¹⁾. Bei der Reduktion mit Natrium in kochender Fuselöllösung entsteht **Tetrahydroreten** $C_{18}H_{22}$; dickliche, ölige Flüssigkeit; Siedep. 280° bei 50 mm²⁾. Bei der Reduktion mit Jodwasserstoff und Phosphor bei 260° entsteht **Retendodekahydrür**³⁾ $C_{18}H_{30}$ = Dehydrofichtelit⁴⁾. Bläulich fluoreszierende ölige Flüssigkeit; Siedep. 336° ³⁾; $344\text{--}348^\circ$ (i. D.) bei 714 mm, $224\text{--}225^\circ$ (i. D.) bei 38 mm⁴⁾. Natriumamalgam oder Erhitzen mit Jodwasserstoff auf 200° bewirken keine Veränderung. Chlor oder Brom bilden leicht Substitutionsprodukte. Starke Schwefelsäure verwandelt in Disulfosäure⁵⁾, rauchende in Trisulfosäure⁶⁾.

Retenchinon $C_{10}H_{16}O_2$



Entsteht aus Reten bei der Oxydation mit Chromsäuremischung⁷⁾. Zur Darstellung werden Lösungen von Reten und von Chromsäure in Eisessig langsam gemischt, dann das Gemisch 1—2 Stunden zum Sieden erhitzt und erkalten gelassen. Das Chinon scheidet sich ab und wird mit 80 proz. Alkohol gewaschen⁸⁾. Lange, flache, nadelförmige Krystalle von orangefarbener Farbe. Schmelzp. $197\text{--}197,5^\circ$. Teilweise unzerstört sublimierbar. 10 000 T. Alkohol (von 83%) lösen 1—2 T.; 1000 T. Alkohol (von 95%) lösen bei Siedetemperatur 22—23 T.; 1000 T. Alkohol (von 95%) lösen bei $0,5^\circ$ 1,5 T.⁶⁾. Ferner in heißem Äther oder Ligroin schwer, in heißem Benzol oder Eisessig leichter, in siedendem Schwefelkohlenstoff sehr leicht löslich. Schwefeldioxyd reduziert zu **Retenhydrochinon** $C_{18}H_{18}O_2$. Liefert mit Hydroxylamin ein **Monoxim**⁹⁾.

Retendisulfosäure $C_{18}H_{18}O_5S_2 \cdot 10 H_2O = C_{18}H_{16}(SO_3H)_2 \cdot 10H_2O$. Entsteht aus Reten durch Lösen in einer Mischung gleicher Volumina rauchender und gewöhnlicher Schwefelsäure; nach 2—3 Wochen scheidet sich die Verbindung $C_{18}H_{16}(SO_3H)_2 \cdot 5 H_2SO_4$ ab. Längliche, gebogene, sehr feine, nadelförmige Krystalle. Diese werden mit Hilfe von Wasser und Bariumcarbonat in die krystallwasserhaltige Säure verwandelt¹⁰⁾¹¹⁾. Kleine, nadelförmige Krystalle. Schwärzt sich bei 195° . In wasserfreiem Zustand und 2—3 T. kaltem Wasser, ferner sehr leicht in Alkohol löslich, in Äther unlöslich. Aus wässriger Lösung durch Schwefelsäure fällbar. Bildet ein Chlorid vom Schmelzp. 175° ¹⁰⁾. Salze¹⁰⁾.

Retentrisulfosäure $C_{18}H_{18}O_6S_3 = C_{18}H_{15}(SO_3H)_3$. Entsteht aus Reten durch Einwirkung rauchender Schwefelsäure bei 100° ¹⁰⁾. Kleine, prismenförmige Krystalle. In Wasser, Alkohol, Eisessig leicht löslich. Aus wässriger Lösung durch Schwefelsäure nicht fällbar.

Chlorreten $C_{18}H_{17}Cl$ ¹⁰⁾. Entsteht aus (getrocknetem) Reten durch Einwirkung von Chlor. Dieses wird addiert unter Bildung eines unbeständigen Chlorids $C_{18}H_{18}Cl_2$, das unter Abspaltung von Chlorwasserstoff in Chlorreten übergeht. Krystalle. In Alkohol sehr schwer löslich.

1) Berthelot, Bulletin de la Soc. chim. **7**, 231 [1867].

2) Bamberger u. Lodter, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 3076 [1887].

3) Liebermann u. Spiegel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 780 [1889].

4) Bamberger u. Strasser, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 3365 [1889].

5) Ekstrand, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **185**, 75 [1879]. — Vgl. Fritzsche, Jahresber. d. Chemie **1860**, 476.

6) Ekstrand, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **185**, 75 [1879].

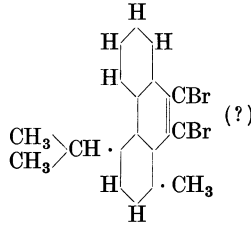
7) Wahlfors, Zeitschr. f. Chemie **1869**, 73.

8) Bamberger u. Hooker, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **229**, 117, 119, 128 [1885].

9) Bamberger u. Hooker, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **229**, 122, 136 [1885].

10) Ekstrand, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **185**, 90 [1879].

11) Vgl. Fritzsche, Jahresber. d. Chemie **1860**, 476.

Dibromreten $C_{18}H_{16}Br_2$ 

Entsteht aus Reten durch Einwirkung von 4 Atomen Brom bei Gegenwart von Wasser. Das Einwirkungsprodukt wird mit alkoholischer Kalilauge gekocht und hierauf mit Wasser, Alkohol und Äther behandelt¹⁾. Tafelförmige, farblose Krystalle vom Schmelzp. 180°. In Alkohol, Äther sehr schwer, in heißem Ligroin ziemlich leicht, in Schwefelkohlenstoff sehr leicht löslich.

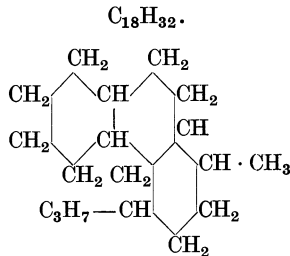
Dibromretentetabromid $C_{18}H_{16}Br_6 = C_{18}H_{16}Br_2 - Br_4$. Entsteht aus Reten durch Einwirkung überschüssigen Broms bei 100° (in zugeschmolzenem Rohre)¹⁾. Zäh, gelbe Masse. In Äther löslich. Spaltet beim Erhitzen Bromwasserstoff ab und geht in ein glasiges Tetabromreten über.

Tetabromreten $C_{18}H_{14}Br_4$. Entsteht aus Reten durch Einwirkung überschüssigen Broms bei 100° (an der Luft)¹⁾. Prismenförmige Krystalle vom Schmelzp. 210—212°. In Alkohol unlöslich; in Äther, Eisessig wenig, in siedendem Benzol oder Schwefelkohlenstoff leicht löslich.

Fichtelit.

Mol.-Gewicht 248.

Zusammensetzung: 87,10% C, 12,90% H.



Vorkommen: Aus fossilen Stämmen von *Pinus uliginosa* N.²⁾; in einem Torflager bei Redtitz im Fichtelgebirge³⁾; im Kolbermoor bei Rosenheim (Oberbayern).

Darstellung: Das Holz wird zerkleinert und mit siedendem Ligroin extrahiert⁴⁾ ⁵⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Monokline, prismenförmige Krystalle. Schmelzp. 46° ⁶⁾. Siedep. 355,2° (i. D.) bei 719 mm ⁶⁾; 235,6° (i. D.) bei 43 mm ⁶⁾. In Äther sehr leicht, in abs. Alkohol sehr wenig löslich. Beim Erwärmen mit rauchender Salpetersäure entsteht Oxalsäure und ein rotes Öl. Durch andere Oxydationsmittel, wie kochende Permanganatlösung, Chromsäuremischung, Destillieren über Bleioxyd, wird es nicht verändert. Beim Erhitzen mit Jod auf 120° bildet sich Retendodekahydrür $C_{18}H_{30}$ ⁶⁾. Beim Behandeln geschmolzenen Fichtelits mit Brom resultieren ölige, rote Bromverbindungen $C_{18}H_{31}Br$ und $C_{18}H_{30}Br_2$ (?). In ähnlicher Weise werden durch Einleiten von Chlor ölige Substitutionsprodukte $C_{18}H_{31}Cl$ und $C_{18}H_{30}Cl_2$ (?) gewonnen⁵⁾. Liefert beim Behandeln mit rauchender Schwefelsäure keine Sulfosäuren.

1) Ekstrand, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **185**, 75 [1879].

2) Hell, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **22**, 499 [1889].

3) Bromeis, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **37**, 304 [1841].

4) Bamberger, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **22**, 635 [1879].

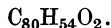
5) Clark, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **103**, 237 [1857].

6) Bamberger u. Strasser, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **22**, 3362, 3365 [1889].

Idrialin.

Mol.-Gewicht 1046.

Zusammensetzung: 91,8% C, 5,1% H, 3,1% O.

**Vorkommen:** In dem Quecksilbererz von Idria, dem Idrialit¹⁾.**Darstellung:** Durch Extrahieren des Idrialits mit Xylol und Umkrystallisieren aus Xylol²⁾. Man erhält glänzende Blättchen, die in einem indifferenten Gasstrom unzersetzt destilliert werden können. Leicht löslich in kochendem Terpentinöl, sehr leicht in Schwefelkohlenstoff, fast unlöslich in Alkohol und in Äther. Gibt mit rauchender Schwefelsäure eine Sulfonsäure.**Oxydrialin** $\text{C}_{80}\text{H}_{46}\text{O}_{10}$. Entsteht aus Idrialin durch Oxydation mit Chromsäure und Eisessig bei Siedehitze³⁾. Roter, undeutlich krystallinischer Körper. Mit intensiv violetter Farbe in konz. Schwefelsäure löslich. Glühen mit Zinkstaub bildet Idrialin zurück. Bei der Destillation im Wasserstoffstrome entsteht Stearinsäure.**Nitroidrialin** $\text{C}_{80}\text{H}_{43}\text{O}_{24}\text{N}_{11} = \text{C}_{80}\text{H}_{43}\text{O}_2(\text{NO}_2)_{11}$. Entsteht aus Idrialin durch Einwirkung konz. Salpetersäure bei Siedehitze⁴⁾. Gelbes Pulver. In Alkohol fast unlöslich, löslich in Chloroform oder Benzol.**Nitroidrialin** $\text{C}_{80}\text{H}_{34}\text{N}_{16}\text{O}_{36} = \text{C}_{80}\text{H}_{34}\text{O}_4(\text{NO}_2)_{16}$. Entsteht bei der Einwirkung rauchender Salpetersäure auf Idrialin⁴⁾. Gelbe Flocken. Ziemlich löslich in Alkohol, Chloroform, Benzol, Eisessig.**Bromidrialin** $\text{C}_{80}\text{H}_{42}\text{O}_2\text{Br}_{12}$. Entsteht durch Einwirkung von Brom auf Idrialin in Eisessiglösung bei Siedetemperatur⁴⁾. Rotgelbes Pulver. Löst sich leicht in heißem Chloroform oder Benzol.**Bromidrialin** $\text{C}_{80}\text{H}_{36}\text{O}_2\text{Br}_{18}$. Entsteht aus Idrialin beim Zusammenreiben mit Brom und Wasser⁴⁾. Gelber Körper. Löst sich sehr schwer in Alkohol oder Eisessig, leicht in Chloroform oder Benzol.

1) Dumas, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **5**, 16 [1833]. — Schrötter, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **24**, 336 [1837]. — Goldschmiedt, Jahresber. d. Chemie **1879**, 366.

2) Goldschmiedt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 1579 [1878].

3) Goldschmiedt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 1580 [1878].

4) Goldschmiedt, Jahresber. d. Chemie **1879**, 366.

Alkohole.

Gesättigte, einwertige Alkohole der aliphatischen Reihe.

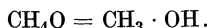
Von

Otto Gerngroß-Berlin.

Methylalkohol (Methanol).

Mol.-Gewicht 32,03.

Zusammensetzung: 37,46% C, 12,59% H, 49,95% O.



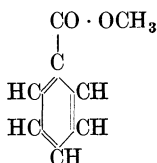
Vorkommen: Der Methylalkohol ist in folgenden ätherischen Ölen nachgewiesen worden: Zypressenöl¹⁾ (*Cupressus sempervirens* L.), Sadebaumöl²⁾ (*Juniperus sabina* L.), Vetiveröl³⁾ (*Andropogon muricatus* Retz.), Kohobationswässer der Irisöldestillation⁴⁾, Blätteröl von Indigoferarten⁵⁾ (*Indigofera galeoides* D.C. und *Indigofera disperma*), Coca-blätteröl⁶⁾ (*Erythroxylon Coca* Lam. var. *Spruceanum* Brck.), westindisches Sandelholzöl⁷⁾ (*Amyris* spec.), Teeöl⁸⁾ (*Thea chinensis* L.), Nelkenöl⁹⁾ (*Eugenia caryophyllata* Thumb.), Öle der Gattung Myrcia und Pimenta¹⁰⁾, Eucalyptusöl¹¹⁾ (*Eucalyptus amygdalina* Smith), Herakleumöl¹²⁾ (*Heracleum giganteum* L.), Pastinaköl¹³⁾ (*Pastinaca sativa* L.), Öl der Früchte des Gartenkerbels¹⁴⁾ (*Anthriscus cerefolium* Hoffm.), Bärenklauöl¹⁵⁾ (*Heracleum sphondylium* L.), Ageratumöl¹⁶⁾ (*Ageratum conyzoides*). In der Kalmuswurzel¹⁷⁾. Im Ilang-Ilangöl (*Cananga* spec.¹⁸⁾.

Der Methylalkohol findet sich entsprechend seiner leichten Löslichkeit in Wasser zum weitaus größten Teil in den Destillationswässern gelöst. Durch Aussalzen und darauffolgende Destillation kann er von beigemengten Substanzen getrennt werden.

Methylalkohol und Methylester finden sich auch in Wiesengras und Baumblättern¹⁹⁾.

- 1) Bericht d. Firma Schimmel & Co., April 1903, 23.
- 2) Bericht d. Firma Schimmel & Co., April 1903, 71.
- 3) Bericht d. Firma Schimmel & Co., April 1900, 46.
- 4) Bericht d. Firma Schimmel & Co., Oktober 1908, 62.
- 5) Bericht d. Firma Schimmel & Co., April 1896, 75.
- 6) Bericht d. Firma Schimmel & Co., Oktober 1895, 47; April 1896, 75.
- 7) Bericht d. Firma Schimmel & Co., April 1903, 72.
- 8) Bericht d. Firma Schimmel & Co., April 1897, 42; 1898, 53. — Gerber, Chem. Centralbl. 1898, I, 121.
- 9) Bericht d. Firma Schimmel & Co., Oktober 1896, 57. — Gerber, Chem. Centralbl. 1898, I, 121.
- 10) Bericht d. Firma Schimmel & Co., April 1901, 12.
- 11) Bericht d. Firma Schimmel & Co., Oktober 1907, 37.
- 12) Gutzeit, Annalen d. Chemie u. Pharmazie 177, 344 [1875]; 240, 243 [1887]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft 12, 2016 [1879].
- 13) Gutzeit, Annalen d. Chemie u. Pharmazie 177, 372 [1875].
- 14) Gutzeit, Annalen d. Chemie u. Pharmazie 177, 382 [1875].
- 15) W. Möslinger, Annalen d. Chemie u. Pharmazie 185, 26 [1877]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft 9, 998 [1876].
- 16) Bericht d. Firma Schimmel & Co. 1898, 57.
- 17) A. Geuther, Annalen d. Chemie u. Pharmazie 240, 109 [1887].
- 18) R. F. Bacon, The Philippine Journ. of Sc. 3, 65 [1908]; Chem. Centralbl. 1908, II, 946.
- 19) Lieben, Monatshefte f. Chemie 19, 353 [1898].

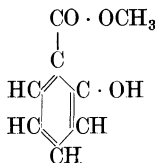
Als Ester an Säuren gebunden kommt der Methylalkohol in vielen ätherischen Ölen vor:
Als Benzoessäuremethylester¹⁾ C₈H₈O₂



Im Tuberosenblütenöl²⁾ (*Polyanthes tuberosa*), Ylang-Ylangöl³⁾ (*Cananga spec.*), Cotorindenöl⁴⁾, Nelkenöl⁵⁾ (*Eugenia caryophyllata*).

Der Benzoessäuremethylester ist in den zwischen 190—205° siedenden Anteilen der Rohöle enthalten. Durch Verseifung zur Benzoessäure ist er leicht zu charakterisieren.

Als Salicylsäuremethylester (*Gaultheriaöl*)⁶⁾ C₈H₈O₃



Im ätherischen Öl von *Rodocarpus chinensis* Wall.⁷⁾; *Rodocarpus nagera* R. Braun⁷⁾, *Gnetum Gnemon* L. *β-ovalifolium*⁷⁾, in verschiedenen Gramineen-Species⁷⁾, im Tuberosenblütenöl⁸⁾, im Öl aus *Betula lenta* und ev. *Betula lutea* Michaux⁹⁾, aus *Castanopsis spec.*⁷⁾ und *Quercus spec.*⁷⁾, *Cecropia Schiedenana* Kltsh.⁷⁾, *Ficus spec.*⁷⁾, *Streblus mauritianus* Bl.⁷⁾, *Sloetia sideroxylon* T. et B.⁷⁾, *Gironniera spec.*⁷⁾, Species der Familie der *Menispermaceae*⁷⁾, im Blütenöl von *Cananga odorata* Hook et Thoms.¹⁰⁾, in Species der Familie der *Myristicaceae*⁷⁾, in *Spiraea spec.*¹¹⁾, in *Gaultheria punctata* und *Gaultheria leucocarpa*¹²⁾, in vielen Species der Familie der *Leguminosae*⁷⁾, im Cassieblütenöl¹³⁾ (*Acacia spec.*), im Nelkenöl¹⁴⁾ (*Oleum caryophyllorum*), in Cocablättern¹⁵⁾ (*Erythroxylon coca* Lam.), in Species der Familie der *Rutaceae*⁷⁾, so in *Ruta graveolens*¹⁶⁾, in *Canarium spec.*⁷⁾, in *Polygala spec.*¹⁷⁾, *Epiphrizanthus elongata* Bl. und *Epiphrizanthus cylindrica* Bl.¹⁸⁾, in vielen Species der Familie der *Euphorbiaceae*¹⁸⁾, *Anacardiaceae*¹⁸⁾, *Melanthaceae*¹⁸⁾, *Staphyleaceae*¹⁸⁾, *Sapindaceae*¹⁸⁾, *Rhamnaceae*¹⁸⁾, ferner in *Elaeocarpus resinosa* Bl.¹⁸⁾, in Species der Familie der *Dilleniaceae*¹⁸⁾, im ätherischen Öl von *Thea chinensis*¹⁹⁾, in *Calpandria lanceolata* Bl.¹⁹⁾, *Thea cochinchinensis* Lour.¹⁹⁾, in Species der Gattung *Bixaceae*²⁰⁾, in *Viola tricolor*²¹⁾, *Memecylon spec.*²⁰⁾,

1) Vgl. auch dieses Werk Bd. I, S. 1191.

2) Hesse, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 1460 [1903]; Bericht d. Firma Schimmel & Co., April **1903**, 75; Oktober **1903**, 68.

3) Bericht d. Firma Schimmel & Co., Oktober **1901**, 53; April **1902**, 64.

4) O. Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **72**, 245 [1905].

5) Bericht d. Firma Schimmel & Co., April **1902**, 44; **1903**, 51.

6) E. Kremers u. M. James, Pharmaceutical Rev. **16**, 100 [1898].

7) van Romburgh, Buitenzorg **1897**, 37; **1898**, 29.

8) Hesse, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 1459 [1903].

9) Schneegans u. Gerock, Archiv d. Pharmazie **232**, 437 [1894]. — Procter, Amer. Journ. of Pharmacy **15**, 241 [1843].

10) Bericht d. Firma Schimmel & Co., April **1900**, 48.

11) Schneegans u. Gerock, Jahrb. f. Pharmazie **1892**, 164. — Bourquelot, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **119**, 802 [1894].

12) de Vrij, Pharm. Journ. and Trans. [3] **2**, 503 [1862/63].

13) Bericht d. Firma Schimmel & Co., Oktober **1903**, 14; April **1904**, 21.

14) H. Masson, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **149**, 795 [1909].

15) van Romburgh, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas. **13**, 425 [1894].

16) Power u. Lees, Journ. Chem. Soc. **81**, 1585 [1902].

17) Bourquelot, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **119**, 803 [1894].

18) van Romburgh, Buitenzorg **1901**, 58.

19) van Romburgh, Buitenzorg **1896**, 166; Bericht d. Firma Schimmel & Co., April **1898**, 53.

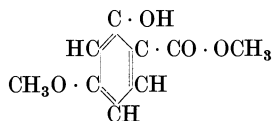
20) van Romburgh, Buitenzorg **1896**, 166.

21) Desmoulières, Journ. de Pharm. et de Chim. [6] **19**, 121 [1904].

Hypopithys multiflora Scop.¹⁾, *Gaultheria* spec.²⁾, in Species der Familie der *Myrsineae*³⁾, *Sapotaceae*³⁾, *Ebenaceae*³⁾, *Styraceae*³⁾, *Oleaceae*³⁾, *Apocynaceae*³⁾, *Asclepiadaceae*³⁾, *Borraginaceae*³⁾, *Bignoniaceae*³⁾, *Acanthaceae*³⁾, *Rubiaceae*³⁾, *Caprifoliaceae*³⁾, *Compositae*³⁾.

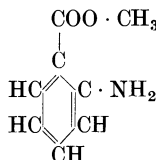
Der Salicylsäuremethylester ist in den zwischen 210—225° siedenden Anteilen des Rohöles enthalten. Er läßt sich mittels verdünnter Natronlauge dem Rohöle entziehen und kann durch Verseifung zur Salicylsäure charakterisiert werden.

Als **m-Methoxy-salicylsäure-methylester**⁴⁾ C₉H₁₀O₃



Als sogenannter „Primulacampher“ im ätherischen Wurzelöl von *Primula veris* L.⁵⁾ Der Ester findet sich in den Ölanteilen vom Siedep. 250—260°; sein Schmelzpunkt liegt bei 49°.

Als **Anthranilsäure-methylester**⁶⁾ C₈H₉O₂N



Im ätherischen Öl der Tuberosenblüten⁷⁾ (*Polyanthes tuberosa*), im Ylang-Ylangöl⁸⁾ (*Anona odoratissima*), Neroliöl⁹⁾ (*Citrus Bigaradia* Risso), Orangenblütenöl¹⁰⁾ (*Citrus* spec.), Orangenblütenwasseröl¹¹⁾ (*Citrus* spec.), im spanischen Orangenblütenwasseröl¹²⁾ (*Citrus* spec.), im ätherischen Öl der süßen Pomeranzenschalen¹³⁾ (*Citrus aurantium* Risso), im italienischen Limettöl¹⁴⁾ (*Citrus limetta* Risso), im westindischen Limettöl¹⁵⁾ (*Citrus medica* L. var. *acida* Brandis), Petitgrainöl¹⁶⁾ (*Citrus* spec.), Bergamottblätteröl¹⁷⁾ (*Citrus Bergamia* Risso), süßen Orangenschalenöl¹⁸⁾, im Jasminblütenöl¹⁹⁾ (*Jasminum officinale*), Gardeniaöl²⁰⁾ (*Gardenia* spec.). Im Duft der Blüten von *Philadelphus coronarius*²¹⁾ und *Robinia pseudo-Acacia*²¹⁾. Der Anthranilsäureester siedet unter 14 mm Druck bei 132° und schmilzt bei 24—25°. Die

¹⁾ Bourquelot, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **119**, 892 [1894].

²⁾ Cahours, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **48**, 60 [1843]; **92**, 315 [1854]. — Gerhardt, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **89**, 360 [1854].

³⁾ van Rombourgh, Buitenzorg **1896**, 166.

⁴⁾ Vgl. auch dieses Werk Bd. I, S. 1251.

⁵⁾ Mutschler, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **185**, 222 [1877]. — Brunner, Schweizer Wochenschr. f. Chemie u. Pharmazie **42**, 309 [1904].

⁶⁾ Vgl. auch dieses Werk Bd. I, S. 1204.

⁷⁾ Bericht d. Firma Schimmel & Co., April **1903**, 74; Oktober **1903**, 68. — Hesse, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 1459 [1903].

⁸⁾ Bericht d. Firma Schimmel & Co., April **1903**, 79.

⁹⁾ Bericht d. Firma Schimmel & Co., April **1895**, 72; **1899**, 34. — Wallbaum, Journ. f. prakt. Chemie [2] **59**, 350 [1899].

¹⁰⁾ Bericht d. Firma Schimmel & Co., Oktober **1903**, 52. — Hesse u. Zeitschel, Journ. f. prakt. Chemie [2] **66**, 513 [1902].

¹¹⁾ Hesse u. Zeitschel, Journ. f. prakt. Chemie [2] **64**, 245 [1901]. — v. Soden, Journ. f. prakt. Chemie [2] **69**, 262 [1904].

¹²⁾ Bericht d. Firma Schimmel & Co., Oktober **1903**, 81.

¹³⁾ Parry, Chemist and Druggist **56**, 462, 722 [1900].

¹⁴⁾ Parry, Chemist and Druggist **56**, 460, 993 [1900].

¹⁵⁾ Bericht d. Firma Schimmel & Co., Oktober **1904**, 54.

¹⁶⁾ Bericht d. Firma Schimmel & Co., Oktober **1901**, 69.

¹⁷⁾ Gonilly, Chemist and Druggist **60**, 995 [1902].

¹⁸⁾ Bericht d. Firma Schimmel & Co., April **1900**, 906.

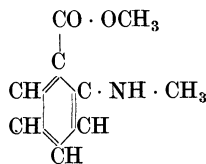
¹⁹⁾ Hesse, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 2611 [1899]; **33**, 1590 [1900]; **34**, 29, 2916 [1901]. — E. Erdmann, Bericht d. Naturforscher-Vers. in München **1899**, I, 139. — v. Soden, Journ. f. prakt. Chemie [2] **69**, 267 [1904].

²⁰⁾ Parone, Bolletino di Chim. e Farmacol. **41**, 489 [1902]; Chem. Centralbl. **1902**, II, 703.

²¹⁾ Ed. Verschaffelt, Chem. Weekblad **1908**, No. 25, 1. — F. L. Elze, Chem.-Ztg. **34**, 814 [1910].

quantitative Bestimmung in einem ätherischen Öl beruht auf der Eigenschaft des Esters, mit Schwefelsäure krystallinisches Anthranilsäuremethylestersulfat zu geben, das sich nach Zusatz von Äther gut ausscheidet¹⁾.

Als **N-Methyl-anthranilsäure-methylester**²⁾ $C_9H_{11}O_2N$



In dem ätherischen Öl aus den Früchten von *Citro madurensis* Loureiro³⁾ (d. i. Mandarinöl), im Blätteröl von *Citro madurensis* Loureiro⁴⁾, Rautenöl⁵⁾ (*Ruta graveolens*). Der Ester siedet unter 13 mm Druck bei 130—131°; seine Gegenwart kann durch Verseifung und Untersuchung der Spaltungsprodukte ermittelt werden. Das Sulfat und der freie Ester geben mit Kaliumferricyanid und Eisenchlorid einen charakteristischen Niederschlag⁶⁾.

Physiologische Eigenschaften: Der Ester kann von Warmblütern in großer Menge ohne Schaden genommen werden. Er verläßt den Körper durch die Nieren und oberen Luftwege⁶⁾.

Außerdem wird Methylalkohol in ätherischen Ölen und spirituellen Getränken, namentlich Absynth⁷⁾, Kirsch, Rum, infolge betrügerischen Zusatzes von denaturiertem Alkohol oder Methylalkohol selber⁸⁾ und auch in verfälschtem Kognak⁹⁾ angetroffen. Doch findet er sich auch in echten Tresterschnäpsen¹⁰⁾. In unverfälschtem Rum ist er jedoch nicht enthalten¹¹⁾. Methylalkohol kommt auch in geringer Menge in den Destillaten von Fruchtsäften, von Johannisbeeren, Pflaumen, Kirschen, Mirabellen, Weintrauben und Äpfeln vor der Gärung vor, Nach der Gärung ist die Menge an Methylalkohol bedeutend größer¹²⁾. Er findet sich auch im japanischen Sake¹³⁾; im Whisky und Sakedestillat an Milchsäure gebunden¹⁴⁾. Im käuflichen Formaldehyd sind 3—10% Methylalkohol enthalten¹⁵⁾.

Bildung: Bei der trocknen Destillation des Holzes¹⁶⁾ (aus Buchen- und Birkenholz entsteht doppelt so viel Methylalkohol als aus Kiefern- und Fichtenholz¹⁷⁾). Er wird bei der trocknen Destillation der Cellulose nicht oder nur in Spuren erhalten; der bei der

1) Hesse, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 2616 [1899]; **33**, 1598 [1900]. — Hesse u. Zeitschel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 296 [1901]. — Erdmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 24 [1902].

2) Vgl. dieses Werk Bd. I, S. 1205.

3) Wallbaum, Journ. f. prakt. Chemie [2] **62**, 135 [1900]. — Bericht d. Firma Schimmel & Co., Oktober **1900**, 28.

4) Charabot, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **137**, 85 [1903]. — E. Charabot u. G. Lalque, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **137**, 996 [1903]; Bulletin de la Soc. chim. [3] **31**, 195 [1904].

5) Bericht d. Firma Schimmel & Co., Oktober **1901**, 47.

6) Kleist, Bericht d. Firma Schimmel & Co., April **1903**, 125.

7) Sanglé, Ferrière u. Cuniase, Annales de Chim. analyt. appl. **8**, 82 [1903].

8) Kobert, Lehrbuch der Intoxikationen **2**, 660. Stuttgart 1906. — Müller, Zeitschr. f. angew. Chemie **23**, 351 [1910]. — Förster, Zeitschr. f. Spiritusind. **33**, 2 [1910]. — Burner, Biochem. Centralbl. **3**, Ref. Nr. 320. — A. Bukowski, Pharmaz. Post **43**, 129 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, I, 1645.

9) J. Wolff, Bulletin de l'Assoc. des Chim. de Sucre et Dist. **24**, 1623 [1907]; Chem. Centralbl. **1907**, II, 1450.

10) A. Trillat, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **128**, 438 [1899]; Bulletin de la Soc. chim. **21**, 439 [1899].

11) H. Quantin, Journ. de Pharm. et de Chim. [6] **12**, 505 [1900].

12) J. Wolff, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **131**, 1323 [1900]. — F. Auerbach, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **38**, 2833 [1905].

13) T. Takahashi, Bulletin of the College of Agric. Tokyo **6**, 387 [1905].

14) T. Takahashi, Bulletin of the College of Agric. Tokyo **7**, 565 [1906]; Chem. Centralbl. **1907**, II, 1660.

15) Dujk, Annales de Chim. analyt. appl. **6**, 467 [1901]; Chem. Centralbl. **1901**, II, 1370. Nachweis und Bestimmung ebendasselbst.

16) Dumas u. Péligot, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **15**, 1 [1835]. — Bosnische Elektr. Akt.-Ges. D. R. P. 158 086 [1903]; Chem. Centralbl. **1905**, I, 476.

17) P. Klason, G. v. Heidenstam u. E. Norlin, Arkiv för Kemi, Min. och Geol. **3**, 10 [1908].

Holzdestillation entstehende Methylalkohol stammt also aus dem Lignin¹⁾. Bei der trocknen Destillation der Melasseschlempe²⁾; des ameisensauren Calciums³⁾. Bei der Elektrolyse fettsaurer Salze, z. B. Natriumacetat bei Gegenwart von Natriumperchlorat, Natriumsulfat oder Monokalium- und Dikaliumcarbonat⁴⁾. Bei der katalytischen Reduktion von Methanal mit Nickel und Wasserstoff bei 90°⁵⁾. Bei der Erhitzung von Zucker bis zur beginnenden Verkohlung⁶⁾. Bei längerer Einwirkung von Bleihydroxyd auf wässrige Formaldehydlösungen entstehen außer verschiedenen Zuckerarten und anderen Verbindungen auch Ameisensäure, Acrolein und Äthylalkohol⁷⁾. Bei Verarbeitung von Glycerin durch den aeroben *Bac. boocopricus*⁸⁾. Bei der spontanen Gärung von Zuckerrohrsafft im tropischen Klima⁹⁾. Verschiedene Varietäten sporenbildender Kahlhefen aus Saké, Koji und Sakémaische besitzen die Fähigkeit, aus Kojixtrakt Methylalkohol zu bilden¹⁰⁾.

Darstellung: Der vom Teer abgegossene rohe Holzgeist, das ist das wässrige Destillat, das durch Erhitzen von Holz in eisernen Retorten auf 500° gewonnen wird, wird mit Kalk oder Soda gekocht. Der hierbei überdestillierende Holzgeist wird rektifiziert, mit Wasser verdünnt, um ölige Beimengungen auszufällen, abermals destilliert und über Kalk entwässert. Zur vollständigen Reinigung stellt man einen krystallisierenden Methylester dar (z. B. den Oxalsäureester durch Auflösen von wasserfreier Oxalsäure in siedendem Holzgeist) und zerlegt die Verbindung durch Kochen mit Wasser¹¹⁾ oder Ammoniak¹²⁾ wieder in Säure und reinen Methylalkohol¹³⁾. Besonders reinen Methylalkohol erhält man bei seiner Reinigung über Kaliummethylsulfat und durch Entwässerung mit Calciumfeilspänen¹⁴⁾. Entwässerung des technischen Methylalkohols mit Calciumspänen. Da wasserhaltiger Methylalkohol nur sehr träge mit dem Calcium reagiert, leitet man die Reaktion durch leichtes Erwärmen auf dem Wasserbad ein. Erst wenn die größte Menge des Calciums angegriffen ist, destilliert man den Alkohol ab und destilliert ihn dann noch einigemal über wenig Calcium¹⁵⁾.

Erkennung: Der Nachweis von Methylalkohol¹⁶⁾ beruht fast immer auf einer Farbreaktion, die man mit den Oxydationsprodukten des Alkohols (Formaldehyd, Methylal, Ameisensäure) anstellt: Man taucht in die zu untersuchende Flüssigkeit (ca. 3 ccm) mehrmals eine oberflächlich oxydierte glühende Kupferspirale, fügt einen Tropfen einer 5 proz. Resorcinlösung zu und unterschichtet vorsichtig mit konz. Schwefelsäure. Eine rosenrote Zone an der Berührungsstelle zeigt die Anwesenheit von Methylalkohol an. Ameisensäure, sekundärer und tertiärer Butylalkohol, Dimethyläthylcarbinol und Akrolein geben dieselbe Reaktion¹⁷⁾. Spuren von Furfural verdecken die Färbung recht beträchtlicher Mengen von Methylalkohol. Daher wird die Verwendung von Gallussäure an Stelle von Resorcin empfohlen¹⁸⁾.

1) P. Klason, G. v. Heidenstam u. E. Norlin, *Zeitschr. f. angew. Chemie* **22**, 1205 [1909].

2) Vincent, *Bulletin de la Soc. chim.* [2] **27**, 148 [1877].

3) Lieben u. Paternò, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **167**, 293 [1873]. — Friedel u. Silva, *Jahresber. d. Chemie* **1873**, 526.

4) Hofer u. Moest, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **323**, 284 [1902]. — M. Moest, *D. R. P.* 138 442; *Chem. Centralbl.* **1903**, I, 370.

5) Sabatier u. Senderens, *Compt. rend. de l'Acad. des Sc.* **137**, 301 [1903].

6) A. Trillat, *Zeitschr. d. Vereins d. Rübenzuckerind.* **1906**, 95; *Chem. Centralbl.* **1906**, I, 917.

7) W. Loeb u. G. Pulvermacher, *Biochem. Zeitschr.* **26**, 231 [1910]; *Chem. Centralbl.* **1910**, II, 556.

8) Emmerling, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **29**, 2726 [1896].

9) Marcano, *Compt. rend. de l'Acad. des Sc.* **108**, 955 [1889].

10) T. Takahashi, *Bulletin of the College of Agric. Tokyo* **6**, 387 [1905].

11) Wöhler, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **81**, 376 [1852].

12) Grodzki u. Krämer, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **7**, 1494 [1874].

13) Carius, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **110**, 210 [1859]. — Krämer u. Grodzki, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **9**, 1928 [1876].

14) Klason u. Norlin, *Chem. Centralbl.* **1906**, II, 1480; *Arkiv för Kemi, Min. och Geol.* **2**, H. 3, Nr. 24, 7. — F. M. Perkin u. L. Pratt, *Proc. Chem. Soc.* **23**, 304 [1907]; *Chem. Centralbl.* **1908**, I, 1610.

15) J. Gyr, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **41**, 4322 [1908].

16) G. Fendler u. C. Mannich, *Arbeiten a. d. pharmaz. Inst. d. Univ. Berlin* **3**, 243 [1906]; *Chem. Centralbl.* **1906**, II, 821. — A. Bukowski, *Pharmaz. Post* **43**, 129 [1910].

17) Mulliken u. Scudder, *Amer. Chem. Journ.* **21**, 266 [1899]. — H. W. Wiley, *Amer. Journ. of Pharmacy* **77**, 101 [1905].

18) Barbet u. Jandrier, *Annales de Chim. analyt. appl.* **1**, 325 [1896]. — E. Jandrier, *Annales de Chim. analyt. appl.* **4**, 156 [1899]; *Chem. Centralbl.* **1899**, I, 1296.

In den meisten Fällen handelt es sich beim Methylalkohol um seine Erkennung neben Äthylalkohol¹⁾. Man oxydiert zu diesem Zwecke beide Alkohole durch Eintauchen einer glühenden Kupferspirale zu Aldehyd²⁾, zerstört den Acetaldehyd durch Wasserstoffsperoxyd, das überschüssige Wasserstoffsperoxyd durch Natriumthiosulfat und weist in alkalischer Lösung den Formaldehyd durch seine Färbung mit Phloroglucin nach³⁾. Noch besser ist die modifizierte Methode, bei welcher man den Acetaldehyd durch bloßes Kochen bis zum Verschwinden seines Geruches entfernt⁴⁾. Das Verfahren von Denigès beruht auf der Eigenschaft des Kaliumpermanganats, unter gewissen Bedingungen mit Äthylalkohol nur Acetaldehyd mit Methylalkohol nur Formaldehyd zu bilden und auf der Möglichkeit, mit Hilfe von Fuchsindisulfit Spuren von Formaldehyd in Gegenwart von größeren Mengen Acetaldehyd nachzuweisen⁵⁾. Verwendung von Bromwasser als Oxydationsmittel und von Fuchsindisulfit⁶⁾. Unterscheidung eines hochprozentigen Äthyl- von Methylalkohol mittels Selensäurelösung und Bromsilber⁷⁾. Die Probe von Mulliken⁸⁾ besteht darin, daß man nach der Oxydation der Alkohole Ammoniak zusetzt und bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruches kocht, dann konz. Salzsäure zusetzt, einmal kräftig aufkocht und den Formaldehyd mittels Resorcin nachweist. Bei der Probe von Trillat⁹⁾ oxydiert man mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure, wobei Methylal aus dem Methylalkohol und aus dem Äthylalkohol Acetaldehyd entsteht. Letzteren entfernt man durch Destillation und kondensiert das im Destillationsrückstand verbleibende Methylal mit Dimethylanilin. Nun macht man die Lösung alkalisch, destilliert den Überschuß von Dimethylanilin ab, säuert den Rückstand an und setzt etwas Bleisuperoxyd zu. Beim Kochen zeigt eine blaue Färbung die Gegenwart von Methylalkohol an¹⁰⁾. Man kann auch das durch Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure entstandene Methylal durch Violettfärbung mit nitrithaltiger Salzsäure bei Gegenwart einer frischen Eiweißlösung erkennen¹¹⁾. Die Anwesenheit von Formaldehyd, der aus dem oxydierten Methylalkohol stammt, kann man auch durch eine violettblaue Zone ersehen, die beim Unterschichten der mit etwas Eisenchloridlösung und Milch versetzten Flüssigkeit mit konz. Schwefelsäure entsteht¹²⁾. Zum gleichen Zweck kann man auch die Violettfärbung des Formaldehyds mit einer Lösung von salzsaurem Morphin in konz. Schwefelsäure verwenden¹³⁾. Zum Nachweis von Methylalkohol in Essig eignet sich das von Robine¹⁴⁾ modifizierte Trillatsche¹⁵⁾ Verfahren. Da der Methyl-

1) S. P. Sadtler, Amer. Journ. of Pharmacy **77**, 106 [1905].

2) Hier ist zu bemerken, daß auch Äthylalkohol bei der Oxydation geringe Mengen von Formaldehyd bildet. Mulliken u. Scudder, Amer. Chem. Journ. **21**, 266 [1899].

3) A. Prescott, Pharmaz. Archiv **4**, 86 [1901]; Chem. Centralbl. **1901**, I, 562. — Habermann u. Oesterreicher, Zeitschr. f. analyt. Chemie **40**, 721 [1901]. — N. Schoorl, Zeitschr. f. analyt. Chemie **41**, 426 [1902]. — Zusammenfassung: H. Scudder, Journ. Amer. Chem. Soc. **27**, 892 [1905].

4) Haigh, Pharmac. Review **21**, 404 [1903]. — Sanglé, Ferrière u. Cuniasse, Annales de Chim. analyt. appl. **8**, 82 [1903].

5) C. Denigès, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **150**, 529, 832 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, I, 1992.

6) C. Denigès, Bulletin de la Soc. chim. [4] **7**, 951 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, II, 1949.

7) F. Klein, Journ. of Ind. and Engin. Chem. **2**, 389 [1910].

8) Mulliken, Provisional Methods for Analysis of foods (U. S. Dept. Agriculture, Bureau Chemistry, Bulletin **65**, 73 [1902]). — Vgl. auch die gut brauchbaren Methoden: Mulliken u. Scudder, Amer. Chem. Journ. **21**, 266 [1899]; **24**, 444 [1900].

9) Trillat, Annales de Chim. analyt. appl. **4**, 42 [1899]; Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **128**, 438 [1899]; Bulletin de la Soc. chim. [3] **21**, 445 [1899]. — Wolff, Annales de Chim. analyt. appl. **4**, 183 [1899].

10) Robine, Annales de Chim. analyt. appl. **6**, 128, 171 [1901]. — Euler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 3411 [1904]. — Bach, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 3986 [1904].

11) E. Voisenet, Bulletin de la Soc. chim. [3] **35**, 748 [1906].

12) J. Kahn, Pharmaz. Ztg. **50**, 651 [1905]; Chem. Centralbl. **1905**, II, 711. — Utz, Pharmaz. Centralhalle **46**, 736 [1905]. — Mulliken u. Scudder, Amer. Chem. Journ. **24**, 446 [1900]. — H. Scudder u. R. Riggs, Chem. Centralbl. **1906**, II, 1285. — A. Vorisek, Journ. Soc. Chem. Ind. **28**, 823 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, II, 1083.

13) Kenntmann, zitiert bei A. Bukowski Pharmaz. Post **43**, 129 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, I, 1645; Nachweis von Methylalkohol in Spirituspräparaten: Fendler u. Mannich, Arbeiten aus dem pharmaz. Inst. d. Univ. Berlin **3**, 1 [1906]; daselbst Literaturübersicht.

14) R. Robine, Annales de Chim. analyt. appl. **6**, 128, 171 [1901].

15) Trillat, Annales de Chim. analyt. appl. **4**, 42 [1899].

alkohol durch *Mycoderma aceti* nicht angegriffen wird, kann der Nachweis von Methylalkohol im Essig als Beweis dafür dienen, daß als Ausgangsmaterial für die Essigbereitung denaturierter Spiritus verwendet worden ist. Im Formaldehyd kann man den Methylalkohol zweckmäßig nachweisen, wenn man den Aldehyd durch Zusatz von Kaliumcyanidlösung bindet, dann die Hälfte der Flüssigkeit abdestilliert und mit dem Destillat die Phenylhydrazinnitroprussidprobe vornimmt¹⁾. Nachweis von Methylalkohol in pharmazeutischen Präparaten²⁾.

Bestimmung: Man läßt 5 ccm des Holzgeistes langsam auf 30 g Jodphosphor tropfen, erwärmt 5 Minuten am Rückflußkühler im Wasserbad und destilliert das Methyljodid ab. Nachdem man das Destillat mit Wasser bis zu 25 ccm versetzt hat, schüttelt man und bestimmt das Volumen des gebildeten Methyljodids. 7,45 ccm Methyljodid entsprechen 5 ccm chemisch reinem Methylalkohol³⁾. Man kann auch die Zeiselsche Methode⁴⁾ zur Bestimmung von Methoxyl (CH_3O) in leichtflüchtigen Körpern verwenden; sie fußt auf der Bildung von Methyljodid beim Erhitzen von Substanzen, welche die Methoxygruppe enthalten, mit Jodwasserstoffsäure. Dieses Verfahren eignet sich zur Ermittlung des Gehaltes an Methylalkohol in den Produkten der Holzdestillation und im Formaldehyd⁵⁾. Im Formaldehyd kann man auch den Methylalkohol bestimmen, wenn man ersteren mit Natriumdisulfit kondensiert, den Methylalkohol überdestilliert und die Dichte des Destillates bestimmt⁶⁾.

Zur Bestimmung des Methylalkohols in Gegenwart von Äthylalkohol verwendet man die Fähigkeit von Kalumbichromat und Schwefelsäure, unter geeigneten Bedingungen den Methylalkohol vollständig zu Kohlensäure und Wasser zu verbrennen, während Äthylalkohol in Essigsäure übergeführt wird und daneben höchstens 0,5% Kohlensäure entstehen. Die Kohlensäure wird in Natronkalkröhren aufgefangen und gewogen⁷⁾. Auch durch Bestimmung der Brechungszahl des Alkohols mittels des Immersionsrefraktometers kann man den Methylalkohol neben Äthylalkohol erkennen und quantitativ bestimmen⁸⁾, ferner durch Verwandlung in die Jodide und Messung des spez. Gew. des Jodidgemisches⁹⁾. Wenn eine ganz reine Lösung von Methylalkohol vorliegt, so kann man ihren Gehalt auch in großer Verdünnung colorimetrisch mittels Kalumbichromat bestimmen¹⁰⁾. Im Aceton ermittelt man den Gehalt an Methylalkohol, indem man es mit Borsäure mischt und dann die Flüssigkeit bis zur Trockne abdestilliert. Im Destillat ist der Borsäuremethylester enthalten, den man in 50proz. Glycerin auffängt und durch Verseifen mit *n*-NaOH bestimmt¹¹⁾.

Physiologische Eigenschaften: Das Gesetz von Richardson¹²⁾: Die Giftwirkung einwertiger Alkohole der Fettreihe wächst mit dem Kohlenstoffgehalt und dem Molekulargewicht (und dementsprechend mit Siedepunkt, Dampfdichte, Flüchtigkeit, Löslichkeit, Viscosität und Abnahme der Oberflächenspannung)¹³⁾ findet im großen und ganzen auch beim Methyl-

1) H. Leffmann, Chem.-Ztg. **29**, 1086 [1905].

2) Hamburger, Apoth.-Ztg. **20**, 810 [1905]. — J. Gadamer, Apoth.-Ztg. **20**, 807 [1905]. — Fendler u. Mannich, Apoth.-Ztg. **20**, 788 [1905].

3) Krell, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **6**, 1310 [1873]. — Grodzki u. Krämer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **7**, 1495 [1874]; **9**, 1928 [1876].

4) Zeisel, Monatshefte f. Chemie **6**, 989 [1885]; **7**, 406 [1886]. — H. Meyer, Analyse und Konstitutionsermittlung organ. Verbindungen, S. 731. Berlin 1909. — Benedikt u. Grüßner, Zeitschr. f. analyt. Chemie **29**, 362, 634 [1890]. — Ehmman, Zeitschr. f. analyt. Chemie **30**, 633 [1891].

5) Stritar, Zeitschr. f. analyt. Chemie **42**, 579 [1903]; **43**, 387, 401 [1904].

6) Bamberger, Zeitschr. f. angew. Chemie **17**, 1246 [1904]. — Gnehm u. Kaufler, Zeitschr. f. angew. Chemie **18**, 93 [1905]. — O. Blank u. Finkenbeiner, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 1326 [1906]. — Duyk, Annales de Chim. analyt. appl. **6**, 467 [1901].

7) Th. E. Thorpe u. J. Holmes, Journ. Chem. Soc. **85**, 1 [1904]. — Umbgrove u. Franchimont, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **16**, 406 [1897].

8) Leach u. Lythgoe, Journ. Amer. Chem. Soc. **27**, 964 [1905].

9) Lam, Zeitschr. f. angew. Chemie **1898**, 125.

10) M. Nicloux, Bulletin de la Soc. chim. [3] **17**, 839 [1897].

11) F. W. Babington, Journ. Soc. Chem. Ind. **26**, 243 [1907].

12) B. W. Richardson, Med. Times and Gaz. **2**, 703 [1869]. — Vgl. auch H. Meyer u. Baum, Archiv f. experim. Therap. u. Pathol. **1899**.

13) G. Billard u. L. Dieulafé, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **56**, 452, 493 [1904]. — J. Traube, Archiv f. d. ges. Physiol. **105**, 541 [1904].

alkohol seine Bestätigung. Das Verhältnis der Stärke der Wirkung von Methylalkohol und Äthylalkohol ersieht man aus der Tabelle¹⁾:

	CH ₃ OH Mol.-Gewicht 32	C ₂ H ₅ OH Mol.-Gewicht 46
Joffroy ²⁾	0,46	1,0
Picaud ³⁾ (bei Fischen, Tritonen, Vögeln)	0,66	1,0
Bär ⁴⁾ (Kaninchen)	0,8	1,0
Raether ⁵⁾ (bei Nerven)	1/3	1,0
Riche ⁶⁾	0,66	1,0
Baudran ⁷⁾	144	265
Fühner, Neubauer ⁸⁾ (Hämolyse)	3,24	7,34
Lesieur ⁹⁾ (bei Kaninchen)	2	3
Lesieur ⁹⁾ (bei Fischen)	4	6
Baxt ¹⁰⁾ (bei Muskeln)	2	1

Auch die Geruchsintensität der Alkohole nimmt mit dem Molekulargewicht zu¹¹⁾; von den höheren Alkoholen sind geringere Konzentrationen zur Eiweißfällung nötig als von den niederen¹²⁾. Das Fällungsvermögen für Ammoniumchlorid, Kaliumchlorid, Natriumchloridlösung ist geringer als das des Äthylalkohols und Propylalkohols¹³⁾. In einer größeren Anzahl von Untersuchungen hat sich jedoch der Methylalkohol im Widerspruch mit dem Richardsonschen Gesetz als physiologisch wirksamer erwiesen als der höher molekulare Äthylalkohol¹⁴⁾. So bei Fischen¹⁵⁾, bei Hunden¹⁶⁾, bei Mäusen¹⁷⁾, bei Fröschen¹⁸⁾, bei der Hefe¹⁹⁾, bei seiner Einwirkung auf den quergestreiften Muskel²⁰⁾. In einfach n-Lösung wirkt Methylalkohol auf Flimmerepithel weniger giftig als Äthylalkohol; in 1/5 und 1/10 n-Lösung ist er jedoch bedeutend giftiger als dieser²¹⁾. Auf Agar-Kulturen von Staphylokokkus, Typhusbacillen, Bac. pyocyaneus wirken die beiden Alkohole gleich stark ein²²⁾. Nach anderen Versuchen fand sich das Richardsonsche Gesetz bei Staphylococcus pyog. am., Coli comm. und Pyocyaneus bestätigt²³⁾. Auffallend ist die bedeutend größere Giftigkeit, die der Methylalkohol

1) R. Förster, Zeitschr. f. Spiritusind. **33**, 2 [1910]; Sammelreferat, Biochem. Centralbl. **9**, 799 [1910].

2) Joffroy, Arch. de Méd. experim. **7**, 8 [1895/96].

3) Picaud, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **124**, 829 [1897].

4) Bär, Archiv f. Anat. u. Physiol. **1898**, 283.

5) Raether, Diss. Tübingen 1905.

6) Riche, Bulletin de l'Acad. de Méd. [3] **48**, 126 [1902].

7) Baudran, Bulletin de l'Acad. de Méd. [3] **48**, 126, [1896].

8) H. Fühner u. Neubauer, Centralbl. f. Anat. u. Physiol. **20**, 117 [1906].

9) Lesieur, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **58**, 471 [1906].

10) Baxt, Verhandl. d. sächs. Gesellschaft d. Wissenschaften, mathem.-phys. Kl. **124**, 829 [1871].

11) Passy (bei Zwaardemaker), Physiologie des Geruches, S. 242. Leipzig 1895.

12) Spiro, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **4**, 317 [1904].

13) H. E. Armstrong u. J. N. Eyre, Proc. Roy. Soc. (Ser. A **84**) [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, II, 1016.

14) R. v. Jaksch, VII. Kongr. f. inn. Medizin, Wiesbaden 1888, 86. — A. J. Kunkel, Handb. d. Toxikol., S. 402 [1893].

15) Cololian, Journ. de Physiol. et de Pathol. génér. **3**, 535 [1901].

16) Dujardin-Beaumetz u. Audigé, Recherches experim. sur la puiss. tox. des alcools, Paris 1879; Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **81**, 192 [1875]; **83**, 80 [1876]; la Tempérance **5**, 49 [1877]. — Bongers, Archiv f. experim. Pathol. u. Therap. **35**, 429 [1895]. — J. Pohl, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **31**, 281 [1893].

17) Reid Hunt, John Hopkins Hosp. Bull. **13**, 213 [1903]; Hyg. Lab. Publ. Health and Mar. Hosp. Service of the U. S., Bull. **33**; Biochem. Centralbl. **6**, Ref. Nr. 1446 [1907].

18) V. Nazari, Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **17**, II, 166 [1908]; Arch. di Farmacol. sperim. **7**, 421 [1908]; Chem. Centralbl. **1909**, I, 98.

19) C. Wehmer, Zeitschr. f. Spiritusind. **1901**, Nr. 14. — H. Buchner, Fuchs u. Megele, Archiv f. Hyg. **40**, 347 [1901]. — Rapp, bei Lafar, Handb. d. techn. Mykol. **4**, 359 [1907].

20) Blumenthal, Archiv f. d. ges. Physiol. **62**, 513 [1896]. — Vgl. jedoch Verzáar, Archiv f. d. ges. Physiol. **128**, 400 [1909].

21) H. Breyer, Archiv f. d. ges. Physiol. **99**, 481 [1903].

22) H. Buchner, Fuchs u. Megele, Archiv f. Hyg. **40**, 352 [1901].

23) H. Stadler, Archiv f. Hyg. **73**, 205 [1911].

im Vergleich mit dem Äthylalkohol für den menschlichen Organismus zeigt¹⁾. Er ist ein lähmendes Gift für das Zentralnervensystem wie der Alkohol, doch wirkt er viel protrahierter. Er bewirkt schneller und stärker grobe anatomische Veränderungen in verschiedenen Organen als der Äthylalkohol. Der Tod bei akuter Vergiftung scheint auf Atemlähmung zu beruhen. Die Dosis letalis für Menschen liegt zwischen 120 und 240 g; Blindheit ist schon nach 8—20 g beobachtet worden²⁾. Er ruft ein komatöses Intoxikationsstadium hervor, das bei Äthylalkohol nicht zu beobachten ist³⁾. Regelmäßige Zufuhr von Methylalkohol führt zu keiner Gewöhnung, sondern nach kurzer Zeit zum Tode der Versuchstiere⁴⁾. Er erzeugt bei wiederholtem Gebrauch irreparable Erblindung durch Opticusatrophie⁵⁾. Auch bei intravenöser Einführung von Methylalkohol zeigen sich ähnliche Erscheinungen wie bei der Einführung per os⁶⁾. Die Verwendung des Methylalkohols in pharmazeutischen Präparaten, die von⁷⁾ einer Seite empfohlen wird, wird⁸⁾ von anderer Seite entschieden abgelehnt wegen der schweren toxischen Wirkung des Alkohols auf das Zentralnervensystem. Die Aufnahme von Methylalkoholdampf von seiten der Lunge ist sehr gering, so daß methylalkoholhaltige Luft nicht gefährlich ist⁹⁾. Es wird nach der Einatmung nur in geringer Menge ausgeatmet¹⁰⁾.

Wird im Organismus zu Ameisensäure oxydiert, deren Ausscheidung erst am 3. oder 4. Tag nach der Intoxikation ihr Maximum erreicht. Die Ameisensäure geht auch in den Harn über. Die Tatsache, daß Methylalkohol zu Ameisensäure oxydiert wird, während die höheren Alkohole alle zu Kohlensäure und Wasser verbrannt werden, erklärt die außerordentliche Giftigkeit des Methylalkohols bei andauernder Einnahme. Auch die überlebenden Organe des Tierkörpers, vor allem die Leber, verwandeln den Methylalkohol in Ameisensäure¹¹⁾. Über andere Erklärungen für die toxischen Erscheinungen bei Verabreichung von Methylalkohol¹²⁾. In geringem Maße wird Methylalkohol auch unverändert wieder ausgeschieden¹³⁾. Er paart sich nicht mit Glykuronsäure¹⁴⁾. Methylalkohol (ebenso wie n-Propylalkohol und n-Amylalkohol) bewirkt nach Untersuchungen an phloridzindiabetischen Hunden fast immer eine Erhöhung der Zuckerausscheidung. Methylalkohol verursacht bei gleichzeitiger Verabreichung von n-Valeriansäure in geringem Maße auch eine Verminderung der Stickstoffausscheidung¹⁵⁾.

Die Dämpfe von Methylalkohol bewirken bei einem durch Induktionsschläge völlig ermüdeten Froschmuskel eine Kontraktion, der eine Erschlaffung folgt. Die Ursache der Erscheinung ist wahrscheinlich die Gerinnung von Myosin und darauffolgende Lösung des

1) Kobert, Lehrb. d. Intoxikationen **2**, 88, 661, Stuttgart 1906. — R. Müller, Zeitschr. f. angew. Chemie **23**, 354 [1910]. — H. Holländer, Münch. med. Wochenschr. **57**, 82 [1910]. — S. Szekely, Vegyészeti Lapok [1909]. — Strömberg, Virchow-Hirsch Jahresber. **1902**, I, 598; **1906**, I, 111. — A. Bukowski, Pharmaz. Post **43**, 129 [1910].

2) Kobert, Lehrb. d. Intoxikationen **2**, 663, Stuttgart 1906.

3) Dujardin-Beaumont, Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **10**, 118 [1881]. — J. Pohl, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **31**, 281 [1893].

4) R. Müller, Zeitschr. f. angew. Chemie **23**, 352 [1910]. — Joffroy u. Serveaux, Semaine méd. **1895**, 346.

5) Buller u. Wood, Journ. Amer. Med. Assoc. **1904**, II. — Buller, Biochem. Centralbl. **3**, 634 [1905]. — Cushny, Textbook of Pharmacology **1899**, 144. — Burner, Rec. d'ophth. Juli **1904**; Biochem. Centralbl. **3**, Ref. Nr. 320, 440 [1905]. — Wilder, Ophth. Rec. **13**, Maiheft; Biochem. Centralbl. **4**, Ref. Nr. 561 [1905]. — Gifford, Zeitschr. f. Augenheilkde. **19**, 139 [1908]. — Nagel, Journ. Amer. Med. Assoc. **18**, 9 [1905]; Biochem. Centralbl. **3**, Ref. Nr. 1634 [1905]. — v. Krüdener, Zeitschr. f. Augenheilkde. **16**, Erg.-Heft 49 [1906]. — Scudder u. Koller, Virchow-Hirsch Jahresber. **1905**, I. — Tschistjakow, Zeitschr. f. Augenheilkde. **22**, 60 [1909].

6) Joffroy u. Serveaux, Semaine méd. **1895**, 346.

7) G. Arends, Pharmaz. Ztg. **55**, 489 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, II, 333.

8) R. Kobert, Pharmaz. Ztg. **55**, 518 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, II, 905.

9) R. Müller, Zeitschr. f. angew. Chemie **23**, 352 [1910]. — Vgl. aber auch Buller, Biochem. Centralbl. **3**, 634 [1905].

10) A. R. Cushny, Journ. of Physiol. **40**, 17 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, II, 1146.

11) J. Pohl, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **31**, 281 [1893]. — Hunt, ref. in Virchow-Hirsch **1902**.

12) Breyer, Archiv f. d. ges. Physiol. **99**, 481 [1903]. — Verzar, Archiv f. d. ges. Physiol. **128**, 400 [1909]. — Fühner, Biochem. Centralbl. **3**, R. Nr. 902 [1905]. — Kobert, Rev. d'Hyg. **18**, 22, 358, 727 [1896].

13) Bongers, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **35**, 429 [1895].

14) Neubauer, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **46**, 133 [1901].

15) P. Höckendorf, Biochem. Zeitschr. **23**, 281 [1909]; Chem. Centralbl. **1910**, I.

Koagulums. Methylalkohol zeigt eine geringere Einwirkung als Äthyl- und dieser eine geringere als Propylalkohol¹⁾. Der Methylalkohol wirkt wasserentziehend auf das tierische Gewebe. Er erzeugt lokal in den Geweben, in die er gelangt (jedoch schwächer als Äthyl- und Propylalkohol), eine Gefäßerweiterung, besonders intensiv in der Bauchhöhle. Ein methylalkoholischer Umschlag um den Oberarm ruft in dessen Radialis Blutdruckerhöhung hervor²⁾. Sowohl die Pepsin- wie die Pankreasverdauung wird nach Versuchen in vitro durch Methylalkohol gefördert³⁾.

In einer Nährlösung, die im Liter 1 g Natriumnitrat, 1 g Kaliumphosphat, 0,25 g Ammoniumsulfat, 0,2 g Magnesiumchlorid, 0,1 g Ferrosulfat, 2 g Calciumcarbonat und Spuren von Kaliumsilicat und Zinkchlorid enthielt, zeigten Pflanzen im Licht, denen als Kohlenstoffquelle Methylalkohol in 0,5proz. Lösung geboten wurde, anfangs einen Vorsprung in der Entwicklung vor den Vergleichspflanzen. Später unterschieden sie sich bloß durch kürzere Internodien und schwächere Wurzelbildung⁴⁾. In 1proz. Lösung kann der Methylalkohol von Mikroben als Kohlenstoffquelle verwertet werden⁵⁾. Manche Pilze vermögen sogar noch in 5proz. Lösung von Methylalkohol zu wachsen⁶⁾. Durch *Sterigmatocystis nigra* wird er im Gegensatz zu Äthylalkohol nicht assimiliert⁷⁾; auch nicht durch Bodensatzhefe⁸⁾. Durch *Allescheria* (= *Eurotiopsis*) wird er angegriffen⁹⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Flüssigkeit von geistigem Geruch und brennendem Geschmack. Obwohl der flüssige Methylalkohol nur einen schwachen Geruch besitzt, riecht ein 1% Dampf enthaltendes Luftgemenge schon sehr stark und ein 5proz. Gemenge so stark, daß es kaum zu atmen ist¹⁰⁾. Siedep. 64,8° bei 763 mm; spez. Gew. 0,7476 bei 64,8°/4°¹¹⁾. Siedep._{766,7} = 64,7; $D_4^{20} = 0,79133$ ¹²⁾; $D_{15}^{15} = 0,769072$ ¹³⁾; spez. Gew.₁₅¹⁵ = 0,79647, Siedep.₇₆₀ = 64,56°¹⁴⁾; spez. Gew. 0,79726 bei 15°; 0,78941 bei 25°¹⁵⁾. Umstehende Tabelle enthält die Dichten von Gemischen des Methylalkohols mit Wasser¹⁶⁾.

Schmelzp. — 94,9°¹⁷⁾; — 94,0°¹⁸⁾. Kritische Temperatur 241,9°¹⁹⁾. Maximaltension bei 20°²⁰⁾; spez. Volumen des gesättigten Dampfes bei verschiedenen Temperaturen²¹⁾. Dampfension: 72,4 mm bei 15°; 153,4 bei 29,3°; 292,4 bei 43°; 470,3 bei 53,9°; 756,6 bei 65,4°²²⁾. Capillaritätskonstante beim Siedep. $a^2 = 5,107$ ²³⁾. Oberflächendruck²⁴⁾. Molekulare Verbrennungswärme 170,6 Cal.²⁵⁾. Mittlere Verbrennungswärme 6200 bis 6230 Cal. pro Gramm²⁶⁾.

-
- 1) H. P. Kemp u. A. D. Waller, Proc. Phys. Soc. **1908**, 43; Journ. of Physiol. **37**, 3 [1908].
 2) H. Buchner, F. Fuchs u. L. Megele, Archiv f. Hyg. **40**, 347 [1901].
 3) E. Laborde, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **51**, 821 [1888].
 4) Mazé u. Perrier, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **139**, 470 [1904].
 5) M. Tsukamoto, Journ. of the College of Sc. Tokyo **6** [1894]; **7** [1895]; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **24**, 84 [1894].
 6) T. H. Bokorny, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenkde. [II] **29**, 176 [1911]; Chem. Centralbl. **1911**, I, 996.
 7) H. Coupin, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **138**, 389 [1904]; Chem. Centralbl. **1904**, I, 824.
 8) E. Laurent, Annales de la Soc. de Belge de Microscopie **14**, 29 [1890].
 9) Laborde, Annales de l'Inst. Pasteur **11**, 1 [1897].
 10) Müller, Zeitschr. f. angew. Chemie **23**, 354 [1910].
 11) R. Schiff, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **220**, 100 [1883].
 12) Loomis, Zeitschr. f. physikal. Chemie **32**, 578 [1900]. — Klason u. Norlin, Arkiv för Kemi, Min. och Geol. **2**, H. 3, Nr. 27, 7; Chem. Centralbl. **1906**, II, 1480.
 13) Richards u. Mathews, Zeitschr. f. physikal. Chemie **61**, 449 [1908].
 14) J. Gyr, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 4326 [1908].
 15) Perkin, Journ. f. prakt. Chemie [2] **31**, 505 [1885].
 16) A. Doroszewski u. M. Roshdestwenski, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **41**, 977 [1909]; Chem. Centralbl. **1910**, I, 155.
 17) Ladenburg u. Krügel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 1821 [1899]; **33**, 638 [1900].
 18) Carrara u. Coppadoro, Gazzetta chimica ital. **33**, I, 329 [1903].
 19) Schmidt, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **266**, 287 [1891].
 20) P. Vaillant, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **150**, 213 [1910].
 21) Sidney Joung, Zeitschr. f. physikal. Chemie **70**, II, 620 [1910].
 22) Dittmar u. Fawsitt, Zeitschr. f. physikal. Chemie **2**, 650 [1899]. — Regnault, Jahresber. d. Chemie **1860**, 39; **1863**, 68. — Richardson, Journ. Chem. Soc. **49**, 726 [1888].
 23) R. Schiff, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **223**, 69 [1884].
 24) P. Walden, Zeitschr. f. physikal. Chemie **66**, 385 [1909].
 25) Stohmann, Kleber u. Langbein, Journ. f. prakt. Chemie [2] **40**, 343 [1889].
 26) W. Rosenhain, Journ. Soc. Chem. Ind. **25**, 239 [1906].

Gewichts- prozent Methyl- alkohol	D ₁₅ ¹⁵	Gewichts- prozent Methyl- alkohol	D ₁₅ ¹⁵	Gewichts- prozent Methyl- alkohol	D ₁₅ ¹⁵	Gewichts- prozent Methyl- alkohol	D ₁₅ ¹⁵
0	1,000 00	26	0,960 47	51	0,917 33	76	0,861 26
1	0,998 14	27	0,959 01	52	0,915 13	77	0,858 76
2	0,996 30	28	0,957 52	53	0,913 28	78	0,856 26
3	0,994 57	29	0,956 01	54	0,911 24	79	0,853 74
4	0,992 85	30	0,954 49	55	0,909 18	80	0,851 22
5	0,991 16	31	0,952 96	56	0,907 10	81	0,848 68
6	0,989 50	32	0,951 39	57	0,905 00	82	0,846 10
7	0,987 87	33	0,949 79	58	0,902 89	83	0,843 48
8	0,986 33	34	0,948 17	59	0,900 75	84	0,840 82
9	0,984 80	35	0,946 53	60	0,898 59	85	0,838 15
10	0,983 27	36	0,944 87	61	0,896 41	86	0,835 48
11	0,981 79	37	0,943 19	62	0,894 19	87	0,832 80
12	0,980 31	38	0,941 49	63	0,891 95	88	0,830 10
13	0,978 87	39	0,939 76	64	0,889 68	89	0,827 40
14	0,977 45	40	0,938 02	65	0,887 39	90	0,824 68
15	0,976 03	41	0,936 25	66	0,885 10	91	0,821 96
16	0,974 62	42	0,934 47	67	0,882 80	92	0,819 21
17	0,973 22	43	0,932 66	68	0,880 48	93	0,816 39
18	0,971 81	44	0,930 82	69	0,878 16	94	0,813 56
19	0,970 40	45	0,928 96	70	0,875 84	95	0,810 70
20	0,968 99	46	0,927 08	71	0,873 47	96	0,807 84
21	0,967 58	47	0,925 17	72	0,871 09	97	0,804 98
22	0,966 17	48	0,923 23	73	0,868 68	98	0,802 13
23	0,964 76	49	0,921 28	74	0,866 22	99	0,799 29
24	0,963 35	50	0,919 32	75	0,863 76	100	0,796 47
25	0,961 92						

Siedepunkte der Gemische von Methylalkohol und Wasser¹⁾:

Gewichtsproz. Alkohol	Siedep. ₇₀₀	Siedep. ₇₆₀	Siedep. ₈₀₀
0	97,72°	100°	101,44°
10	89,51°	91,72°	93,14°
20	83,97°	86,16°	87,57°
30	80,00°	82,17°	83,56°
40	76,97°	79,10°	80,48°
50	74,44°	76,54°	77,91°
60	72,17°	74,29°	75,65°
70	69,98°	72,08°	73,44°
80	67,77°	69,87°	71,22°
90	65,32°	67,40°	68,75°
100	62,53°	64,57°	65,92°

Wärmekapazität bei 20° = 0,600; Temperaturkoeffizient $\frac{dc}{dt} = 0,0016$ ²⁾. Kryoskopisches Verhalten in Anilin- und Dimethylanilinlösung³⁾. Absorptionsspektrum⁴⁾. Spezifisches Brechungsvermögen⁵⁾. Brechungsexponent⁶⁾. Dielektrizitätskonstante 34,0 bei 15°; 3,13 bei

¹⁾ A. Doroszewski u. E. Polianski, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **42**, 109 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, I, 1227.

²⁾ W. Timofejow, Iswiestja des Kiewer Polytechn. Inst.; Chem. Centralbl. **1905**, II, 429.

³⁾ Ampola u. Rimatori, Gazzetta chimica ital. **27**, I, 47 [1897].

⁴⁾ Spring, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **16**, I [1898].

⁵⁾ F. H. Getman u. F. B. Wilson, Amer. Chem. Journ. **40**, 468 [1908].

⁶⁾ A. Doroszewsky u. Dworzanczyk, Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellschaft **41**, 951 [1909]; Chem. Centralbl. **1910**, I, 155.

—185°). Dielektrizitätskonstante und elektrische Absorption²⁾. Dielektrizitätskonstante und Brechungsvermögen³⁾. Elektrische Absorption⁴⁾. Elektromagnetisches Drehungsvermögen⁵⁾. Elektrolytische Dissoziation⁶⁾. Elektrische Osmose in Methylalkohol⁷⁾. Spez. Leitvermögen $\kappa_{25} = 1 - 1,5 \times 10^6$. Eigenleitvermögen bei 25° 2×10^{-6} ⁸⁾. Über Ionenwanderung im Methylalkohol als Lösungsmittel⁹⁾. Leitfähigkeit einer Lösung von Na in Methylalkohol¹⁰⁾ ($d_{18} = 0,79326$) = $0,44 \times 10^{-6}$. Leitfähigkeit von Elektrolyten in Methylalkohol¹¹⁾. Elektrolytische Leitfähigkeit von verschiedenen Salzen in Methylalkohol und in Gemischen von Methylalkohol mit Wasser, Äthylalkohol und Aceton¹²⁾. Esterifikationsgeschwindigkeit $k = 0,0368$ bzw. $0,0370$ bei 25°¹³⁾.

Der Methylalkohol mischt sich mit Wasser, Alkohol und Äther, löst Fette, Öle und Harze. Bei der Mischung mit Wasser tritt Wärmeentwicklung und Kontraktion ein. Er löst Ammoniak und viele Salze, wie: Cyankalium, Quecksilbercyanid usw.¹⁴⁾. Jodnatrium wird von Methylalkohol leicht aufgenommen; aus der Lösung wird er durch Zusatz von abs. Äther nicht ausgefällt, während feuchter Äther sogleich Fällung hervorruft. Beim Abkühlen einer wässrig-methylalkoholischen Lösung scheiden sich Krystalle der Formel $\text{NaJ} \cdot 3 \text{CH}_4\text{O}$ aus¹⁵⁾. Beim Eintragen von Zinntetrachlorid in Methylalkohol und Verdampfen des Überschusses krystallisiert die Verbindung $\text{SnCl}_2(\text{CH}_3\text{O})_2\text{HCl}$ ¹⁶⁾. Ferrocyanwasserstoffsäure löst sich leicht in Methylalkohol; beim Abkühlen der Lösung krystallisiert ein bei —33° schmelzender Körper aus, der ungefähr die Formel $\text{H}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 8 \text{CH}_3\text{OH}$ besitzt¹⁷⁾. Verhalten gegen SnCl_4 , FeCl_3 , SbCl_5 , BF_3 , SiF_4 ¹⁸⁾. Methylalkohol wirkt „alkohololytisch“ auf Salze schwacher Säuren, indem ein Teil der Säure abgespalten wird unter Bildung von basischen Methylaten; z. B. aus Kupferacetat und Methylalkohol basisches Methylat des Kupferacetats $\text{CH}_3\text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{Cu} \cdot \text{OCH}_3$ ¹⁹⁾. In ähnlicher Weise wird auch Kupfersulfat durch Methylalkohol zersetzt²⁰⁾. Er löst in beträchtlichem Maße die Sulfate von Zink, Kobalt, Nickel, Eisen, Magnesium, Kupfer und die Hydrate des Nickelsulfates wie $\text{NiSO}_4 + 7 \text{H}_2\text{O}$ ²¹⁾. Durch Zusatz verdünnter wässriger Schwefelsäure oder einer alkoholischen Kaliumsulfhydratlösung zu einer methylalkoholischen Barytlösung oder durch Einleiten von Kohlensäure in diese entstehen gelatinöse Fällungen von Bariumsulfat, Bariumcarbonat und Bariumsulfoxydhydrat. Auch Bariumphosphat, Bariumsulfocyanat, Bariumoxalat und Bariumtannat sind in gelatinöser Form erhältlich. Das gelatinöse Bariumcarbonat und Bariumsulfoxydhydrat lösen sich in Methylalkohol glatt zu einer kolloidalen Lösung auf. Die Giftigkeit der kolloidalen Barytsalze ist ev. um das Dreifache geringer als die der gewöhnlichen Barytsalze²²⁾. Zur Erzielung von Eiweißfällungen bedarf es bei den niedrigen Alkoholen einer höheren Konzentration als bei den höheren; bei Methylalkohol 17—20%²³⁾.

1) Dewar u. Fleming, Chem. Centralbl. **1897**, II, 564. — Abbeg u. Seitz, Zeitschr. f. physikal. Chemie **29**, 246 [1899]. — H. Merczyng, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **149**, 981 [1909]; Chem. Centralbl. **1910**, I, 598.

2) Drude, Zeitschr. f. physikal. Chemie **23**, 309 [1897]. — H. Merczyng, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **149**, 981 [1909].

3) Landolt u. Jahn, Zeitschr. f. physikal. Chemie **10**, 316 [1892].

4) P. Beaulard, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **151**, 55 [1910].

5) Schönrock, Zeitschr. f. physikal. Chemie **11**, 785 [1893].

6) Carrara, Gazzetta chimica ital. **27**, I, 422 [1897].

7) A. Baudouin, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **138**, 998, 1165 [1904].

8) Jones u. Bingham, Amer. Chem. Journ. **34**, 481 [1905]. — Walden, Zeitschr. f. physikal. Chemie **54**, 129 [1905].

9) Dempwolff, Physikal. Zeitschr. **5**, 637 [1904].

10) S. Tijmstra By, Zeitschr. f. physikal. Chemie **49**, 345 [1904].

11) Jones u. Carroll, Amer. Chem. Journ. **32**, 521 [1904].

12) S. Sserkow, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **40**, 339 [1908]; **41**, 1 [1909].

13) A. Michael u. K. Wolgast, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 3157 [1909].

14) L. de Bruyn, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 268 [1893].

15) M. Loeb, Journ. Amer. Chem. Soc. **27**, 1019 [1905]; Chem. Centralbl. **1905**, II, 960.

16) A. Rosenheim u. R. Schnabel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **38**, 2777 [1905].

17) McIntosh, Journ. Amer. Chem. Soc. **30**, 1097 [1908].

18) Kuhlmann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **33**, 208 [1840].

19) Wislicenus u. Stoeber, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 539 [1902].

20) V. Auger, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **142**, 1272 [1906].

21) L. de Bruyn, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **11**, 112 [1892]; **22**, 407 [1903].

22) C. Neuberg u. Neimann, Biochem. Zeitschr. **1**, 166 [1906].

23) K. Spiro, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **4**, 300 [1903].

Methyl- und Äthylalkohol wirken ziemlich gleich stark fällend auf Rinderblutserum¹⁾. Methylalkohol fällt kolloidales Eisenoxyd nicht²⁾. Er wirkt als „Kolloidator“ in Lösungen von reinem, kochsalzfreiem Goldchlorid³⁾.

Methylalkohol bildet mit Kalium, Natrium und Thallium Alkoholate; blankes Magnesium löst sich in Methylalkohol schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Wasserstoffentwicklung zu $Mg \cdot (OCH_3)_2 + 3 CH_3OH$ auf⁴⁾. Auf Magnesiumnitrit Mg_3N_2 wirkt er energisch unter Bildung von Ammoniak und Trimethylamin⁵⁾. Beim Einleiten von feuchtem Chlor in kalten reinen Methylalkohol entstehen: Methanal, Oxymethylen, Dichlormethyläther, Salzsäure und Kohlenoxyd⁶⁾. Gibt in verdünnter Lösung, mit unterbromigsäurem Natrium versetzt, sofort einen Niederschlag von Kohlenstofftetrabromid; daneben entsteht in größerer Menge Ameisensäure. Da Äthylalkohol nicht sofort mit der unterbromigen Säure reagiert, kann diese Reaktion zur Unterscheidung der beiden Alkohole dienen⁷⁾. Beim Glühen mit Natronkalk bilden sich unter Wasserstoffentwicklung Natriumformiat $CH_3 \cdot OH + NaOH = H \cdot COONa + 2 H_2$. Zinnchlorür verwandelt ihn größtenteils in gasförmige Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2} neben wenig Hexamethylbenzol⁸⁾. Mit Nitrosylperchlorat gibt er sofort Methylnitrit⁹⁾. Bei der Destillation des Methylalkohols über erhitzten Zinkstaub findet Zerfall in Kohlenoxyd, Wasserstoff und geringe Mengen Methan statt¹⁰⁾. Beim Durchleiten durch eine auf Rotglut erhitzte eiserne Röhre entstehen 25% Formaldehyd, brennbare Gase und 3% Kohle¹¹⁾. Die Zersetzung durch einen mittels Elektrizität in Rotglut versetzten Draht liefert Ameisensäure, wenig Trioxymethylen, ca. 72% Wasserstoff, 20% Kohlenoxyd, 6,5% Methan und Spuren Kohlensäure¹²⁾. Beim Überleiten von Methylalkoholdampf und Luft über spiralförmig gebogene Silber- und Kupferdrahtnetze als Katalysatoren wird der Alkohol bis zu 58% zu Formaldehyd oxydiert¹³⁾. Beim Überleiten über Calciumcarbid, das auf 500° erhitzt wird, entstehen Acetylen, Äthylen, Kohlenoxyd, Kohlensäure, Äthylenkohlenwasserstoffe, Äthan und Wasserstoff¹⁴⁾; beim Überleiten über Kohlen bei 440° Formaldehyd, Äthylen, 21,1% fette Kohlenwasserstoffe, 53,2% Wasserstoff¹⁵⁾. Methylalkohol ist im allgemeinen schwerer oxydierbar als Äthylalkohol¹⁶⁾. Durch Ozon wird er zu Formaldehyd oxydiert¹⁷⁾. Ebenso durch die Einwirkung und Vermittlung von Eisenchlorid¹⁸⁾ oder Uranylverbindungen¹⁹⁾ im Sonnenlicht und, wenn er mit Luft gemischt ist, beim Überleiten über verschiedene Katalysatoren wie Kupfer, Platin, die niederen Vanadinoxyde, Koks usw. bei ca. 45°²⁰⁾. Bei der photochemischen Zersetzung von Methylalkohol bilden sich Kohlensäure, Kohlenoxyd und Wasserstoff²¹⁾. Beim Erhitzen mit Fehlingscher Lösung im Einschlußrohr wird er zu Formaldehyd, Ameisen-

1) H. Buchner, Fuchs u. Megele, Archiv f. Hyg. **40**, 347 [1901].

2) K. Spiro, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **4**, 300 [1903].

3) L. Vanino, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **38**, 463 [1905].

4) Szarvasy, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 808 [1897].

5) Szarvasy, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 305 [1897].

6) Brochet, Annales de Chim. et de Phys. [7] **10**, 294 [1897]; Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **121**, 13 [1896].

7) W. M. Dehn, Amer. Journ. Chem. Soc. **31**, 1220 [1909].

8) Leebel u. Greene, Jahresber. d. Chemie **1878**, 388; Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **87**, 260 [1878].

9) K. A. Hofmann u. A. Zedtwitz, Journ. Chem. Soc. **95**, 656 [1909].

10) Jahn, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **13**, 983 [1880].

11) Ipatiew, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 596 [1901].

12) W. Loeb, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 915 [1901].

13) M. Le Blanc u. E. Plaschke, Zeitschr. f. Elektrochemie **17**, 45 [1911].

14) P. Lefebvre, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **132**, 1221 [1901].

15) Lemoine, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **146**, 1360 [1908]; Bulletin de la Soc. chim. [4] **3**, 935 [1908].

16) L. de Bruyn, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 268 [1903].

17) Harries, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 1933 [1903]. — Ezio Comanducci, Rendiconti della R. Accad. dei Sc. Fisiche et Mat. di Napoli **1909**; Chem. Centralbl. **1909**, I, 1530.

18) Benrath, Journ. f. prakt. Chemie [2] **72**, 220 [1905].

19) C. Neuberg, Biochem. Zeitschr. **13**, 305 [1908].

20) E. Orlov, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **39**, 855, 1023 [1907]; Chem. Centralbl. **1908**, I, 1155, 1155.

21) D. Berthelot u. H. Gaudechon, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **151**, 478 [1910].

säure und selbst bis zur Kohlensäure oxydiert¹⁾. Die Dehydratation des Alkohols durch Tonerde führt in gewissen Fällen und wenn die Temperatur genügend niedrig gehalten wird, zur Ätherbildung²⁾. Beim Erhitzen von Methylalkohol mit weißem Phosphor im Rohr auf mindestens 250° entstehen Phosphorwasserstoff, Phosphine, Phosphinsäuren, Phosphorsäure und vor allem Tetramethylphosphoniumhydrat³⁾. Zersetzung des Methylalkohols durch verschiedene Metalloxyde⁴⁾. Bei der Elektrolyse einer Mischung von Holzgeist und verdünnter Schwefelsäure entsteht Methylal $\text{CH}_2 \cdot (\text{OCH}_3)_2$ ⁵⁾. Zersetzung durch elektrische Schwingungen⁶⁾. Einwirkung dunkler elektrischer Entladung⁷⁾. Verhalten bei der Einwirkung der dunklen elektrischen Entladung in Gegenwart von Stickstoff⁸⁾. Ein Gemisch von 1 T. Aceton und 2 T. Methylalkohol gibt bei längerer Belichtung Isobutylenglykol $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$. Siedep. 177 bis 180°⁹⁾.

Derivate: Additionsprodukte $\text{LiCl} \cdot 3 \text{CH}_4\text{O} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{CH}_4\text{O}$ ¹⁰⁾. $\text{NaJ} \cdot 3 \text{CH}_4\text{OH}$, durch Abkühlung einer methylalkoholischen Lösung von Natriumjodid; große Platten oder auch verfilzte Nadeln¹¹⁾.

$\text{CaCl}_2 \cdot 4 \text{CH}_4\text{O}$, sechsseitige Tafeln, durch Wasser zerlegbar; zersetzt sich nicht bei 100°¹²⁾. — $\text{BaO} \cdot 2 \text{CH}_4\text{O}$ ¹³⁾. — $3 \text{BaO} \cdot 4 \text{CH}_4\text{O}$ und $\text{BaO} \cdot \text{CH}_4\text{O} + 2 \text{H}_2\text{O}$ ¹⁴⁾. — $\text{CH}_4\text{O} + 2 \text{H}_2\text{O}$ (Hydrat)¹⁵⁾.

$\text{Al}_2\text{Cl}_6 \cdot 10 \text{CH}_3\text{OH}$. Leicht zersetzliche Krystalle. Wasser regeneriert den Alkohol. Bildet sich bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff auf Methylalkohol in der Kälte¹⁶⁾. $\text{SnCl}_2(\text{CH}_3\text{O})_2 \cdot \text{HCl}$, weiße, an feuchter Luft zerfließende Krystalle¹⁷⁾. — Das Substitutionsprodukt $\text{Al}_2\text{Cl}_4(\text{CH}_3\text{O})_2$ entsteht bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff auf Methylalkohol in der Hitze. Farblose, an feuchter Luft zersetzliche Krystalle¹⁸⁾. — $\text{SbCl}_5 \cdot \text{CH}_4\text{O}$. Schmelzp. 81°¹⁹⁾. — $\text{CuSO}_4 \cdot \text{CH}_4\text{O}$ ¹⁹⁾. Über Hydrate des Methylalkohols²⁰⁾.

Alkoholate: Sie entstehen durch Auflösen der Metalle oder Metallhydroxyde in Methylalkohol.

Natriummethylat (Mol.-Gewicht 54,02) $\text{CH}_3\text{ONa} = \text{CH}_3 \cdot \text{ONa}$. — $\text{CH}_3 \cdot \text{ONa} + 2 \text{CH}_3 \cdot \text{OH}$. Wird bei 170° alkoholfrei²¹⁾. — $\text{NaOH} + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_4\text{O}$. — $5 \text{NaOH} + 6 \text{CH}_4\text{O}$ ²²⁾.

Kaliummethylat²³⁾ (Mol.-Gewicht 70,12) $\text{CH}_3\text{OK} = \text{CH}_3 \cdot \text{OK}$. — $3 \text{KOH} + 5 \text{CH}_4\text{O}$. Tafeln. Schmelzp. 110°²⁴⁾.

Magnesiummethylat (Mol.-Gewicht 86,37) $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2\text{Mg} = \text{Mg}(\text{OCH}_3)_2$. Entsteht durch Erhitzen von Magnesium mit abs. Methylalkohol auf 200°; weiße, hygroskopische Masse;

1) F. Gaud, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **119**, 862 [1894].

2) P. Sabatier u. A. Mailhé, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **150**, 823 [1910].

3) Berthaud, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **143**, 1166 [1906]. — Ehrenfeld, Journ. f. prakt. Chemie [2] **67**, 49 [1903].

4) Mailhe, Chem.-Ztg. **33**, 18, 29 [1909]. — P. Sabatier u. A. Mailhe, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **148**, 1734 [1909].

5) Renard, Annales de Chim. et de Phys. [5] **17**, 290 [1879].

6) v. Hemptinne, Zeitschr. f. physikal. Chemie **25**, 284 [1898]; Journ. de Pharm. et de Chim. **25**, 285 [1898].

7) S. M. Losanitsch, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 4394 [1910].

8) Berthelot, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **126**, 616 [1898].

9) G. Ciamician u. P. Silber, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **43**, 945 [1910].

10) Simon, Journ. f. prakt. Chemie [2] **20**, 374 [1879].

11) M. Loeb, Journ. Amer. Chem. Soc. **27**, 1019 [1905].

12) Cane, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **19**, 168 [1836]. — B. Menshutkin, Iswiestja d. Petersb. polytechn. Inst. **5**, 355 [1906]; Chem. Centralbl. **1906**, II, 1715.

13) Dumas u. Péligot, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **15**, 10 [1835].

14) Forcrand, Bulletin de la Soc. chim. **46**, 337 [1886].

15) Forcrand, Annales de Chim. et de Phys. [6] **27**, 547 [1893].

16) Perrier u. Pouget, Bulletin de la Soc. chim. [3] **25**, 551 [1901].

17) Rosenheim u. Schnabel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **38**, 2777 [1905].

18) Williams, Jahresber. d. Chemie **1876**, 332.

19) Forcrand, Bulletin de la Soc. chim. **46**, 61 [1886].

20) E. Varenne u. L. Godefroy, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **138**, 990 [1904].

21) Fröhlich, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **202**, 295 [1880].

22) Göttig, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 56 [1888].

23) Forcrand, Annales de Chim. et de Phys. [6] **11**, 462 [1888].

24) Göttig, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 1835 [1888].

fast unlöslich in Methylalkohol¹). — $\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{Mg} \cdot \text{OH}$; weißer, hygroskopischer Körper²). — $\text{Mg} \cdot (\text{OCH}_3)_2 + 3 \text{CH}_3\text{OH}$; durchsichtige, in Alkohol und in Benzol lösliche Säulchen³).

Bariummethylat $\text{Ba}(\text{OCH}_3)_2$. Durch langsames Verdunsten im Vakuum einer Lösung von $\text{Ba}(\text{OH})_2 + 8 \text{H}_2\text{O}$ in Methylalkohol; sternförmig angeordnete, durchsichtige Krystalle⁴).

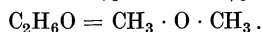
Dimethoxyferriormiat $(\text{CH}_3\text{O})_2 \cdot \text{FeO}_2\text{CH}$. Durch Ausziehen von Ferroformiat mit Methylalkohol in Kohlensäure-Atmosphäre; krystallinisch.

Dimethoxyferriacetat $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{FeO}_2\text{C} \cdot \text{CH}_3$. Aus Ferroacetat in gleicher Weise; gelbe Prismen⁵).

Methyläther.

Mol.-Gewicht 46,05.

Zusammensetzung: 52,12% C, 13,13% H, 34,75% O.



Entsteht beim Erhitzen von Methylalkohol mit konz. Schwefelsäure⁶), durch doppelte Umsetzung von Kuprooxyd und neutralem Dimethylsulfat⁷); aus Methylalkohol und Tonerde, Titanoxyd, Chromoxyd oder blauem Wolframoxyd bei Temperaturen oberhalb 300° ⁸); in geringer Menge aus Methylalkohol und Kupfersulfat, Eisenchlorid oder Stannosulfat bei 170° ⁹). Farbloses Gas, Siedep. — $23,6^\circ$ ¹⁰). Spez. Gewicht 1,617; bei 0° und 501,37 mm 1,3790, bei 379,40 mm 1,3091; kritische Konstanten; Kompressibilitätskoeffizient bei 0° ¹¹). Durch Einwirkung von Chlor entstehen Substitutionsprodukte wie Chlormethyläther¹²), $\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$, Dichlormethyläther $\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{CHCl}_2$ ¹³), Siedep. 105° usw.; gibt bei -95° mit Brom eine krystallinische Verbindung $\text{C}_2\text{H}_6\text{OBr}$, Schmelzp. — 68° ⁹); tritt unter 0° mit Salzsäuregas zu einer bei $+2^\circ$ siedenden additionalen Verbindung zusammen¹⁴). Die gemischten Methyläther sind bei den höheren Alkoholen abgehandelt.

Methylester anorganischer Säuren: Unterchlorigsäuremethylester, Methylhypochlorit $\text{CH}_3\text{OCl} = \text{ClO} \cdot \text{CH}_3$. Bildet sich beim Einleiten von Chlorgas in ein gekühltes Gemisch von 4 T. Natronlauge 3 T. Methylalkohol und 36 T. Wasser¹⁵). Siedep. 12° bei 726 mm. Explodiert, entzündet heftig.

Salpetrigsäure-methylester, Methylnitrit (Mol.-Gewicht 61,03) $\text{CH}_3\text{O}_2\text{N} = \text{NO} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$. Entsteht bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Methylalkohol bei Gegenwart von Kupfer oder arseniger Säure¹⁶), durch Behandlung von Methylalkohol mit Amylnitrit¹⁷); aus Nitrosylperchlorat ClO_4NO und Methylalkohol¹⁸). Gas, das sich im Kältegemisch verflüssigt. Siedep. — 12° . Spez. Gewicht 0,991 bei $+15^\circ$ (in flüssigem Zustand).

Salpetersäure-methylester, Methylnitrat (Mol.-Gewicht 77,03) $\text{CH}_3\text{O}_3\text{N} = \text{NO}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$. Entsteht durch Destillation von Methylalkohol und Salpetersäure bei Gegenwart von Harnstoff¹⁹); aus Trimethylthiophosphorsäure $\text{SP} \cdot (\text{OCH}_3)_3$ und Silbernitrat²⁰). Siedep. 60° . Spez. Gewicht 1,2167 bei 15° ²¹). Explosiv.

1) Tissier u. Grignard, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **132**, 835 [1901]; Chem. Centralbl. **1901**, I, 1000.

2) Szarvasy, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 305 [1897].

3) Szarvasy, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 808 [1897].

4) C. Neuberg, Biochem. Zeitschr. **1**, 166 [1906].

5) Hofmann u. Bugge, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 3764 [1907].

6) Erlenmayer u. Kriechbaumer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **7**, 699 [1874].

7) A. Recoura, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **148**, 1105 [1909].

8) P. Sabatier u. A. Mailhe, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **148**, 1734 [1909].

9) G. Oddo, Gazzetta chimica ital. **31**, I, 285 [1901].

10) Regnault, Jahresber. über d. Fortschritte d. Chemie **1863**, 70.

11) Ph. A. Guye, Bulletin de la Soc. chim. [4] **5**, 339 [1909].

12) Friedel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 492 [1877].

13) Regnault, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **34**, 29 [1840].

14) J. P. Kuenen, Zeitschr. f. physikal. Chemie **37**, 485 [1901]. — Archibald, Journ. Chem. Soc. **85**, 919 [1904].

15) Sandmeyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 859 [1886].

16) Strecker, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **91**, 82 [1854].

17) Bertoni, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, Ref. 786 [1883].

18) K. A. Hofmann u. A. Zedtwitz, Journ. Chem. Soc. **95**, 656 [1909].

19) Dumas u. Péligot, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **15**, 26 [1835]. — Lea, Jahresber. d. Chemie **1862**, 367.

20) P. Pitschimuka, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 3854 [1909].

21) Perkin, Journ. Chem. Soc. **55**, 682 [1889].

Schwefligsäure-methylester, Methylschweflige Säure (Mol.-Gewicht 96,10) $\text{CH}_4\text{O}_3\text{S} = \text{OH} \cdot \text{SO} \cdot \text{OCH}_3$. Ihr Natriumsalz $\text{CH}_3\text{O}_3\text{SNa}$ (monokline Tafeln) entsteht beim Einleiten von SO_2 in eine stark gekühlte Lösung von Na in abs. Methylalkohol¹⁾.

Schwefligsäure-dimethylester, Dimethylsulfit (Mol.-Gewicht 110,11) $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_3\text{S} = \text{SO} \cdot (\text{OCH}_3)_2$. Entsteht bei der Einwirkung von Methylalkohol auf Thionylchlorid SOCl_2 ²⁾ in der Kälte. Ölige Flüssigkeit, Siedep. 121,5°. Spez. Gewicht 1,0456 bei 16,2°/4°. Siedep.₄₅ = 52°; Siedep.₇₅₆ = 126,5°; $D_0^\circ = 1,2420$. Farblose, bewegliche, nach Aceton riechende Flüssigkeit³⁾.

Schwefelsäure-methylester, Methylschwefelsäure.

Mol.-Gewicht 96,10.

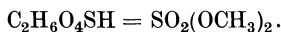


Bildet sich aus Methylalkohol und Schwefelsäure⁴⁾ oder Chlorsulfonsäure⁵⁾. Öl, bei -30° noch nicht fest. Sehr leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol. — Kaliumsalz $\text{CH}_3\text{SO}_4 \cdot \text{K} + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$, zerfließliche Tafeln, kann zum Nachweis von Anthranilsäure verwendet werden⁶⁾. — Barytsalz $(\text{CH}_3\text{SO}_4) \cdot \text{Ba} + 2 \text{H}_2\text{O}$, leicht verwitternde Tafeln. — Calciumsalz $(\text{CH}_3\text{SO}_4)_2 \cdot \text{Ca}$, zerfließliche Oktaeder. — Bleisalz $(\text{CH}_3\text{SO}_4)_2 \cdot \text{Pb}$, zerfließliche Prismen.

Das Natriumsalz, **methylschwefelsaures Natrium** $\text{Na} \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{OS}_4$, krystallisiert mit 1 Mol. Wasser⁷⁾, Nadeln aus Alkohol, wird durch den Organismus vollständig in schwefelsaures Natrium zerlegt. In Dosen von 15—20 g wirkt es leicht purgierend, in kleinen diuretisch⁸⁾.

Schwefelsäure-dimethylester, Dimethylsulfat.

Mol.-Gewicht 110,12.



Entsteht bei der Destillation von Methylalkohol mit konz. Schwefelsäure⁹⁾ und bei der Destillation von wasserfreier Methylschwefelsäure im Vakuum¹⁰⁾. Öl. Siedep. bei 188° (korr.). Spez. Gewicht 1,324 bei 22°.

Findet als Methylierungsmittel Verwendung; Dielektrizitätskonstante¹¹⁾. Bildet mit einer konzentrierten wässrigen Cyankaliumlösung in einer Ausbeute von 92% Methylcyanid¹²⁾.

Physiologische Eigenschaften: Seine nahezu geschmack- und geruchlosen Dämpfe anästhesieren bis zu einem gewissen Grade die Schleimhäute, greifen sie aber stark an und bewirken bei Einatmung eine starke Verätzung der Respirationsorgane¹³⁾. Es wirkt ätzend an den Applikationsstellen und allgemein auf das Zentralnervensystem, verursacht Konvulsionen, Koma und Lähmung. Tödliche Dosis 0,05 g pro Kilo Kaninchen¹⁴⁾. Dymethylsulfatdämpfe bewirken eine Schädigung der Augen¹⁵⁾.

1) Rosenheim u. Liebknecht, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 409 [1898].

2) Carius, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **110**, 209 [1859]; **111**, 96 [1860].

3) A. Arbusow, Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellschaft **41**, 429 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, II, 684.

4) Dumas u. Péligot, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **15**, 40 [1835]. — Claesson, Journ. f. prakt. Chemie [2] **19**, 246 [1879].

5) Claesson, Journ. f. prakt. Chemie [2] **19**, 240 [1879].

6) V. Castellana, Gazzetta chimica ital. **36**, I, 106 [1906]; Chem. Centralbl. **1906**, I, 1188.

7) Auger, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **145**, 1287 [1907]. — J. E. Alén, Jahresber. d. Chemie **1883**, 1237.

8) Rabuteau, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, Ref. 672 [1879]; Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **88**, 301 [1879]; Gaz. med. 24. Okt. **1868**.

9) Claesson, Journ. f. prakt. Chemie [2] **19**, 246 [1879]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, Ref. 31 [1895].

10) Claesson, Journ. f. prakt. Chemie [2] **19**, 243 [1879]. — Claesson u. Lundwall, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **13**, 1699 [1880].

11) P. Walden, Zeitschr. f. physikal. Chemie **70**, II, 569 [1910].

12) Auger, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **145**, 1287 [1907].

13) S. Weber, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **47**, 113 [1901]; Chem. Centralbl. **1901**, I, 265.

14) Aktiengesellschaft f. Anilinfabrikation; Zeitschr. f. d. chem. Industrie **23**, 559 [1900]; Chem. Centralbl. **1902**, I, 364.

15) P. Erdmann, Archiv f. Augenheilk. **64**, Heft 3 [1909]; Biochem. Centralbl. **9**, Ref. 1023 [1909/10].

Phosphorigsäure-methylester, Methylphosphorige Säure (Mol.-Gewicht 96,04) $\text{CH}_5\text{O}_3\text{P} = \text{CH}_3\text{O} \cdot \text{P}(\text{OH})_2$. Aus Methylalkohol und Phosphortrichlorid¹⁾. Fadenziehender Sirup. Die Salze sind meist amorph.

Phosphorigsäure-dimethylester, Dimethylphosphorige Säure (Mol.-Gewicht 110,05) $\text{C}_2\text{H}_7\text{O}_3\text{P} = \text{P} : (\text{OCH}_3)_2 \cdot \text{OH}$. Bewegliche, farblose, angenehm riechende Flüssigkeit. Siedep._s = 56,6°; $D_0^0 = 1,2184$; $D_0^{25} = 1,1909$. Silbersalz, glänzende Nadeln²⁾.

Phosphorigsäure-trimethylester (Mol.-Gewicht 124,07) $\text{C}_3\text{H}_9\text{O}_3\text{P} = \text{P} \cdot (\text{OCH}_3)_3$. Flüssigkeit. Siedep. bei 185° unter partieller Zersetzung³⁾. Seinen Eigenschaften nach ganz verschieden von diesem Ester ist der aus Natriummethylat und Phosphortrichlorid erhaltliche Ester von Arbusow²⁾, eine leicht flüchtige, stark lichtbrechende, betäubend riechende Flüssigkeit; Siedep. 111—112°; $D_0^0 = 1,0790$; $D_0^{20} = 1,0540$; in Wasser unter starker Wärmeentwicklung löslich; wird von konz. Schwefelsäure explosionsartig oxydiert.

Phosphorsäure-methylester, Methylphosphorsäure (Mol.-Gewicht 112,04) $\text{CH}_5\text{O}_4\text{P} = \text{CH}_3\text{O} \cdot \text{PO} \cdot (\text{OH})_2$. Entsteht beim Eintragen von Phosphorperoxyd in Methylalkohol, welcher mit trockenem Äther verdünnt ist⁴⁾; durch Einwirkung von Methylalkohol auf POCl_3 ⁵⁾. Bariumsalz $\text{CH}_3\text{PO}_4\text{Ba} + \text{H}_2\text{O}$; Calciumsalz $\text{CH}_3\text{PO}_4\text{Ca} + 2 \text{H}_2\text{O}$; glänzende Blättchen.

Phosphorsäure-dimethylester, Dimethylphosphorsäure (Mol.-Gewicht 126,06) $\text{C}_2\text{H}_7\text{O}_4\text{P} = (\text{CH}_3\text{O})_2 \cdot \text{PO} \cdot \text{OH}$. Bildet sich beim Eingießen von Phosphoroxychlorid in Methylalkohol⁶⁾ aus Phosphorperoxyd und Methylalkohol⁷⁾. Stark saurer Sirup. Calciumsalz $[(\text{CH}_3)_2\text{PO}_4]_2\text{Ca}$; in Wasser leicht lösliche Drusen. Bariumsalz sehr leicht löslich in Wasser, schlecht kristallisierbar. Bleisalz $[(\text{CH}_3)_2\text{PO}_4]_2\text{Pb}$; feine Nadeln. Schmelzp. 155°⁸⁾.

Phosphorsäure-trimethylester, Trimethylphosphat (Mol.-Gewicht 140,07) $\text{C}_3\text{H}_9\text{O}_4\text{P} = \text{PO} \cdot (\text{OCH}_3)_3$. Siedep. 192,2° bei 762 mm (korr.). Spez. Gewicht 1,2365 bei 0°⁸⁾. Siedep.₁₀₀ = 125°; $D_0 = 1,2365$; Siedep.₅₇₂ = 180°⁹⁾; Siedep.₇₅₈ = 192—193°; $D_0 = 1,2156$; bewegliche, farblose, fast geruchlose Flüssigkeit²⁾.

Arsensäure-trimethylester, Trimethylarsenit (Mol.-Gewicht 168,07) $\text{C}_3\text{H}_9\text{O}_3\text{As} = \text{As}(\text{OCH}_3)_3$. Bildet sich aus Jodmethyl und Silberarsenit¹⁰⁾. Durch Kochen von arseniger Säure mit dem Alkohol in Gegenwart von wasserfreiem Kupfersulfat¹¹⁾. Siedep. 128—129°. Spez. Gewicht 1,428 bei 9,6°/4°.

Arsensäure-trimethylester, Trimethylarseniat (Mol.-Gewicht 184,07) $\text{C}_3\text{H}_9\text{O}_4\text{As} = \text{AsO}(\text{OCH}_3)_3$. Entsteht aus Jodmethyl und Silberarseniat Ag_3AsO_4 ¹²⁾. Siedep. 213—215°. Spez. Gewicht 1,559 bei 14,5°.

Trimethylantimonit (Mol.-Gewicht 213,27) $\text{C}_3\text{H}_9\text{SbO}_3 = \text{Sb} \cdot (\text{OCH}_3)_3$. Aus Antimontrioxyd beim Kochen mit Methylalkohol und entwässertem Kupfersulfat; farblose Flüssigkeit. Siedep. 65°. $D = 1,025$. Wird durch Wasser sofort zersetzt; löst sich leicht in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln¹³⁾.

Borsäure-trimethylester, Trimethylborat (Mol.-Gewicht 104,67) $\text{C}_3\text{H}_9\text{BO}_3 = \text{B}(\text{OCH}_3)_3$. Entsteht bei der Einwirkung von Bortrichlorid BCl_3 auf abs. Methylalkohol¹⁴⁾¹⁵⁾. Durch Erhitzen von Borsäureanhydrid mit dem Alkohol im Autoklaven¹⁵⁾. Farblose, durchdringend riechende Flüssigkeit. Brennt mit grüner Flamme. Siedep. bei 65°. Spez. Gewicht 0,940 bei 0°. Wird durch Wasser in seine Komponenten zerlegt. Einwirkung von magnesiumorganischen Verbindungen auf den Ester¹⁶⁾.

1) Schiff, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **103**, 164 [1857].

2) A. Arbusow, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **38**, 161 [1906]; Chem. Centralbl. **1906**, II, 750.

3) Jähne, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **256**, 281 [1890].

4) Cavalier, Bulletin de la Soc. chim. [3] **19**, 883 [1898].

5) Schiff, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **102**, 337 [1857].

6) Schiff, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **102**, 334 [1857].

7) Cavalier, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **126**, 1214 [1898].

8) Cavalier, Bulletin de la Soc. chim. [3] **19**, 886 [1898].

9) J. Cavalier, Annales de Chim. et de Phys. [7] **18**, 449 [1899].

10) Crafts, Bulletin de la Soc. chim. [2] **14**, 104 [1870].

11) W. R. Lang, J. F. Makey u. R. A. Gortner, Journ. Chem. Soc. **93**, 1364 [1908].

12) Crafts, Bulletin de la Soc. chim. [2] **14**, 101 [1870].

13) J. F. Mac Key, Journ. Chem. Soc. **95**, 604 [1909].

14) Ebelmen u. Bouquet, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **60**, 251 [1846].

15) Schiff, Annalen d. Chemie u. Pharmazie, Suppl. **5**, 154 [1867].

16) E. Klotinsky u. M. Melamed, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 3090 [1909].

Orthokieselsäure-methylester, Tetramethylsilicat (Mol.-Gewicht 257,07) $C_4H_{12}SiO_4$, $SiO \cdot (CH_3)_4$. Bildet sich (neben Hexamethyldisilicat $Si_2O \cdot (OCH_3)_6$) bei der Einwirkung von Methylalkohol auf Siliciumtetrachlorid¹). Farblose, ätherisch riechende Flüssigkeit. Siedep. 120—122°. Spez. Gewicht 1,0589 bei 0°.

Kohlensäuremonomethylester, Methylkohlensäure (Mol.-Gewicht 78,04) $C_2H_4O_3 = OH \cdot CO \cdot OCH_3$. Bildet sich aus flüssiger Kohlensäure und abs. Methylalkohol²), bei —79° eine gallertartige Masse. Kaliumsalz $CH_3 \cdot CO_3K$, feine Nadelchen³).

Kohlensäuredimethylester, Kohlensäuremethylat (Mol.-Gewicht 90,04) $C_3H_6O_3 = CO \cdot (OCH_3)_2$. Entsteht beim Kochen von Chlorkohlensäuremethylester mit Bleioxyd⁴). Schmelzp. +0,5°. Siedep. 89,7°⁵).

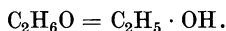
Chlorkohlensäuremethylester (Mol.-Gewicht 94,48) $C_2H_3O_2Cl = Cl \cdot COO \cdot CH_3$. Erhält man beim Eintragen von Methylalkohol in flüssiges, stark gekühltes Phosgen⁶). Siedep. 71,4° (korr.). Spez. Gewicht 1,263 bei 15°⁷).

Phenylcarbaminsäuremethylester (Mol.-Gewicht 151,08) $C_8H_9O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot COO \cdot CH_3$. Durch Vermischen von Chlorameisensäuremethylester mit etwas überschüssigem Anilin, in Gegenwart von Wasser⁸). Aus Brom, Natriummethylat und Benzamid⁹). Aus Alkohol sechseckige Blättchen⁹). Schmelzp. 47°.

Äthylalkohol (Äthanol).

Mol.-Gewicht 46,05.

Zusammensetzung: 52,12% C, 13,14% H, 34,74% O.



Vorkommen: Die Angaben über das Vorkommen des Äthylalkohols in den ätherischen Ölen sind mit Vorsicht aufzunehmen, da die im Handel erscheinenden Öle mehrfach mittels Äthylalkohol verfälscht werden¹⁰). Daß er jedoch in einigen Fällen ein normaler Bestandteil eines ätherischen Öles ist, kann als wahrscheinlich angenommen werden. Er wurde in folgenden Ölen nachgewiesen: Palmarosaöl¹¹) (*Andropogon Schoenanthus*), Indigoferaöl (*Indigofera galeoides* D. C.)¹²), Eucalyptusöl¹³) von *Eucalyptus amygdalina* Smith und *Eucalyptus globulus* Labil.¹⁴), Heracleumöl (*Heracleum giganteum*)¹⁵), Öl der Früchte des Gartenkerbels (*Anthriscus Cerefolium* Hoffm.)¹⁶), Pastinaköl (*Pastinaca sativa* L.)¹⁷), Bärenklauöl (*Heracleum Sphondylium* L.)¹⁸). Vielleicht kommt er auch an Essigsäure gebunden in den Blüten von *Magnolia fuscata* Andrews vor¹⁹). Er findet sich gelöst in den Destillationswassern, aus denen er durch Aussalzen und darauffolgende fraktionierte Destillation isoliert werden kann. Er findet sich ferner auch in frischen Pflanzenblättern.²⁰) Im Boden, namentlich in humusreicher Erde,

1) Friedel u. Crafts, Annales de Chim. et de Phys. [4] **9**, 5 [1866]; Annalen d. Chemie u. Pharmazie **136**, 209 [1865].

2) Hempel u. Seidel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 3001 [1898].

3) Habermann, Monatshefte f. Chemie **7**, 549 [1886].

4) Counciler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **13**, 1698 [1880].

5) Longuinine, Annales de Chim. et de Phys. [7] **13**, 289 [1898].

6) Hentschel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 1177 [1885].

7) Roese, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **205**, 228 [1880].

8) Hentschel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 978 [1885]. — Jeffreys, Amer. Chem. Journ. **22**, 20 [1899].

9) F. M. Jaeger, Zeitschr. f. Krystall. **42**, 25 [1906].

10) E. u. H. Erdmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 1218 [1899]. Fußnote.

11) Jacobsen, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **157**, 232 [1871].

12) Bericht d. Firma Schimmel & Co. April **1896**, 75.

13) Bericht d. Firma Schimmel & Co. Oktober **1907**, 37.

14) Bouchardat u. Oliviero, Bulletin de la Soc. chim. [3] **9**, 429 [1893].

15) Gutzeit, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **177**, 344 [1875]; **240**, 243 [1887]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 2016 [1879].

16) Gutzeit, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **177**, 382 [1875].

17) Gutzeit, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **177**, 372 [1875].

18) Möslinger, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **185**, 26 [1877]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **9**, 998 [1876].

19) Göppert, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **111**, 121 [1859].

20) Berthelot, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **128**, 1366 [1899]. — Lieben, Monatshefte f. Chemie **19**, 353 [1898].

in den Gewässern und in der Atmosphäre¹⁾. Im rohen Holzgeist²⁾. In 100 g Weißbrot, das mit Sauerteig bereitet ist, findet sich etwa 0,08 g Alkohol, in Weißbrot, das mit Preßhefe hergestellt ist, etwas weniger³⁾. Im Blute und in tierischen Organen lassen sich geringe Mengen von Äthylalkohol nachweisen, auch ohne daß vorher Alkoholzufuhr stattgefunden hatte⁴⁾. In Leber und im Pankreas⁵⁾, in Kuh- und Eselinnenmilch, in faulem Fleisch und in fast allen frischen Organen⁶⁾. In den Muskeln von Kaninchen betrug der Maximalgehalt von Alkohol 0,0017%, für faulendes Fleisch ergaben sich Werte bis zu 0,016%^{7) 8)}. Besonders viel Alkohol fand sich im Gehirn, und zwar auch in Gestalt von Estern. Von 1000 g der untersuchten Substanz enthielten Muskeln 31 cmm Alkohol, Herz 22 cmm, Nieren 19 cmm, Lunge 15 cmm, Hirn 16 cmm, Blut 21 cmm, Harn 17 cmm⁹⁾. Frisches Rinderblut enthält 0,0057 g Alkohol pro Kilogramm. Es fand sich, daß der Alkoholgehalt der Organe von ihrem Blutgehalt abhängig ist¹⁰⁾. Aus dem Harn von Diabetikern ließ sich ebenfalls Alkohol isolieren¹¹⁾.

Bildung: a) Chemische Bildungsweisen: Bei der Absorption des Äthylens C_2H_4 durch Schwefelsäure wird Äthylschwefelsäure gebildet, aus welcher beim Destillieren mit Wasser Alkohol entsteht¹²⁾. Bei der Reduktion von Aldehyd durch Natriumamalgam¹³⁾. Bei der Elektrolyse einer Lösung von essigsäurem Kalium (am positiven Pol) und glykolsäurem Kalium (am negativen Pol)¹⁴⁾. Bei der Reduktion von Essigsäureamylester mit Natrium und Amylalkohol¹⁵⁾ oder des Äthylesters mit Natrium und abs. Äthylalkohol¹⁶⁾. Durch katalytische Reduktion mit Nickel und Wasserstoff aus Acetaldehyd¹⁷⁾; mit Platin und Wasserstoff aus Diäthylperoxyd¹⁸⁾. Bei der trocknen Destillation von milchsäurem Calcium mit Calciumhydroxyd¹⁹⁾. Milchsäures Calcium zerfällt in wässriger Lösung im Sonnenlicht bei Lichtzutritt auch von selber unter Bildung von Alkohol, Kohlensäurem und essigsäurem Kalk²⁰⁾. *Allescheria Gayoni* aus der Familie der Aspergillaceen erzeugt übrigens ebenfalls in milchsäurehaltiger Nährlösung Alkohol²¹⁾. In geringer Menge bei der Destillation von Invertzucker mit 50 proz. Natronlauge²²⁾. Durch elektrolytische Zersetzung von Zuckerslösungen²³⁾. Die rein chemische Umwandlung von Zucker in Kohlensäure und Alkohol gelingt vermittels katalytischer Prozesse in folgender Weise: Man zerlegt Zucker in Ameisensäure und Acetaldehyd. Das Zersetzungsprodukt Ameisensäure wird durch Rhodiummohr

1) Müntz, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **92**, 499 [1881]; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **1881**, 101.

2) Hemilian, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **8**, 661 [1875].

3) O. Pohl, Zeitschr. f. angew. Chemie **19**, 668 [1906].

4) Hudson u. Ford, Journ. Elliot. Soc. Nat. History **1**, Art. II, 43 [1859]. — A. Rajewsky, Archiv f. d. ges. Physiol. **12**, 122 [1875].

5) W. H. Ford, Journ. of Physiol. **34**, 430 [1907].

6) Béchamp, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **75**, 1830 [1872]; Annales de Chim. et de Phys. **19**, 406 [1880]. — Stoklasa, Chem.-Ztg. **31**, 1228 [1907]. — F. Maignon, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **140**, 1063 [1905]. — F. Reach, Biochem. Zeitschr. **3**, 326 [1907]. — P. Albertoni, Annali di Chim. e Farmacol. [4] **6**, 250 [1887]. — M. Nicloux, Compt. rend. de la Soc. de Biol. [10] **3**, 841 [1896]; Recherches expériment. sur l'élimination de l'alcool dans l'organisme. Paris 1900.

7) Landsberg, Zeitschr. f. physiol. Chemie **41**, 505 [1904]. — Nicloux, Zeitschr. f. physiol. Chemie **43**, 476 [1904/05].

8) Reach, Biochem. Zeitschr. **3**, 326 [1906].

9) Maignon, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **140**, 1063 [1905].

10) Ford, Journ. of Physiol. **34**, 430 [1906].

11) Boinet, Marseille méd. **40**, 19.

12) Berthelot, Annales de Chim. et de Phys. [3] **43**, 385 [1855]; Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **128**, 862 [1899].

13) Würtz, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **123**, 140 [1862].

14) Miller, Hofer u. Reindel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 2437 [1895].

15) Bouveault u. Blanc, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **137**, 60 [1908].

16) Bouveault u. Blanc, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **136**, 1676 [1908].

17) Sabatier u. Senderens, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **137**, 301 [1908].

18) R. Willstätter u. E. Hauenstein, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 1839 [1909].

19) Hanriot, Bulletin de la Soc. chim. **43**, 417 [1885]; **45**, 80 [1886]. — Buchner u. Meisenheimer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **38**, 626 [1905].

20) E. Duclaux, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **103**, 881 [1886].

21) Mazé, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **134**, 191 [1902]; **135**, 113 [1902].

22) Buchner u. Meisenheimer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **38**, 624 [1905].

23) Brown, Chem. News **25**, 249 [1872]. — Berthelot, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **87**, 949 [1878].

als Katalysator in alkalischer Lösung in Kohlensäure und Wasserstoff gespalten und mittels letzterem in der gleichen Lösung befindlicher Acetaldehyd zu Alkohol reduziert. Die Etappen sind: Dextrose \rightarrow Milchsäure \rightarrow Acetaldehyd + Ameisensäure \rightarrow Alkohol + Kohlensäure¹⁾. Auch bei der Einwirkung von Alkalien auf Dextrose bei Sonnenlicht und Zimmertemperatur entsteht in geringer Menge Äthylalkohol²⁾. Alkohol kann auch aus Sägespänen und Holzabfällen³⁾, die durch Inversion mit Schwefelsäure bei ca. 9 Atmosphären in Dextrose verwandelt werden, welche dann durch Hefe vergoren wird, gewonnen werden³⁾. Äthylalkohol bildet sich auch bei der Destillation von Fäkalien⁴⁾ und bei der trocknen Destillation von Holz im Chlorstrom⁵⁾. Beim Zusammenstehen von Blättern oder Wiesengras mit saurem Wasser⁶⁾.

b) Physiologische Bildungsweisen: Bei der Gärung der Glucose durch Hefe: $C_6H_{12}O_6 = 2 C_2H_5O + 2 CO_2$. Alkohol bildet sich auch durch Zersetzung von gärfähigen Zuckerarten vermittels des aus zerriebener Hefe durch starken Druck erhaltenen Preßsaftes⁷⁾ oder vermittels der durch Alkoholäther⁸⁾, oder besser Aceton⁹⁾ erhaltenen Dauerhefe. Vgl. das Sammelreferat von Meisenheimer¹⁰⁾ und R. Rapp¹¹⁾. Bei der Einwirkung des Krappfermentes auf Zucker¹²⁾. Zu Beginn der Gärung wird mehr Alkohol als Kohlensäure produziert, doch nähert sich das Verhältnis mit fortschreitender Gärung dem Werte 1¹³⁾. Ein anfänglicher Zusatz von Alkohol bewirkt eine Verringerung des Umsatzes beim Gärungsprozeß¹⁴⁾, sowie Alkohol überhaupt die Gärkraft hemmt¹⁵⁾. Nur in minimaler Konzentration erhöht er sie ein wenig¹⁶⁾. Über die chemischen Vorgänge bei der alkoholischen Gärung und die bei der enzymatischen Vergärung von Zucker zu Kohlensäure und Alkohol auftretenden Zwischenprodukte¹⁷⁾¹⁸⁾. Alkohol bildet sich auch bei der Verarbeitung von

1) H. Schade, Münch. med. Wochenschr. **52**, 1088 [1905]; Chem. Centralbl. **1905**, II, 121; Zeitschr. f. physikal. Chemie **57**, 1 [1907]; **60**, 510 [1907]; Biochem. Zeitschr. **7**, 299 [1908].

2) Duclaux, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **103**, 881 [1886]; Annales de l'Inst. Nat. Agron. **10** [1866]; Annales de l'Inst. Pasteur **10**, 168 [1896]. — Buchner u. Meisenheimer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 422 [1904].

3) E. Simonsen, Zeitschr. f. angew. Chemie **11**, 195, 219, 1007 [1898]. — Gøsta u. Ekstrøm, Chem. Centralbl. **1908**, I, 784; **1909**, I, 1296; Zeitschr. f. Spiritusind. **32**, Nr. 15 [1909]. — T. Koerner, Zeitschr. f. angew. Chemie **21**, 2353 [1908]. — A. Classen, D. R. P. Nr. 111 685 [1899], 118 540 [1899], 118 543, 118 544, 121 869 [1900]. — W. R. Gentzen u. L. Roth, D. R. P. Nr. 147 844. — G. Zemplén, Fábóe Készilett ezukor és alkohol (Aus Holz gemachter Zucker und Alkohol). Budapest 1910.

4) E. v. Meyer, Chem.-Ztg. **28**, 11 [1904].

5) Bosnische Elektr.-Akt.-Ges., Chem. Centralbl. **1905**, I, 476.

6) Lieben, Monatshefte f. Chemie **19**, 340 [1899].

7) Buchner, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 117 [1897]. — E. Buchner u. Hoffmann, Biochem. Zeitschr. **4**, 227 [1907].

8) R. Albert, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 3775 [1900].

9) Buchner u. Rapp, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 2376 [1902].

10) Meisenheimer, Biochem. Centralbl. **6**, 621 [1907].

11) R. Rapp, Die Enzyme und Enzymwirkungen der Hefe. Bei Lafar, Handb. d. techn. Mykologie **4**, 346 [1907].

12) E. Schunck, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 309 [1898].

13) Lindet u. Marsais, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **139**, 1223 [1904].

14) Aberson, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **22**, 78 [1902]; Chem. Centralbl. **1903**, I, 1188.

15) E. Buchner u. W. Antoni, Zeitschr. f. physiol. Chemie **44**, 206 [1905]. — A. Bach, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 1669 [1906]. — H. Kühl, Apoth.-Ztg. **22**, 728 [1907]. — A. Slator, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 123 [1907]; Journ. Chem. Soc. **93**, 217 [1908]; Chem. News **98**, 175 [1908]. — R. J. Caldwell, Proc. Roy. Soc. **78**, Ser. A, 272 [1906].

16) M. Koymann, Biochem. Zeitschr. **16**, 391 [1909].

17) Baeyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **3**, 73 [1870]. — Duclaux, Annales de l'Inst. Pasteur **7**, 751 [1893]; **10**, 168 [1896]. — Buchner u. Meisenheimer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 417 [1904]; **38**, 620 [1905]; **39**, 3201 [1906]; **43**, 1773 [1910]. — E. Buchner, Bulletin de la Soc. chim. [4] **7**, 1 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, II, 585. — O. E. Ashdown u. J. Th. Hewitt, Journ. Chem. Soc. **97**, 1636 [1910]. — A. Bau, Chemismus der Alkoholgärung; bei Lafar, Handb. d. techn. Mykologie **4**, 377 [1907].

18) Wohl, Zeitschr. f. angew. Chemie **20**, 1169 [1907]; Biochem. Zeitschr. **5**, 45 [1907]. — Nef, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **335**, 254, 279 [1904]. — E. v. Lippmann, Chemie der Zuckerarten. 1904. S. 1891. — E. Erlenmayer jun., Journ. f. prakt. Chemie [2] **71**, 382 [1905]. — W. Löb, Landw. Jahrb. **1906**, 574; Zeitschr. f. Elektrochemie **13**, 512 [1907]. — Slator, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 123 [1907]; Chem. News **98**, 175 [1908].

Dextrose, Lävulose, Maltose und Galaktose durch Schimmelpilze. So besonders durch *Allischeria Gayoni* aus der Familie der Aspergillaceen¹⁾. Über andere Aspergillaceen, die Alkohol bilden sollen²⁾. Die meisten Torulaceen sind imstande, Zucker unter Alkoholbildung zu vergären³⁾. *Monilia candida*⁴⁾ und einige andere Monilieen⁵⁾ sind Alkoholbildner, in geringerem Maße auch *Oidium lactis*⁶⁾. Über die Bildung von Alkohol durch *Rhizopus Chinesis*⁷⁾ und durch verschiedene Mucorarten⁸⁾. Auch eine große Anzahl von Bakterien ist imstande, aus Zucker neben anderen Produkten Alkohol zu bilden⁹⁾. So Friedländers Pneumoniekokkus¹⁰⁾; der Bacillus des malignen Ödems¹¹⁾; der Typhusbacillus¹²⁾; der *Bacillus ethaceticus*¹³⁾, *Bac. ethacetosuccinicus*¹⁴⁾, *Bact. aerogenes lactis* und *Bact. ilei*¹⁵⁾; ein dem Choleraerreger ähnlicher Bacillus¹⁶⁾; *Bac. suaveolens*¹⁷⁾, der schleimbildende Wasserbacillus von Schardinger¹⁸⁾; eine dem *Bact. coli* nahestehende Art¹⁹⁾. Fäulnisbakterien²⁰⁾. Milchsäure- und Buttersäurebakterien²¹⁾. Alkohol wird bei der intramolekularen Atmung höherer Pflanzen neben Kohlensäure gebildet²²⁾, z. B. in der Zuckerrübenwurzel²³⁾, in Birnen²⁴⁾, Weintrauben²⁵⁾, keimenden Samen²⁶⁾. Bei der anaeroben Atmung von lebenden Lupinensamen und Keimlingen wird eine erhebliche Menge Alkohol gebildet, im erfrorrenen Lupinensamen dagegen nicht. Erbsensamen, Ricinussamen und Weizenkeimlinge enthalten auch nach dem Erfrieren Alkohol als Produkt einer anaeroben Gärung²⁷⁾. Die Menge des gebildeten Alkohols bei der intramole-

1) Mazé, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **134**, 191 [1902]; **135**, 113 [1902].

2) C. Wehmer, bei Lafar, Handb. d. techn. Mykologie **4**, 253 [1906].

3) H. Will, bei Lafar, Handb. d. techn. Mykologie **4**, 292, 299 [1906].

4) E. Fischer u. P. Lindner, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 3037 [1895]. — E. Buchner u. J. Meisenheimer, Zeitschr. f. physiol. Chemie **40**, 167 [1903]. — H. Pringsheim, Biochem. Zeitschr. **8**, 131 [1908].

5) Wichmann, bei Lafar, Handb. d. techn. Mykologie **4**, 334 [1906].

6) E. Ch. Hansen, Compt. rend. de Carlsberg **5**, 68 [1902]. — Weidenbaum, Arbeiten d. St. Petersburg. Naturforscher-Gesellschaft **1891**, 26. — Lang u. v. Freudenreich, Landw. Jahrb. d. Schweiz **7**, 229 [1893].

7) Saito, Centralbl. f. Bakt. [2] **13**, 154 [1904].

8) C. Wehmer, bei Lafar, Handb. d. techn. Mykologie **4**, 506 [1907]. — H. Pringsheim, Biochem. Zeitschr. **8**, 131 [1908].

9) A. Bau, bei Lafar, Handb. d. techn. Mykologie **4**, 400 [1906]. — O. Emmerling, Sammelreferat im Biochem. Centralbl. Die neueren Arbeiten auf dem Gebiete der Bakteriengärung **9**, 397 [1909/10].

10) Brieger, Zeitschr. f. physiol. Chemie **8**, 306 [1883]. — P. Frankland, Chem. News **63**, 136 [1891]. — L. Grimbert, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **48**, 121, 260 [1896]; Annales de l'Inst. Pasteur **10**, 708 [1896].

11) R. Kerry u. S. Fraenkel, Monatshefte f. Chemie **11**, 268 [1890].

12) Y. Sera, Zeitschr. f. Hyg. u. Infekt. **66**, 162 [1910]; Biochem. Centralbl. **10**, Ref. 2004 [1910/11].

13) Frankland, Chem. News **63**, 136 [1891]; Journ. Chem. Soc. **59**, 253 [1891]; **60**, 432, 737 [1892].

14) P. Frankland, Journ. Chem. Soc. **60**, 254 [1892].

15) J. Gray, Schweiz. Wochenschr. f. Chemie u. Pharmazie **29**, 111 [1891].

16) V. Bovet, Annales de Microgr. **3**, 353 [1891].

17) Sclavo u. Gosio, Stazioni sperim. agrar. ital. **19**, 540 [1890].

18) F. Schardinger, Centralbl. f. Bakt. [2] **8**, 144 [1890].

19) L. Grimbert, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **48**, 192, 684 [1896].

20) E. Salkowski, Zeitschr. f. physiol. Chemie **30**, 478 [1900].

21) J. Razihl, bei Lafar, Handb. d. techn. Mykologie **2**, 3.

22) Stoklasa, Jelinek u. Vitek, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **3**, 460 [1903] (daselbst ältere Literatur). — Stoklasa u. Czerny, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 622 [1903].

23) F. Strohmmer, Österr.-ungar. Zeitschr. f. Zuckerind. u. Landw. **31**, 933 [1902]; Chem. Centralbl. **1903**, I, 471, 592.

24) Lechartier u. Belami, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **75**, 1204 [1872]; **79**, 949, 1006 [1874].

25) M. Traube, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **7**, 872 [1874].

26) Godlewsky u. Polzenius, Anzeiger d. Akad. d. Wissensch. Krakau, Juli **1897**; Extrait du Bulletin de l'Acad. des Sc. de Cracovie, 1. April **1901**. — Godlewsky, Extrait du Bulletin de l'Acad. des Sc. de Cracovie, 1. März **1904**. — Nabokich, Berichte d. Deutsch. botan. Gesellschaft **19**, 222 [1901]; **21**, 467 [1903]. — Palladin u. Kostytschew, Zeitschr. f. physiol. Chemie **48**, 214 [1906]; Berichte d. Deutsch. botan. Gesellschaft **24**, 273 [1907]. — Mazé, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **128**, 1608 [1899]; Chem. Centralbl. **1902**, II, 459.

27) Palladin u. Kostytschew, Zeitschr. f. physiol. Chemie **48**, 214 [1906].

kularen Atmung entspricht der Gleichung: $2 C_6H_{12}O_6 = 2 C_2H_6O + 2 CO_2$ ¹⁾. Es besteht kein durchgehender Parallelismus zwischen der intramolekularen Atmung der Pflanzen und der Alkoholbildung durch Gärung. Bei etiolierten Keimlingen der Fichte besteht noch lange nach der Sistierung der Alkoholbildung eine Ausscheidung von Kohlensäure ²⁾. Über anaerobe Atmung ohne Alkoholbildung ³⁾. Auch bei der anaeroben Atmung tierischer Gewebe wird Alkohol gebildet ⁴⁾. Auch durch bakterielle Zersetzung kann der Alkohol in den Geweben gebildet werden ⁵⁾. Vorallem wird der Alkohol aber in den Organen durch die Tätigkeit gewisser Enzyme gebildet. Derartige vergärende Enzyme konnten aus Herz, Leber, Muskel, Lunge usw. isoliert werden ⁶⁾. Alkohol bildet sich bei der durch die Preßsäfte von Pankreas, Leber, Muskeln, sowie durch Brei dieser Organe bewirkten Glykolyse ⁷⁾. Im Blute wird während des Lebens nicht viel Alkohol gebildet. Erst nach dem Tode erscheint Alkohol in größeren Mengen infolge von fermentativen Prozessen. Das Aufhören der Zirkulation und damit der Durchlüftung des Blutes begünstigt diese Bildung von Alkohol ⁸⁾. Ein großer Teil des im Blute gefundenen Alkohols kommt auch auf Rechnung des darin vorhandenen Zuckers.

Darstellung: Reiner Äthylalkohol wird aus Kartoffelspiritus gewonnen ⁹⁾. Kartoffelbrei wird durch Malzdiastase bei 57—60° in Traubenzucker verwandelt, die flüssige Maische trennt man von den Trebern und vergärt sie bei 18—20° mittels Hefe. Aus der vergorenen Maische wird der Rohspiritus abdestilliert. Der Rohspiritus ergibt bei der Destillation im Kolonnenapparat einen Sprit von 90—96%, der zur Entfernung von Fuselöl mit Wasser verdünnt und durch ausgeglühte Holzkohle filtriert wird.

Absoluter Alkohol: Man destilliert, um die letzten Mengen Wasser zu entfernen, den rektifizierten ca. 95proz. Alkohol über gebranntem Kalk ¹⁰⁾, Bariumoxyd ¹¹⁾, geglühter Pottasche, entwässertem Kupfervitriol. Calciumchlorid ist nicht zu empfehlen, da es mit dem Alkohol eine Verbindung eingeht, die erst bei höherer Temperatur unter Abgabe des gesamten Alkohols wieder zerfällt ¹²⁾. Die im Laboratorium am häufigsten angewendete Entwässerung mit gebranntem Kalk gelingt am besten, wenn pro Liter Alkohol von 92—94% ca. 0,55 kg Kalk verwendet und ca. 6 Stunden unter Rückfluß gekocht wird. Aus einem 92proz. Alkohol erhält man auf diese Weise einen 99,97—99,99proz. ¹³⁾. Apparat zur Darstellung von abs. Alkohol durch Kochen mit Calciumoxyd ¹⁴⁾. Reinigung in Rektifizierkolonnenapparaten ¹⁵⁾. Die vollständige Entwässerung erkennt man an einer Gelbfärbung, die auf Zusatz von etwas Ätzbaryt eintritt. Abs. Alkohol entsteht auch bei der Destillation von 90—95proz. Alkohol über Calciumcarbid; zur Entfernung des Acetylens schüttelt man das Destillat mit getrocknetem Kupfersulfat und rektifiziert ¹⁶⁾. Durch Aufbewahren über aktiviertem Aluminium ¹⁷⁾. Vollständig wasserfrei erhält man den Alkohol durch Behand-

1) Godlewsky u. Polzenius, Centralbl. f. Physiol. **11**, 527 [1897].

2) Bialosuknia, Jahrb. f. wissensch. Botanik **45**, 644 [1908].

3) S. Kostytschew, Berichte d. Deutsch. botan. Gesellschaft **25**, 188 [1907]; **26a**, 167 [1908].

4) Stoklasa, Archiv f. d. ges. Physiol. **101**, 311 [1904]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 622 [1903]; Centralbl. f. Physiol. **1903**, Nr. 3; Centralbl. f. Bakt. [2] **13**, 86 [1904]. — O. Cohnheim, Zeitschr. f. physiol. Chemie **39**, 336 [1903]; **42**, 401 [1904].

5) Landsberg, Zeitschr. f. physiol. Chemie **41**, 505 [1904].

6) J. Stoklasa, Centralbl. f. Physiol. **16**, 652 [1902]; Chem.-Ztg. **31**, 1228 [1907]; Zeitschr. f. physiol. Chemie **51**, 1228 [1907]. — Stoklasa, Czerny, Jelinek, Simacek u. Vitek, Archiv f. d. ges. Physiol. **101**, 311 [1904]. — Stoklasa u. Czerny, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 622, 4058 [1903]; vgl. aber auch Batelli, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **137**, 1079 [1903]. — O. Cohnheim, Zeitschr. f. physiol. Chemie **39**, 336 [1903]; **42**, 401 [1904]. — H. Schade, Biochem. Zeitschr. **7**, 299 [1908].

7) Feinschmidt, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **4**, 511 [1903].

8) Ford, Journ. of Physiol. **34**, 430 [1906].

9) Ferd. Fischer, Handbuch d. chem. Technologie **1902**, II, 353, 360.

10) Erlenmeyer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **160**, 249 [1871].

11) Berthelot, Jahresber. d. Chemie **1862**, 392.

12) H. Meyer, Analyse und Konstitutionsbestimmung organ. Verbindungen. Berlin 1909. S. 82.

13) Kailan, Monatshefte f. Chemie **28**, 927 [1907].

14) W. H. Warren, Journ. Amer. Chem. Soc. **32**, 698 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, I, 125.

15) P. Pikos, Zeitschr. f. angew. Chemie **22**, 2036 [1909]; Chem. Centralbl. **1910**, I, 334.

16) Yvon, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **125**, 1181 [1897]. — Ostermayer, Chem. Centralbl. **1898**, I, 658.

17) R. Brandenburg, Chem.-Ztg. **33**, 880 [1909].

lung mit Calciumspänen¹⁾. Abs. Alkohol entsteht auch beim Erhitzen von wasserhaltigem Alkohol mit Kieselsäure auf 100°²⁾.

Zur Entfernung des Acetaldehyds aus dem Alkohol kocht man ihn mit 6—7% Ätzkali 8—10 Stunden³⁾.

Nachweis: Man erwärmt die zu prüfende Flüssigkeit, setzt etwas Jod und dann Kalilauge bis zur Entfärbung hinzu. Die Abscheidung von Jodoform (unter dem Mikroskop charakteristische sechsseitige Tafeln) beim Erkalten zeigt die Anwesenheit von Alkohol an. Aceton, Aldehyd, Milchsäure u. a. geben dieselbe Reaktion, Methylalkohol und Äthyläther jedoch nicht. Zum Nachweis von Alkohol in Äther wird dieser mit etwas Wasser geschüttelt; das abgehobene Wasser wird der Jodoformprobe unterworfen⁴⁾. Die Jodoformprobe darf nur mit großer Vorsicht angewandt werden⁵⁾.

Beim Schütteln der auf Alkohol zu prüfenden Flüssigkeit mit etwas Benzoylchlorid und schwacher Kalilauge macht sich der fruchtsterartige Geruch von Benzoesäureäthylester bemerkbar⁶⁾. Methode zum Nachweis von Alkoholspuren durch Umwandlung des Alkohols in Aldehyde durch Wasserstoffsperoxyd in Gegenwart einer organischen Eisenverbindung⁷⁾. Um Äthylalkohol im Holzgeist nachzuweisen, erhitzt man diesen mit 4 Teilen konz. Schwefelsäure. Es bildet sich Äthylen, das man in Brom auffängt⁸⁾.

Oxydiert man das über etwas Schwefelsäure abdestillierte Flüssigkeitsgemisch mit Schwefelsäure und Kaliumpermanganat, entfärbt mit Thiosulfat und fügt Fuchsinlösung hinzu, so zeigt Violettfärbung die Anwesenheit von Äthylalkohol an⁹⁾.

Die Erkennung von denaturiertem Branntwein in pharmazeutischen Präparaten kann durch den Nachweis von Aceton oder Methylalkohol erfolgen¹⁰⁾. Über Unterscheidung einer natürlich vergorenen Flüssigkeit und einer künstlich mit Alkohol versetzten¹¹⁾. Nachweis von Alkohol in Chloroform¹²⁾. Oxydiert man ein alkoholhaltiges Destillat (z. B. aus Leichteilen) mit Salpetersäure, so findet sich im Abdampfdruckstand Oxalsäure¹³⁾.

Bestimmung:¹⁴⁾ In Mischungen des Alkohols mit Wasser bestimmt man den Alkoholgehalt durch Ermittlung des spezifischen Gewichtes. Zu diesem Zweck bedient man sich im Laboratorium des Aräometers, der Westphalschen Wage oder des Pyknometers. Da reiner abs. Alkohol bei 15° C ein spez. Gewicht von 0,79425 besitzt, so zeigt ein um so niedrigeres spezifisches Gewicht eines Spiritus einen um so höheren Alkoholgehalt an. Der dem gefundenen spezifischen Gewicht entsprechende Alkoholgehalt, ausgedrückt in Volum- oder Gewichtsprozenten, wird in der Tafel zur Ermittlung des Alkoholgehaltes von Alkohol-Wassermischungen aus dem spez. Gewicht von K. Windisch¹⁵⁾ abgelesen¹⁶⁾.

1) L. W. Winkler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **38**, 3612 [1905]; D. R. P. 175 780 [1906]; 176 017 [1906]; Chem. Centralbl. **1906**, II, 1666. — F. M. Perkin u. L. Pratt, Proc. Chem. Soc. **23**, 304 [1907].

2) Friedel u. Crafts, Annales de Chim. et de Phys. [4] **9**, 5 [1866].

3) Pflücker, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **17**, 454 [1909].

4) Lieben, Annalen d. Chemie u. Pharmazie, Suppl. **7**, 218 [1870].

5) Kostytschew, Berichte d. Deutsch. botan. Gesellschaft **25**, 188 [1907].

6) Berthelot, Zeitschr. f. Chemie **14**, 471 [1871]. — Baumann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 3219 [1886]. — Buchner u. Meisenheimer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **38**, 624 [1905].

7) E. de Stoecklin, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **147**, 1489; **148**, 1404 [1909]; **150**, 43 [1910]; Chem. Centralbl. **1909**, I, 499, 1387; II, 115.

8) Berthelot, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **2**, 105 [1869]; **8**, 696 [1875].

9) Riche u. Bardy, Bulletin de la Soc. chim. **26**, 93 [1876].

10) F. Eschbaum, Berichte d. Deutsch. pharmaz. Gesellschaft **14**, 133 [1904]; Chem. Centralbl. **1904**, I, 1286. — Gadamer, Apoth.-Ztg. **20**, 807 [1905].

11) Gautier u. Halphen, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **136**, 1373 [1903].

12) A. Rusconi, Arch. Pharm. speriment. **8**, 196 [1909]; Biochem. Centralbl. **9**, Ref. Nr. 748 [1909].

13) Zusammenfassende Mitteilung. A. Baudrexel, Wochenschr. f. Brauerei **38**, 471 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, II, 1326.

14) M. T. Lecco, Zeitschr. f. analyt. Chemie **49**, 285 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, I, 1758.

15) K. Windisch, Berlin 1893; zit. bei Morley, Journ. Amer. Chem. Soc. **26**, 1183 [1904], findet sich eine Alkoholtafel für ganze Prozent und für jeden Grad von 15—22° C.

16) G. Lunge, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden. Berlin 1905. 3. Bd. S. 550.

Alkoholtafel nach K. Windisch.

Spez. Gew. des Destillates	Alkohol in 100 ccm g	Volum-prozent Alkohol	Spez. Gew. des Destillates	Alkohol in 100 ccm g	Volum-prozent Alkohol	Spez. Gew. des Destillates	Alkohol in 100 ccm g	Volum-prozent Alkohol	Spez. Gew. des Destillates	Alkohol in 100 ccm g	Volum-prozent Alkohol
1,0000	0,00	0,00	0,9904	5,45	6,86	0,9808	12,19	15,36	0,9712	19,76	24,89
0,9998	0,11	0,13	2	5,57	7,02	6	12,34	15,55	0	19,91	25,08
6	0,21	0,27	0	5,70	7,18	4	12,50	15,75	0,9708	20,06	25,27
4	0,32	0,40	0,9898	5,83	7,34	2	12,64	15,95	6	20,21	25,47
2	0,42	0,53	6	5,95	7,50	0	12,81	16,14	4	20,36	25,66
0	0,53	0,67	4	6,08	7,66	0,9798	12,97	16,34	2	20,51	25,84
0,9988	0,64	0,80	2	6,21	7,82	6	13,13	16,54	0	20,66	26,03
6	0,74	0,93	0	6,34	7,99	4	13,28	16,74	0,9698	20,81	26,22
4	0,85	1,07	0,9888	6,47	8,15	2	13,44	16,94	6	20,96	26,41
2	0,96	1,20	6	6,59	8,31	0	13,60	17,14	4	21,10	26,59
0	1,06	1,34	4	6,73	8,48	0,9788	13,76	17,34	2	21,25	26,78
0,9978	1,17	1,48	2	6,86	8,64	6	13,92	17,54	0	21,40	26,96
6	1,28	1,61	0	6,99	8,81	4	14,08	17,74	0,9688	21,54	27,14
4	1,39	1,75	0,9878	7,12	8,98	2	14,23	17,94	6	21,69	27,33
2	1,50	1,88	6	7,26	9,15	0	14,39	18,14	4	21,83	27,51
0	1,60	2,02	4	7,39	9,32	0,9778	14,55	18,34	2	21,98	27,69
0,9968	1,71	2,16	2	7,53	9,48	6	14,71	18,54	0	22,12	27,87
6	1,82	2,30	0	7,66	9,66	4	14,87	18,74	0,9678	22,26	28,05
4	1,93	2,44	0,9868	7,80	9,83	2	15,03	18,94	6	22,40	28,23
2	2,04	2,58	6	7,94	10,00	0	15,19	19,14	4	22,54	28,41
0	2,16	2,72	4	8,07	10,17	0,9768	15,35	19,34	2	22,68	28,59
0,9958	2,27	2,86	2	8,21	10,35	6	15,51	19,55	0	22,82	28,76
6	2,38	3,00	0	8,35	10,52	4	15,67	19,75	0,9668	22,96	28,94
4	2,49	3,14	0,9858	8,49	10,70	2	15,83	19,95	6	23,10	29,10
2	2,60	3,28	6	8,63	10,88	0	15,99	20,15	4	23,24	29,29
0	2,72	3,42	4	8,77	11,05	0,9758	16,15	20,35	2	23,38	29,45
0,9948	2,82	3,56	2	8,91	11,23	6	16,31	20,55	0	23,52	29,64
6	2,94	3,71	0	8,98	11,41	4	16,47	20,75	0,9658	23,65	29,81
4	3,06	3,85	0,9848	9,20	11,59	2	16,63	20,96	6	23,79	29,89
2	3,17	4,00	6	9,34	11,77	0	16,79	21,16	4	23,93	30,15
0	3,29	4,14	4	9,49	11,95	0,9748	16,95	21,36	2	24,06	30,32
0,9938	3,40	4,29	2	9,63	12,14	6	17,11	21,56	0	24,19	30,49
6	3,52	4,43	0	9,78	12,32	4	17,27	21,76	0,9648	24,33	30,66
4	3,64	4,58	0,9838	9,92	12,50	2	17,44	21,96	6	24,46	30,82
2	3,75	4,73	6	10,07	12,69	0	17,58	22,16	4	24,59	30,99
0	3,87	4,88	4	10,22	12,88	0,9738	17,74	22,35	2	24,73	31,16
0,9928	3,99	5,03	2	10,36	13,06	6	17,90	22,55	0	24,85	31,32
6	4,11	5,18	0	10,52	13,25	4	18,05	22,75	0,9638	24,99	31,49
4	4,23	5,33	0,9828	10,66	13,44	2	18,21	22,95	6	25,12	31,65
2	4,35	5,48	6	10,81	13,63	0	18,37	23,14	4	25,25	31,81
0	4,47	5,63	4	10,96	13,82	0,9728	18,52	23,34	2	25,37	31,98
0,9918	4,59	5,87	2	11,12	14,01	6	18,68	23,54	0	25,50	32,14
6	4,71	5,93	0	11,27	14,20	4	18,84	23,73	0,9628	25,63	32,30
4	4,83	6,09	0,9818	11,42	14,39	2	18,99	23,93	6	25,76	32,46
2	4,95	6,24	6	11,57	14,58	0	19,14	24,12	4	25,88	32,62
0	5,08	6,40	4	11,72	14,77	0,9718	19,30	24,32	2	26,01	32,78
0,9908	5,20	6,55	2	11,88	14,97	6	19,45	24,51	0	26,13	32,93
6	5,32	6,71	0	12,03	15,16	4	19,60	24,70			

Bei Gegenwart gelöster Stoffe in der alkoholischen Flüssigkeit destilliert man diese zur Hälfte ab, füllt das Destillat bis zum ursprünglichen Volumen der Flüssigkeit auf und bestimmt dann den Alkoholgehalt.

Auch durch Ermittlung des Siedepunktes (mit dem Ebulioskop von Malligand)¹⁾, des Ausdehnungskoeffizienten (im Dilatometer), der Dampftension (im Geißlerschen Vaporimeter)²⁾ kann man den Alkoholgehalt einer Flüssigkeit bestimmen. Ferner sehr rasch und bequem durch die Gefrierpunktsbestimmung mittels eines Beckmannschen Apparates, wenn ein reiner Alkohol von nicht höherer Konzentration als 10% vorliegt³⁾.

Alkohol-Gehalt in Gewichtsteilen pro 100 Gewichts- teile Lösung	Gefundene Erniedrigung des Gefrier- punktes gegenüber der des Wassers		Daraus berechnete Erniedrigung für je 1% Alkohol	
	I	II	I	II
Teile	° C	° C	° C	° C
1,00	0,428	0,420	0,428	0,420
2,00	0,853	0,845	0,426	0,422
3,00	1,271	1,267	0,424	0,422
4,00	1,692	1,690	0,423	0,422
5,00	2,120	2,135	0,424	0,427
6,00	2,554	2,570	0,425	0,428
7,00	3,010	3,020	0,430	0,431
8,00	3,510	3,520	0,439	0,440
10,00	4,525	4,530	0,452	0,453
12,00	5,590	5,600	0,466	0,467

Siedepunkte der Gemische von Äthylalkohol und Wasser⁴⁾:

Gewichtsproz. Alkohol	Siedep. _{.700}	Siedep. _{.760}	Siedep. _{.800}
0	97,72°	100°	101,44°
10	89,28°	91,47°	92,86°
20	84,89°	87,05°	88,43°
30	82,42°	84,58°	85,94°
40	81,00°	83,13°	84,49°
50	79,78°	81,91°	83,26°
60	78,92°	81,04°	82,38°
70	78,03°	80,14°	81,47°
80	77,22°	79,32°	80,64°
90	76,46°	78,54°	79,86°
100	76,26°	78,35°	79,66°
95,57	76,16°	78,23°	79,54°

Bestimmung in Lösungen, welche nur $\frac{1}{3000}$ — $\frac{1}{10000}$ enthalten (Blut, Milch usw.): Titration durch Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure, wobei der Übergang der grünblauen Farbe des Chromsalzes in eine grüngelbe als Indicator verwendet wird⁵⁾. Der maximale Fehler bei dieser Methode beträgt 5%. Bessere Resultate bei der Bestimmung geringer Mengen von Äthylalkohol erhält man durch Überführung des Alkohols in Jodäthyl und Bestimmung des daraus gebildeten Silberjodids⁶⁾. Man kann den Äthylalkohol auch durch Titration mit Kalium-

¹⁾ Malligand, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **80**, 1114 [1875]. — Post, Chemisch-technische Analyse **2**, 380 [1890].

²⁾ Post, Chemisch-technische Analyse **2**, 333 [1890].

³⁾ R. Gaunt, Zeitschr. f. analyt. Chemie **44**, 107 [1905].

⁴⁾ A. Doroczewski u. E. Polianski, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **42**, 109 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, I, 1227.

⁵⁾ Nicloux u. Bauduer, Bulletin de la Soc. chim. [3] **17**, 424 [1897]. — Nicloux, Compt. rend. de la Soc. de Biol. [10] **3**, 841 [1896]; Zeitschr. f. physiol. Chemie **43**, 476 [1904]. — G. Landsberg, Zeitschr. f. physiol. Chemie **43**, 505 [1904].

⁶⁾ M. J. Stritar, Zeitschr. f. physiol. Chemie **50**, 22 [1906]. — Reach, Biochem. Zeitschr. **3**, 328 [1907].

permanganat bestimmen¹⁾. Zur titrimetrischen Bestimmung kleiner Mengen erhitzt man mit einer Lösung von Chromsäure in konz. Schwefelsäure von bekanntem Wirkungswert auf 90°, entfärbt mit einer titrierten Lösung von Eisenammoniumsulfat und titriert den Überschuß des letzteren mit Kaliumpermanganat zurück²⁾. Etwas modifiziert eignet sich diese Methode auch gut zur Ermittlung des Alkoholgehaltes des Weines³⁾. Bestimmung kleiner Alkoholmengen in der Luft⁴⁾. Zur Bestimmung des Äthylalkohols in einem Gemisch mit Wasser und Essigsäureäthylester wendet man die Oxydationsmethode mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure an⁵⁾. Zur quantitativen Bestimmung von Äthylalkohol in ätherischen Ölen erwärmt man 1—2 g der alkoholhaltigen Lösung mit 25 ccm einer Mischung von ca. 120 g wasserfreiem Essigsäureanhydrid und ca. 880 g wasserfreiem Pyridin $\frac{1}{4}$ Stunde, verdünnt mit 25 ccm Wasser und titriert mit $\frac{1}{2}$ n-Lauge gegen Phenolphthalein zurück⁶⁾. In Gemischen mit Methylalkohol kann man den Äthylalkohol durch Bestimmung der Brechungs-zahl mittels des Immersionsrefraktometers ermitteln und quantitativ bestimmen⁷⁾. Medizinische Präparate und Essenzen, die ätherische Öle und flüchtige Verbindungen wie Äther enthalten, verdünnt man, um den Äthylalkoholgehalt zu bestimmen, zunächst mit Wasser, sättigt dann mit Kochsalz und schüttelt mit Ligroin aus. Den in der Kochsalzlösung verbleibenden Alkohol destilliert man ab und bestimmt ihn mittels der Dichte⁸⁾ ev. mit dem Pyknometer, das die sichersten Werte liefern soll⁹⁾. Bestimmung in ätherischen Ölen⁶⁾. Im Chloroform bestimmt man den Alkohol, indem man ihn mit Wasser ausschüttelt und colorimetrisch mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure seine Stärke ermittelt¹⁰⁾. Alkohol und Ätherdämpfe kann man quantitativ voneinander trennen, wenn man sie durch Wasser von 40° leitet, das den Alkohol quantitativ zurückhält¹¹⁾. Bestimmung des Alkohols im Wein¹²⁾ mittels des Alkoholometers¹³⁾, mittels des Ebullioskops¹⁴⁾, mittels der Entflammungstemperatur¹⁵⁾. Auch durch Tierversuche (an Fröschen) kann man den Alkoholgehalt des Weines ermitteln¹⁶⁾. Bestimmung des Alkohols im Branntwein und Likör¹⁷⁾. Über Bestimmung des Alkoholgehaltes des Bieres mittels des Eintauchrefraktometers¹⁸⁾. Ein Verfahren zur raschen und genauen Bestimmung des Alkoholgehaltes von Maische, Spiritus, Branntwein, Bier und Wein besteht darin, daß man die zu untersuchende Flüssigkeit mit Äther durchschüttelt. Es scheiden sich dann eine ätherische und eine wässrige Schicht ab. Durch Zusatz von reinem Alkohol aus einem mit Alkoholprozent-Teilung versehenen Meßgefäß kann man die Trennungsfläche der beiden Schichten zum Verschwinden bringen. Die aus dem Meßgefäß entnommene Alkoholmenge, die bis zur Erreichung dieses Punktes nötig ist, gibt dann sofort die Alkoholprocente an¹⁹⁾. Zur Be-

1) R. O. Herzog, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **351**, 264 [1907].

2) Benedict u. Norris, *Journ. Amer. Chem. Soc.* **20**, 293 [1898]. — Cotte, *Chem. Centralbl.* **1898**, I, 226. — Ph. Hamill, *Journ. of Physiol.* **39**, 476 [1910]; *Chem. Centralbl.* **1910**, I, 1273.

3) E. Martin, *Moniteur scient.* [4] **17**, 570 [1903].

4) M. H. Cristiani, *Compt. rend. de la Soc. de Biol.* **61**, 671 [1906].

5) Kurilow, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **30**, 741 [1897].

6) A. Verley u. F. Bölsing, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **34**, 3354 [1901].

7) Leach u. Lythgoe, *Journ. Amer. Chem. Soc.* **27**, 964 [1905].

8) Thorpe u. Holmes, *Proc. Chem. Soc.* **19**, 13 [1903]. — Lyons, *Pharmac. Review* **25**, 353 [1907].

9) E. A. Mann, *Chem. Centralbl.* **1906**, I, 605. — Antoni, *Journ. Amer. Chem. Soc.* **30**, 1276 [1908]; *Chem. Centralbl.* **1908**, II, 1470.

10) M. Nieloux, *Bulletin de la Soc. chim.* [3] **35**, 330 [1906]; *Chem. Centralbl.* **1906**, II, 362. — Vgl. aber auch Pozzi-Escot, *Annales de Chim. analyt. appl.* **7**, 11 [1902]; **9**, 126 [1904].

11) M. Nieloux, *Compt. rend. de la Soc. de Biol.* **61**, 671 [1906].

12) K. Windisch, in G. Lunge, *Chemisch-technische Untersuchungsmethoden* **3**, 601 [1905]. — Ernst Fischer, *Chem.-Ztg.* **31**, 2 [1907]. — Heiduschke u. Quincke, *Archiv d. Pharmazie* **245**, 458 [1907].

13) Dugast, *Bulletin de l'Assoc. de Chim. de Sucre et Dist.* **23**, 549 [1905].

14) B. Haas, *Zeitschr. f. landw. Vers. West-Osterreichs* **6**, 808 [1903] (daselbst Literatur über diese Methode). — Dugast, *Bulletin de l'Assoc. de Chim. de Sucre et Dist.* **23**, 549 [1905].

15) Raikow u. Schtarbanow, *Chem.-Ztg.* **28**, 886 [1904].

16) V. Nazari, *Atti della R. Accad. dei Lincei Roma* [5] **17**, II, 166 [1908].

17) G. Schüle, in G. Lunge, *Chemisch-technische Untersuchungsmethoden* **3**, 563 [1905].

18) Ackermann u. Steinmann, *Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen* **28**, 259 [1905]. — A. Schmidt, *Chem.-Ztg.* **30**, 608 [1906]. — J. Race, *Journ. Soc. Chem. Ind.* **27**, 544 [1908].

19) Heinrich Kapeller, *D. R. P.* 213 259; *Chem. Centralbl.* **1909**, II, 1029. — Ferner D. Sidersky, *Annales de Chim. analyt. appl.* **15**, 105 [1910]; *Chem. Centralbl.* **1910**, I, 1809.

stimmung von Äthylalkohol im Fuselöl mischt man dieses mit Benzol und einer gesättigten Kochsalzlösung. Mittels der Dichte des aus der Kochsalzlösung abdestillierten Alkohols und dem genau abgelesenen Volumen der Kochsalzlösung errechnet man den Alkoholgehalt¹⁾, oder man schüttelt den Alkohol mit Wasser aus und entfernt aus dem nachher destillierten Alkohol das mitgenommene Fuselöl durch Ausschütteln mit einer konz. Calciumchloridlösung²⁾. Von Essigsäure, Aldehyden, Methyläther, Methylamin, Phenol usw. kann Alkohol durch Kohlenstofftetrachlorid getrennt werden, in welchem diese Substanzen löslich sind³⁾. Quantitative, colorimetrische Bestimmung von Aldehyd im Alkohol mit schwefligsaurem Fuchsinlösung⁴⁾. Zur Bestimmung von Alkohol in Blut und Geweben wird die zu untersuchende Substanz mit Pikrinsäurelösung in Schlösings Apparat destilliert, und zwar 65 ccm Pikrinsäurelösung mit 10 ccm Blut resp. 40 ccm Pikrinsäurelösung mit 10—20 g Gewebe. Das Destillat wird mit 5 ccm Wasser aufgefangen. Vor dem Destillieren wird das Gewebe in einer Schale mit 2 ccm Pikrinsäurelösung zu Brei verrieben⁵⁾. Den Alkohol bestimmt man in der verdünnten Lösung mittels Bichromat⁶⁾.

Nachweis und Bestimmung des Fuselöls im Alkohol s. bei Isoamylalkohol, S. 446, 447.

Nachweis von Wasser in Alkohol: Wasserhaltiger Alkohol entwickelt mit Calciumcarbid Gasblasen von Acetylen⁷⁾, wasserfreier greift es in der Kälte nicht an. Bariumoxydhydrat wird von abs. Alkohol mit gelber Farbe gelöst; er bläut entwässertes Kupfersulfat nicht; löst sich in wenig Benzol klar auf, mehr als 3% Wasser bewirken Trübung. Bringt man abs. Alkohol mit einem Gemisch von 1 mg Anthrachinon und etwas Natriumamalgam zusammen, so färbt er sich dunkelgrün, während er sich bei Gegenwart von Spuren von Wasser rot färbt⁸⁾.

Physiologische Eigenschaften:⁹⁾ Die Giftwirkung einwertiger Alkohole der aliphatischen Reihe wächst mit dem Kohlenstoffgehalt und dem Molekulargewicht. Gesetz von Richardson¹⁰⁾. Dementsprechend nimmt die physiologische Wirkung mit Siedepunkt, Dampfdichte, Flüchtigkeit, Löslichkeit, Viscosität und Abnahme der Oberflächenspannung zu¹¹⁾. Das Gesetz wurde für den Äthylalkohol bestätigt durch Versuche an Kaninchen¹²⁾, an Hunden¹³⁾, Mäusen¹⁴⁾, Vögeln¹⁵⁾, Fischen¹⁶⁾, Fröschen¹⁷⁾, Kaulquappen¹⁸⁾, Süßwasser crustaceen¹⁹⁾,

1) S. F. Ball, Journ. Soc. Chem. Ind. **24**, 18 [1905]; Chem. Centralbl. **1905**, I, 563. — Vgl. auch Fausten u. Bengs, Chem.-Ztg. **33**, 1057 [1910].

2) Peters, Pharmaz. Centralhalle **46**, 563 [1905].

3) Cari, Zeitschr. f. analyt. Chemie **35**, 219 [1896].

4) Paul, Zeitschr. f. analyt. Chemie **35**, 648 [1896].

5) Nieloux, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **60**, 1034 [1906].

6) Nieloux, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **56**, 652 [1904]; Bulletin de la Soc. chim. [3] **35**, 330 [1906].

7) Yvon, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **125**, 1181 [1897]. — D. Vitali, Boll. di Chim. e di Farm. **37**, 257 [1898]; Chem. Centralbl. **1898**, I, 1225.

8) Claus, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 927 [1877].

9) Eine Aufzählung der Arbeiten über den Alkohol bis zum Jahre 1903 findet sich bei Abderhalden, Bibliographie der gesamten wissenschaftlichen Literatur über den Alkohol und den Alkoholismus. Berlin-Wien 1904. Aus diesem Grunde wurde in der vorliegenden Zusammenfassung hauptsächlich die neuere Literatur über die physiologischen Eigenschaften des Alkohols berücksichtigt.

10) B. W. Richardson, Med. Times and Gaz. **2**, 703 [1869]. — S. Stenberg, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **10**, 356 [1879].

11) G. Billard u. L. Dieulafé, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **56**, 452, 493 [1904]. — J. Traube, Archiv f. d. ges. Physiol. **105**, 541 [1904].

12) Lesieur, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **58**, 471 [1906]. — G. Baer, Archiv f. Anat. u. Physiol., Physiol. Abt. **1898**, 233. — Schneegans u. v. Mehring, Therapeut. Monatshefte **1892**, 327.

13) Dujardin-Beaumetz u. Andigé, Recherches expér. sur la puiss. tox. des alcools. Paris 1879; Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **81**, 192 [1875]; **83**, 80 [1876]. — Bongers, Archiv f. experim. Pathol. u. Therap. **35**, 429 [1895]. — Joffroy u. Serveaux, Arch. de Méd. expér. et d'Anat. pathol. **7**, 569 [1895].

14) Reid Hunt, John Hopkins, Hosp. Bull. **13**, 213 [1903].

15) Picaud, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **124**, 829 [1897].

16) Picaud, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **124**, 829 [1897]. — Lesieur, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **58**, 471 [1906]. — G. Billard u. Dieulafé, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **56**, 452 [1904]. — Rabuteau, Union médicale **1870**, 165.

17) V. Nazari, Atti della R. Accad. dei Lincei Roma [5] **17**, II, 166 [1908]; Arch. di Farmacol. sperim. **7**, 421 [1908].

18) Overton, Studien über die Narkose. Jena 1901.

19) J. Loeb, Biochem. Zeitschr. **23**, 93 [1910].

Hefe¹⁾, Seegeleiern²⁾, Algen, Pilzen und Bakterien³⁾. Ferner bei der Einwirkung auf das Säugetierherz⁴⁾, den Muskel⁵⁾, Nerven⁶⁾, Flimmerepithel⁷⁾; bei der Hämolyse⁸⁾, Pflanzenplasmolyse⁹⁾. Nach Beobachtungen über die Umwandlungen negativ-heliotropischer Tiere (Süßwasser crustaceen) in positiv-heliotropische¹⁰⁾; über die Zunahme der Fähigkeit, hämolytische Gifte zu binden¹¹⁾. Auch die Geruchsintensität der Alkohole steigt mit den Molekulargewichten¹²⁾. Zur Eiweißfällung sind von den höheren Alkoholen geringere Konzentrationen nötig als von den niederen¹³⁾. Das Fällungsvermögen für Ammoniumchlorid, Kaliumchlorid und Natriumchloridlösungen liegt zwischen dem des Propylalkohols und dem des Methylalkohols¹⁴⁾. Die molekulare Toxizität der Alkohole ist keine additionelle Eigenschaft, sondern eine konstitutionelle¹⁵⁾. Über Ausnahmen vom Richardsonschen Gesetz vgl. bei Methylalkohol dieses Werk, S. 376.

Er entfaltet schon bei einer Konzentration von 0,1% in wässriger Lösung auf Bakterien eine wachstumhemmende Wirkung¹⁶⁾, doch können sich die meisten Bakterien noch in 6proz. Alkohol entwickeln. 30proz. Alkohol tötet die meisten Mikroorganismen erst nach längerer Einwirkung¹⁷⁾. Nur sporenbildende Bakterien, wie Anthrax, widerstehen seiner Wirkung. Die Entwicklungshemmung beginnt im allgemeinen bei den verschiedenen Bakterienarten bei einer Konzentration von etwa 3 bis 8%¹⁸⁾. Eine *Pediococcus Henebergi* entwickelt sich noch in 10proz. Alkohol, und erst ein Gehalt von 15% verhindert die Entwicklung der Bakterien, die sich in verschiedenen Brauerei- und Brennereimaterialien finden¹⁹⁾. Die vegetativen Zellen der Saccharomycesarten besitzen im trocknen Zustande, und die Sporen im trocknen wie im feuchten Zustande eine geringere Widerstandsfähigkeit gegen Äthylalkohol, als die Bakterien²⁰⁾. Die höchste toxische Wirkung besitzt der Alkohol in Konzentrationen von 50—60%¹⁶⁾, sowohl in Lösung, wie auch als Dampf²¹⁾. Schon 96proz. Alkohol wirkt auf trockne Keime gar nicht mehr ein, feuchte

1) P. Regnard, Compt. rend. de la Soc. de Biol. [9] **10**, 124 [1889]. — C. Wehmer, Zeitschr. f. Spiritusindustrie **1901**, Nr. 14. — Rapp, bei Lafar, Handb. d. techn. Mykologie **4**, 359 [1907]. — Buchner, Fuchs u. Megele, Archiv f. Hyg. **40**, 347 [1901].

2) Führer, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **51**, 1 [1903]; **52**, 69 [1904].

3) M. Tsukamoto, Journ. of the College of Sc. Tokio **6** [1894]; **7** [1895]. — Buchner, Fuchs u. Megele, Archiv f. Hyg. **40**, 347 [1901]. — H. Coupin, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **138**, 389 [1904]. — K. S. Iwanoff, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenk. [2] **13**, 139 [1904]. — G. Wirgin, Zeitschr. f. Hyg. **46**, 149 [1904]. — H. Stadler, Archiv f. Hyg. **73**, 205 [1911].

4) H. Dold, Archiv f. d. ges. Physiol. **112**, 600 [1906]. — Hemmeter, Med. rec. **1891**, 292.

5) H. O. Kemp, A. D. Waller, Proc. Phys. Soc. **1908**, 43; Journ. of Physiol. **37**, 3 [1908]. — Kemp, Proc. Phys. Soc. **1908**, 49. — F. Versár, Archiv f. d. ges. Physiol. **128**, 400 [1909].

6) Effron, Archiv f. d. ges. Physiol. **36**, 469 [1885]. — Breyer, Archiv f. d. ges. Physiol. **99**, 481 [1903]. — Raether, Diss. Tübingen 1905.

7) P. Grützner, Verhandl. d. Gesellschaft deutsch. Naturforscher u. Ärzte **1903**, II, 2. Hälfte, 433; Chem. Centralbl. **1904**, II, 1665. — H. Breyer, Archiv f. d. ges. Physiol. **99**, 490 [1903].

8) Führer u. Neubauer, Centralbl. f. Physiol. **20**, 117 [1906]; Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **56**, 333 [1907]; — Führer, Bulletin de la Soc. chim. Belg. **21**, 221 [1907]. — A. J. Vandevelde, Bulletin de la Soc. chim. Belg. **21**, 225 [1907]; Chem.-Ztg. **29**, Nr. 41, Nr. 47 [1905]; **30**, Nr. 27 [1906].

9) A. J. Vandevelde, Arch. intern. de Pharmacodynamie et de Thérapie **7**, 123 [1900]. Handlingen v. d. Vlamsch Natuur en Geneeskund. Congress Antwerpen **1899**; Chem. Centralbl. **1900**, I, 681.

10) J. Loeb, Biochem. Zeitschr. **23**, 93 [1909]; Chem. Centralbl. **1910**, I, 942.

11) L. B. Walbum, Zeitschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therapie [I] **7**, 544 [1910].

12) Passy, zit. nach F. Zwaardemaker, Physiologie des Geruchs. Leipzig 1895. S. 242.

13) Spiro, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **4**, 317 [1904].

14) H. E. Armstrong u. J. V. Eyre, Proc. Roy. Soc. (Ser. A) **84** [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, II, 1016.

15) L. Errera, Bulletin de la Soc. Roy. Sc. méd. et nature Bruxelles **58**, 18 [1900].

16) G. Wirgin, Zeitschr. f. Hyg. **46**, 307 [1903]. — E. Ch. Hansen, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenk. [I] **45**, 466 [1907].

17) Ruß, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenk. [I] **37**, 115, 280 [1904].

18) Stokvis, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenk. **48**, 438 [1909].

19) P. R. Sollied, Wochenschr. f. Brauerei **21**, 3.

20) E. Ch. Hansen, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenk. [I] **45**, 466 [1907].

21) Igersheimer, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenk. [I] **40**, 414 [1906].

Keime sind viel empfindlicher¹⁾. Über die Resistenz exsiccator-trockner pflanzlicher Organismen gegen Alkohol bei höheren Temperaturen²⁾. Lufttrockne Keime können, ohne ihre Keimkraft zu verlieren, selbst in entschältem Zustand mehrere Tage in 90—100 proz. Alkohol aufbewahrt werden³⁾. Feuchte Samen sind permeabel für abs. Alkohol⁴⁾. 60 proz. Alkohol tötet den *Staphylococcus aureus*, *Bac. typhi*, *coli*, *Pyocyanus* und *Diphtheriebacillen*⁵⁾. Die verschiedenen pflanzlichen Fermente werden im allgemeinen innerhalb von 2 Minuten durch Alkoholdampf vernichtet⁶⁾. Die desinfizierende Wirkung des 40—60 proz. Äthylalkohols, sowie der mit diesem hergestellten Seifenlösungen übertrifft manchen vegetativen Bakterien gegenüber die desinfizierende Kraft der 1^o/₁₀₀ Sublimatlösung⁷⁾. Das Minimum an Alkohol, das man zu einer alkoholfreien Nährlösung zugeben muß, um die Entwicklung der Hefezellen zu verhindern, beträgt 10 Vol.-Proz.⁸⁾. Die einzelnen Hefestämme sind verschieden empfindlich gegen Alkohol; es gibt solche, welche sich auch noch beim Einbringen in einen 12—12,5 Vol.-Proz. Alkohol enthaltenden Nährboden vermehren. Die Sakhéfe stellt ihr Wachstum erst bei einem Gehalt von 24 Vol.-Proz. im Nährboden ein⁹⁾. Auf die Gärung wirkt Alkohol hemmend¹⁰⁾. In ganz geringen Konzentrationen scheint er beschleunigend auf die Enzymproduktion der Hefe zu wirken¹¹⁾. Um die Gärtätigkeit zu verhindern, bedarf es unter sonst gleichen Bedingungen eines größeren Alkoholzusatzes als zur Hemmung der Vermehrung der Hefezellen¹²⁾. Über den Einfluß von Alkohol auf die Wirksamkeit von Hefepreßsaft¹³⁾. *Gloeosporium* keimt noch in 1/2 normaler, *Makrosporium* in 5fach normaler Äthylalkohollösung¹⁴⁾. Für *Aspergillus* und *Penicillium* ist die hemmende Konzentration 6% (5% ist etwa 1/2 normal)¹⁵⁾. Durch *Sterigmatocystis nigra* wird Alkohol assimiliert¹⁶⁾, durch Bodensatzhefe wird er nicht assimiliert¹⁷⁾. In einer Nährlösung, die in 1 l 1 g Natriumnitrat, 1 g Kaliumphosphat, 0,25 g Ammoniumsulfat, 0,2 g Magnesiumchlorid, 0,1 g Eisensulfat, 2 g Calciumcarbonat und Spuren von Kaliumsilicat und Zinkchlorid enthält, zeigen etiolierte Pflanzen, die als Kohlenstoffquelle 0,5 proz. Alkohol erhalten, eine schwache Wurzelentwicklung, und sie erreichen nur ein geringes Gewicht. Die verschiedenen Pflanzengattungen zeigen jedoch ein verschiedenes Verhalten¹⁸⁾. Auf Flimmer-epithelien wirken kleine Alkoholdosen stimulierend¹⁹⁾. Auf contractiles Protoplasma wirkt Alkohol in geringen Mengen kontrahierend (*Medusa gonionema*). Die kontrahierende

1) J. Weigl, *Archiv f. Hyg.* **44**, 273 [1902]. — Bertarelli, *Botan. Centralbl.* **88**, 121 [1901]. — Harrington u. Walker, *Biochem. Centralbl.* **1903**, Ref. Nr. 1868. — Seige, *Arbeiten aus d. Kaiserl. Gesundheitsamt* **18**, 362 [1902]. — W. v. Brunn, *Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenk.* [1] **28**, 309 [1900]. — Salzwedel u. Elsner, *Berl. klin. Wochenschr.* **1900**, Nr. 23. — E. Ch. Hansen, *Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenk.* [1] **45**, 466 [1907].

2) W. Schubert, *Flora* **100**, 68 [1909]; *Biochem. Centralbl.* **9**, Ref. 1852 [1909/10].

3) L. Sukatscheff, *Beihft z. botan. Centralbl.* **12**, 137 [1902]. — Dixon, *Nature* **64** [1901].

4) Becquerel, *Compt. rend. de l'Acad. des Sc.* **138**, 1179 [1904].

5) Igersheimer, *Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenk.* [1] **40**, 414 [1906].

6) L. Arousseau, *Bulletin de la Sc. pharm.* **17**, 320 [1910]; *Biochem. Centralbl.* **10**, Ref. 2065 [1910/11].

7) Hanel, *Beiträge z. klin. Chirurgie* **26**, 475 [1900]. — Salzwedel u. Elsner, *Berl. klin. Wochenschr.* **37**, 23 [1900]. — Barsikow, *Pharmaz. Ztg.* **46**, 49 [1901]. — R. Weil, *Pharmaz. Ztg.* **46**, 78 [1901].

8) Hayduck, *Zeitschr. f. Spiritusindustrie* **5**, 183 [1882]. — Laurent, *Annales de la Soc. Belg. de microscopie* **14**, 29 [1890].

9) Yabe, *Bulletin of the College Agric. Tokio* **2**, 219 [1896].

10) Aberson, *Chem. Centralbl.* **1903**, I, 1888. — Buchner u. Antoni, *Zeitschr. f. physiol. Chemie* **44**, 206 [1905]. — A. Bach, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **39**, 1669 [1906]. — H. Kühl, *Apoth.-Ztg.* **22**, 728 [1907]; *Chem. News* **98**, 175 [1908]; *Journ. Chem. Soc.* **93**, 217 [1908].

11) Kochmann, *Biochem. Zeitschr.* **16**, 391 [1908].

12) Lafar, *Handb. d. techn. Mykologie* **4**, 131 [1907].

13) E. Buchner u. Antoni, *Zeitschr. f. physiol. Chemie* **43**, 206 [1905]. — R. O. Herzog, *Zeitschr. f. physiol. Chemie* **37**, 149 [1903]. — A. Wrobléwsky, *Centralbl. f. Physiol.* **13**, 284 [1899].

14) Stevens, *Botan. Gazz.* **26**, 377 [1898].

15) P. Lesage, *Annales des Sc. nat.* **1896**, No. 2.

16) H. Coupin, *Compt. rend. de l'Acad. des Sc.* **138**, 389 [1904].

17) E. Laurent, *Annales de la Soc. Belg. de Microscopie* **14**, 29 [1890].

18) Mazzé u. Perier, *Compt. rend. de l'Acad. des Sc.* **139**, 470 [1904]. — Coupin, *Compt. rend. de l'Acad. des Sc.* **138**, 389 [1903].

19) Breyer, *Archiv f. d. ges. Physiol.* **99** [1903]. — Grützner, *Chem. Centralbl.* **1904**, II, 1665.

Wirkung beruht hier nicht auf Wasserentziehung¹⁾. Bei Infusorien können die Teilungsvorgänge gehemmt oder gesteigert werden, je nach dem Stadium, in dem der Alkohol einwirkt. Gewöhnlich zeigt sich nach einem die Teilung anregenden Stadium eine hemmende Wirkung auf die Zellteilung, die jedoch nicht andauert. Der Zusatz von Alkohol erniedrigt die Widerstandskraft der Infusorien gegen Kupfersulfat²⁾. Eine Entwicklungshemmung ist auch an den Eiern des Seeigels (*Echinus miliaris*) zu beobachten³⁾. Diese Hemmung tritt noch nicht ein bei einem Alkoholgehalt von $\frac{1}{2}$ –1%. Bei einer Konzentration von 2% wird die Entwicklung gestört, bei 4% können keine Blastulae mehr entstehen und die Furchung unterbleibt⁴⁾. 1–7% wirkt niemals stimulierend auf die Lebensäußerungen einzelliger Organismen (Amöben), sondern immer lähmend⁵⁾.

Im tierischen Organismus wird der Äthylalkohol fast ganz verbrannt⁶⁾. Nur etwa 2% verlassen unverbrannt den Organismus⁷⁾. Selbst 95proz. Alkohol wird unter Bildung von Kohlensäure und Wasser oxydiert⁸⁾. Dabei wirkt er in fraktionierten Dosen und bei genügender Verdünnung nicht toxisch, doch liegt die toxische Dosis sehr nahe der Nahrungsdosis⁸⁾. Er bleibt lange im Organismus und wird nur in geringen Quantitäten durch Lunge und Haut ausgeschieden⁹⁾. Wird nach der Einatmung nur in geringer Menge wieder ausgeatmet¹⁰⁾. Die Verbrennung geht um so leichter vonstatten, je kleiner die verabfolgten Dosen sind⁹⁾. Bei Gewöhnung an Alkohol steigt die Menge des mit dem Harn ausgeschiedenen Alkohols. Der Prozentgehalt des Körpers an Alkohol ist demnach bei Tieren, die an Alkohol gewöhnt wurden, nicht so hoch, wie bei akuter Intoxikation. Die Verbrennung findet hier schneller statt. Bei akuter Intoxikation von Tieren mit Alkohol erfolgt die Verbrennung im wesentlichen in der Leber, bei den toleranten Tieren in Herzmuskel und im Gehirn. Die Gewöhnung beruht auf schnellerer Oxydation des Alkohols im Organismus¹¹⁾. Ausscheidung von Alkohol durch die Magenschleimhaut bei intravenöser Injektion¹²⁾. Injizierte man 50 ccm 10proz. Alkohol in den Magen, so werden nach $\frac{1}{2}$ Stunde 50% der injizierten Menge im Blut gefunden¹³⁾. Der in den Magen eingeführte Alkohol verbreitet sich gleichmäßig über den ganzen Magen-Darmkanal. Von der Mundschleimhaut wird fast nichts resorbiert. Im Magen selbst gelangen 20,8% zur Resorption¹⁴⁾, im Duodenum 8,7%, im Jejunum 52,7%, im Ileum 17,8%. Äthylalkohol wird durch die Haut absorbiert¹⁵⁾. Durch die menschliche Haut diffundiert er in sehr geringem Maße¹⁶⁾. Bei einer tödlich verlaufenen Alkoholvergiftung bei einem $4\frac{1}{2}$ jährigen Knaben wurden in 133 g Magen, Mageninhalt und Zwölffingerdarm 0,21 g, in 491 g Leber, Milz, Nieren, Herz und Gehirn 1,01 g abs. Alkohol gefunden. In einem anderen Fall wurden in 620 g Magen und Inhalt 12,65 g, in 1730 g Dünn- und Dickdarm nebst Inhalt 9,34 g, in 1330 g Blut, Herz und Lunge 6,86 g, in 2150 g Milz, Leber, Nieren 11,87 g, in 1400 g Gehirn 5,60 g in 275 g Harn 0,99 g abs. Alkohol gefunden, also in 7,5 kg Organteilen 47,31 g¹⁷⁾.

1) Lee, Amer. Journ. of Physiol. **8**, 19 [1903].

2) Woodruff, Biol. Bull. **15**, 85 [1908].

3) Ziegler, Bioch. Centralbl. **23**, 448 [1903].

4) Fühner, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **51**, 1 [1904]. — Rauber, Wirkung des Alkohols auf Tiere u. Pflanzen. Leipzig 1902. — Ziegler, Archiv f. Entwicklungsmechanik **6**, 257 [1898].

5) Kesteven, Brit. med. Journ. **1908**, 923.

6) Abelous u. Bardier, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **55**, 420 [1903].

7) Straßmann, Archiv f. d. ges. Physiol. **49**, 315 [1891].

8) Hédon, Montpellier méd. **16**, 297, 328. — M. P. Gallois, Bulletin génér. de Thérap. **145**, 490 [1903]. — M. Triboulet, Bulletin génér. de Thérap. **145**, 865, 893 [1903]. — Lavernie, Cosmos **52**, 620.

9) Gréhaut, Journ. de Physiol. et Pathol. génér. **9**, 978 [1907].

10) A. R. Cushny, Journ. of Physiol. **40**, 17 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, II, 1146.

11) J. Pringsheim, Biochem. Zeitschr. **12**, 143 [1908].

12) Gréhaut, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **55**, 376 [1903].

13) Gréhaut, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **55**, 264 [1903].

14) Nemser, Zeitschr. f. physiol. Chemie **53**, 356 [1907]; VII. internat. Physiol.-Kongreß Heidelberg **8**, 13 [1907]; Centralbl. f. Physiol. **21**, 469 [1907].

15) Schwenkenbecher, Archiv f. Anat. u. Physiol., Physiol. Abt. **1904**, 121.

16) H. Buchner, F. Fuchs u. L. Megele, Archiv f. Hyg. **40**, 356, 358 [1907]. — Röhrig, Physiologie der Haut. Berlin 1876. — Fleischer, Untersuchungen über das Resorptionsvermögen der menschlichen Haut. Erlangen 1877. — R. Winternitz, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **28**, 405 [1891]. — Overton, Studien über Narkose. Jena 1901.

17) B. Fischer, Chem. Centralbl. **1903**, II, 1387. Andere Fälle: A. Juckenack, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **16**, 732 [1908]; Chem. Centralbl. **1909**, I, 454.

Über Ausscheidung des Alkohols beim nicht gewöhnten und gewöhnten Tiere¹⁾. Über Ausscheidung von Alkohol, der an Glykuronsäure gebunden ist²⁾. Alkoholzufuhr und Ausscheidung von Schwefelsäure³⁾. Etwa 95% des in den Organismus eingeführten Alkohols dienen zur Ernährung⁴⁾. Gegenüber den Gehirnlipoiden besitzt er keine gesteigerte Affinität. Normal ernährte Tiere haben nach Alkoholdarreichung einen Alkoholgehalt von 0,16—0,54% im Gehirn, Hungertiere 0,28—0,64%. Bei kurzdauernden Vergiftungen enthält das Gehirn des Hungertieres etwas mehr Alkohol, als das der normal ernährten Tiere⁵⁾.

Die Resorption der Nahrungsmittel wird durch mehrere Tage fortgesetzte Alkoholgaben nicht beeinflusst⁶⁾. Peptonklistiere werden besser ausgenutzt, wenn 10proz. Alkohol zugesetzt wird⁷⁾. Bei Konzentrationen bis zu 20% bewirkt der Äthylalkohol eine Sekretionssteigerung. Es kommt dabei jedoch nur zu einer gesteigerten Absonderung von Salzsäure, doch nicht von Pepsin. Bei höherer Konzentration wird die Schleimsekretion stärker. Eine in Gang befindliche Sekretion wird bei Alkoholkonzentrationen über 50% hinaus herabgesetzt und aufgehoben. Mehr als 70proz. Alkohol wirkt eiweißfällend und ätzt die Magenschleimhaut. Geringe Mengen verdünnten Alkohols befördern die Salzsäuresekretion, die Resorption und die Motilität⁸⁾. Auch in den Darm injiziert verursacht der Alkohol reflektorisch eine Magensaftsekretion. Diese Saftsteigerung bleibt nämlich aus, wenn die Magennerven durchschnitten werden⁹⁾. Die Absonderung des Pankreassaftes erfährt eine Vermehrung, seine Verdauungsfähigkeit eine Verminderung¹⁰⁾. Die Pepsin- sowohl wie die Pankreasverdauung wird verlangsamt¹¹⁾. Die Lebensdauer hungernder Kaninchen wird durch kleine Alkoholgaben verlängert, größere Dosen beschleunigen den Tod¹²⁾. Die günstige Wirkung des Alkohols ist darauf zurückzuführen, daß er eiweißsparend wirkt. Der Eiweißbestand lebenswichtiger Organe wird unter dem Einfluß von Alkohol auf Kosten anderer für das Leben minder wertvoller Gewebe erhalten¹²⁾. Die eiweißsparende Wirkung des Alkohols ist etwas besser als die der gleichen Menge Zucker¹³⁾. Nach Versuchen an verschiedenen gesunden Personen ist der Alkohol für den arbeitenden Muskel ein albuminsparendes Nahrungsmittel. Die dynamogene Einwirkung des Alkohols ist aber vorübergehend.

Nach gewissen Mengen beobachtet man einen deprimierenden Einfluß¹⁴⁾. Auch aus ergographischen Messungen konnte man schließen, daß der Alkohol ein eiweißsparendes und die Arbeit unterstützendes Nahrungsmittel ist¹⁵⁾. Er stellt eine Energiequelle dar und hemmt die Eiweißzersetzung im Körper¹⁶⁾. Andererseits wird die nährnde Funktion dadurch wieder aufgehoben, daß er eine giftige und protoplasmazerstörende Wirkung ausübt¹⁷⁾. Durch seine Nebenwirkungen hat der Organismus einen erhöhten Energiebedarf¹⁸⁾. Ver-

1) J. Pringsheim, *Biochem. Zeitschr.* **12**, 143 [1908].

2) Neubauer, *Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol.* **46**, 133 [1901]. — J. Pringsheim, *Biochem. Zeitschr.* **12**, 143 [1908].

3) R. Hunt, *Public Health- and Marine Service of the U. S. Hygienic laborat., Bulletin* **33**, Washington 1907. — J. Pringsheim, *Biochem. Zeitschr.* **12**, 143 [1908].

4) Goddard, *Lancet* **1904**, 22.

5) Mansfeld u. Fejes, *Arch. intern. Pharmacodynamie et de Thérapie* **17**, 347 [1907]; *Magyar Orvosi Archivum* **7**, 239.

6) Leubuscher, *Inaug.-Diss.* Greifswald 1903.

7) Bial, *Inaug.-Diss.* Halle 1903.

8) Kast, *Archiv f. Verdauungskrankheiten* **12**, 487 [1906].

9) Jackson, *Proc. Soc. Biol. and Med.* **1904**, 20.

10) A. Gizelt, *Centralbl. f. Physiol.* **19**, 769, 851 [1906]; *Archiv f. d. ges. Physiol.* **111**, 620 [1906].

11) E. Laborde, *Compt. rend. de la Soc. de Biol.* **51**, 821 [1899].

12) Kochmann u. Hall, *Archiv f. d. ges. Physiol.* **127**, 6 [1909]; — Kochmann, *Münch. med. Wochenschr.* **61**, [1909]. — Pringsheim, *Zeitschr. f. diätet. u. physikal. Therapie* **10**, 275 [1907].

13) Rosenfeld, *Centralbl. f. inn. Medizin* **27**, 289 [1906]; *Allgem. med. Centralztg.* **1905**, Nr. 2.

14) V. Gradinescu, *Spitalul* **1909**, Nr. 23; *Biochem. Centralbl.* **10**, Ref. 1218 [1910/11].

15) Joteyko, *Compt. rend. de l'Acad. des Sc.* **138**, 1292 [1904]; *Chem. Centralbl.* **1905**, II, 1545.

16) Rosemann, *Archiv f. d. ges. Physiol.* **94**, 558 [1902]; **100**, 348 [1903]. — Caspari, *Fortschritte d. Medizin* **20**, Nr. 33, 1121 [1902].

17) Kassowitz, *Fortschritte d. Medizin* **21**, 105, 913 [1903]; *Archiv f. d. ges. Physiol.* **90**, 421 [1902]; *Allgem. Physiol.* **3**, 320 [1904]. — Roos u. Hédon, *Revue génér. des Sc. pures et appl.* **14**, 671 [1907].

18) E. Voit, *Ergebnisse d. Physiol.* **1**, 701 [1902]. — Tigerstedt, *Physiologie des Menschen*. 3. Aufl. 1905. S. 128. — Durig, *Archiv f. d. ges. Physiol.* **113**, 396 [1906].

suche mit Atwoods Respirationscalorimeter ergaben, daß Alkohol Fett und Eiweiß zu sparen imstande ist¹). Sein Wärmewert übertrifft den des Zuckers bedeutend²). Äthylalkohol senkt die Körpertemperatur derart, daß eine Minimalgrenze nach etwa 45 Minuten erreicht wird. Die Wasserverdunstung wird nicht vermehrt. Nach Einführung von 30—60 ccm abs. Alkohols wird die Kohlensäureproduktion herabgesetzt, infolge einer kurzdauernden Hemmung der Oxydationsprozesse³). Doch wird durch die Alkoholverbrennung während der Alkoholverdauung der Wärmebedarf gedeckt⁴). In schwächeren Konzentrationen bewirkt er bei Injektionen in das Peritoneum von Fundulus heteroclitis eine Abnahme der Resistenz gegen Sauerstoffmangel⁵). Der natürliche Schutz des Körpers gegen Kälte wird durch den Einfluß des Äthylalkohols dadurch beeinträchtigt, daß der thermocutane Reflex und der Tonus muscularis abgeschwächt werden⁶). In größeren Höhen nimmt die Empfindlichkeit der Nervenzellen für Alkohol ab⁷). In geringen Dosen wirkt er erregend⁸), so auf das Gehör⁹), auf die Nerven der Muskeln¹⁰), des Pankreas¹¹). Mäßige Mengen Alkohol per os verursachen bei Hunden eine vermehrte Absonderung des Liquor cerebrospinalis und demzufolge eine Steigerung des Subarachnoidaldruckes¹²). Bei mit Alkohol gefütterten Hunden macht sich ein Phosphatid- und Lecithinverlust in den Organen bemerkbar¹³). Bei Alkoholvergiftung geht der Gehalt der getrockneten Hundeleber an Phosphatiden, der normal ungefähr 8,4% beträgt, auf 3,9% herunter¹⁴). Alkohol erhöht fast unmittelbar nach dem Genuß die Leistungsfähigkeit der Muskeln¹⁵). 12—40 Minuten danach beginnt eine Abnahme der Leistungsfähigkeit, die 2 Stunden dauert. Bei größeren Dosen tritt die Reaktion noch früher ein¹⁶). Bei müden Muskeln dauert die kraftsteigernde Wirkung des Alkohols viel kürzere Zeit als bei geruhten Muskeln¹⁷). Auf die erhöhte Leistungsfähigkeit folgt eine Verminderung der Erregbarkeit der Nerven¹⁸). Der Alkohol versetzt Muskel und Nerv in einen Zustand, in welchem ihre motorische Leistungsfähigkeit gesteigert erscheint, während gleichzeitig die Vorgänge in den einzelnen Elementen eine mit Erregbarkeitsherabsetzung einhergehende Verminderung und Verlangsamung aufweisen¹⁹). Die Erhöhung der Arbeitsleistung tritt nur ein, wenn der Alkohol nüchtern genommen wird. Die Wirkung ist geringer, als die einer isodynamischen Eiweißnahrung. Wird Alkohol während der Mahlzeit genommen, so vermindert er die Muskelkraft²⁰). Da der Äthylalkohol Kohlehydrate spart, kann er wohl bei der Steigarbeit Kraft liefern, doch liegen die hierzu nötigen Dosen der toxischen Grenze sehr nahe. $\frac{1}{4}$ l Schnaps kann die für Steigarbeit nötige Energie auf 1 Stunde bestreiten. Er bewirkt eine Steigerung des Stoffumsatzes²¹). Kleine Dosen

1) Atwater u. Benedict, *Centralbl. f. Physiol.* **16**, 782 [1902].

2) Gutzeit, *Chem.-Ztg.* **29**, 79 [1905]. — Stutzer, *Chem.-Ztg.* **29**, 102 [1905].

3) G. v. Wendt, *Skand. Archiv f. Physiol.* **19**, 171 [1907].

4) Harnack u. Laible, *Arch. intern. Pharmacodynamie et Thérapie* **15**, 371 [1905]. — Laible, *Inaug.-Diss.* Halle 1905.

5) W. H. Packard, *Amer. Journ. of Physiol.* **21**, 320 [1908].

6) Lussana, *Arch. di Fisiologia* **4**, 74 [1906].

7) Mosso u. Galeotti, *Atti della R. Accad. dei Lincei Roma* [5] **13**, II, 3 [1904].

8) H. Breyer, *Archiv f. d. ges. Physiol.* **99**, 490 [1903]. — P. Grützner, *Verhandl. d. deutsch. Naturforscher u. Ärzte* **1903**, II, 2. Hälfte, 433.

9) Bergmann, *Skand. Archiv f. Physiol.* **17**, 60 [1905]; *Chem. Centralbl.* **1905**, II, 345.

10) Joteyko, *Bulletin de l'Assoc. des Chim. de Sucre et Dist.* **23**, 225 [1905]. — F. Verzár, *Archiv f. d. ges. Physiol.* **128**, 400 [1909].

11) A. Gizelt, *Centralbl. f. Physiol.* **19**, 851 [1905].

12) Finkelnburg, *Deutsch. Archiv f. klin. Medizin* **80**, 131 [1904].

13) N. Sieber, *Biochem. Zeitschr.* **23**, 304 [1909].

14) A. Baskoff, *Zeitschr. f. physiol. Chemie* **62**, 162 [1909].

15) Joteyko, *Chem. Centralbl.* **1905**, II, 1545; *Compt. rend. de l'Acad. des Sc.* **138**, 1292 [1904]. — Scheffer, *Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol.* **44**, 24 [1900]. — v. Hellsten, *Diss.* Leipzig 1904.

16) Hellsten, *Skand. Archiv f. Physiol.* **16**, 139 [1904]. — Breyer, *Archiv f. d. ges. Physiol.* **99**, 481 [1903]. — Fröhlich, *Chem. Centralbl.* **1906**, II, 1444.

17) Hellsten, *Skand. Archiv f. Physiol.* **19**, 201 [1907]. — Rosenfeld, *Centralbl. f. inn. Medizin* **27**, 289 [1906].

18) Scheffer, *Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol.* **44**, 24 [1900].

19) F. W. Fröhlich, *Zeitschr. f. allgem. Physiol.* **5**, 314 [1905].

20) Schnyder, *Archiv f. d. ges. Physiol.* **93**, 450 [1903].

21) Durig, *Archiv f. d. ges. Physiol.* **113**, 213 [1906].

von Alkohol haben keinen merklichen Einfluß auf die Ermüdung¹⁾. Unter manchen Bedingungen scheint er die Leistung des ermüdeten Muskels mehr zu erhöhen als eine Zufuhr von Zucker²⁾. Bei ermüdeter Muskulatur bewirkt er eine vorübergehende Steigerung der Leistungsfähigkeit³⁾. Muskeln, die durch Induktionsschläge völlig ermüdet und reaktionslos geworden sind, werden durch Einblasen von Alkoholdämpfen wieder zur Kontraktion gebracht⁴⁾. Versuche über die Einwirkung von Alkohol auf die Kontraktilität des Muskels zwischen 7° und 27° ergeben, daß die pharmakodynamische Wirkung den Gesetzen über die Abhängigkeit chemischer Wirkung von der Temperatur entspricht⁵⁾. Alkoholgenuß übt weder auf die Atemkapazität noch auf die Anzahl der Atemzüge beim arbeitenden Menschen einen Einfluß aus⁶⁾.

Verwertung des Alkohols bei der Herztätigkeit nach Versuchen an isolierten Kaninchenherzen, die mit Alkohol durchspült werden⁷⁾. Das isolierte Froschherz zeigt unter dem Einfluß von 3proz. Alkohol vorübergehend eine Steigerung der Pulsfrequenz und der Energie der Kontraktionen⁸⁾. Ein Alkoholgehalt des Blutes von 0,13—0,3% verstärkt schon den Herzschlag⁹⁾. Auf das Kaninchenherz ist die Einwirkung nur gering¹⁰⁾. Ein sehr geringer Alkoholgehalt (0,05—0,0025%) übt auf das isolierte und überlebende Kaninchenherz keinen Einfluß aus; größere Konzentrationen bewirken Arrhythmie und Verminderung der Stärke der Kontraktionen, aber keine nutritive und stimulierende Wirkung¹¹⁾. Bei intravenöser Injektion von Alkohol bei Hunden und Katzen wurde durch Messung des Gehirnvolumens mit dem Roy-Sherringtonschen Apparat eine Erweiterung der Gehirngefäße konstatiert, der eine sekundäre schwache Kontraktion folgt¹²⁾. Der Alkohol wirkt auch in kleinster Dosis nicht erregend. Er setzt nicht nur die dynamischen Eigenschaften des Herzens herab, sondern er hebt vor allem die innigen Regulationsmechanismen auf, mittels welcher das normale Herz die Arbeit und die Spannung in Übereinstimmung mit dem Zunehmen des Druckes und den Hindernissen der Zirkulation bringt¹³⁾. Erregende Dosen erweitern die Coronargefäße, lähmende Dosen rufen eine Vasokonstriktion hervor¹⁴⁾. Starke Dosen lähmen das Herz in der Systole. Die Lähmung des isolierten Hundeherzens kann durch physiologische Kochsalzlösung wieder aufgehoben werden. Die Wirkung des Alkohols ist qualitativ dieselbe, quantitativ verschieden bei verschiedenen Tierherzen¹⁵⁾. Wenige Minuten nach Injektion von Alkohol in die Gefäße bemerkt man beim Hunde eine Erweiterung der Carotiden und eine Erniedrigung des Blutdruckes¹⁶⁾. Die Blutgeschwindigkeit wird vergrößert¹⁷⁾. Nach intravenöser Injektion von 0,2—1,0 ccm Alkohol wird der Blutdruck vorübergehend gesteigert. Die Drucksteigerung ist unabhängig von der Konzentration und dauert nur wenige Minuten¹⁸⁾. Auch kleine Dosen von 0,2 ccm 20proz. Alkohols steigern die Herzarbeit des isolierten Herzens. Dasselbe gilt für das nicht isolierte menschliche Herz¹⁹⁾. Der Rhythmus des Herzens wird durch Alkohol beschleunigt²⁰⁾. Sehr kleine Dosen beein-

1) Rivers, The influence of alcohol on fatigue. London 1908.

2) Frey, Alkohol und Muskelermüdung. Wien 1903.

3) Zuntz, Löwy-Müller u. Caspari, Höhenklima und Bergwanderungen. S. 374.

4) Kemp u. Waller, Journ. of Physiol. **37**, No. 3 [1908].

5) V. H. Vely u. A. D. Walla, Proc. Roy. Soc. (Ser. 13) **82**, 205 [1910].

6) Durig, Archiv f. d. ges. Physiol. **113**, 373 [1906].

7) P. H. Hanniel, Journ. of Physiol. **39**, 476 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, I, 1273.

8) Dold, Archiv f. d. ges. Physiol. **112**, 600 [1906].

9) Loeb, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **52**, 459 [1904]. — Kochmann, Arch. intern. Pharmacodynamie et Thérapie **13**, 329 [1904].

10) Tunicliffe u. Rosenheim, Journ. of Physiol. **25**, 15 [1903].

11) L. Backmann, Skand. Arch. f. Physiol. **18**, 323 [1906]; Chem. Centralbl. **1907**, I, 489.

12) E. Weber, Archiv f. Anat. u. Physiol., physiol. Abt. **1909**, 348; **1910**, I, 2087.

13) G. di Cristina u. F. Pentimalli, Arch. di Fisiologica **8**, 131 [1910]; Biochem. Centralbl. **10**, Ref. Nr. 2695 [1910/11].

14) Brandini, Arch. ital. Biol. **49**, 275 [1908].

15) Brandini, Arch. ital. Biol. **49**, 843 [1907]; Lo Sperimentale **61**, 843 [1907].

16) Bianchi, Lo Sperimentale **61**, 1, 157 [1907].

17) Wood u. Hoyt, National Acad. of Sc. U. S. A. **10** [1904].

18) Bachem, Arch. intern. de Pharmacodynamie et Thérapie **14**, 437 [1907]. — Kochmann, Arch. intern. de Pharmacodynamie et Thérapie **15**, 443 [1907]. — Bachem, Centralbl. f. inn. Medizin **1907**, Nr. 34.

19) Bachem, Archiv f. d. ges. Physiol. **114**, 508 [1906].

20) Andropoff, Diss. Petersburg 1907.

flussen das menschliche Herz noch nicht merklich, doch verursachen mittlere Dosen eine Verstärkung der Pulsschläge. Starke Dosen erhöhen die Frequenz¹⁾. Die Blutdruckschwankungen verhalten sich anfangs so, daß die Amplitude größer wird. Nach etwa 2 Stunden wird die Amplitude kleiner infolge Absinkens des systolischen Blutdrucks bei unverändertem oder nur wenig verändertem diastolischen Druck. Die Reaktionsfähigkeit der Gefäße ist herabgesetzt, wahrscheinlich infolge schlechter Füllung der peripheren Gefäße bei gleichzeitiger Überfüllung des Splanchnicusgebietes²⁾. Verursacht per os bei Kaninchen eingeführt sklerotische Veränderungen in der Aorta; Bundzelleninfiltration in der Media, atheromatöse Geschwüre³⁾. Die nach großen Alkoholdosen auftretende Verlangsamung der Herztätigkeit beruht auf einer Reizung der bulbären Zentren und des Vagus⁴⁾. Nach Sektion des Vagus bleibt nämlich dieser Effekt aus. Mäßige Dosen Alkohol bedingen eine periphere Vasodilatation und eine leichte zentrale Konstriktion, starke Dosen bewirken eine zentrale Vasodilatation. Die Herzarbeit wird durch kleine Alkoholdosen gekräftigt, nach großen Dosen deprimiert⁴⁾. In Verbindung mit Schilddrüsenextrakt steigert er die depressorische Wirkung des Extraktes⁵⁾. Die in der Chloroformnarkose auftretende Senkung des Blutdruckes wird verhindert⁶⁾. Nach subcutaner oder intravenöser Injektion, sowie nach Einführung per os und Inhalation ist die aus dem Ductus thoracicus fließende Lymphmenge stark vermehrt. Schwächere Lösungen wirken in dieser Beziehung besser als solche, die die Herztätigkeit beeinflussen. Die lymph-treibende Wirkung wird auf eine erhöhte Durchlässigkeit der Gefäßwand zurückgeführt. Es entsteht eine mechanische Leukocytose⁷⁾.

Er bewirkt bei Tieren, die mit Sepsis infiziert sind, einen bedeutenden Temperaturabfall⁸⁾. Trotzdem ist der Gebrauch des Alkohols als Antipyreticum einzuschränken, da der Blutdruck im negativen Sinne beeinflußt wird⁹⁾. Als Maximaltagesdosis für Alkohol wird für Erwachsene eine Menge von etwa 15 g, entsprechend einem Glase voll Mosel-, Rhein- oder Rotwein, angenommen¹⁰⁾. Per os eingeführt beschleunigt er die Zersetzung von artfremdem, im Blut befindlichem Eiweiß¹¹⁾. Größere Alkoholdosen entfalten, bei Schlangenbiß und anderen Vergiftungen, eine Schutzwirkung. Der Alkohol fällt das im Blute kreisende Gifteweiß und entgiftet die Schlangengiftglobuline¹²⁾. Er verringert die toxische Wirkung der Carbolsäure, was aber auf physikalische Einflüsse zurückzuführen ist¹³⁾. Vermindert bei Diabetikern die Zuckerausscheidung durchschnittlich um 18%. Auch die Ausscheidung des Acetons und des Ammoniaks ist herabgesetzt. Bei Diabetes ist er ein besserer Eiweißsparer als Fett¹⁴⁾. Subcutane Injektionen von 75—80 proz. Alkohol be-seitigen Schmerzen bei Trigemineuralgie und Krämpfen¹⁵⁾.

Verursacht im Blutserum tiefgreifende Veränderung aller physikalischen Konstanten (molekulare Konzentration, elektrische Leitfähigkeit, Viscosität). Die Veränderungen treten schon lange Zeit vor dem Sichtbarwerden der präcipitierenden Eigenschaften des Alkohols ein¹⁶⁾. Die molekulare Konzentration des Blutes wird erhöht, Viscosität und Leitfähigkeit werden herabgesetzt¹⁷⁾. Nach Injektion von 3—5 ccm 10—25 proz. Alkohols wird die Viscosität ge-

1) Bianchi, *Lo Sperimentale* **61**, 157 [1907]. — John, *Zeitschr. f. experim. Pathol. u. Ther.* **5**, 3 [1909]. — Haskovec, *Lasopis lekaru ceskych* **1908**, 717; *Wiener med. Wochenschr.* **1901**, 14.

2) John, *Zeitschr. f. experim. Pathol. u. Ther.* **5**, 3 [1909].

3) W. M. Nider, *Archiv f. intern. Medizin* **1909**, März.

4) Dixon, *Journ. of Physiol.* **35**, 346 [1906]. — Haskovec, *Wiener med. Wochenschr.* **1901**, 14; *Lasopis lekaru ceskych* **1908**, 717.

5) Haskovec, *Lasopis lekaru ceskych* **1908**, 717.

6) Schäfer, *Transactions of Roy. Soc. Edinburgh* **1904**, 337.

7) Timofeew, *Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol.* **59**, 444 [1908]; *Rousski Vrach* **7**, 776 [1908].

8) Jungbluth, *Diss. Bonn* 1902.

9) Dennig, *Hindelang u. Grünbaum*, *Deutsches Archiv f. klin. Medizin* **96**, 153 [1909].

10) Becker, *Therapeut. Monatshefte* **22**, 409 [1908].

11) Feilner, *Münch. med. Wochenschr.* **55**, 2521 [1908].

12) Clemm, *Archiv f. d. ges. Physiol.* **93**, 295 [1903].

13) A. E. Taylor, *Journ. of biol. Chemistry* **5**, 319 [1908].

14) Benedikt u. Török, *Zeitschr. f. klin. Medizin* **60**, 329 [1906]. — Neubauer, *Münch. med. Wochenschr.* **53**, 790 [1906]. — Fittipaldi, *Nuova rivista clinica terapeutica* **1903**, 9; *Archiv f. Verdauungskrankheiten* **10**, 326 [1904].

15) Harris, *Lancet* [8] **5** [1909]. — Patrick, *Journ. of nerv. and mental diseases* **36**, 1 [1909].

16) Simon, *Archivio di fisiol.* **6**, 594 [1907].

17) Buglia u. Simon, *Rendiconti della R. Accad. dei Lincei Roma* **16**, I, 418 [1906]; *Arch. ital. Biol.* **48**, 1 [1907]; *Biochem. Centralbl.* **1908**, Ref. Nr. 216.

steigert, ebenso nach Einführung von 30—40 ccm 60—70proz. Alkohols in den Magen und das Duodenum¹⁾. Auch die Koagulierbarkeit des Blutes wird beeinflusst. Im Verhältnis von 10 T. Alkohol zu 240 T. Blut wird die Gerinnung des Blutes verlangsamt, im Verhältnis von 1 : 4 bleibt das Blut flüssig, im Verhältnis von 1 : 1 tritt Fällung im Blute ein. Auch auf Zusatz von Serum gerinnt das durch Alkohol flüssig erhaltene Blut nicht²⁾. Ein Alkoholgehalt von 75% bewirkt sofortige Koagulation. Er löst das Fett der Blutscheiben auf und wirkt hämolysierend³⁾. Die Blutkörperchen des fötalen Blutes zeigen eine höhere Resistenz gegen Alkohol als die des mütterlichen Blutes⁴⁾. Die Freßtätigkeit und Resistenz der Leukocyten wird durch kleine Alkoholgaben kaum beeinflusst; narkotisierende Dosen dagegen schwächen diese Eigenschaften der Phagocyten⁵⁾. Auch die endocrine Funktion der Blutgefäßdrüsen wird durch Alkohol geschädigt⁶⁾. Bei Kaninchen und Meerschweinchen, die durch subcutane Injektionen von 0,1 ccm Alkohol pro Tag und Kilogramm Körpergewicht an Alkohol gewöhnt sind, wird die Resistenz der roten Blutkörperchen gegen Hämolyse herabgesetzt. Die bactericide Wirkung des Blutes wurde nicht alteriert, ebensowenig die Hydroxylionenkonzentration des Gesamtblutes⁷⁾. Die durch Alkohol verursachte Herabsetzung der Resistenz der Blutkörperchen gegen hämolytisches Serum wurde von anderer Seite bestritten⁷⁾. Er selbst verursacht, auch bei stärkeren Dosen, keine Hämolyse des Blutes⁸⁾. Wird eine Leber in Alkohol aufbewahrt, so zerstört er nicht das Glykogen. Das diastatische Ferment der Leber wird gelähmt, aber nicht getötet. Auch Muskelferment wird vom Alkohol nicht angegriffen⁹⁾. Durch 90proz. Alkohollösung wird die Fermentwirkung der Leber aber bedeutend herabgesetzt¹⁰⁾. Injektionen von Alkohol in den Magen-Darmkanal erzeugen starken Gallenfluß¹¹⁾. Wiederholte intravenöse Injektion von wenig abs. Alkohol in Kochsalzlösung rief bei einem Kaninchen ausgesprochene Lebercirrhose und Arteriosklerose der Aorta und Pulmonalarteria der Herzklappen und kleinen Gefäße hervor¹²⁾. 96—100proz. Alkohol bewirkt nach einmaliger subcutaner Injektion eine Nekrose, 70proz. Alkohol erst nach wiederholter Injektion. Nach Injektion von 50proz. Alkohol tritt weder eine Nekrose noch eine Entzündung auf. Primäre Eiterungen werden nicht hervorgerufen, ebensowenig primäre proliferative Prozesse. Tiere, die monatelang Alkohol per os erhalten, zeigen keine cirrhotischen Veränderungen der Leber. Der einzige pathologische Befund sind hämorrhagische Erosionen der Magenschleimhaut. Nur ein geringer Prozentsatz der zur Sektion gelangten Potatoren zeigt eine Lebercirrhose. Der Alkoholmißbrauch spielt daher nur eine disponierende, nicht eine ätiologische Rolle in der Entstehung der Lebercirrhose. Infolge der gestörten Magen-Darmresorption können toxische Stoffe im Darmtrakt entstehen¹³⁾. Durch Injektion von 15 ccm pro Kilogramm Körpergewicht abs. Alkohols in den Magen wird ein Kaninchen in 6 Stunden getötet. Das Blut des Tieres enthielt $\frac{1}{4}$ Vol.-Proz. Alkohol, der Magen enthielt 5 ccm abs. Alkohol. Im Urin der Blase fand sich 1,4% Alkohol¹⁴⁾. Werden Tiere gleichzeitig mit der Alkoholdarreichung überernährt, so widerstehen sie der Intoxikation besser und zeigen geringere Läsionen¹⁵⁾. Auf das isolierte Kaninchenherz wirkt er narkotisierend, doch ist das Herz sehr ausdauernd gegen die Einwirkung¹⁶⁾. Kaninchen, die mit Absinth vergiftet wurden, zeigten

1) Burton u. Opitz, Journ. of Physiol. **32**, 8 [1905].

2) Marchandier, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **56**, 315 [1904].

3) Küper, Diss. Gießen 1905. — Vandeveld, Bulletin de la Soc. chim. Belg. **19**, 288.

4) Vandeveld, Annales de la Soc. de méd. de Gand **85**, 152 [1905]; Chem. Centralbl. **1905**, II, 1035.

5) Kruschilin, Zeitschr. f. Immunitätsforschung u. experim. Therap. **1**, 407 [1909].

6) Schmiergeld, Archive méd. expér. **21** [1909].

7) Laitinen, Zeitschr. f. Hyg. **58**, 139 [1908]. — Friedberger u. Doepner, Centralbl. f. Bakt. **46**, 5, 438 [1908].

8) Leva, Mediz. Klinik **3**, 450 [1907].

9) Schöndorff u. Victorow, Archiv f. d. ges. Physiol. **116**, 495 [1907]. — Seegen, Archiv f. Anat. u. Physiol., Physiol. Abt. **1903**, 425.

10) Yoshimoto, Zeitschr. f. physiol. Chemie **58**, 341 [1908].

11) W. Salant, Amer. Journ. of Physiol. **17**, 408 [1907].

12) Saltykow, Centralbl. f. allg. Pathol., Beiheft zu Bd. **21** [1910]; Biochem. Centralbl. **10**, Ref. 3237 [1910/11].

13) Baumgarten, Berl. klin. Wochenschr. **44**, 1331 [1907]. — Kast, Archiv f. Verdauungs-krankheiten **12**, 487 [1906].

14) Gréhaut, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **55**, 225 [1903].

15) Camus, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **41**, 333 [1906].

16) Andropow, Diss. Petersburg 1907.

nur eine Hypertrophie der Herzmuskelfasern¹). Er erhöht die Reizbarkeit des erkrankten Herzens und verschlechtert seine Erholungsfähigkeit²). Er wirkt lähmend auf das Herz³). Bei künstlicher Verdauung *in vitro* bewirkt er erst bei einer Konzentration von 10% eine Störung. Bis zu 5% fehlt jeder Einfluß auf die Verdauung⁴). Pawlowhunde zeigen unter der Wirkung des per Klyisma eingeführten Alkohols eine Zunahme der Magensaftsekretion, wobei die Vermehrung der Saftmenge und der Säure eine Abnahme des Pepsingehaltes, d. h. der verdauenden Kraft des Magensaftes, überkompensiert⁵). Nach langdauernder Einwirkung des Alkohols wird die Sekretion infolge Zerstörung der Drüsenzellen herabgesetzt⁶). Die Peptonisierung wird schon durch 0,5—0,75proz. Alkohol beeinträchtigt und bei zunehmender Konzentration gehemmt⁷). Die histologische Untersuchung der Magenschleimhaut von Tieren, die mit Absinth gefüttert wurden, ergeben Bilder, wie sie bei chronischer Gastritis zu finden sind⁸). Infolge der durch Alkohol verursachten gastro-intestinalen Störungen wird ein Fettsatz bedingt. Eine Entziehung des Alkohols bewirkt Entfettung⁹). Nach Einführung von 30proz. Alkohol in den Magen und *per rectum* steigt die Pankreassekretion. Der Höhepunkt der Sekretion tritt 1 Stunde nach Einführung des Alkohols ein, nachdem er in das Blut gelangt ist. Er wirkt dann auf die Nervenzentren in der Medulla. Nach Durchschneidung der Vagi tritt keine Steigerung der Sekretion ein. Auch subcutane Injektion steigert die Pankreassekretion. Der nach Einwirkung des Alkohols sezernierte Saft hat gegenüber Stärke, Fett und Eiweiß ein um die Hälfte verringertes Verdauungsvermögen. *In vitro* übt der Alkohol auf die Verdauung von Eiweiß und Stärke durch Pankreassaft einen störenden Einfluß aus, er begünstigt jedoch die Fettverdauung, und zwar um so mehr, je konzentrierter er gegeben wird. Der Alkohol befördert die Umwandlung des lipolytischen Profermentes in das entsprechende Ferment¹⁰). Die Injektion von 60proz. Alkohol in die Femoralvene bewirkte eine Verminderung der Gallensekretion. Über die Einwirkung des Alkohols auf die Gallensekretion bei seiner Einverleibung in die Zirkulation und in den Magen oder Darm¹¹). Bei alkoholischer Lebercirrhose wurde Ikterus beobachtet¹²). Bei Kaninchen begünstigt er nicht die Anhäufung von Glykogen in der Leber der Hungertiere. Eine fett- oder kohlehydrat sparende Wirkung wurde nicht beobachtet. Auch größere Gaben von Alkohol verhindern nicht das Verschwinden von Glykogen aus der Leber des fastenden Tieres. Stark toxische Dosen können das Verschwinden von Glykogen aus der Leber beschleunigen¹³). Durch den Einfluß des Alkohols werden die Zellen der Leber beim Hunde diffus getrübt, die Kerne sind weniger deutlich als normal, das Epithel der interlabulären Gallengänge ist geschwellt. Vereinzelt werden Zylinderepithelien abgestoßen. Der Alkohol geht in die Galle über und bewirkt dabei eine Reizung des Leberparenchyms, die zur Ausscheidung von koagulierbarem Eiweiß führt; dies ist die Ursache der funktionellen Schädigung der Leber durch den Alkohol¹⁴). Nach Alkoholvergiftung zeigen die Nieren keine Veränderung. In den Nebennieren findet sich eine Hyperplasie der Rinde und der Marksubstanz¹). Kleine Dosen schränken die Diurese ein. Der Alkohol wirkt nur bei großen Dosen diuretisch¹⁵). Die primäre Wirkung der Alkoholintoxikation ist die Ausscheidung von Glykuronsäure und Oxalsäure durch den Harn. Der Urin enthält Zucker¹⁶). Bei einem großen Teil von Alkoholdeli-

1) Aubertin, *Compt. rend. de la Soc. de Biol.* **63**, 206 [1907].

2) Rosenfeld, *Deutsche med. Presse* **1906**, Nr. 1; *Centralbl. f. inn. Medizin* **27**, 289 [1906]; *Allgem. med. Centralztg.* **1905**, Nr. 2.

3) Bunge, *Lehrbuch der Physiologie.* 1905. S. 167.

4) Fugitani, *Arch. intern. de Pharmacodynamie et Thérapie* **14**, 1 [1905].

5) Zitowitsch, *Russ. med. Rundschau* **4** [1906]. — Pikelharing, *Centralbl. f. Physiol.* **16**, 785 [1902].

6) Koettlitz, *Poliklin.* **17**, 19 [1908].

7) Pawlowsky, *Arbeiten d. med.-chem. Laborat. d. Kaiserl. Univ. Tomsk* **1903**, 53—56.

8) Aubertin u. Hébert, *Compt. rend. de la Soc. de Biol.* **63**, 25 [1907].

9) Leveu, *Compt. rend. de la Soc. de Biol.* **55**, 599 [1903].

10) Gizelt, *Archiv f. d. ges. Physiol.* **111**, 620 [1906]; *Centralbl. f. Physiol.* **19**, 769 [1905].

11) Salant, *Proc. Soc. exper. Biol. and Med.* **1**, 42; *Amer. Journ. of Physiol.* **17**, 408 [1906].

12) Gilbert u. Lerebouillet, *Compt. rend. de la Soc. de Biol.* **64**, 992 [1908].

13) Salant, *Journ. of biol. Chemistry* **3**, 403 [1907].

14) Brauer, *Zeitschr. f. physiol. Chemie* **40**, 182 [1903].

15) Kochmann u. Hall, *Archiv f. d. ges. Physiol.* **127**, 6 [1909].

16) Kauffmann, *Münch. med. Wochenschr.* **54**, 2185 [1907]. — Waldvogel, *Die Acetonkörper.* Stuttgart 1903.

ranten zeigt sich spontane Glykosurie¹⁾. Nach an Hunden angestellten Versuchen zeigt es sich, daß Alkoholzufuhr eine geringe Abnahme des Gesamtstickstoffes und Gesamtschwefels im Urin ergibt, ferner eine erheblich größere des Sulfatschwefels, der anorganischen Sulfate und Phosphate, sowie des Indicans. Die Ausscheidung von Ätherschwefelsäuren ist vermehrt. Es macht sich eine Tendenz zur Zurückhaltung von Chloriden bemerkbar²⁾.

Bei Phlorrhizindiabetes-Hunden wurden Fettsubstitutionen durch Alkohol ausgeführt. Hierbei zeigten Zucker und Stickstoffwert des Harns, sowie das Verhältnis Zucker : Stickstoff keine Schwankungen, die auf eine Entstehung von Zucker aus Fett schließen lassen³⁾. Nach Untersuchungen an phloridzindiabetischen Hunden bewirkt Äthylalkohol keine Erhöhung der Zuckerausscheidung. Jedoch sind die Alkohole mit ungerader Kohlenstoffzahl, Methyl-, n-Propyl- und n-Amylalkohol, Zuckervermehrter⁴⁾. Die Ausscheidung der Sulfate, Phosphate und Chloride ist herabgesetzt. Während einer Intoxikationsperiode mit 50 proz. Alkohol war die Stickstoffelimination herabgesetzt, jedoch nicht während einer Intoxikationsperiode mit 70 proz. Alkohol⁵⁾. Einige Tage nach Genuß von Tischwein ist die Ausscheidung von Harnsäure vermehrt⁶⁾. Wird der Alkohol mit der Nahrung gegeben, so steigt die Elimination der Harnsäure schon nach 2 Stunden und erreicht ihr Maximum nach 5 Stunden. Wird er ohne Nahrung gegeben, so wird die Harnsäureausscheidung vermindert, die Diurese erhöht⁷⁾.

Bei Kaninchen beeinflußt er nicht die Bildung von Antikörpern⁸⁾. Die normale Widerstandskraft gegen Infektionskrankheiten soll jedoch durch Alkohol herab gesetzt werden⁹⁾. So zeigen tuberkulös infizierte Tiere unter seinem Einfluß schwerere Schädigungen der inneren Organe¹⁰⁾. Nach einer einmaligen Dosis Alkohol zeigt das Serum von Tieren, die mit Cholera oder Typhus infiziert sind, einen höheren Schutztitel, nach fortgesetzten Gaben aber geht letzterer herunter¹¹⁾. Er erhöht bei Tieren die Schutzkraft gegen Tuberkuloseinfektion. Tiere, die mit dem Serum von Trinkern vorbehandelt sind, zeigen eine größere Resistenz gegen Tuberkulin. Alkoholtiere sind sehr resistent gegen Tuberkuloseinfektion. Das Blutserum dieser Tiere ist stark hämolytisch und bactericid¹²⁾. Bei alkoholbehandelten Kaninchen zeigte sich eine verminderte Widerstandsfähigkeit gegen Tuberkelbakterien und die von diesen hervorgerufenen Krankheitsprozesse¹³⁾. Nach Versuchen an Kaninchen sinkt nach Alkoholgaben der opsonische Index schnell und bedeutend. Durch die Alkoholgaben, welche dies bewirken können, wird die Widerstandsfähigkeit der Tiere gegen *Staphylococcus pyogenes aureus* nicht beeinflußt¹⁴⁾. Die Aklimatisation von *Spirostomum ambiguum* und *Stentor coeruleus* gegen Äthylalkohol führt zu keinem erhöhten, sondern meist sogar zu einer verminderten Widerstandsfähigkeit gegen andere Chemikalien, die durch Äthylalkohol hervorgebrachte Immunität ist also eine spezifische¹⁵⁾. Tiere, die an Alkohol gewöhnt sind, zeigen mehr Totgeburten. Die Neugeborenen haben ein niedrigeres Mittelgewicht und nehmen langsamer zu⁹⁾. Ein schädigender Einfluß des Alkohols auf das Keimplasma wurde bei einem Hundepaar, das zu anhaltendem Biergenuß gezwungen worden war, festgestellt. Denn die Jungen dieser Hunde zogen dargereichtes Bier dem Wasser vor, ein Zeichen, daß der normale erbliche Instinkt der jungen Tiere zerstört worden war¹⁶⁾.

1) M. Arndt, Monatschr. f. Psych. u. Neurol. **27**, 222 [1910]; Biochem. Centralbl. **10**, Ref. 1224 [1910/11].

2) W. Sallant u. F. C. Hinkel, Journ. de pharmacol. et experim. Thérap. **1**, 493 [1910]; Biochem. Centralblatt **10**, Ref. Nr. 1732 [1910/11].

3) F. Lommel, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **63**, 1 [1910].

4) P. Höckendorf, Biochem. Zeitschr. **23**, 281 [1909]; Chem. Centralbl. **1910**, I, 947.

5) Hinkel u. Salant, Centralbl. f. Physiol. **1907**, 93.

6) Bartoletti, Riv. critica di chim. med. **8**, 23.

7) Beebe, Amer. Journ. of Physiol. **12**, 13 [1905]. — Chittenden u. Beebe, Amer. Journ. of Physiol. **9**, 11 [1903].

8) Leva, Med. Klinik **3**, 450 [1907].

9) Laitinen, Archiv f. Hyg. **58**, 139 [1908].

10) Kühn, Diss. Halle 1904.

11) Fraenkel, Berl. klin. Wochenschr. **42**, 53 [1905].

12) Mincoli, Gazzetta degli Osped. **28**, 99 [1907].

13) E. H. Homén, Finska Läkaresällsk. Förh. **1910**, 60; Biochem. Centralbl. **10**, Ref. 884 [1910/11].

14) A. C. Abbott u. N. Gildersleeve, Univ. Pennsylv. Med. Bull. **23**, 169 [1910]; Biochem. Centralbl. **10**, Ref. 3025 [1910/11].

15) J. F. Daniel, Journ. exper. zool. **6**, 571 [1909]; Biochem. Centralbl. **9**, Ref. 1194 [1909 bis 1910].

16) G. Kabrehl, Archiv f. Hyg. **71**, 128 [1909].

Physikalische Eigenschaften: Wasserhelle Flüssigkeit. Wird bei -129° dickflüssig. Erstarrt bei $-130,5^{\circ}$ ¹⁾. Schmelztp. $-112,3^{\circ}$ ²⁾; $-112,0^{\circ}$ ³⁾. Siedep. $78,4^{\circ}$ bei 760 mm ⁴⁾, $78,3^{\circ}$ ⁵⁾; des mit Calcium getrockneten Alkohols bei 760 mm $78,3^{\circ}$ ⁶⁾. Tension des abs. Alkohols zwischen 0° und 30° , nach Zehntelgraden fortschreitend ⁷⁾; spez. Volum gesättigten Alkoholdampfes bei verschiedenen Temperaturen ⁸⁾. Kritische Temperatur: $240,6^{\circ}$ ⁹⁾. Spez. Gew. 0,79367 bei $15^{\circ}/4^{\circ}$; 0,73815 bei $78,2^{\circ}/4^{\circ}$ ¹⁰⁾; des über Calcium getrockneten Alkohols bei 15° 0,79363. Ausdehnungskoeffizient bei hohem Druck ¹¹⁾; Molekularbrechungsvermögen 20,87 ¹²⁾. Absorption im äußersten Ultraviolett ¹³⁾. Absoluter Alkohol ist sehr permeabel für ultraviolette Strahlen mit Colibacillen versetzt. Wasser wird durch sie noch sterilisiert, auch wenn die Strahlen eine 1 cm starke Schicht von abs. Alkohol passiert haben ¹⁴⁾. Verschiebung des Absorptionsspektrums eines Stoffes in Alkohol ¹⁵⁾. Refraktionszahlen und Brechungsexponenten von Alkoholmischungen ¹⁶⁾. Reflexionsvermögen ¹⁷⁾. Binnendruck ¹⁸⁾. Dielektrizitätskonstante und Brechungsvermögen ¹⁹⁾. Dielektrizitätskonstante ²⁰⁾. Dielektrizitätskonstante und elektrische Absorption ²¹⁾. Elektromagnetische Drehung 2,735 ²²⁾. Elektrisches Leitungsvermögen des abs. Alkohols ²³⁾ und des wässrigen Alkohols ²⁴⁾. Spezifisches Leitvermögen (an unplatinierten Elektroden) (reziproke Ohms) $x_0 = 0,1487 \times 10^{-6}$; $x_{25} = 0,1985 \times 10^{-6}$; Temperaturkoeffizient 1,34% ²⁵⁾. Dissoziationsgrad ²⁶⁾. Überführungszahlen von Elektrolyten in wässrigen Alkohol ²⁷⁾. Latente Verdampfungswärme ²⁸⁾. Molekulare Verbrennungswärme ²⁹⁾. Spezifische Wärme, Verdampfungswärme ³⁰⁾. Dampfspannungskurve ³¹⁾.

-
- 1) S. Wroblewski u. Olszewski, Monatshefte f. Chemie **4**, 338 [1883].
 2) Ladenburg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 1968 [1898]. — Ladenburg u. Krügel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 1821 [1899].
 3) Carrara u. Coppadoro, Gazzetta chimica ital. **33**, I, 329 [1903].
 4) Kopp, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **92**, 9 [1894].
 5) Regnault, Jahresber. d. Chemie **1863**, 70.
 6) L. W. Winkler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **38**, 3616 [1905].
 7) Landolt u. Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen. 1905. S. 66. — Bunsen, Gasometrische Methoden. Tab. 3. 1877. — Sidney Young, Zeitschr. f. physikal. Chemie **70**, II, 620 [1910]. — Regnault, Jahresber. d. Chemie **1860**, 39.
 8) Vgl. auch Richardson, Journ. Chem. Soc. **49**, 762 [1886]. — Kahlbaum, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 2480 [1883].
 9) Schmidt, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **266**, 287 [1891].
 10) R. Schiff, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **220**, 100 [1883].
 11) Amagat, Zeitschr. f. physikal. Chemie **2**, 246 [1887].
 12) Kanonnikow, Journ. f. prakt. Chemie [2] **31**, 352, 360 [1885]. — Eykman, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **12**, 168 [1893].
 13) Pflüger, Physikal. Zeitschr. **5**, 215 [1904].
 14) G. Vallet, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **150**, 632 [1910].
 15) E. v. Kazay, Chem. Centralbl. **1907**, II, 773.
 16) J. Race, Chem. Centralbl. **1908**, II, 1135. — A. Doroschewski u. S. Dworzansky, Chem. Centralbl. **1908**, II, 1569.
 17) H. Rubens u. E. Ladenburg, Chem. Centralbl. **1909**, I, 635.
 18) G. Winter, Zeitschr. f. physikal. Chemie **60**, 563 [1907].
 19) Landolt u. Jahn, Zeitschr. f. physikal. Chemie **10**, 316 [1892].
 20) Abegg, Wiedemanns Annalen **60**, 56 [1897]. — Dewar u. Flemming, Chem. Centralbl. **1897**, II, 564; **1898**, I, 546. — Abegg u. Seitz, Zeitschr. f. physikal. Chemie **29**, 246 [1899].
 21) Drude, Zeitschr. f. physikal. Chemie **23**, 309 [1897]. — P. Beaulard, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **151**, 55 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, II, 966.
 22) Schönrock, Zeitschr. f. physikal. Chemie **11**, 785 [1893].
 23) Pfeiffer, Poggend. Annalen [2] **26**, 31 [1885]. — P. Walden, Zeitschr. f. physikal. Chemie **54**, 129 [1906].
 24) Pfeiffer, Poggend. Annalen [2] **26**, 226 [1885]. — P. Walden, Zeitschr. f. physikal. Chemie **54**, 129 [1906].
 25) P. Walden, Zeitschr. f. physikal. Chemie **46**, 103 [1903]. — B. Turner, Amer. Chem. Journ. **40**, 558 [1908].
 26) P. Walden, Zeitschr. f. physikal. Chemie **55**, 281 [1906].
 27) H. Jahn, Zeitschr. f. physikal. Chemie **58**, 652 [1907].
 28) H. Jahn, Zeitschr. f. physikal. Chemie **11**, 790 [1893].
 29) Berthelot u. Matignon, Annales de Chim. et de Phys. [6] **27**, 313 [1892].
 30) Longuinine, Annales de Chim. et de Phys. [7] **13**, 289 [1898].
 31) Kahlbaum, Zeitschr. f. physikal. Chemie **26**, 601 [1898].

Wärmeleitfähigkeit in Alkoholdampf¹⁾. Kryoskopisches Verhalten in Anilinlösung²⁾. Wärmekapazität $C_{20} = 0,593$. Temperaturkoeffizient $\frac{dc}{dt} = 0,0024$ ³⁾. Spezifische Wärme⁴⁾. Capillaritätskonstante beim Siedep. $a^2 = 4,782$ ⁵⁾. Oberflächenspannung⁶⁾. $\gamma = 22,68$; mittlere Kompressibilität⁷⁾. Kompressibilität⁸⁾. Viscosität⁹⁾. Esterifikationsgeschwindigkeit¹⁰⁾.

Zur Erzielung einer Eiweißfällung bedarf es bei den niederen Alkoholen einer größeren Konzentration als bei den höheren; bei Äthylalkohol 16—18%, z. B. bei Butylalkohol nur 4—6%. Äthylalkohol wirkt nicht fällend auf kolloidales Eisenoxyd¹¹⁾. Über Fällung verschiedener Eiweißstoffe durch Äthylalkohol¹²⁾. Er wirkt als „Kolloidator“ in Lösungen von reinem Goldchlorid¹³⁾. Alkohol diffundiert durch eine tierische Membran viel langsamer als Wasser. Er nimmt daher rasch an Stärke zu, wenn man ihn in eine tierische Blase oder einen Pergamentschlauch einschließt. Dies gilt jedoch nur für eine trockne Atmosphäre; in einer feuchten entweicht der Alkohol und es bleibt schließlich Wasser zurück¹⁴⁾. Der Äthylalkohol ist hygroskopisch; er mischt sich mit Wasser unter Wärmeentwicklung und Kontraktion. Das Maximum der Kontraktion entspricht ungefähr der Formel $C_2H_6O + 3H_2O$ ¹⁵⁾. „Transpiration“ von Alkohol¹⁶⁾. 1 T. Schnee mit 2 T. Alkohol von 99% und 0° gemengt bewirken eine Temperaturniedrigung von —21°, bei 70 proz. Alkohol von —20°¹⁷⁾.

Chemische Eigenschaften: Beim Durchleiten von wasserfreiem Äthylalkohol durch ein eisernes, auf 710—750° erhitztes Rohr entstehen Acetaldehyd, Paraldehyd, Wasser, brennbare Gase und gegen 3,5% Kohle¹⁸⁾. Beim Überleiten über Calciumhydrid, das auf 500° erhitzt wurde, entstehen Acetylen, Äthylen, Kohlenoxyd, Kohlensäure, Äthylenkohlenwasserstoffe, Äthan und Wasserstoff¹⁹⁾; beim Überleiten über dunkelrotglühende Holzkohle zerfällt er in Methan, Kohlenoxyd und Wasserstoff; bei Temperaturen unterhalb der Rotglut entsteht auch noch Äthan. Beim Überleiten über noch nicht glühendes Aluminium- und Magnesiumpulver bildet er Äthylen, Wasser und Wasserstoff²⁰⁾. Über schwach erhitzten Zinkstaub geleitet, zerfällt der Äthylalkohol in Äthylen und Wasser (resp. Wasserstoff), während bei Dunkelrotglut glatte Spaltung in Methan, Kohlenoxyd und Wasserstoff eintritt²¹⁾. Beim Durchleiten von Äthylalkohol durch ein Glasrohr bei Temperaturen über 600° entstehen Aldehyd, Wasser, Äthylen und Wasserstoff. Bei Gegenwart von Graphitstücken oder besser Aluminiumoxyd, Kupfer-, Blei- oder Nickeloxyd beginnt die Zersetzung bedeutend früher, und es bildet sich fast ausschließlich Äthylen²²⁾. Pyrogenetische Zersetzung des Alkohols unter Druck²³⁾. Beim Überleiten über Tierkohle bei 350° zerfällt er hauptsächlich in Äthylen und Wasser, ferner in Formaldehyd und Methan. Noch bedeutend größere katalytische Wirkung bei der Zersetzung von Alkoholdämpfen entfalten roter Phosphor, Aluminiumphosphat, Quarzsand,

1) E. Pauli, Annales de Chim. et de Phys. [3] **47**, 132 [1875].

2) Ampola u. Rimatora, Gazzetta chimica ital. **27**, I, 48 [1897].

3) Timofejew, Chem. Centralbl. **1905**, II, 429.

4) Battelli, Physikal. Zeitschr. **9**, 671 [1908].

5) R. Schiff, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **223**, 69 [1887].

6) Th. Renard u. Guye, Chem. Centralbl. **1907**, I, 1478.

7) Th. W. Richards u. Mathews, Zeitschr. f. physikal. Chemie **61**, 449 [1908].

8) Gilbaut, Zeitschr. f. physikal. Chemie **24**, 385 [1897].

9) L. Gaillard, Journ. de Pharm. et de Chim. [6] **26**, 481 [1907].

10) A. Michael u. Wolgast, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 3157 [1909].

11) K. Ipiro, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **4**, 300 [1904].

12) Christine Tebb, Journ. of Physiol. **30**, 25 [1903].

13) L. Vanino, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **38**, 463 [1905].

14) Gal, Bulletin de la Soc. chim. **39**, 6, 393 [1884].

15) Mendelejew, Zeitschr. f. Chemie **1865**, 262. — Coppel, Bulletin de la Soc. chim. [3] **9**, 60 [1893].

16) Graham, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **123**, 102 [1862].

17) Beilstein, Handb. d. organ. Chemie **1**, 223 [1893].

18) Ipatiew, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 596 [1901].

19) P. Lefèvre, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **132**, 1221 [1901].

20) Ehrenfeld, Journ. f. prakt. Chemie **67**, 49, 428 [1903]. — Ipatiew, Journ. f. prakt. Chemie **67**, 420 [1903].

21) Jahn, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **13**, 987 [1880].

22) Ipatiew, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 1047 [1902]; **36**, 1990 [1903]; Chem. Centralbl. **1908**, II, 1098. — Sabatier u. Mailhe, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **146**, 1376 [1908].

23) Ipatiew, Chem. Centralbl. **1904**, II, 1020, 1563; **1906**, II, 86.

Bimsstein, Dicalciumphosphat, Gips, Magnesia, Aluminiumsilicat und andere indifferenten Stoffe¹⁾. Oxydationsmittel führen den Alkohol in Aldehyd und Essigsäure über. Bei Einwirkung von Salpetersäure bilden sich Essigsäure, Glyoxal, Glyoxylsäure, Glykolsäure, Oxalsäure und Salpetrigsäureäthylester. Durch Einwirkung von salpetersaurem Quecksilber entsteht Knallquecksilber²⁾. Durch Kochen mit Quecksilberoxyd und Natronlauge entsteht das Mercarbid $C_2Hg_6O_4H_2$, eine explosive Base³⁾. Bei der Elektrolyse von abs. Alkohol bei Anwesenheit von Schwefelsäure oder Natriumäthylat entsteht Aldehyd⁴⁾. Erhitzen mit ammoniakalischer Kupferlösung auf 180° bewirken Bildung von Kupferoxydul und Essigsäure⁵⁾. Er wird beim Kochen mit verschiedenen Diazoniumsalzen⁶⁾ oder Azokörpern zu Aldehyd oxydiert unter Reduktion dieser Substanzen⁷⁾. Durch Kaliumpermanganat wird der Äthylalkohol in alkoholischer Lösung quantitativ zu Essigsäure oxydiert; bei einem Überschuß von Kalilauge treten jedoch mit steigender Konzentration der Kalilauge wachsende Mengen von Kohlensäure und Oxalsäure auf⁸⁾. Beim Überleiten von Alkoholdämpfen und Luft über Kupfer wird der Alkohol hauptsächlich zu Acetaldehyd oxydiert⁹⁾. Beim Erhitzen mit Fehling'scher Lösung im Einschlußrohr wird er zu Acetaldehyd und Essigsäure oxydiert¹⁰⁾. Er oxydiert sich schon bei gewöhnlicher Temperatur in Berührung mit Luft langsam bis zum Auftreten von Essigsäure¹¹⁾. In Weinen und in alkoholischen Flüssigkeiten der gleichen Stärke oxydiert er sich unter ähnlichen Bedingungen zu Aldehyd; auf diese Art ist das Auftreten der verschiedenen Acetale in alkoholischen Getränken zu erklären¹²⁾. Die Aldehydbildung des Alkohols erreicht in Gegenwart der lebenden Hefezellen ihr Maximum; Hefepreßsaft ruft keine merkliche Oxydation hervor¹³⁾; Sonnenlicht und oxydable Körper, wie Schwefeldioxyd, Eisensulfat, Manganoxydul, Eisenoxydul begünstigen diese Oxydation¹⁴⁾. Durch die Einwirkung von Eisenchlorid im Sonnenlicht entstehen aus Äthylalkohol Acetaldehyd und Chloräthyl in geringer Menge¹⁵⁾. Auch durch die Vermittlung von Uranylverbindungen wird er im Sonnenlicht zum Aldehyd oxydiert¹⁶⁾. Bei der photochemischen Zersetzung von Äthylalkohol bilden sich Kohlenoxyd, Wasserstoff und Äthan¹⁷⁾. Über die Oxydation durch Vermittlung von Bakterien zu Essigsäure¹⁸⁾. Bei der Oxydation von reinem Äthylalkohol durch Chromsäuregemisch, Ozon, Wasserstoffsuperoxyd, Stickoxyd, Chlor, Hypochlorit, Mangandioxyd usw. entstehen neben Acetaldehyd stets Spuren von Formaldehyd. Das gleiche gilt für die Oxydation von Alkohol durch Katalyse oder Elektrolyse und durch *Mycoderma aceti* und *vini*¹⁹⁾. Oxydation von Alkohol durch Ozon²⁰⁾. Unter dem Einfluß der stillen elektrischen Entladung entstehen aus Alkohol und Wasser: gesättigte und ungesättigte Kohlenwasserstoffe, Kohlenoxyd, Wasserstoff, Kohlensäure, Ameisensäure

1) J. B. Senderens, *Compt. rend. de l'Acad. des Sc.* **144**, 381, 1109 [1907]; *Chem. Centralbl.* **1907**, II, 1154; **1908**, II, 150. — G. Lemoine, *Compt. rend. de l'Acad. des Sc.* **144**, 357 [1907]; **146**, 1630 [1908]; *Chem. Centralbl.* **1908**, II, 1675.

2) E. Beckmann, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **19**, 993 [1886]. — C. A. Lobry de Bruyn, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **19**, 1370 [1886]. — L. Wöhler u. K. Theodorowits, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **38**, 1345 [1905].

3) K. A. Hofmann, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **33**, 1328 [1900].

4) Habermann, *Monatshfte f. Chemie* **7**, 533 [1886].

5) A. Letellier, *Jahresber. d. Chemie* **1879**, 489.

6) Weyl, *Die Methoden der organischen Chemie* **2**. — O. Gerngroß, *Diazo-, Azogruppe*. 1910. S. 809.

7) C. Ponzio, *Gazzetta chimica ital.* **39**, II, 321 [1909].

8) W. Denis, *Amer. Chem. Journ.* **38**, 561 [1907].

9) E. Orlov, *Chem. Centralbl.* **1908**, II, 581, 1500.

10) F. Gaud, *Compt. rend. de l'Acad. des Sc.* **119**, 862 [1894].

11) Duchenin u. Dourlen, *Compt. rend. de l'Acad. des Sc.* **140**, 1466 [1905].

12) Trillat, *Bulletin de l'Assoc. de Chim. de Sucr. et Dist.* **23**, 495 [1905]; *Chem. Centralbl.* **1906**, I, 580.

13) Trillat u. Santon, *Compt. rend. de l'Acad. des Sc.* **146**, 996 [1908]; **147**, 77 [1908]; *Bulletin de la Soc. chim.* [4] **7**, 244 [1910].

14) L. Mathieu, *Bulletin de l'Assoc. de Chim. de Sucr. et Dist.* **22**, 1283 [1905]; *Chem. Centralbl.* **1905**, II, 782.

15) Benrath, *Journ. f. prakt. Chemie* [2] **72**, 220 [1905].

16) C. Neuberg, *Biochem. Zeitschr.* **13**, 305 [1908].

17) D. Berthelot u. H. Gaudechon, *Compt. rend. de l'Acad. des Sc.* **151**, 478 [1910].

18) Vgl. dieses Werk Bd. I, S. 930.

19) E. Voisenet, *Compt. rend. de l'Acad. des Sc.* **150**, 40 [1910].

20) Harries, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **374**, 288 [1910].

und Formaldehyd nebst Acetaldehyd; bei Verwendung von Alkohol, Wasser und Kohlensäure zeigt außerdem die Reaktionsflüssigkeit alle Reaktionen eines Zuckers¹⁾. Über Bildung von Buttersäure aus Alkohol unter dem Einfluß der stillen elektrischen Entladung²⁾. Chlor und Brom oxydieren ihn zunächst zu Acetaldehyd, der sich mit Alkohol zu Acetal verbindet; aus diesem entstehen Chloral- und Bromalalkoholat. Bei der Einwirkung von Chlor entstehen ferner: Trichloracetal, Chloral, Chloralhydrat, Dichloressigsäureäthylester, Trichloräthylalkohol und Dichloräthylalkohol³⁾; ferner $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CHCl} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$ und $\text{CHCl}_2 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$, die mit dem gebildeten Wasser bzw. unveränderten Alkohol $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{O}_2\text{H}_5$ bzw. $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ bilden. In neutraler Lösung bewirkt Chlor zunächst Bildung von Essigsäureäthylester, bei Gegenwart von viel Salzsäure Bildung von Chloracetaldehyd⁴⁾. Durch Chlorkalk wird es in Chloroform verwandelt. Schließt man bei der Einwirkung von Chlorkalk auf Alkohol Wasser aus, so entsteht ein grünelbes Öl (Unterchlorigsäureäthylester?), das sich am Lichte oder beim Erhitzen explosionsartig unter Bildung von Acetaldehyd, Salzsäure, Chlorigersäure, Monochloracetal, Dichloracetal und Chloroform zersetzt⁵⁾. Jod erzeugt in alkalischer Lösung Jodoform (vgl. Nachweis von Alkohol S. 391). Beim Erhitzen mit Jod im Einschlußrohr auf 80° werden Jodwasserstoff, Äthyljodid und Äthyläther gebildet⁶⁾. Jod wirkt auf Alkohol unter Bildung von Jodwasserstoffsäure, Acetaldehyd und Essigester; diese Substanzen bilden sich also mit der Zeit in Jodtinktur⁷⁾. Durch stark wasserentziehende Mittel wird aus Alkohol stets Äthylen gebildet. Konz. Schwefelsäure bildet je nach ihrer Konzentration, Menge oder Temperatur Äthylschwefelsäure, Äther oder Äthylen. Beim Auftropfen von Alkohol auf stark erhitztes Chlorzink zerfällt er zum großen Teil nach der Gleichung: $2 \text{C}_2\text{H}_6\text{O} = \text{H}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_4 + \text{CH}_3\text{CHO}$ ⁸⁾. Die unter Bildung von Äthylen, bzw. Äther, erfolgende Reaktion zwischen Schwefelsäure und Alkohol wird durch Anwesenheit von Aluminiumsulfat als Katalysator begünstigt. Es bildet sich intermediär ein Doppelsalz der Äthylschwefelsäure $(\text{SO}_4)_3\text{Al}_2 \cdot \text{SO}_4\text{HC}_2\text{H}_5$ ⁹⁾. Bei anhaltendem Erhitzen mit Natriumäthylat auf 210° entstehen Äthylen, Wasserstoff und Essigsäure¹⁰⁾. Durch Kochen mit Sublimat wird er nicht verändert; bei 120 – 150° gibt er nur wenig Kalomel; findet das Kochen bei Gegenwart des Natriumsalzes einer organischen Säure oder von Natriumäthylat statt, so entsteht eine Verbindung $\text{C}_2\text{Hg}_4\text{Cl}_4$ ¹¹⁾. Durch Belichtung verbindet sich der Äthylalkohol mit Opiansäure zum Opiansäurepseudoeester (Schmelzp. 92°); mit Alloxan bildet er Acetaldehyd und Alloxantin; mit Benzil entsteht bei längerer Insolation Benzilbenzoin, Benzoin, Benzaldehyd, Benzoessäure und Benzoessäureester neben viel Harz¹²⁾. Chemische Lichtwirkung auf Äthylalkohol und Aceton¹³⁾. Ein Zusatz von Äthylalkohol verlangsamt die Zersetzung von Chloroform beim Aufbewahren im Sonnenlicht¹⁴⁾. Antimontrichlorid löst sich in Alkohol; beim Erhitzen auf 150° reagiert er nach der Gleichung: $\text{SbCl}_3 + 4 \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = \text{SbOCl} + 2 \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} + (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} + 2 \text{H}_2\text{O}$ ¹⁵⁾. Manche Salze vermögen in äthylalkoholischer Lösung mit dem Alkohol sich zu Alkoholaten zu vereinigen¹⁶⁾. Äthylalkohol löst Ferrocyanwasserstoffsäure in großer Menge auf; aus der Lösung krystallisieren beim Abkühlen Krystalle einer Verbindung $\text{H}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 10 \text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ oder $\text{H}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 8 \text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, die bei -45° schmelzen¹⁷⁾. Lös-

1) W. Löb, Zeitschr. f. Elektrochemie **11**, 745 [1905]; **13**, 511 [1907]; Landw. Jahrb. **35**, 541 [1906].

2) W. Löb, Biochem. Zeitschr. **20**, 126 [1909].

3) Schäfer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **4**, 366 [1871]. — Altschul u. V. Meyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 2756 [1893].

4) Brochet, Annales de Chim. et de Phys. [7] **10**, 327 [1897]; Bulletin de la Soc. chim. [3] **17**, 224, 228 [1897].

5) Schmidt u. Goldberg, Journ. f. prakt. Chemie [2] **19**, 393 [1879]. — Goldberg, Journ. f. prakt. Chemie [2] **24**, 113 [1881].

6) J. Traube u. O. Neuberg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 520 [1891].

7) C. Courtot, Journ. de Pharm. et de Chim. **1** [7], 297, 354 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, I, 1847.

8) Le Bel u. Greene, Amer. Chem. Journ. **2**, 22 [1880].

9) J. B. Senderens, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **151**, 392 [1910].

10) M. Guerbet, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **128**, 1003 [1899].

11) K. A. Hofmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 871 [1899].

12) G. Ciamician u. P. Silber, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 1575 [1903].

13) G. Ciamician u. P. Silber, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **43**, 945 [1910].

14) Adrian, Apoth.-Ztg. **18**, 430 [1903]; Chem. Centralbl. **1903**, II, 306.

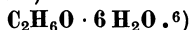
15) R. Schiff, Annalen d. Chemie u. Pharmazie, Suppl. **5**, 218 [1867].

16) H. C. Jones u. Mc Master, Chem. Centralbl. **1906**, I, 1528.

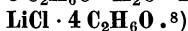
17) D. McIntosh, Journ. Amer. Chem. Soc. **30**, 1097 [1908].

lichkeit von Salzen wie Quecksilberchlorid usw. in Äthylalkohol-Wassergemengen¹⁾. Mit wachsendem Alkoholgehalt steigt die Absorption von Radiumemanation in Wasser-Alkoholgemischen²⁾. Verhalten bei der Einwirkung der dunklen elektrischen Entladung³⁾. Zersetzung durch elektrische Schwingungen⁴⁾.

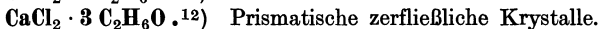
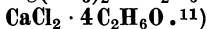
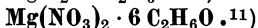
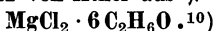
Derivate: Additionsprodukte: Über die molekularen Verbindungen von Alkohol und Wasser⁵⁾.



$3 \text{C}_2\text{H}_6\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 17 \text{CO}_2$. Aus wasserhaltigem Alkohol und festem Kohlendioxyd⁷⁾.

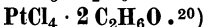
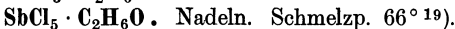
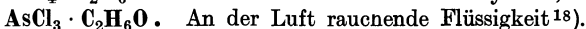
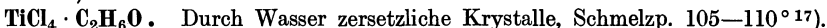


$\text{NaJ} \cdot \text{C}_2\text{H}_6\text{O}$. Krystallisiert aus einer Lösung von Natriumjodid in Äthylalkohol auf Zusatz von Äther aus⁹⁾.



$\text{Al}_2\text{Cl}_6 \cdot 8 \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Bildet sich bei Einwirkung einer Auflösung von Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff auf Äthylalkohol in der Kälte; weißes Krystallpulver, leicht veränderlich an feuchter Luft; in Wasser unter Alkoholbildung löslich¹⁴⁾.

$\text{SnCl}_4 \cdot 2 \text{C}_2\text{H}_6\text{O}$. Krystalle¹⁵⁾. Zerfällt beim Erhitzen mit Alkohol in Äthylchlorid und Äther¹⁶⁾.



Alkoholate: Natriumäthylat (Mol.-Gew. 68,04). $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{ONa}$. Natrium löst sich in abs. Alkohol unter Wasserstoffentwicklung auf. Durch Erhitzen im Wasserstoffstrom auf 200° ist es völlig frei von Alkohol als weißes voluminöses Pulver zu erhalten²¹⁾. Um sogleich ein alkoholfreies Produkt zu erhalten, kocht man die berechnete Menge Natrium mit einer Lösung von Alkohol in Benzol, Ligroin oder Äther²²⁾. Wird durch Chlor zu Acetaldehyd und Essigsäure oxydiert²³⁾. Durch Brom entstehen: Äthylbromid, Bromal, Essigester, Bromwasserstoff und Bromnatrium²⁴⁾. Durch Jod im wesentlichen Dijodmethyl nebst wenig Jodoform²⁵⁾. Verbindet sich bei 160° mit Kohlensäure zu Propionsäure²⁶⁾.

1) Herz u. Anders, Zeitschr. f. anorgan. Chemie **52**, 164 [1907].

2) M. Kofler, Physikal. Zeitschr. **9**, 6 [1908].

3) Berthelot, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **126**, 618, 693 [1898].

4) Hemptinne, Zeitschr. f. physikal. Chemie **25**, 288 [1898].

5) T. Fawcett, Pharm. Journ. [4] **30**, 754 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, II, 635.

6) Forcrand, Annales de Chim. et de Phys. [6] **27**, 545 [1892].

7) Hempel u. Seidel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 3000 [1898].

8) Simon, Journ. f. prakt. Chemie [2] **20**, 373 [1879].

9) W. Loeb, Journ. Amer. Chem. Soc. **27**, 1019 [1905].

10) Simon, Journ. f. prakt. Chemie [2] **20**, 376 [1879].

11) Chodnew, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **71**, 256 [1849].

12) Heindl, Monatsh. f. Chemie **2**, 207 [1881]. — Menshutkin, Chem. Centralbl. **1906**, II, 1715.

13) Roques, Bulletin de la Soc. chim. **13**, 716 [1870].

14) Perrier u. Pouget, Bulletin de la Soc. chim. [3] **25**, 551 [1901].

15) Robiquet, Jahresber. d. Chemie **1854**, 560.

16) Girard u. Chapoteau, Zeitschr. f. Chemie **1867**, 454.

17) Demarcay, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **8**, 75 [1875].

18) Luynes, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **116**, 368 [1860].

19) Williams, Jahresber. d. Chemie **1876**, 331.

20) Schützenberger, Jahresber. d. Chemie **1870**, 388.

21) A. Geuther, Annalen d. Chemie **202**, 294 [1880]. — L. Claisen u. E. F. Ehrhardt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 1010, Fußnote [1889].

22) J. W. Brühl u. H. Biltz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 649 [1891]. — J. W. Brühl, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 2067 [1904].

23) Maly, Zeitschr. f. Chemie **1869**, 345.

24) Barth, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **9**, 1456 [1876].

25) Butlerow, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **107**, 110 [1858].

26) Geuther, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **202**, 305, 321 [1880].

$C_2H_5 \cdot ONa \cdot 3 C_2H_6O$. Bildet sich, wenn man eine Lösung von Natrium in abs. Alkohol im Vakuum bei 20° destilliert.

$C_2H_5 \cdot ONa \cdot 2 C_2H_6O$. Entsteht beim Erhitzen der um 1 Mol. Alkohol reicheren Verbindung im Vakuum auf 70°¹⁾.

$KOH \cdot 2 C_2H_6O$. Krystalle²⁾.

Kaliumäthylat C_2H_5OK (Mol.-Gew. 84,14). Krystallisiert mit 3 Mol. Alkohol³⁾. Infolge Bildung von Aldehydharz färbt sich alkoholische Kalilauge nach kurzer Zeit braun.

Calcium- und Bariumäthylat. Calciumäthylat bildet sich beim Erhitzen von metallischem Calcium⁴⁾ oder Calciumcarbid mit abs. Alkohol⁵⁾. Aus einer Lösung von 5 g Calcium in 300 ccm abs. Alkohol krystallisiert die Verbindung $Ca(OC_2H_5)_2 \cdot 2 C_2H_6O$ ⁶⁾. Calciumoxyd verbindet sich langsamer mit Alkohol als Bariumoxyd⁷⁾. Bariumäthylat fällt beim Kochen einer Lösung von Bariumoxyd in abs. Alkohol aus und löst sich beim Erkalten der Lösung wieder auf⁸⁾.

Aluminiumäthylat (Mol.-Gew. 142,22) $(C_2H_5O)_3Al$, $AlJ_3 \cdot Al(C_2H_5O)_3$. Bildet sich beim Behandeln von feingeschnittenem Aluminiumblech mit Jod und abs. Alkohol⁹⁾, ferner aus Aluminiumschnitzeln, Zinntetrachlorid und abs. Alkohol¹⁰⁾. Bei 135° schmelzendes Gummi, das bei 235—245° (unter 23 mm) siedet. Fast unlöslich in Alkohol, wenig löslich in Äther, mäßig in Benzol. Zerfällt mit Wasser in Alkohol und Tonerde¹¹⁾.

$Al_2Cl_3(C_2H_5O)_3$. Bildet sich beim Erhitzen eines Überschusses von Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff mit Äthylalkohol; weiße Krystalle, in siedendem Schwefelkohlenstoff löslich; bei Einwirkung von Wasser wird das Substitutionsprodukt unter Regenerierung von Äthylalkohol zersetzt¹²⁾.

Thalliumäthylat $TlOC_2H_5$. Aus Thallium und abs. Alkohol bei Gegenwart von Sauerstoff. Flüssigkeit¹³⁾.

$C_2H_5OSnCl_3 \cdot C_2H_5OH$. Rhombische Blättchen.

$C_2H_5OSn(OH)_3$. Amorpher Körper¹⁴⁾.

$SnCl_2(C_2H_5O)_2 \cdot HCl$. Krystalle; entstehen, wenn man Zinnchlorid in überschüssigen Alkohol einträgt und einen Teil davon im Vakuum abdestilliert¹⁵⁾.

Zinkäthylat $Zn(OC_2H_5)_2$. Aus Zinkmethyl und Äthylalkohol, weißes, leichtes, in den gewöhnlichen Solvenzien unlösliches Pulver¹⁶⁾.

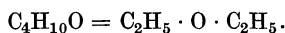
Bleiäthylat $Pb(OC_2H_5)_2$. Gelbes Pulver; entsteht aus dünnen über Alkohol aufgehängten Bleiplatten, wenn durch den Alkohol Ozon geleitet wird¹⁷⁾.

Äther:

Diäthyläther (Äther, Schwefeläther, Äthyloxyd).

Mol.-Gewicht 74,08.

Zusammensetzung: 64,80% C, 13,60% H, 21,60% O.



1) Wanklyn, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **150**, 200 [1869]. — Forcrand, Bulletin de la Soc. chim. **40**, 177 [1884].

2) Engel, Bulletin de la Soc. chim. **46**, 338 [1887].

3) Forcrand, Annales de Chim. et de Phys. [6] **11**, 463 [1887].

4) Forcrand, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, Ref. 61 [1895]; Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **119**, 1266 [1894]. — F. M. Perkin u. L. Pratt, Proc. Chem. Soc. **23**, 304 [1907].

5) Winkler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **38**, 3614 [1905].

6) F. M. Perkin u. L. Pratt, Journ. Chem. Soc. **95**, 159 [1909].

7) Forcrand, Bulletin de la Soc. chim. [3] **13**, 658 [1895]. — Destrem, Annales de Chim. et de Phys. [5] **27**, 13 [1882].

8) Berthelot, Zeitschr. f. Chemie **1868**, 352.

9) Gladstone u. Tribe, Jahresber. d. Chemie **1876**, 329; Journ. Chem. Soc. **39**, 3 [1881].

10) Hillger u. Crooker, Amer. Chem. Journ. **19**, 41 [1897].

11) Gladstone u. Tribe, Journ. Chem. Soc. **39**, 3 [1881].

12) Perrier u. Pouget, Bulletin de la Soc. chim. [3] **25**, 551 [1901].

13) Lamy, Annales de Chim. et de Phys. [4] **3**, 373 [1884].

14) O. Fischer, Monatshefte f. Chemie **5**, 427 [1884].

15) A. Rosenheim u. R. Schnabel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **38**, 2777 [1905].

16) S. Tolkatshew, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **33**, 469 [1901]; Chem. Centralbl. **1901**, II, 1200.

17) F. M. Perkin, Proc. Chem. Soc. **24**, 179 [1908].

Bildung: Durch Wasserentziehung aus Äthylalkohol mittels Schwefelsäure, Phosphorsäure, Arsensäure¹⁾, Fluorbor²⁾, Chlorzink³⁾ und anderen Metallchloriden⁴⁾ und Metallsalzen⁵⁾. Er bildet sich unter gewissen Bedingungen bei der katalytischen Dehydratation von Alkohol durch Metalloxyde, wenn die Temperatur genügend tief gehalten wird⁶⁾.

Er entsteht ferner aus Äthylbromid oder Äthyljodid und Mercurioxyd⁷⁾; aus Äthyljodid und Natrium- oder Kaliumalkoholat⁸⁾; aus Äthyljodid und Natriumoxyd bei 180°⁹⁾; auch aus Diäthylsulfat und Cuprooxyd¹⁰⁾.

Darstellung: Man erhitzt 9 T. konz. Schwefelsäure und 5 T. 90 proz. Alkohol zum Sieden und läßt langsam Alkohol nachfließen. Die Temperatur ist zwischen 130 und 140° zu halten. Zur Reinigung wird der überdestillierte Äther mit Kalkmilch geschüttelt und rektifiziert. Zur Entfernung der letzten Reste Wasser und Alkohol wird er mit Chlorcalcium geschüttelt und über Natrium oder Phosphorpentoxyd destilliert¹¹⁾. Wenn man bei der Darstellung von Äther aus Alkohol und Schwefelsäure wasserfreies Aluminiumsulfat als Katalysator verwendet, so entsteht intermediär ein Doppelsalz der Äthylschwefelsäure: $(\text{SO}_4)_3\text{Al}_2 \cdot \text{SO}_4\text{HC}_2\text{H}_5$; die Ätherbildung beginnt schon bei 110° statt bei 140°¹²⁾. Reinigung eines technischen Äthers¹³⁾. In bezug auf das Trocknen von feuchtem Äther erweist sich Natriumsulfat als sehr wenig wirksam und wird zweckmäßig durch Carnallit unter Magnesiumsulfat als Trockenmittel ersetzt¹⁴⁾. Man läßt bei 134—135° Alkohol auf Benzolsulfosäure tropfen und reinigt den Äther durch Destillation bei 40—50° über Parafinum liquidum¹⁵⁾. Man erhitzt Alkohol mit $\frac{1}{100}$ Mol. Chinolinchlorhydrat auf 180°¹⁶⁾. Man läßt zu einem auf 140° erhitzten Gemisch von Äthylalkohol und Methionsäure Alkohol fließen, dann destilliert dauernd Äthyläther ab¹⁷⁾. Um Äther von oxydierenden Verunreinigungen zu befreien, schüttelt man ihn mit Eisenoxydhydrat, das man durch inniges Mischen von feingepulvertem Eisenvitriol und Calciumoxyd in äquimolekularen Mengen bereitet¹⁸⁾.

Wasserfreier Äther trübt sich nicht beim Schütteln mit einem gleichen Volum Schwefelkohlenstoff; färbt sich beim Schütteln mit gepulvertem Rosanilacetat rot¹⁹⁾. Reinigung von Wasser durch Ausfrieren²⁰⁾. Bestimmung des Wassergehaltes²¹⁾.

Zur Befreiung von Alkohol schüttelt man den Äther mit Wasser²²⁾; bläst seine Dämpfe durch Schwefelsäure oder Äthylschwefelsäure²³⁾.

Bestimmung des Äthers in Alkohol-Äther-Gemischen. Die Bestimmung beruht darauf, daß Alkohol-Äther-Gemische sowohl mit Wasser wie mit Benzin allein mischbar sind, sich aber bei gleichzeitigem Zugeben beider Lösungsmittel in zwei Schichten trennen. Die Volumvergrößerung des Benzins gibt den Gehalt an Äther, die des Wassers den an Alkohol.

-
- 1) Boullay, Gilberts Annalen **44**, 270 [1813].
 2) Desfosses, Annales de Chim. et de Phys. [2] **16**, 72 [1821].
 3) Masson, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **31**, 63 [1839].
 4) Kuhlmann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **33**, 97, 192 [1840]. — Reynoso, Annales de Chim. et de Phys. [3] **48**, 385 [1856].
 5) G. Oddo, Gazzetta chimica ital. **31**, I, 285 [1900].
 6) P. Sabatier u. E. Mailhé, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **150**, 823 [1910].
 7) Reynoso, Annales de Chim. et de Phys. [3] **48**, 385 [1856].
 8) Williamson, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **77**, 38 [1851]; **81**, 77 [1852].
 9) Green, Bulletin de la Soc. chim. **29**, 458 [1879].
 10) Recoura, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **148**, 1105 [1909].
 11) Norton u. Prescott, Amer. Chem. Journ. **6**, 243 [1884]. — Lieben, Annalen d. Chemie u. Pharmazie, Suppl. **7**, 218 [1870].
 12) J. B. Senderens, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **151**, 392 [1910].
 13) J. Wade u. H. Tinnemore, Journ. Chem. Soc. **95**, 1842 [1909].
 14) E. v. Siebenrock, Monatshefte f. Chemie **30**, 795 [1910].
 15) Krafft, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 2831 [1894]; D. R. P. 69 115. — Ehrenberg, Zeitschr. f. analyt. Chemie **36**, 245 [1897].
 16) Van Hoove, Bulletin de l'Acad. roy. de Belg. **1906**, 650.
 17) Schroeter u. Sondag, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 1921 [1908].
 18) G. Garbarini, Bulletin de l'Assoc. de Sucr. et Dist. **26**, 1173 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, II, 1126.
 19) Squible, Jahresber. d. Chemie **1885**, 1162.
 20) Mylius, Zeitschr. f. anorgan. Chemie **55**, 233 [1907].
 21) Strömhölm, Zeitschr. f. physikal. Chemie **44**, 63 [1903]. — Bougault, Journ. de Pharm. et de Chim. [6] **18**, 116 [1903].
 22) Fritsch, Chem.-Ztg. **33**, 759 [1909].
 23) P. Fritzsche, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, Ref. 748 [1896]; D. R. P. 88 051.

Soll wasserhaltiger Alkohol-Äther geprüft werden, so wird zuerst das spezifische Gewicht des Gemisches bestimmt und hierauf Wasser und Benzin zugefügt. Nach Feststellung der Volumprozentage an Äther kann der Alkoholgehalt berechnet werden¹⁾. Bestimmung von Äther in Alkohol²⁾; von Benzol in Äther³⁾. Nachweis einer eingetretenen Zersetzung des Äthers mit Nesslerers Reagens⁴⁾.

Physiologische Eigenschaften⁵⁾: Beim Einatmen bewirkt Äther Gefühllosigkeit. Prüfung von Narkosenäther s. Wobbe⁶⁾. Hofmanns Tropfen (Spiritus aethereus) sind ein Gemisch von 1 T. Äther mit 3 T. Alkohol. Besonders empfindlich ist das Nervensystem gegen Äther. Periphere Nerven verlieren in Ätherdämpfen nach kurzer Steigerung der Erregbarkeit ihr Leitungsvermögen und ihre Erregbarkeit. Mit dem Eintritt der Äthernarkose soll die Fibrillensäure, welche im normalen Nerven unter dem Einfluß des konstanten Stromes von der Anode zur Kathode wandert, ihre Wanderungsfähigkeit einbüßen. Die Zentralorgane werden früher narkotisiert als die peripheren Nerven. Bei Einwirkung von Ätherdämpfen auf die Haut bleibt der Tastsinn unverändert, die Schmerzempfindung nimmt ab, die Wärmeempfindung nimmt zu⁷⁾. Äther hemmt das Wärmeregulierungsvermögen⁸⁾. Bei subcutaner Injektion tritt eine Blutdrucksteigerung und Pulsbeschleunigung ein. Intravenöse Injektion bewirkt zunächst Senkung des Blutdrucks, bald darauf erhebliche Steigerung. Auf das isolierte Herz übt Äther eine depressive Wirkung. Die Drucksteigerung wird bedingt durch Gefäßverengung⁹⁾. Die Wirkung auf den isolierten Froschmuskel ist etwa 7—8 mal stärker in der Wirkung als Alkohol¹⁰⁾. Auch die osmotische Konzentration des Blutes wird in der Äthernarkose erhöht¹¹⁾. Sie bewirkt eine leichte Abnahme der Blutdiastasen¹²⁾. Über physikalisch-chemische Veränderung des Serums durch Äther¹³⁾. Innerlich in großen Mengen gegeben verursacht Äther Magen- und Darmentzündung. Die Resorption erfolgt überall sehr schnell. Am schnellsten wird er in Dampfform von den Lungen aufgenommen. Von hier aus erfolgt auch die Elimination des Äthers, der im Organismus nicht verändert wird. Selten wird er durch die Niere ausgeschieden. In keinem Gewebe fand man bisher Umwandlungsprodukte des Äthers. Nach subcutaner Injektion von Äther treten venöse Cysten in der Leber auf infolge direkter Einwirkung des Äthers¹⁴⁾. Nach der Äthernarkose beobachtet man Albuminurie mit Zylindern¹⁵⁾. Nach der Äthernarkose besteht oft eine Glykosurie¹⁶⁾. Spuren von Äther setzen die Oxydation von Phosphor herab¹⁷⁾. Er wirkt etwas harn-treibend; er steigert die Chlor- und Stickstoffausscheidung¹⁸⁾. In vitro beschleunigt Äther die Blutgerinnung sowie die Hämolyse und verwandelt Hämoglobin in Methämoglobin. Intravenös wirkt er ebenso. Zuerst entsteht eine Hypoleukocytose. Dann findet sich eine Hyperleukocytose und leichte Eosinophilie. Durch Inhalation wird die Blutgerinnung nicht beeinflusst. Es findet dann keine Methämoglobinbildung statt¹⁹⁾. Er wirkt koagulierend auf das Blut; außer der Thrombenbildung durch echte Gerinnung verursacht er auch eine Agglutination von roten und weißen Blutkörperchen.

Die Lebernekrosen nach Ätherinjektionen treten unabhängig von der Thrombenbildung auf²⁰⁾. Die hämolytische Wirkung des Äthers beruht darauf, daß er Lecithin und

1) Fleischer u. Frank, Chem.-Ztg. **31**, 665 [1907].

2) H. Wolff, Chem.-Ztg. **34**, 1193 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, II, 1950.

3) H. Wolff, Chem.-Ztg. **32**, 313 [1908]; **34**, 1193 [1910]; Chem. Centralbl. **1908**, I, 492; **1910**, II, 1950.

4) K. Feist, Apoth.-Ztg. **25**, 104 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, I, 1166.

5) Kobert, Lehrbuch der Intoxikationen. Stuttgart 1906. II, S. 921.

6) Wobbe, Apoth.-Ztg. **18**, 458 [1903].

7) Kipiani u. Alexander, Rev. psychol. **1**, 100.

8) Simpson, Journ. of Physiol. **28**, 37; Proc. Phys. Soc. **1902**, 37.

9) Dervonaux, Arch. intern. Pharmacodynamie et de Thérapie.

10) Waller, Proc. Roy. Soc. **81**, 551 [1909]; Biochem. Centralbl. **9**, Ref. Nr. 1719 [1909/10].

11) Carlson u. Luckhardt, Amer. Journ. of Physiol. **21**, 162 [1908].

12) Carlson u. Luckhardt, Amer. Journ. of Physiol. **23**, 157 [1909].

13) Buglia u. Simon, Arch. ital. di Biol. **48**, 1 [1907].

14) Loeb, Med. Bull. Univ. Pennsylvania **19**, 223 [1906].

15) Stokvis, Gesellschaft f. Natur- u. Heilkunde Amsterdam **1893**, 186.

16) Seelig, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **52**, 481 [1905].

17) Centnerzswer, Zeitschr. f. physiol. Chemie **26**, 1 [1898].

18) Hawk, Journ. of biol. Chemistry **4**, 321 [1908].

19) Dervonaux, Arch. intern. Pharmacodynamie et de Thérapie **19**, 631 [1909].

20) L. Loeb u. M. K. Meyers, Virchows Archiv **201**, 78 [1910]; Biochem. Centralbl. **10**, Ref. 2527 [1910/11].

Cholesterin aus den Blutkörperchen herauslöst¹⁾. Er ist imstande, die Hämolysewirkung verschiedener hämolysierender Gifte aufzuheben²⁾. Die Löslichkeit des Äthers in Serum ist größer als in Wasser; vielleicht bildet der Äther instabile Aggregate mit den Proteiden des Zellkörpers³⁾. Bei der Inhalation verteilt sich der Äther im Blut gleichmäßig zwischen den Blutkörperchen und dem Plasma⁴⁾. 30 Minuten nach der Inhalation läßt sich der Äther durch Geruch im frisch entnommenen Blut der Jugularvene nachweisen, jedoch nicht im Harn⁵⁾. 5—10 Minuten nach der subcutanen Injektion zeigt die ausgeatmete Luft den größten Äthergehalt. Nach 4 Stunden ist die Ausscheidung durch die Lungen vollständig beendet⁶⁾. Nach Inhalation geht er auf den Foetus über, und zwar enthält die Leber des Foetus mehr Äther als die der Mutter⁷⁾. Die Haut von Warmblütern (Mäuse, Tauben) absorbiert Äther⁸⁾. Auf das Wachstum von Pflanzen übt er zuerst eine verzögernde, dann fördernde Wirkung aus⁹⁾.

Über seine antibakteriellen Wirkungen¹⁰⁾; er ist nur wenig entwicklungshemmend¹¹⁾.

Physikalische Eigenschaften: Wird bei -129° fest und krystallinisch. Schmelzp. $-117,4^{\circ}$ ¹²⁾, $-112,6^{\circ}$ ¹³⁾, $-117,6^{\circ}$ ¹⁴⁾. Siedep. $34,6^{\circ}$ bei 762 mm. Spez. Gew. 0,6950 bei $34,6^{\circ}/4^{\circ}$ ¹⁵⁾; 0,70942 bei 25° ¹⁶⁾; 0,7183 bei $17,1^{\circ}$ ¹⁷⁾. Einfluß von Wasser und Alkohol auf den Siedepunkt¹⁸⁾. Spez. Volum gesättigten Ätherdampfes bei verschiedenen Temperaturen¹⁹⁾. Spez. Wärme²⁰⁾; bei tiefen Temperaturen²¹⁾. Ausdehnungskoeffizient²²⁾. Kritische Temperatur 194° , kritischer Druck 35,61 Atmosphären²³⁾; kritische Temperatur $193,6^{\circ}$ ²⁴⁾; kritische Dichte: 0,258²⁵⁾. Kritische Erscheinungen beim Äther²⁶⁾. Capillaritätskonstante beim Siedepunkt $a^2 = 4,521$ ²⁷⁾; Brechungsvermögen $n_D = 1,35424$ bei 17° ²⁸⁾. Absorptionsspektrum²⁹⁾. Kompressibilität³⁰⁾. Dielektrizitätskonstante³¹⁾. Binnendruck

1) S. Peskind, Amer. Journ. of Physiol. **12**, 184 [1904].

2) L. E. Walbum, Zeitschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therapie **7**, 544 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, II, 1487.

3) Moore u. Roaf, Proc. Roy. Soc. **77**, Ser. B, 86 [1906]; vgl. **73**, 382 [1904].

4) Nielloux, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **62**, 8 [1908].

5) Wood, Univers. Med. Mag. **4**, 802 [1894].

6) Achard u. Levi, Arch. méd. experim. d'Anat. pathol. **14**, 327 [1902].

7) Nielloux, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **64**, 329 [1908].

8) Schwenkenbecher, Archiv f. Anat. u. Physiol., Physiol. Abt. **1904**, 121.

9) Nobbe u. Richter, Landw. Versuchsstationen **60**, 433 [1904]; Chem. Centralbl. **1905**, I, 116.

10) R. Koch, Mittel. a. d. Kaiserl. Gesundheitsamt **1**, 234. — Behring, Bekämpfung der Infektionskrankheiten. Leipzig 1894.

11) Rothert, Baumgartens Jahresber. **30**, 38; zit. bei Stadler, Archiv f. Hyg. **73**, 203 [1871].

12) Olszewski, Monatshefte f. Chemie **5**, 128 [1884].

13) Ladenburg u. Krügel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 1821 [1899].

14) Archibald u. McIntosh, Journ. Amer. Chem. Soc. **26**, 305 [1904].

15) R. Schiff, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **220**, 332 [1883].

16) Linebarger, Amer. Chem. Journ. **18**, 438 [1896].

17) Brühl, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 158 [1897].

18) J. Wade u. H. Tinnemore, Journ. Chem. Soc. **95**, 1842 [1909].

19) Sidney Young, Zeitschr. f. physikal. Chemie **70**, II, 620 [1910].

20) Batelli, Atti della R. Accad. dei Lincei Roma [5] **16**, I, 243 [1907].

21) Batelli, Physikal. Zeitschr. **9**, 671 [1908].

22) A. C. Oudemans, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **4**, 274 [1885]. — Bein, Abhandl. d. Kaiserl. Normaleichungskommission **1908**, 1—42; Chem. Centralbl. **1908**, II, 1994. — E. H. Amagat, Zeitschr. f. physikal. Chemie **2**, 246 [1888].

23) Ramsay u. Young, Jahresber. d. Chemie **1886**, 203.

24) Travers u. Usher, Proc. Roy. Soc. **78**, Ser. A, 247 [1906].

25) Centnerzwer, Zeitschr. f. physikal. Chemie **49**, 199 [1904]; **55**, 303 [1906].

26) F. B. Young, Phyl. Mag. [6] **20**, 793 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, II, 1854.

27) R. Schiff, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **223**, 74 [1884].

28) Brühl, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 158 [1897].

29) Spring, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **16**, 1 [1895]. — Kazay, Pharmaz. Post **40**, 531 [1907]; Chem. Centralbl. **1907**, II, 773.

30) H. Gilbert, Zeitschr. f. physikal. Chemie **24**, 385 [1897].

31) Drude, Zeitschr. f. physikal. Chemie **23**, 308 [1897]. — Abegg, Wied. Annalen **60**, 56 [1897]. — Dewas u. Fleming, Chem. Centralbl. **1897**, II, 564; **1898**, I, 546. — H. Merczyng, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **149**, 981 [1909].

= 1220¹⁾. Oberflächenenergie²⁾. Mol.-Gewicht und Leitfähigkeit in konz. Schwefelsäure³⁾.

12 T. Wasser lösen bei 17,5° 1 T. Äther und 35 T. Äther 1 T. Wasser. Bei 12° lösen 100 T. abs. Äthers 2 Vol. Wasser⁴⁾. Die Gegenwart von Alkohol im Äther erhöht die Löslichkeit des Äthers in Wasser. Löslichkeit von Äther in Wasser und Wasser in Äther bei wechselnden Temperaturen⁵⁾. Dampfdrucke der Gemische mit Wasser⁶⁾. Chloroform, Phenol usw. fallen den Äther aus der wässrigen Lösung⁷⁾. Verteilungskoeffizient des Äthers mit Wasser bei 25° im Mittel = 6,3⁸⁾. In konz. Schwefelsäure ist Äther löslich und kann aus der Lösung durch Zusatz von Eis abgeschieden werden⁹⁾. Bildet mit Luft explosive Gemenge.

Chemische Eigenschaften: Wird beim Glühen mit Zinkstaub in Äthylen und Wasser (resp. Wasserstoff) zerlegt¹⁰⁾. Zerfällt beim Überleiten über gefällte Tonerde bei 300° in Äthylen und Wasser¹¹⁾. Wird durch Platinmohr, Chromsäure oder Salpetersäure zu Essigsäure oxydiert. Oxydation durch Kontaktsubstanzen¹²⁾. Einwirkung von Ozon¹³⁾. Durch Kaliumpermanganat entsteht hauptsächlich Essigsäure, daneben Oxal- und Kohlensäure¹⁴⁾. Brom bildet Monobromaldehyd¹⁵⁾. Mit Jodwasserstoffsäure in flüssigem oder festem Zustand bildet er fast quantitativ Äthyljodid¹⁶⁾. Nachweis von Peroxyden im Äther¹⁷⁾. Auf der Peroxydbildung beruht die oxydierende Wirkung unreinen Äthers¹⁸⁾. Seine Reinigung von oxydierenden Substanzen erfolgt durch Schütteln mit Eisenoxydulhydrat¹⁹⁾. Wasser wirkt schon bei gewöhnlicher Temperatur auf Äther unter Bildung geringer Mengen von Alkohol²⁰⁾. Bildet mit Ferrocyanwasserstoffsäure eine Verbindung²¹⁾. Additionsverbindung mit Salzsäure²²⁾; mit Aluminiumchlorid und Aluminiumbromid²³⁾; mit Zinntetrachlorid²⁴⁾. Mit Halogenen entstehen Additionsverbindungen vom Typus: $(C_2H_5)_2O \cdot Cl_2$ ²⁵⁾. Durch Einwirkung von Eisenchlorid im Licht geht Äther wahrscheinlich in $C_2H_4(OH)Cl$, C_2H_5Cl und C_4H_{10} über²⁶⁾. Er reagiert unter dem Einfluß der stillen elektrischen Entladung rasch unter Gasentwicklung.

- 1) Winther, Zeitschr. f. physikal. Chemie **60**, 590 [1907].
 2) Whittaker, Proc. Roy. Soc., Ser. A **81**, 21 [1908].
 3) Hantzsch, Zeitschr. f. physikal. Chemie **61**, 257 [1907]; **65**, 41 [1909].
 4) Napier, Bulletin de la Soc. chim. **29**, 122 [1879].
 5) J. Schunke, Zeitschr. f. physikal. Chemie **14**, 334 [1894]. — Tollocko, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 808 [1895]. — Herz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 2671 [1898]. — Klobbie, Zeitschr. f. physikal. Chemie **24**, 615 [1899].
 6) Marschall, Proc. Chem. Soc. **22**, 154 [1906]; Bose, Physikal. Zeitschr. **8**, 951 [1908].
 7) Fühner, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 887 [1909].
 8) Baur u. Marschall, Arbeiten aus d. Kaiserl. Gesundheitsamt **24**, 572 [1906].
 9) Riedel, D. R. P. 52 982.
 10) Jahn, Monatshefte f. Chemie **1**, 675 [1880].
 11) Senderens, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **146**, 1211 [1908].
 12) Orlow, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **40**, 799 [1908]; Chem. Centralbl. **1908**, II, 1500.
 13) Harries, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **343**, 311 [1905].
 14) Denis, Amer. Chem. Journ. **38**, 561 [1907].
 15) Manguin, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **147**, 744 [1908].
 16) Cotrell u. Rogers, Amer. Chem. Journ. **21**, 64 [1899].
 17) Jorissen, Journ. de Pharm. de Liège **10**, No. 2; Chem. Centralbl. **1903**, I, 1278. — Mylius, Zeitschr. f. anorgan. Chemie **55**, 233 [1907].
 18) A. J. Rossolimow, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **38**, 774 [1905]. — Ditz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **38**, 1409 [1905].
 19) G. Garbarini, Bulletin de l'Assoc. de Chim. de Sucr. et Dist. **26**, 1165 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, II, 1126.
 20) Lieben, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **165**, 136 [1873].
 21) Chrétien u. Guinchaut, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **136**; **1673**; **137**, 65 [1903]. — McIntosh, Journ. Amer. Chem. Soc. **30**, 1097 [1908].
 22) Archibald u. McIntosh, Proc. Chem. Soc. **20**, 139 [1904]; Journ. Chem. Soc. **85**, 919 [1904]. — McIntosh, Journ. Amer. Chem. Soc. **27**, 1013 [1905]; Journ. of physiol. Chemistry **12**, 167 [1908].
 23) Walker u. Spencer, Journ. Chem. Soc. **85**, 1106 [1904].
 24) Ellis, Chem. News **95**, 241 [1907].
 25) Douglas u. McIntosh, Proc. Chem. Soc. **21**, 64, 120 [1905]. — Tschelinzew u. Konowalow, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **41**, 131; Chem. Centralbl. **1909**, I, 1680. — McIntosh, Journ. Amer. Chem. Soc. **32**, 1330 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, II, 1651.
 26) Benrath, Journ. f. prakt. Chemie [2] **72**, 220 [1905].

Das Gas besteht hauptsächlich aus Methan und Wasserstoff neben ungesättigten Kohlenwasserstoffen und Kohlenoxyd¹⁾. Aus Äther und Ammoniak entsteht unter dem Einfluß der stillen elektrischen Entladung eine dicke dunkelrote klare Flüssigkeit von unangenehm, aminartigem Geruch²⁾.

Methyläthyläther (Mol.-Gew. 60,06) $C_3H_8O = CH_3OC_2H_5$. Aus Methyljodid und Natriumäthylat oder Natriummethylat und Äthyljodid³⁾, bei der Einwirkung von Silberoxyd auf ein äquivalentes Gemenge von Methyl- und Äthyljodid⁴⁾. Bildet mit Bromwasserstoff und mit Jodwasserstoff krystallinische Verbindungen $(CH_3C_2H_5)O \cdot HJ$ und $(CH_3C_2H_5)O \cdot HBr$ ⁵⁾. Siedep. 10,8°; spez. Gew. 0,7252 bei 0°⁶⁾. Abs. Siedetemperatur 167,7°⁷⁾.

Die Äther des Äthylalkohols mit höheren Alkoholen sind bei diesen abgehandelt.

Ester anorganischer Säuren: Unterchlorigsäureäthylester (Mol.-Gew. 80,50) C_2H_5ClO . Bildet sich beim Einleiten von Chlor in kalte wässrig-äthylalkoholische Natronlauge⁸⁾. Gelbe, heftig riechende Flüssigkeit. Siedep. 36° bei 752 mm⁹⁾.

Überchlorsäureäthylester (Mol.-Gew. 128,50) $C_2H_5ClO_4$. Entsteht beim Destillieren von Bariumperchlorat mit äthylschwefelsaurem Barium¹⁰⁾. Siedep. 74°. Ungemein zersetzliches Öl.

Salpetersäureäthylester (Äthylnitrit, Salpeterigäther) (Mol.-Gew. 75,05) $C_2H_5O_2N = C_2H_5ONO$. Einwirkungsprodukt von Salpetersäure und salpetriger Säure auf Alkohol. Bildet sich auch bei der Umsetzung von Natriumnitrit mit Magnesiumsulfat und Zinksulfat in alkoholischer Lösung¹¹⁾; bei der Einwirkung der Natrium-, Kalium-, Barium- und Calciumsalze der Äthylschwefelsäure auf die Alkali- und Erdalkalininitrite¹²⁾; aus Kobaltkaliumnitrit und alkoholischer Chloroplatinsäure¹³⁾.

Darstellung: Aus Alkohol, verdünnter Schwefelsäure, Natriumnitrit und Wasser¹⁴⁾. Flüssigkeit. Siedep. 17°¹⁵⁾; spez. Gew. 0,300 bei 15,5°¹⁶⁾. Wird als Spiritus aetheris nitrosi, Spiritus nitri dulcis als Geschmackskorrigens gebraucht. Wird durch Alkalien sowohl in wässriger wie in alkoholischer Lösung nur langsam angegriffen; durch Wasser und Säuren sehr rasch verseift¹⁷⁾.

Salpetersäureäthylester (Salpeteräther) (Mol.-Gew. 91,05) $C_2H_5O_3N = C_2H_5ONO_2$. Aus Weingeist und Salpetersäure in Gegenwart von Harnstoff¹⁸⁾. Aus Triäthylthiophosphorsäure und Silbernitrat¹⁹⁾; aus Jodäthyl und Silbernitrat bei Abwesenheit eines Lösungsmittels²⁰⁾. Flüssigkeit. Schmelzpt. —112° (korr.)²¹⁾. Siedep. 86,3° bei 728,4 mm; spez. Gew. 1,1322 bei 0°; 1,1123 bei 15,5°²²⁾. Siedep. 87,6°. Spez. Gew. 1,1305 bei 4°; 1,1159 bei 15°; 1,1044 bei 25°²³⁾. Molekularbrechungsvermögen: 31,26²⁴⁾. Oberflächenspannung²⁵⁾. Ist bei

1) S. M. Losanitsch, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 4394 [1909].

2) S. M. Losanitsch, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **43**, 1871 [1910].

3) Williamson, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **81**, 77 [1852].

4) Würtz, Jahresber. d. Chemie **1856**, 563.

5) D. McIntosh, Journ. Amer. Chem. Soc. **30**, 1097 [1908].

6) Dobriner, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **243**, 2 [1888].

7) Nadeschdin, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **15**, II, 27 [1883].

8) Sandmeyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 1768 [1875]; **19**, 858 [1876].

9) Nef, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **287**, 298 [1895].

10) Roscoe, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **124**, 124 [1862].

11) J. Matuschek, Chem.-Ztg. **29**, 115 [1905]; Chem. Centralbl. **1905**, I, 798.

12) P. Ch. Ray u. P. Neogi, Proc. Chem. Soc. **22**, 259 [1906].

13) Hofmann u. Burger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 3298 [1907].

14) Wallach u. Otto, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **253**, 251 [1889]. — Dunstan u. Dymond, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, II, 515 [1888]. — Feldhaus, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **126**, 71 [1863].

15) Mohr, Jahresber. d. Chemie **1854**, 561. — Brown, Jahresber. d. Chemie **1856**, 575.

16) E. Kopp, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **64**, 321 [1847].

17) W. M. Fischer, Zeitschr. f. physikal. Chemie **65**, 61 [1908].

18) Millon, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **47**, 373 [1843]. — Lossen, Annalen d. Chemie u. Pharmazie, Suppl. **6**, 220 [1866]. — Bertoni, Jahresber. d. Chemie **1876**, 333.

19) P. Pistschimuka, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 3854 [1908].

20) E. Biron, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **32**, 676 [1900]; Chem. Centralbl.

1901, I, 366.

21) B. v. Schneider, Zeitschr. f. physikal. Chemie **22**, 233 [1897].

22) Kopp, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **98**, 367 [1856].

23) Perkin, Journ. Chem. Soc. **55**, 682 [1887].

24) Kanonikow, Journ. f. prakt. Chemie [2] **31**, 359 [1885]. — Löwenherz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 2180 [1890]. — Brühl, Zeitschr. f. physikal. Chemie **16**, 214 [1895].

25) P. Walden, Chem. Centralbl. **1909**, I, 888.

gewöhnlicher Temperatur in Wasser bis zu 1% löslich. Wird durch Wasser und durch verdünnte Salpetersäure bei Zimmertemperatur nur spurenweise verseift; im Status nasc. wird es jedoch schon bei niedrigeren Temperaturen erheblich angegriffen¹⁾. Durch Äthylnitrat und Aluminiumchlorid werden Benzol, Toluol usw. nitriert²⁾. Eine alkoholische Lösung des Nitrates wird durch alkalische Natrium-Arsenitlösung zu Äthylnitrit reduziert³⁾. Wird durch Zinn und Salzsäure zu Hydroxylamin und anderen Basen reduziert⁴⁾.

Äthylschweflige Säure (Mol.-Gew. 110,12) $C_2H_5O_3S = C_2H_5OSO_2H$. Das Kalium bzw. Natriumsalz bildet sich, wenn man trocknes Schwefeldioxyd in eine Lösung von Kalium oder Natrium in ganz abs. Alkohol einleitet⁵⁾.

Diäthylsulfid (Mol.-Gew. 138,15) $C_4H_{10}O_3S = SO(OC_2H_5)_2$. Aus Thionylchlorid und abs. Alkohol bei 80—90°⁶⁾ Siedep. 161,3°. Spez. Gew. 1,1063 bei 0°⁷⁾. Siedep.₃₀ = 69°; Siedep.₂₅ = 65°; Siedep.₁₃ = 51°; Siedep.₇₆₀ = 158°; $D_4^0 = 1,1054$. Wird durch 20proz. Kalilauge rasch verseift, wobei zunächst ausschließlich Kaliumsulfid entsteht⁸⁾.

Äthylschwefelsäure, Ätherschwefelsäure (Mol.-Gew. 126,12) $C_2H_5O_4S = C_2H_5 \cdot O \cdot SO_2 \cdot OH$.

Bildung: Beim Erwärmen von konz. Schwefelsäure mit abs. Alkohol auf dem Wasserbad und Neutralisation mit Bariumcarbonat, Bleicarbonat oder Calciumcarbonat⁹⁾. Isolierung der freien Säure aus dem Bleisalz mittels Schwefelwasserstoff. Reaktionsverlauf bei der Bildung der Äthylschwefelsäure¹⁰⁾. Sie entsteht ferner aus Chlorsulfonsäure und Äthylalkohol¹¹⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: In Wasser leicht löslicher Sirup; spez. Gew. 1,316 bei 16°. Elektrisches Leitvermögen¹²⁾. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in Alkohol und Schwefelsäure; beim Kochen mit Alkohol auf 140° in Äther und Schwefelsäure; liefert beim Erhitzen Schwefeldioxyd, Kohlensäure, Kohlenoxyd und Äthylen¹³⁾.

Die Salze der Äthylschwefelsäure sind in Wasser leicht löslich¹⁴⁾. Einige bilden mit Flußsäure Additionsprodukte wie $SO_4(C_2H_5)_2K \cdot HF$ ¹⁴⁾.

Äthylschwefelsaures Natrium¹⁵⁾ $C_2H_5O_4SNa + H_2O$. Krystallisiert mit 1 Mol. Krystallwasser. Wird zum Nachweis von Spuren von Borsäure, Ameisensäure, Essigsäure, Buttersäure, Valeriansäure, Pelargonsäure, Oxalsäure, Benzoesäure, Salicylsäure, Zimtsäure und auch β -Naphthol verwendet¹⁶⁾. Wird vom Organismus unverändert wieder ausgeschieden¹⁷⁾.

Schwefelsäurediäthylester (Diäthylsulfat) (Mol.-Gewicht 154,15) $C_4H_{10}O_4S = SO_2(OC_2H_5)_2$. Bildet sich bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Alkohol¹⁸⁾; aus

1) E. Biron, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **32**, 676 [1900]; Chem. Centralbl. **1901**, I, 365.

2) E. Boedtker, Bulletin de la Soc. chim. [4] **3**, 726 [1908].

3) A. Gutmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 2052 [1908].

4) Lossen, Annalen d. Chemie u. Pharmazie Suppl. **6**, 220 [1866].

5) Rosenheim u. Liebknecht, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 408 [1898].

6) Warlitz, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **143**, 74 [1867]. — A. Arbusow, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **41**, 429 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, II, 684.

7) Carius, Journ. f. prakt. Chemie [2] **2**, 279 [1870].

8) A. Arbusow, Journ. de russ. physikal.-chem. Gesellschaft **41**, 429 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, II, 684.

9) Berthelot, Bulletin de la Soc. chim. **19**, 295 [1873].

10) A. Kailan, Monatshefte f. Chemie **30**, 1 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, I, 989.

11) Claesson, Journ. f. prakt. Chemie [2] **19**, 245 [1879].

12) Ostwald, Zeitschr. f. physikal. Chemie **1**, 76, 81 [1887].

13) W. Ramsay u. Rudolf, Proc. Chem. Soc. **16**, 177 [1900].

14) Köhler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 1929 [1878]. — Marchand, Poggendorffs Annalen **32**, 456 [1834]; **41**, 495 [1837]. — J. E. Alén, Oefversigt af Kongl. Vetenskaps-Akademiens Förhandlingar **1880**, Nr. 8, Stockholm; Jahresber. d. Chemie **1883**, 1238. — Regnault, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **25**, 41 [1838]. — Krafft u. Bourgeois, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 474 [1892]. — Schabus, Jahresber. d. Chemie **1854**, 560. — Marignac, Jahresber. d. Chemie **1855**, 608.

15) R. F. Weinland u. G. Kapeller, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **315**, 357 [1901].

16) V. Castellana, Gazzetta chimica ital. **36**, I, 106 [1906]; Chem. Centralbl. **1906**, I, 1187.

17) E. Salkowski, Archiv f. d. ges. Physiol. **4**, 91 [1871]; Virchows Archiv **66**, 316 [1876].

18) Villiers, Bulletin de la Soc. chim. **34**, 26 [1881]. — Claesson u. Lundwall, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **13**, 1699 [1880].

Silbersulfat und Äthyljodid¹⁾; aus Alkohol und Äthylschwefelsäurechlorid²⁾. Flüssigkeit mit Pfefferminzgeruch; erstarrt krystallinisch. Schmelztp. gegen $-24,5^{\circ}$ ³⁾. Siedet unter Zersetzung bei 208° ; $113,5^{\circ}$ bei 31 mm; 118° bei 40 mm; $120,5^{\circ}$ bei 40 mm³⁾. Spez. Gew. 1,1837 bei 19° ²⁾. Unlöslich in Wasser, von dem es in der Kälte nur sehr langsam zersetzt wird. Beim Kochen mit Wasser zerfällt es in Alkohol und Äthylschwefelsäure, ebenso beim Erwärmen mit Barytwasser⁴⁾.

Äthylselenige Säure (Mol.-Gewicht 157,24) $C_2H_6O_3Se = C_2H_5O \cdot SeO \cdot OH$. Das Ammoniumsalz bildet sich bei der Einwirkung von Ammoniak auf ein Gemisch von Alkohol und Selendioxyd. Sehr hygroskopische Krystalle⁵⁾.

Selenigsäurediäthylester (Mol.-Gew. 185,28) $C_4H_{10}O_3Se = SeO(OC_2H_5)_2$. Aus $SeOCl_2$ (in trockenem Äther) und Natriumäthylat (bei $180-190^{\circ}$ getrocknet) oder aus Silberselenit und Jodäthyl durch Erhitzen auf 85° im Rohr⁶⁾. Dickflüssig. Siedet unter Zersetzung bei $183-185^{\circ}$. Spez. Gew. 1,49 bei $16,5^{\circ}$. Wird durch Wasser leicht und vollständig gespalten.

Äthylselensäure $C_2H_6O_4Se = C_2H_5O \cdot SeO_2 \cdot OH$. Aus Alkohol und Selensäure⁷⁾. Sehr unbeständig.

Äthylphosphorige Säure $C_2H_7O_3P$. Aus Phosphortrichlorid und Alkohol⁸⁾.

Phosphorigsäurediäthylester (Mol.-Gew. 138,09) $C_4H_{11}O_3P = (C_2H_5O)_2PHO$. Aus Phosphortrioxyd und abs. Alkohol⁹⁾; aus phosphorigsaurem Blei und Jodäthyl¹⁰⁾; Siedep. $184-185^{\circ}$. Spez. Gew. 1,0749 bei $15,5/4^{\circ}$ ⁹⁾. Siedep. $80-85^{\circ}$ bei 15 mm. Spez. Gew. 1,0555 bei $20,5^{\circ}$ ¹⁰⁾. Aus Phosphortrichlorid und Natriumalkoholat¹¹⁾. Siedep._{754,5} = $187-188^{\circ}$; $D_0^{\circ} = 1,0912$; $D_0^{20} = 1,0722$. Farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit mit angenehmem ätherischen Geruch. In Wasser und organischen Solvenzien leicht löslich; zersetzt sich teilweise bei der Destillation¹¹⁾. In ätherischer Lösung mit Natrium, in wässriger Lösung mit Silbernitrat und etwas Ammoniak behandelt, entstehen aus dem Ester Salze¹²⁾.

Phosphorigsäuretriäthylester $C_6H_{15}O_3P$ (Mol.-Gewicht 166,12) = $(C_2H_5O)_3P$. Aus Phosphortrichlorid und abs. Alkohol oder Natriumalkoholat¹³⁾. Flüssigkeit mit ätherischem Geruch. Siedep. bei 191° (bei 188° im Wasserstoffstrome). Spez. Gew. 1,075¹³⁾. Siedep. $192-195^{\circ}$ ($189-192^{\circ}$ im Wasserstoffstrome)¹⁴⁾. $n_D = 1,41074$ bei $13,4^{\circ}$ ¹⁵⁾. Siedep.₇₄₁ = $155,5-156,5^{\circ}$; $D_0^{\circ} = 0,9777$; $D_0^{17} = 0,9605$. Unlöslich in Wasser; löslich in organischen Solvenzien¹¹⁾. Verwandelt sich unter Sauerstoffabsorption direkt in Triäthylphosphat¹⁶⁾; zeigt bleichende Eigenschaften.

Unterphosphorsäuremonoäthylester (Mol.-Gewicht 190,06) $C_2H_8O_6P_2 = C_2H_5OP_2 \cdot O_2(OH)_3$. Bildet sich bei 8tägigem Stehen des Triäthylesters bei 40° mit Wasser und Calciumcarbonat¹⁷⁾.

Unterphosphorsäuretetraäthylester (Mol.-Gewicht 274,16) $C_8H_{20}O_6P_2 = (C_2H_5O)_4P_2O_2$. Dickflüssig. Spez. Gew. 1,1170 bei 15° ¹⁷⁾.

1) Stempnewsky, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 514 [1878].

2) Claesson, Journ. f. prakt. Chemie [2] **19**, 257 [1879].

3) Villiers, Bulletin de la Soc. chim. **34**, 26 [1881].

4) R. Hübner, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **223**, 208 [1883].

5) Divers u. Hada, Journ. Chem. Soc. **75**, 538 [1899].

6) Michaelis u. Landmann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **241**, 156 [1888].

7) Fabian, Annalen d. Chemie u. Pharmazie Suppl. **1**, 244 [1861].

8) Würtz, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **58**, 72 [1846].

9) Thorpe u. North, Journ. Chem. Soc. **57**, 634 [1890].

10) Michaelis u. Becker, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 1005 [1897].

11) A. Arbusow, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **38**, 161 [1906]; Chem. Centralbl. **1906**, II, 750.

12) N. Levitzky, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **35**, 211 [1903]; Chem. Centralbl. **1903**, II, 22.

13) Railton, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **92**, 348 [1854]. — Zimmermann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **175**, 10 [1875]. — Jähne, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **256**, 272 [1889]. — A. Arbusow, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **38**, 161 [1906]; Chem. Centralbl. **1906**, II, 750.

14) Jähne, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **256**, 272 [1889].

15) Zechini, Gazzetta chimica ital. **24**, I, 37 [1894].

16) Geuther u. Hergt, Jahresber. d. Chemie **1876**, 207.

17) Sängner, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **232**, 14 [1886].

Phosphorsäuremonoäthylester (Mol.-Gewicht 126,06) $C_2H_7O_4P = C_2H_5OPO(OH)_2$. Aus sirupdicker Phosphorsäure und Alkohol¹⁾. Äußerst zerfließliche, faserige Krystallmasse.

Salze: ²⁾ Molekulare Leitfähigkeit³⁾.

Phosphorsäurediäthylester (Mol.-Gewicht 154,09) $C_4H_{11}O_4P = PO(OC_2H_5)_2OH$. Aus Phosphorperoxyd und abs. Alkohol⁴⁾.

Phosphorsäuretriäthylester, Triäthylphosphat (Mol.-Gewicht 182,12) $C_6H_{15}O_4P = (C_2H_5O)_3PO$. Bildet sich beim Erhitzen von diäthylphosphorsäurem Blei⁵⁾. Aus Silberphosphat und Äthyljodid⁶⁾. Aus Phosphoroxchlorid und Natriumäthylat⁷⁾. Aus Phosphorperoxyd und abs. Alkohol⁸⁾. Aus Natriumäthylat und Phosphortrichlorid⁹⁾. Farblose, angenehm riechende Flüssigkeit. Siedep.₂₅ = 103°; Siedep.₅₀ = 123°; Siedep.₁₁₂ = 146°; Siedep.₁₈₈ = 161°; Siedep.₄₇₅ = 190°; Siedep.₇₇₅ = 211,5°; $D^0 = 1,029$; $D^{12,5} = 1,0785$; $D^{55} = 1,0214$; $D^{85} = 1,0044$ ¹⁰⁾. Wird durch Wasser in Diäthylphosphorsäure umgewandelt¹¹⁾. Nach Arbusow ist der Ester eine fast geruchlose Flüssigkeit, die mit Wasser in jedem Verhältnis mischbar ist⁹⁾.

Arsenigsäuretriäthylester (Mol.-Gewicht 110,12) $C_6H_{15}O_3As = (C_2H_5O)_3As$. Aus Äthyljodid und Silberarsenit; aus Arsenrichlorid und Natriumäthylat; aus Kieselsäureäthylester und arseniger Säure¹²⁾. Auch beim Erhitzen von Arsenioxyd mit Äthylalkohol entsteht der Arsenigsäureester in geringer Menge¹³⁾; in etwas besserer Ausbeute erhält man ihn, wenn man noch wasserfreies Kupfersulfat zusetzt¹⁴⁾. Siedep. 165—166°. Spez. Gew. 1,224 bei 0°/4°. Wird durch Wasser sofort zerlegt.

Arsensäure-Triäthylester (Mol.-Gewicht 126,12) $C_6H_{15}O_4As = (C_2H_5O)_3AsO$. Siedep. 235—238°. Spez. Gew. 1,3264 bei 0°. Wird durch Wasser in Alkohol und Arsensäure zerlegt¹²⁾.

Äthylantimonit (Mol.-Gewicht 255,32) $Sb(OC_2H_5)_3$. Es bildet sich beim Erhitzen von Alkohol mit Antimontrioxyd und wasserfreiem Kupfersulfat. Farblose Flüssigkeit. Siedep. 115—120°. Wird durch Wasser zersetzt; löst sich leicht in den gebräuchlichen Lösungsmitteln¹⁵⁾.

Borsäuremonoäthylester (Mol.-Gewicht 72,04) $C_2H_5O_2B = C_2H_5O \cdot BO$. Aus Bortrioxyd und Alkohol oder Triäthylester. Sirupöse Flüssigkeit, sehr hygroskopisch; siedet unter Zersetzung¹⁶⁾.

Borsäuretriäthylester (Mol.-Gewicht 88,04) $C_6H_{15}O_3B = (C_2H_5O)_3B$. Aus Bortrioxyd und abs. Alkohol durch 24stündiges Erhitzen im Autoklaven auf 110—120°¹⁷⁾. Siedep. 120°. Spez. Gew. 0,887 bei 0°; 0,861 bei 26,5°¹⁶⁾. Siedep. 119,5°. Spez. Gew. 0,887 bei 0°¹⁷⁾; 0,88633 bei 0°/4°¹⁸⁾. $n_D = 1,38076$ ¹⁹⁾. Einwirkung auf magnesiumorganische Verbindungen²⁰⁾.

1) Pelouze, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **6**, 129 [1833]. — Liebig, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **6**, 129 [1833]. — Vögeli, *Jahresber. d. Chemie* **1847/48**, 694. — Lossen u. Köhler, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **262**, 209 [1891].

2) Church, *Jahresber. d. Chemie* **1865**, 472. — Pelouze, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **6**, 129 [1833]. — Cavalier, *Compt. rend. de l'Acad. des Sc.* **138**, 762 [1904].

3) P. Carré, *Compt. rend. de l'Acad. des Sc.* **41**, 764 [1905].

4) Vögeli, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **69**, 183 [1849]. — Cavalier, *Compt. rend. de l'Acad. des Sc.* **126**, 1214 [1898].

5) Vögeli, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **69**, 190 [1849].

6) Clermont, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **91**, 376 [1854].

7) Limpricht, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **134**, 347 [1865].

8) Carius, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **137**, 121 [1866].

9) A. Arbusow, *Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft* **38**, 161 [1906]; *Chem. Centralbl.* **1906**, II, 750.

10) J. Cavalier, *Annales de Chim. et de Phys.* [7] **18**, 449 [1900].

11) Geuther, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **224**, 275 [1884]. — Jähne, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **256**, 275 [1889].

12) Crafts, *Bulletin de la Soc. chim.* **14**, 99 [1870].

13) Auger, *Compt. rend. de l'Acad. des Sc.* **143**, 907 [1907].

14) W. R. Lang, Mackey u. Gortner, *Journ. Chem. Soc.* **93**, 1364 [1908].

15) J. F. Mac Key, *Journ. Chem. Soc.* **95**, 604 [1909].

16) Schiff, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie Suppl.* **5**, 172 [1867].

17) Capaux, *Compt. rend. de l'Acad. des Sc.* **127**, 719 [1898]. — Schiff, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie, Suppl.* **5**, 158 [1867].

18) Ghiza, *Gazzetta chimica ital.* **23**, II, 9 [1893].

19) Ghiza, *Gazzetta chimica ital.* **23**, I, 456 [1893].

20) E. Khotinsky u. M. Melamed, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **42**, 3090 [1909].

Diäthylsilicat (Mol.-Gewicht 134,38) $C_4H_{10}O_3Si = (C_2H_5O)_2SiO$. Flüssigkeit. Siedep. 360° . Spez. Gew. 1,079 bei 24° 1).

Tetraäthylsilicat (Mol.-Gewicht 208,46) $C_8H_{20}O_4Si = (C_2H_5O)_4Si$. Siedep. 165° . Spez. Gew. 0,933 bei 20° 1). Wird durch Wasser langsam zerlegt 2).

Ester des Äthylalkohols mit organischen Säuren s. bei diesen.

Für die Unterscheidung von anderen Alkoholen sind wichtig:

Benzoessäureäthylester (Mol.-Gewicht 150,08) $C_9H_{10}O_2 = C_2H_5OCOC_6H_5$. Entsteht beim Kochen von Benzoesäure mit Alkohol bei Anwesenheit von etwas Schwefelsäure 3). Siedep. $212,9^\circ$ bei 745,5 mm. Spez. Gew. 1,0657 bei 0° ; 1,0556 bei $10,5^\circ$ 4).

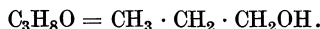
p-Nitrobenzoessäureäthylester (Mol.-Gewicht 195,08) $C_9H_9O_4N = C_2H_5O \cdot COC_6H_4NO_2$. Entsteht beim Kochen von Alkohol mit p-Nitrobenzoylchlorid. Triklone Krystalle. Schmelzpunkt 57° 5).

Carbanilsäureäthylester (Phenylurethan) (Mol.-Gewicht 165,10) $C_9H_{11}O_2N = C_2H_5OCONHC_6H_5$. Aus Phenylisocyanat und Äthylalkohol, ferner aus Cyanameisensäure-ester bei 100° 6), aus Benzamid, Brom und Natriumäthylat 7). Lange Nadeln (aus Wasser). Täfelchen (aus 90 proz. Alkohol). Schmelzp. $51,5-52^\circ$ 8). Siedep. $237-238^\circ$ unter geringer Zersetzung 9). Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther. Erhitzt man Phenylurethan mit Aminen $NH_2 \cdot R$, so werden die entsprechenden Harnstoffe gebildet. $R \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ 10).

Normaler (primärer) Propylalkohol [Propanol (1)].

Mol.-Gewicht 60,06.

Zusammensetzung: 59,94% C, 13,42% H, 26,64% O.



Vorkommen: Im Weintreiberfuselöl 11). Im Vorlauf des Rohspiritusfuselöls 12). Im Fuselöl aus Eiche 13), aus Kartoffeln und Korn 14). 1 l Kornfuselöl enthält 36,9 g, 1 l Kartoffelfuselöl 68,54 g. In den Fuselölen der verschiedensten Gärmaterialien 15). Im Kognak 16).

Bildung: Bei der Einwirkung von Äthylmagnesiumbromid auf Trioxymethylen 17). Bei der Einwirkung von Wasser auf das Reaktionsprodukt von Trioxymethylen und Zinkäthyl 18). Bei der Destillation von Trimethylen, Schwefelsäure und Wasser 19). Beim Erhitzen von Allylalkohol mit Ätzkali 20). Bei der Reduktion von Allylalkohol mit Aluminiumspänen in

1) Friedel u. Crafts, *Annales de Chim. et de Phys.* [4] **9**, 5 [1866].

2) Stokes, *Amer. Chem. Journ.* **13**, 244 [1891].

3) E. Fischer u. Speier, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **28**, 3253 [1895].

4) Kopp, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **94**, 307 [1855].

5) Wilbrand u. Beilstein, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **128**, 297 [1863].

6) Weddige, *Journ. f. prakt. Chemie* [2] **10**, 207 [1874].

7) Jeffreys, *Amer. Chem. Journ.* **22**, 41 [1899].

8) Wilm u. Wischin, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **147**, 157 [1868].

9) Hofmann, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **3**, 654 [1870].

10) Manuelli u. Comanducci, *Gazzetta chimica ital.* **29**, II, 136 [1899].

11) Chancel, *Jahresber. d. Chemie* **1853**, 503; *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **151**, 298 [1869].

12) Kramer u. Pinner, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **3**, 75 [1870]. — Fittig, *Jahresber. d. Chemie* **1868**, 435. — Pierre u. Puchot, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **163**, 265 [1872].

13) Rudakow u. Alexandrow, *Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft* **36**, 207 [1904]; *Chem. Centralbl.* **1904**, 1481.

14) Kruis u. Rayman, *Zeitschr. f. Spiritusindustrie* **19**, 131 [1896]. — R. C. Schüpphaus, *Journ. Amer. Chem. Soc.* **14**, 45 [1892].

15) Eine Zusammenstellung der Mitteilungen über die Zusammensetzung der Fuselöle vom Jahre 1785—1893 findet sich bei K. Windisch, *Arbeiten aus d. Kaiserl. Gesundheitsamt* **8**, 140 [1892]; **11**, 825 [1895]. — Pringsheim, *Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenk.* [2] **15**, 300 [1905].

16) Ordonneau, *Compt. rend. de l'Acad. des Sc.* **102**, 217 [1886].

17) V. Grignard, *Thèse de Doctorat, Lyon* 1901; *Annales de Chim. et de Phys.* [7] **24**, 461 [1901]. — V. Grignard u. L. Tissier, *Compt. rend. de l'Acad. des Sc.* **134**, 107 [1902].

18) Tischtschenko, *Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft* **19**, 483 [1887].

19) Gustavson, *Journ. f. prakt. Chemie* [2] **36**, 301 [1887].

20) Tollens, *Zeitschr. f. Chemie* **6**, 457 [1870]; **7**, 249 [1871].

25 proz. Kalilauge¹⁾. Aus Propionsäureanhydrid²⁾ und Propionsäurealdehyd³⁾ durch Reduktion mit Natriumamalgam. Bei der Elektrolyse von Natriumbutyrat⁴⁾.

Er entsteht in kleiner Menge bei der Gärung von Glycerin durch den *Bacillus butylicus*⁵⁾; von Zucker durch *Clostridium pastorianum*⁶⁾. Bei der Einwirkung von Kartoffelbakterien auf Zucker⁷⁾. Wahrscheinlich durch hitzebeständige Mikroben im Mehl von der Art der Kartoffelheubacillen und des *Saccharobutyricus mobilis non liquefaciens* aus Kartoffelbrei⁸⁾.

Darstellung: Aus dem Fuselöl durch fraktionierte Destillation.

Erkennung: Bei Gegenwart von Schwefelsäure gibt der Normalpropylalkohol mit Furfurol⁹⁾, Salicylaldehyd, Benzaldehyd, Anisaldehyd und Vanillin rotviolette Färbungen. Auch die höheren Alkohole zeigen ähnliche Reaktionen, jedoch gibt Normalpropylalkohol eine bedeutend schwächere Färbung als der Isoamylalkohol¹⁰⁾. Man kann die Identifizierung des Propylalkohols zweckmäßig durch Überführung in das Jodid bewerkstelligen, das durch Behandlung des Alkohols mit Jodphosphor entsteht¹¹⁾.

Bestimmung: Man isoliert den Alkohol durch fraktionierte Destillation und wägt ihn als solchen oder nach der Verwandlung in das entsprechende Jodid¹²⁾.

Physiologische Eigenschaften: *Bacterium aceti* oxydiert ihn zu Propionsäure. (Diese Oxydation gelingt auch beim Äthylalkohol, aber nicht beim Holzgeist und Isobutylalkohol.)¹³⁾ Wird in geringem Maße durch *Allescheria* (*Eurotiopsis*) zersetzt¹⁴⁾. Wird durch Bodensatzhefe nicht assimiliert¹⁵⁾. In 1 proz. Lösung von Normalpropylalkohol sterben Infusorien innerhalb 18 Stunden, Algen nach 3 Tagen¹⁶⁾. Normalpropylalkohol wirkt giftiger auf die Pflanzenzelle als der Isopropylalkohol¹⁷⁾. 0,47% Propylalkohol entsprechen in bezug auf den entwicklungshemmenden Einfluß dieses Alkohols auf die Eier von *Echinus miliaris* 1,44% Äthylalkohol und 3% Methylalkohol¹⁸⁾. Das Richardsonsche Gesetz: „Die Giftwirkung einwertiger Alkohole wächst mit der Kohlenstoffzahl und dem Molekulargewicht“¹⁹⁾ findet auch beim Propylalkohol seine Bestätigung. So bei seiner Einwirkung auf das Flimmerepithel²⁰⁾, auf Hefe²¹⁾, auf Bakterien²²⁾, auf Süßwasser crustaceen²³⁾, auf Kaninchen²⁴⁾. Als Ausnahme ist anzuführen, daß er auf *Sterigmatocystis nigra* schädigender wirken soll als Amylalkohol²⁵⁾. Nach Beobachtungen über die Umwandlungen negativ-heliotropischer Tiere (Süßwasser crustaceen) in positiv-heliotropische ist der Propylalkohol 3 mal wirksamer als der Äthylalkohol und 3 mal weniger als der n-Butylalkohol²⁶⁾. In seiner hämolytischen Wirkung ent-

1) Speranski, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **31**, 423 [1899].

2) Linnemann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **148**, 251 [1868]; **160**, 231 [1871]; **161**, 18 [1872].

3) Rossi, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **159**, 80 [1871].

4) Hofermoest, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **323**, 284 [1902].

5) Fitz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **13**, 1311 [1880]. — Morin, Bulletin de la Soc. chim. **48**, 803 [1887].

6) Winogradsky, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenk. [2] **9**, 54 [1902].

7) Emmerling, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 3535 [1904]; **38**, 953 [1905].

8) Schardinger, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenk. [2] **18**, 748 [1907]; Ch. Centralbl. **1907**, II, 272.

9) G. Guérin, Journ. de Pharm. et de Chim. [6] **21**, 14 [1905].

10) A. Komarowsky, Chem.-Ztg. **27**, 807, 1086 [1905]. — T. Takahashi, Bulletin of the College of Agric. Tokyo **6**, 437. — H. Kreis, Chem.-Ztg. **31**, 999 [1907]; Chem. Centralbl. **1907**, II, 1660.

11) O. Emmerling, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **38**, 954 [1905].

12) Abderhalden, Handb. d. biochem. Arbeitsmethoden **2**, 10 [1909].

13) Brown, Journ. Chem. Soc. **49**, 177 [1886].

14) Laborde, Annales de l'Inst. Pasteur **11**, 1 [1897].

15) E. Laurent, Annales de la Soc. Belg. de Microscopie **14**, 29 [1890].

16) M. Tsukamoto, Journ. of the College of Sc. Tokio **6** [1894]; **7** [1895].

17) A. J. J. Vandevelde, Handelingen van III. Vlamish Natuur- e Geneesk.-Congr., Antwerpen **1899**; Chem. Centralbl. **1900**, I, 861; Arch. intern. de Pharmacodynamie et de Thérapie **7**, 123 [1900]. — K. S. Iwanoff, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenk. [2] **13**, 139 [1904].

18) H. Fühner, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **51**, 1 [1903]; **52**, 69 [1904].

19) Vgl. dieses Werk S. 395.

20) H. Breyer, Archiv f. d. ges. Physiol. **99**, 481 [1903].

21) P. Regnard, Compt. rend. de la Soc. de Biol. [9] **10**, 124 [1889].

22) H. Buchner, Fuchs u. Megele, Archiv f. Hyg. **40**, 347 [1901]. — Wirgin, Zeitschr. f. Hyg. **46**, 149 [1904]. — H. Stadler, Archiv f. Hyg. **73**, 206 [1911].

23) J. Loeb, Biochem. Zeitschr. **23**, 93 [1910].

24) G. Baer, Archiv f. Anat. u. Physiol., Physiol. Abt. **1898**, 283.

25) H. Coupin, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **138**, 389 [1904].

26) J. Loeb, Biochem. Zeitschr. **23**, 93 [1909]; Chem. Centralbl. **1910**, I, 942.

spricht ein 6,5proz. Normalpropylalkohol einem 23,5proz. Methyl- und einem 14,9proz. Äthylalkohol¹⁾. Die desinfektorische Kraft einer 0,5 Normallösung des Propylalkohols entspricht der einer 1,3 und 2,5 Normallösung von Äthyl- bzw. Methylalkohol und einer 0,3 bzw. 0,1 Normallösung von Butyl- und Amylalkohol; sie ist etwa gleichgroß wie die der Isoverbindung. In 30proz. Lösung entfaltet er die größte Wirkung²⁾. In bezug auf die Giftigkeit für eine junge Forellenbrut kommt ein 18proz. Normalpropylalkohol einem 45proz. Äthylalkohol und einem 9proz. Butylalkohol gleich³⁾. In 1- und 2proz. Lösung ruft er bei Injektionen bei Fröschen noch keinerlei narkotische Wirkung hervor⁴⁾. Die letale Dosis pro Kilogramm Tier bei innerlicher Verabreichung beträgt beim Normalpropylalkohol 3,9 g⁵⁾. 9 g Normalpropylalkohol bewirkten bei einem Kaninchen nach 9 Stunden den Tod⁶⁾. Durch Eintauchen von Froschmuskeln in Salzlösungen, die Normalpropylalkohol enthalten, wird die Erregbarkeit der Muskeln durch Induktionsschläge vermindert bzw. vernichtet. Hierbei wirkt der Normalpropylalkohol stärker als Isopropylalkohol⁷⁾. Alkoholdämpfe bewirken bei einem durch Induktionsschläge völlig ermüdeten Froschmuskel eine Kontraktion, der eine Erschlaffung folgt. Die Ursache der Erscheinung ist wahrscheinlich die Gerinnung von Myosin und darauffolgende Lösung des Koagulums. Dabei wirkt Propylalkohol stärker als Äthyl- und Methylalkohol⁸⁾. Sowohl die Pepsin- wie auch die Pankreasverdauung wird durch Propylalkohol verlangsamt⁹⁾. Er wirkt wasserentziehend auf tierische Gewebe. In die Gewebe, in die er gelangt, bewirkt er Gefäßerweiterung; besonders stark in der Bauchhöhle. Er erzeugt — mehr als Methyl- und Äthylalkohol — eine Blutdruckerhöhung in der Radialis eines Oberarmes, dem man einen mit Propylalkohol durchtränkten Verband angelegt hat¹⁰⁾. Nach Untersuchungen an phloridzindiabetischen Hunden bewirkt der n-Propylalkohol fast immer eine Erhöhung der Zuckerausscheidung und stets eine Verminderung der Stickstoffausscheidung¹¹⁾. Wird vom Organismus in geringem Maße als Glykuronsäurederivat ausgeschieden¹²⁾. Physiologische Versuche über die Wirkung des Propylalkohols in Branntwein¹³⁾.

Physikalische Eigenschaften: Stark alkoholisch riechende, mit leuchtender Flamme brennende Flüssigkeit. Siedep. 97,4° (korr.). Spez. Gew. 0,8205 bei 0°; 0,8066 bei 15°. Spez. Gew. 0,8044 bei 20°/4°¹⁴⁾. Siedep. 97,4°. Spez. Gew. 0,8069 bei 17°. Ausdehnungskoeffizient¹⁵⁾. Spez. Gew. 0,8177 bei 0°¹⁶⁾. Siedep. 97,1° bei 752,4 mm; 22,3° bei 16,78 mm; 31,4° bei 30,2 mm; 35,6° bei 39,6 mm; 43,2° bei 62,18 mm¹⁷⁾. Spez. Gew. 0,80798 bei 15°/4°; spez. Gew. 0,80406 bei 20°/4°. Siedep. 97,2° bei 760 mm¹⁸⁾. Schmelzp. —127°¹⁹⁾. Spez. Gew. des wässrigen Propylalkohols: bei 10 Gewichtsprozenten Propylalkohol spez. Gew. 0,9840 bei 20°/4°; bei 30% = 0,9510; bei 50% = 0,9141; bei 52,6% = 0,9044; bei 55% = 0,8995; bei 70% = 0,8697; bei 100% = 0,8051²⁰⁾. Spez. Wärme und Dichte in Gemischen mit Wasser²¹⁾.

Folgende Tabelle enthält durch Interpolation berechnete Dichten von Propylalkohol-Wassergemischen.

- 1) H. Fühner u. E. Neubauer, Centralbl. f. Physiol. **20**, 118 [1906].
- 2) Wirgin, Zeitschr. f. Hyg. **46**, 149 [1904].
- 3) G. Billard u. L. Dieulafé, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **56**, 452 [1904].
- 4) V. Nazari, Atti della R. Accad. dei Lincei Roma [5] **17**, II, 166 [1908]; Arch. di Farmacol. sperim. **7**, 421 [1908].
- 5) Dujardin-Beaumetz, Intern. Kongreß gegen den Alkoholismus, Paris. Referat: Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **10**, 118 [1881]; Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **81**, 192 [1875]; **83**, 80 [1876].
- 6) Schneegans u. v. Mehring, Therapeut. Monatshefte **1892**, 327.
- 7) H. P. Kemp, Proc. Phys. Soc. **1908**, 49.
- 8) H. P. Kemp u. A. D. Waller, Proc. Phys. Soc. **1908**, 43; Journ. of Physiol. **37**, 3 [1908].
- 9) E. Laborde, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **51**, 821 [1899].
- 10) H. Buchner, F. Fuchs u. L. Megele, Archiv f. Hyg. **40**, 347 [1901].
- 11) P. Höckendorff, Biochem. Zeitschr. **23**, 281 [1909]; Chem. Centralbl. **1910**, I, 947.
- 12) Neubauer, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **46**, 133 [1901].
- 13) Hamberg, Physiol. Versuche m. d. flücht. Substanzen, d. sich i. Branntwein finden. Wien 1884
- 14) Brühl, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **203**, 268 [1880].
- 15) Zander, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **214**, 153 [1882].
- 16) Zander, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **224**, 79 [1884].
- 17) Kahlbaum, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 2480 [1883].
- 18) Loomis, Zeitschr. f. physikal. Chemie **32**, 578 [1900].
- 19) Carrara u. Coppadoro, Gazzetta chimica ital. **33**, I, 329 [1903].
- 20) Traube, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 881 [1886].
- 21) A. Doroszewski, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **41**, 958 [1909]; Chem. Centralbl. **1910**, I, 156.

Dichten der Gemische des Propylalkohols mit Wasser¹⁾.

Gewichts- prozent Alkohol	D ₁₅ ¹⁵	Gewichts- prozent Alkohol	D ₁₅ ¹⁵	Gewichts- prozent Alkohol	D ₁₅ ¹⁵
0	1,000 00	34	0,945 96	68	0,876 39
1	0,998 32 168	35	0,943 94 202	69	0,874 36 203
2	0,996 67 165	36	0,941 91 203	70	0,872 34 202
3	0,995 17 150	37	0,939 88 203	71	0,870 32 202
4	0,993 70 147	38	0,937 84 204	72	0,868 30 202
5	0,992 28 142	39	0,935 79 205	73	0,866 28 202
6	0,990 91 137	40	0,933 72 207	74	0,864 26 202
7	0,989 60 131	41	0,931 64 208	75	0,862 23 203
8	0,988 34 126	42	0,929 57 207	76	0,860 19 204
9	0,987 12 122	43	0,927 50 207	77	0,858 14 205
10	0,985 93 119	44	0,925 44 206	78	0,856 09 205
11	0,984 76 117	45	0,923 38 206	79	0,854 05 204
12	0,983 59 117	46	0,921 33 205	80	0,852 00 205
13	0,982 42 117	47	0,919 28 205	81	0,849 95 205
14	0,981 23 119	48	0,917 23 205	82	0,847 90 205
15	0,980 00 123	49	0,915 18 205	83	0,845 85 205
16	0,978 73 127	50	0,913 14 204	84	0,843 80 205
17	0,977 38 135	51	0,911 08 206	85	0,841 75 205
18	0,975 94 144	52	0,909 03 205	86	0,839 69 206
19	0,974 43 151	53	0,906 98 205	87	0,837 61 208
20	0,972 86 157	54	0,904 93 205	88	0,835 51 210
21	0,971 20 166	55	0,902 88 205	89	0,833 39 212
22	0,969 48 172	56	0,900 82 206	90	0,831 24 215
23	0,967 69 179	57	0,898 77 205	91	0,829 08 216
24	0,965 84 185	58	0,896 72 205	92	0,826 90 218
25	0,963 94 190	59	0,894 67 205	93	0,824 71 219
26	0,961 97 197	60	0,892 62 205	94	0,822 51 220
27	0,960 00 197	61	0,890 58 204	95	0,820 31 220
28	0,958 01 199	62	0,888 55 203	96	0,818 01 230
29	0,956 01 200	63	0,886 53 202	97	0,815 61 240
30	0,954 01 200	64	0,884 50 203	98	0,813 11 250
31	0,952 01 200	65	0,882 47 203	99	0,810 53 258
32	0,950 00 201	66	0,880 44 203	100	0,808 04 249
33	0,947 98 202	67	0,878 41 202		

Siedepunkte der Gemische von Propylalkohol + Wasser²⁾.

Gewichtsproz. Alkohol	Siedep. ₇₀₀	Siedep. ₇₆₀	Siedep. ₈₀₀
9,92	89,22°	91,39°	92,79°
19,99	86,80°	88,98°	90,35°
29,99	86,22°	8 ,38°	89,76°
40,04	85,99°	88,17°	89,53°
49,96	85,82°	87,98°	89,34°
59,98	85,70°	87,85°	89,21°
69,91	85,60°	87,76°	89,12°
80,02	85,81°	87,97°	89,33°
90,02	87,20°	89,38°	90,74°
100	95,09°	97,26°	98,63°

1) A. Doroszewski u. M. Rohsdestwenski, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **41**, 1428 [1909]; Chem. Centrabl. **1910**, I, 812.

2) A. Doroszewski u. E. Polianski, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **42**, 109 [1910]; Chem. Centrabl. **1910**, I, 1227.

Spez. Volum gesättigten Propylalkoholdampfes bei verschiedenen Temperaturen¹⁾. Spez. Gew. und Dampftension bei verschiedenen Temperaturen²⁾. Dampftension bei 1,7° bis 91,2°³⁾; bei 50 mm 40,3°; 200 mm 66,5°; 350 mm 78,8°; 500 mm 86,9°; 650 mm 92,5°; bei 70,5° 247,7 mm; bei 82,1° 411,4 mm⁴⁾. Kritische Temperatur 254,1°⁵⁾; 270,5°⁶⁾. Spez. Wärme 0,593 für 1 g⁷⁾. Spez. Zähigkeit⁸⁾. Capillaritätskonstante beim Siedep. $a^2 = 4,718$ ⁹⁾. Absorptionsspektrum¹⁰⁾. Spez. Wärme, Verdampfungswärme¹¹⁾. Oberflächenspannung¹²⁾. Verbrennungswärme¹³⁾. Kryoskopisches Verhalten¹⁴⁾. Dielektrizitätskonstante¹⁵⁾. Dielektrizitätskonstante, elektrische Absorption¹⁶⁾. Elektrische Absorption¹⁷⁾. Dielektrizitätskonstante und Brechungsvermögen¹⁸⁾. Elektromagnetische Drehung: 3,756¹⁹⁾. Esterifikationsgeschwindigkeit, $K = 0,00727$ ²⁰⁾.

Chemische Eigenschaften: n-Propylalkohol ist mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar; in einer kalt gesättigten Chlorcalciumlösung ist er nicht löslich und kann aus seiner wässrigen Lösung durch Chlorcalcium wieder abgeschieden werden, wodurch er sich vom Äthylalkohol unterscheiden läßt, der nicht abgeschieden wird. Er löst ca. $\frac{1}{3}$ seines Gewichtes an Natriumjodid; beim Verdampfen der Lösung scheiden sich Krystalle der Formel $5\text{NaJ} \cdot 3\text{C}_3\text{H}_7\text{O}$ aus²¹⁾. Beim Eintragen von Stannichlorid in Propylalkohol und Abdestillieren des überschüssigen Alkohols entsteht die krystallisierte Verbindung $\text{SnCl}_2(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_2 \cdot \text{HCl}$. Schmelzp. 163°²²⁾.

Mit Jod und Kalilauge gibt er Jodoform²³⁾, mit Brom Propylbromal $\text{CBr}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHO}$ und Dibrompropionaldehyd²⁴⁾. Chlorierung bei Sonnenlicht und in der Kälte ergibt 1,2 Dichlorpropyläther und etwas 2-Chlorpropanol²⁵⁾.

Mit wenig Methyljodid auf 218° erhitzt entstehen Normalpropyläther und Wasser²⁶⁾.

Bei Einwirkung von Salpetersäure entstehen Propylacetat, Oxalsäure und Kohlensäure²⁷⁾, bei anhaltendem Erhitzen mit Fehlingscher Lösung auf 240° Milchsäure und Äthylmilchsäure. Beim Auftröpfeln auf stark erhitztes Chlorzink werden Propylen neben wenig Propionaldehyd und Ölen gebildet²⁸⁾. Beim Kochen mit Natronlauge und gelbem Quecksilberoxyd entsteht eine gelbe, beim Erhitzen explodierende Quecksilberverbindung²⁹⁾, die gegen Ammoniak und Natronlauge beständig ist und mit Cyankalium ein gelbes Cyanid liefert.

-
- 1) Sidney Young, Zeitschr. f. physikal. Chemie **70**, II, Arrhenius-Festband, S. 620 [1910].
 2) Naccari u. Pagliani, Jahresber. über d. Fortschritte d. Chemie **1882**, 63.
 3) Richardson, Journ. Chem. Soc. **49**, 763 [1886].
 4) Konowalow, Poggend. Annalen [2] **14**, 41 [1881].
 5) Nadeschdin, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **14**, II, 539 [1882].
 6) Schmidt, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **266**, 287 [1891].
 7) Forcrand, Jahresber. über d. Fortschritte d. Chemie **1885**, 209.
 8) Příbram u. Handl, Monatshefte f. Chemie **2**, 664 [1881]. — Traube, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 881 [1886].
 9) R. Schiff, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **223**, 70 [1884].
 10) Spring, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **16**, 1 [1895].
 11) Longuinine, Annales de Chim. et de Phys. [7] **13**, 289 [1898].
 12) Th. Renard u. Ph. Guye, Journ. de Chim. et de Phys. **5**, 81 [1907].
 13) Zoubow, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **30**, 926 [1898].
 14) Biltz, Zeitschr. f. physikal. Chemie **29**, 251 [1899].
 15) Abegg u. Seitz, Zeitschr. f. physikal. Chemie **29**, 245 [1899].
 16) Drude, Zeitschr. f. physikal. Chemie **23**, 309 [1897].
 17) P. Beaulard, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **151**, 55 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, II, 966.
 18) Landolt u. Jahn, Zeitschr. f. physikal. Chemie **10**, 316 [1892]. — Eykman, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **12**, 277 [1893].
 19) Schönrock, Zeitschr. f. physikal. Chemie **11**, 785 [1893].
 20) A. Michael u. K. Wolgast, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 3157 [1909].
 21) M. Loeb, Journ. Amer. Chem. Soc. **27**, 1019 [1905].
 22) A. Rosenheim u. R. Schnabel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **38**, 2777 [1905].
 23) A. Lieben, Annalen d. Chemie u. Pharmazie, Suppl. **7**, 230 [1870].
 24) Hardy, Jahresber. üb. d. Fortschritte d. Chemie **1874**, 305.
 25) Keßler, Journ. f. prakt. Chemie [2] **48**, 237 [1893].
 26) Wolkow, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **21**, 338 [1889].
 27) Klimenko, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **1**, 1604 [1868].
 28) Le Bel u. Greene, Amer. Chem. Journ. **2**, 23 [1880].
 29) K. A. Hofmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 1908 [1898].

Beim Erhitzen von Normalpropylalkohol mit Natriumpropylat im Rohr auf 220—230° entsteht Dipropylalkohol $\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{C}_3\text{H}_7$ ¹⁾. Bei Destillation über Zinkstaub entstehen Propylen und Wasser (resp. Wasserstoff) ²⁾. Beim Überleiten über glühende Kohle bei 300° wird er hauptsächlich in Propylen und Wasser gespalten ³⁾. Bei 380° entstehen Aldehyd, Äthylen und Methankohlenwasserstoffe neben Wasserstoff ⁴⁾. Durch Aluminiumphosphat wird Propylalkohol bei 340° reichlich in Propylen verwandelt ⁵⁾. Durch katalytische Oxydation beim Überleiten über Kupfer in Propionaldehyd ⁶⁾. Der Propylalkohol wird durch Erhitzen mit Fehlingscher Lösung im Einschlußrohr zu Propionaldehyd und Propionsäure oxydiert ⁷⁾. Bei Gegenwart von Uranylverbindungen gehen die Alkohole durch Belichtung in Aldehyde über ⁸⁾. n-Propylalkohol wirkt fälegend auf eine kolloidale Lösung von Eisenoxyd. In 11—13proz. Lösung wirkt er eiweißfälegend ⁹⁾, und zwar auf Rinderblutserum etwa doppelt so stark wie Methyl- und Äthylalkohol ¹⁰⁾. Er besitzt ein größeres Fällungsvermögen für Ammoniumchlorid, Kaliumchlorid und Natriumchlorid als Äthyl und Äthylalkohol ¹¹⁾. Verhalten von Propylalkohol gegen semipermeable Membrane ¹²⁾. Bei der photochemischen Zersetzung entstehen Kohlenoxyd, Wasserstoff und Butan ¹³⁾. Verhalten bei Einwirkung der dunklen elektrischen Entladung in Gegenwart von Stickstoff ¹⁴⁾. Zersetzung durch elektrische Schwingungen ¹⁵⁾.

Derivate. Additionsprodukt: $\text{CaCl}_2 + 3 \text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{OH}$ ¹⁶⁾.

Alkoholate: Bilden sich durch Auflösen der Metalle in Propylalkohol.

Natriumpropylat (Mol.-Gew. 82,06) $\text{NaO} \cdot \text{C}_3\text{H}_7$ ¹⁷⁾. $\text{NaO} \cdot \text{C}_3\text{H}_7 \cdot 2 \text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{OH}$ ¹⁸⁾.

Kaliumpropylat (Mol.-Gew. 98,10) $\text{KO} \cdot \text{C}_3\text{H}_7$ ¹⁷⁾.

Calciumpropylat (Mol.-Gewicht 158,21) $\text{Ca}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2$; lockeres weißes Pulver; entsteht beim Kochen von Calcium mit dem Alkohol ¹⁹⁾. **Bariumpropylat** (Mol.-Gewicht 255,49) $\text{Ba}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2$. Propylalkohol liefert beim Kochen mit Calciumoxyd und Bariumoxyd die Alkoholate ²⁰⁾.

Aluminiumpropylat (Mol.-Gew. 204,27) $\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$. Entsteht beim Erhitzen von Aluminium, Jod und dem Alkohol auf 100° ²¹⁾. Schmelzpt. 60°. Spez. Gew. 1,026 bei 4°, ferner aus Aluminium und Propylalkohol in Gegenwart von Zinnchlorid ²²⁾. Schmelzpt. 65°. Siedep. ₁₅ = 235—255°; Siedep. ₂₀ = 257—262°.

Äther.

Propyläther (Mol.-Gew. 102,11) $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O} = \text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_3\text{H}_7$. Wird beim Erhitzen von Propylalkohol und Schwefelsäure auf 135° gebildet ²³⁾. Durch Erhitzen von Propylalkohol mit $\frac{1}{10}$ seines Gewichtes Eisenchlorid auf 145—155° ²⁴⁾; aus Propylalkohol und Chinolin-

1) M. Guerbet, *Compt. rend. de l'Acad. des Sc.* **133**, 1220 [1901].

2) Jahn, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **13**, 988 [1880].

3) Senderens, *Compt. rend. de l'Acad. des Sc.* **144**, 381 [1907]; *Chem. Centralbl.* **1907**, 1245.

4) Lemoine, *Compt. rend. de l'Acad. des Sc.* **146**, 1360 [1908].

5) Senderens, *Compt. rend. de l'Acad. des Sc.* **144**, 1109 [1907]; *Chem. Centralbl.* **1907**, II, 289.

6) Orlow, *Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellsch.* **40**, 203 [1908]; *Chem. Centralbl.* **1908**, II, 581.

7) F. Gaud, *Compt. rend. de l'Acad. des Sc.* **119**, 862 [1894].

8) C. Neuberg, *Biochem. Zeitschr.* **13**, 305 [1908].

9) K. Spiro, *Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol.* **4**, 300 [1904].

10) H. Buchner, F. Fuchs u. L. Megele, *Archiv f. Hyg.* **40**, 347 [1901].

11) H. E. Armstrong u. J. V. Eyre, *Proc. Roy. Soc. (Ser. A)* **84** [1910]; *Chem. Centralbl.*

1910, II, 1016.

12) S. U. Pickering, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **24**, 3639 [1891]. — A. Findley, u. F. C. Scharf, *Proc. Chem. Soc.* **21**, 170 [1905].

13) D. Berthelot u. H. Gaudechon, *Compt. rend. de l'Acad. des Sc.* **151**, 478 [1910].

14) Berthelot, *Compt. rend. de l'Acad. des Sc.* **126**, 620 [1893].

15) Hemptinne, *Zeitschr. f. physikal. Chemie* **25**, 291 [1898].

16) Göltig, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **23**, 181 [1890].

17) Forcrand, *Annales de Chim. et de Phys.* [6] **11**, 457 [1887].

18) Fröhlich, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **202**, 295 [1880].

19) F. M. Perkin u. L. Pratt, *Proc. Chem. Soc.* **23**, 304 [1907]; *Chem. Centralbl.* **1908**, I, 1610.

20) Destrem, *Annales de Chim. et de Phys.* [5] **27**, 15 [1882].

21) Gladstone u. Tribe, *Journ. Chem. Soc.* **39**, 4 [1881].

22) H. W. Hillyer, *Amer. Chem. Journ.* **19**, 601 [1897].

23) Norton u. Prescottt, *Amer. Chem. Journ.* **6**, 243 [1884].

24) Oddo u. Cusmano, *Gazzetta chimica ital.* **33**, II, 419 [1904].

chlorhydrat beim Erhitzen im Rohr¹⁾. Aus Propyljodid und Kaliumpropylat²⁾, oder Silberoxyd, oder Quecksilberoxyd³⁾. Aus Propylalkohol und Metallsalzen⁴⁾. Allyloxyd geht in Gegenwart von Nickel und Wasserstoff bei 130—140° glatt in Propyloxyd über⁵⁾.

Flüssigkeit. Siedep. 90,7°. Spez. Gew. 0,7443 bei 21,2°⁶⁾. Siedep. 89—91°⁷⁾. Siedep. 91—91,2°. $D_{19,4} = 0,7645$ ¹⁾. Gibt unter bestimmten Bedingungen mit Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur eine additionelle Verbindung: $(C_3H_7)_2O \cdot HNO_3$ ⁸⁾.

Methylpropyläther (Mol.-Gew. 74,08) $C_4H_{10}O = CH_3 \cdot O \cdot C_3H_7$. Aus Natriumpropylat und Methyljodid⁹⁾. Siedep. 38,9°. Spez. Gew. 0,7471 bei 0°¹¹⁾. Siedep.₇₅₂ = 36,6 bis 37,4°. Spez. Gew. 0,7460 bei 0°¹⁰⁾. Über Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf den Methylpropyläther¹²⁾.

Äthylpropyläther (Mol.-Gew. 88,05) $C_5H_{12}O = C_2H_5 \cdot O \cdot C_3H_7$. Aus Natriumpropylat und Äthyljodid¹³⁾; aus Natriumäthylat und Propyljodid. Siedep. 63,5—64°; Einwirkung von Jodwasserstoff auf den Äther¹²⁾.

Propyl-isopropyläther¹⁴⁾ (Mol.-Gew. 102,11) $C_6H_{14}O = (CH_3)_2 \cdot CH \cdot O \cdot C_3H_7$. Aus Natriumisopropylat und Propyljodid. Siedep. 82—83°; Einwirkung von Jodwasserstoff auf den Äther¹⁵⁾.

Äther des Propylalkohols mit höheren Alkoholen s. bei diesen.

n-Propylbromid C_3H_7Br ¹⁶⁾. Siedep. 70,82° (korr.); spez. Gewicht 1,388 bei 0°; 1,3577 bei 16°. Spez. Gewicht 1,3520 bei 20°/4°.

n-Propyljodid C_3H_7J ¹⁷⁾. Siedep. 102,2° (korr.); spez. Gewicht 1,784 bei 0°; 1,7472 bei 16°; Siedep. 101,7° bei 740,9 mm; spez. Gew. 1,7427 bei 20°/4°.

Ester anorganischer Säuren: Propylnitrit (Mol.-Gew. 89,07) $C_3H_7O_2N = C_3H_7 \cdot O \cdot NO$. Aus Silbernitrit und Propyljodid, aus salpetriger Säure und Propylalkohol¹⁸⁾. Siedep. 57°¹⁹⁾. Spez. Gew. 0,9981 bei 0°. Spez. Zähigkeit²⁰⁾. Brechungsvermögen²¹⁾. Einwirkung auf Zinkpropyl²²⁾.

Propylnitrat (Mol.-Gew. 105,07) $C_3H_7O_3N = C_3H_7 \cdot O \cdot NO_2$. Bildet sich beim Erhitzen von Salpetersäure, Propylalkohol und Harnstoff²³⁾. Siedep. 110,5°. Spez. Gew. 1,0747 bei 5°; 1,0631 bei 15°; 1,0531 bei 25°²⁴⁾.

Propylschwefelsäure (Mol.-Gew. 140,13) $C_3H_7SO_4 = C_3H_7 \cdot O \cdot SO_3H$. Aus Propylalkohol und Schwefelsäure²⁵⁾.

-
- 1) Th. v. Hove, Bulletin de l'Acad. Roy. Belg. **1906**, 650; Chem. Centralbl. **1907**, I, 235.
 2) Chancel, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **151**, 304 [1869].
 3) Linnemann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **161**, 37 [1872].
 4) G. Oddo, Gazzetta chimica ital. **31**, 285 [1900]; Chem. Centralbl. **1901**, II, 183.
 5) P. Sabatier u. A. Mailhe, Annales de Chim. et de Phys. [8] **16**, 70 [1909].
 6) Zander, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **214**, 163 [1882].
 7) Oddo u. Cusmano, Gazzetta chimica ital. **33**, II, 419 [1904].
 8) J. B. Cohn u. J. Gatechiff, Proc. Chem. Soc. **20**, 194 [1904]; Chem. Centralbl. **1905**, I, 232.
 9) G. Chancel, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **151**, 305 [1869].
 10) Krafft, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 2832 [1893].
 11) Dobriner, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **243**, 2 [1888].
 12) A. Michael u. F. D. Wilson, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 2569 [1906].
 13) A. Michael u. F. D. Wilson, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 2574 [1906].
 — Dobriner, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **243**, 1 [1888].
 14) Silva, Annales de Chim. et de Phys. [5] **7**, 430 [1876]. — Lippert, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **276**, 190 [1893].
 15) A. Michael u. F. D. Wilson, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 2576 [1906].
 — A. Michael, Journ. f. prakt. Chemie **64**, 102 [1901].
 16) Zander, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **214**, 159 [1882].
 17) Brown, Jahresber. d. Chemie **1877**, 22. — Zander, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **214**, 161 [1882].
 18) Witt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 915 [1886].
 19) Bertoni u. Troffi, Jahresber. d. Chemie **1883**, 853.
 20) Příbram u. Handl, Monatshefte f. Chemie **2**, 655 [1881].
 21) Brühl, Zeitschr. f. physikal. Chemie **16**, 214 [1895].
 22) J. Bevad, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **32**, 420 [1900]; Chem. Centralbl. **1900**, II, 725.
 23) Wallach u. Schulze, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 421 [1881].
 24) Perkin, Journ. Chem. Soc. **55**, 683 [1889].
 25) Chancel, Jahresber. d. Chemie **1853**, 504.

Dipropylsulfat (Mol.-Gew. 182,17) $C_6H_{14}SO_4 = (C_3H_7O)_2 \cdot SO_2$. Aus Propylalkohol und Chlorsulfonsäure¹⁾; bei der Absorption von Trimethylen durch Schwefelsäure²⁾. Öl.

Dipropylphosphit (Mol.-Gew. 166,12) $C_6H_{15}O_3P = P(OC_3H_7)_2OH$. Farblose, angenehm riechende, in Wasser leicht lösliche Flüssigkeit; Siedep. 91—91,2°; $D_0^0 = 1,0366$; $D_0^{20} = 1,0207$ ³⁾.

Tripropylphosphit (Mol.-Gew. 208,17) $C_9H_{21}PO_3 = P(OC_3H_7)_3$. Aus Phosphor-trichlorid und Natriumpropylat. Farblose, angenehm riechende Flüssigkeit; in Wasser sehr wenig löslich. Siedep._{759,3} = 206—207°; $D_0^0 = 0,9705$. $D^{21,5} = 0,9503$ ⁴⁾.

Monopropylphosphat, Phosphorsäuremonopropylester (Mol.-Gew. 142,07) $C_3H_9PO_4 = C_3H_7 \cdot O \cdot PO(OH)_2$. Das Barytsalz entsteht aus Propylalkohol und sirupöser Phosphorsäure; fällt beim Kochen der kalten Lösung aus⁵⁾.

Barytsalz $PO_4(C_3H_7)Ba + 2 H_2O$ ⁶⁾.

Tripropylphosphat, Phosphorsäuretripropylester (Mol.-Gew. 224,17) $C_9H_{21}PO_4 = PO(OC_3H_7)_3$. Aus Trisilberphosphat und Jodäthyl. Farblose, bewegliche Flüssigkeit. Siedep.₄₇ = 138°; Siedep.₂₂ = 133,5°; in Wasser unlöslich⁶⁾. Wird durch Spuren von Brom rot gefärbt. Siedep.₈ = 120—121°⁷⁾.

Borsäuretripropylester (Mol.-Gew. 189,17) $C_9H_{21}BO_3 = B(OC_3H_7)_3$. Aus Borsäureanhydrid und Propylalkohol. Siedep. 172—175°; spez. Gew. 0,867 bei 16°⁸⁾.

Tetrapropylsilicat (Mol.-Gew. 264,52) $C_{12}H_{28}SiO_4 = Si(OC_3H_7)_4$. Wird beim Sättigen des Alkohols mit Chlorsilicium gebildet⁹⁾, entsteht beim Behandeln des Natriumpropylats mit Fluorsilicium¹⁰⁾. Siedep. 225—227°, Spez. Gew. 0,915 bei 18°¹¹⁾.

Propylarsenit (Mol.-Gew. 252,16) $C_9H_{21}O_3As = As \cdot (OC_3H_7)_3$. Entsteht beim Erhitzen von Propylalkohol mit Arsenitrioxyd bei Gegenwart von wasserfreiem Kupfersulfat. Siedep. 216°¹²⁾; Siedep. 217°¹³⁾.

Propylantimonit (Mol.-Gew. 297,16) $C_9H_{21}O_3Sb = Sb \cdot (O \cdot C_3H_7)_3$. Bildet sich beim Erhitzen von Propylalkohol mit Antimonitrioxyd; gelbe Flüssigkeit. Siedep.₃₀ = 143°; $D = 1,042$. Zersetzt sich bei 200°; wird durch Wasser zerstört; löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln¹⁴⁾.

Ester organischer Säuren: Ameisensäurepropylester (Mol.-Gew. 88,06) $C_4H_8O_2 = HCO_2 \cdot C_3H_7$. Siedep. 81° bei 760 mm¹⁵⁾.

Essigsäurepropylester (Mol.-Gew. 102,08) $C_5H_{10}O_2 = CH_3 \cdot CO_2 \cdot C_3H_7$. Siedep. 100,8° bei 760 mm¹⁶⁾.

Propionsäurepropylester (Mol.-Gew. 116,10) $C_6H_{12}O_2 = C_2H_5 \cdot CO_2 \cdot C_3H_7$. Siedep. 122,4° (korr.)¹⁷⁾.

Buttersäurepropylester (Mol.-Gew. 130,11) $C_7H_{14}O_2 = C_3H_7 \cdot CO_2 \cdot C_3H_7$. Siedep. 142,7° bei 760 mm¹⁶⁾.

Isobuttersäurepropylester (Mol.-Gew. 130,11) $C_7H_{14}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot CO_2C_3H_7$. Siedep. 133,9° bei 760 mm¹⁶⁾.

1) Mazurowska, Journ. f. prakt. Chemie [2] **13**, 162 [1876].

2) Berthelot, Annales de Chim. et de Phys. [7] **4**, 104 [1895].

3) A. Arbusow, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **38**, 161 [1906].

4) A. Arbusow, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **38**, 161 [1906]; Chem. Centralbl. **1906**, II, 750. — Jähne, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **256**, 283 [1890].

5) Winssinger, Bulletin de la Soc. chim. **48**, 111 [1888].

6) J. Cavalier u. E. Prost, Bulletin de la Soc. chim. **23**, 678 [1900].

7) A. Arbusow, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **38**, 161 [1906]; Chem. Centralbl. **1906**, II, 750.

8) Cahours, Jahresber. d. Chemie **1874**, 498. — E. Khotinsky u. M. Melamed, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 3090 [1909].

9) Ebelmann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **57**, 331 [1846].

10) Klippert, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **8**, 713 [1875].

11) Cahours, Jahresber. d. Chemie **1874**, 497.

12) W. R. Lang, J. F. Mac Key u. R. A. Gortner, Journ. Chem. Soc. **93**, 1364 [1908].

13) V. Auger, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **143**, 907 [1906].

14) J. F. Mac Key, Journ. Chem. Soc. **95**, 604 [1909].

15) Schumann, Poggend. Annalen [2] **14**, 4 [1828].

16) Schumann, Poggend. Annalen [2] **14**, 41 [1828].

17) Linnemann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **161**, 31 [1872].

Benzoessäurepropylester (Mol.-Gew. 160,10) $C_{10}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2C_3H_7$. Siedep. 229,5° (korr.). Spez. Gew. 1,0316 bei 16°¹⁾. Spez. Zähigkeit²⁾.

Kohlensäuredipropylester (Mol.-Gew. 146,11) $C_7H_{14}O_3 = CO \cdot (OC_3H_7)_2$. Siedep. 168,2° (korr.). Spez. Gew. 0,949 bei 17°³⁾.

Chlorkohlensäurepropylester (Mol.-Gew. 122,52) $C_4H_7ClO_2 = C \cdot ClO_2 \cdot C_3H_7$. Siedep. 115,2° (korr.). Spez. Gew. 1,094 bei 15°⁴⁾.

Carbaminsäurepropylester (Mol.-Gew. 103,08) $C_4H_9NO_2 = NH_2 \cdot CO \cdot O \cdot C_3H_7$. Durch Erhitzen von Propylalkohol mit Harnstoff⁵⁾. Aus Chlorkohlensäurepropylester und Ammoniak⁶⁾. Schmelzp. 60°. Siedep. 193° bei 711 mm⁷⁾.

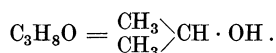
Phenylcarbaminsäurepropylester (Mol.-Gew. 179,11) $C_{10}H_{13}NO_2 = C_6H_5 \cdot O \cdot CONHC_3H_7$. Nadeln. Schmelzp. 57—59°⁸⁾. Findet zur Charakterisierung des Alkohols Verwendung. Entsteht aus Anilin und Chlorkohlensäureester, ferner aus Propylalkohol und Phenylisocyanat.

Propylcarbylamin (Mol.-Gew. 67,05) $C_4H_5N = C_3H_5 \cdot N : C$. Entsteht aus Silbercyanid und Propyljodid. Siedep. 99,5°. Verbrennungswärme 638,9; Bildungswärme —20,2 Cal.⁹⁾

Isopropylalkohol, sekundärer Propylalkohol [Propanol (2)].

Mol.-Gewicht 60,06.

Zusammensetzung: 59,94% C, 13,42% H, 26,64% O.



Vorkommen: Im Fuselöl der Spiritusbrennereien¹⁰⁾.

Bildung: Aus Propylen: Der Kohlenwasserstoff verbindet sich mit Schwefelsäure zu Isopropylschwefelsäure, die bei der Destillation mit Wasser in Alkohol und Säure zerfällt¹¹⁾; ferner bei der Reduktion von wässrigem Aceton¹²⁾ oder wässrigem Propylenoxyd¹³⁾ mit Natriumamalgam. Bei der Einwirkung von Natrium auf Aceton in Gegenwart von Kalilauge¹⁴⁾. Durch längere Einwirkung von Wasser auf Isopropyljodid bei 100°¹⁵⁾. Neben normalem Propylalkohol aus Propylamin und salpetriger Säure¹⁶⁾. Im letzteren Falle beruht der abnorme Reaktionsverlauf auf der intermediären Bildung von Propylen, das sich mit Wasser zu Isopropylalkohol verbindet¹⁷⁾. Bei der Elektrolyse von Natriumisobutytrat¹⁸⁾. Bei der katalytischen Hydrierung von Aceton mit Nickel und Wasserstoff bei 115—125°¹⁹⁾ oder mit Nickeloxyd²⁰⁾. Bei der elektrolytischen Reduktion von Aceton in Schwefelsäurelösung an Quecksilberkathoden²¹⁾. Beim Erhitzen von milchsäurem Calcium mit über-

1) Linnemann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **161**, 28 [1872].

2) Pfibram u. Handl, Monatshefte f. Chemie **2**, 695 [1881].

3) Roese, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **205**, 230 [1880].

4) Roese, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **205**, 229 [1880].

5) Cahours, Jahresber. d. Chemie **1873**, 748.

6) Römer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **6**, 1102 [1873].

7) Thiele u. Dent, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **302**, 268 [1898].

8) Römer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **6**, 1103 [1873].

9) Guillemand, Annales de Chim. et de Phys. [8] **14**, 311 [1908]; Chem. Centralbl. **1908**, II, 584.

10) M. Berthelot, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **57**, 797 [1863]. — Rabuteau, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **87**, 500 [1878]. — R. C. Schüpphaus, Journ. Amer. Chem. Soc. **14**, 56 [1892]. — J. Pringsheim, Biochem. Zeitschr. **10**, 490 [1908]; **16**, 243 [1909].

11) Berthelot, Jahresber. d. Chemie **1855**, 611.

12) Friedel, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **124**, 327 [1862].

13) Linnemann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **140**, 178 [1866].

14) Delacré, Bulletin de la Soc. chim. [4] **5**, 884 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, II, 1632.

15) Niederist, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **186**, 391 [1877].

16) Linnemann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **161**, 43 [1872].

17) Meyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **9**, 535 [1876]. — Linnemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 1111 [1877].

18) Hofer u. Moest, Chem. Centralbl. **1902**, II, 1094.

19) Sabatier u. Senderens, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **137**, 301 [1903].

20) Ipatiew, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 1281 [1907].

21) Tafel u. Schmitz, Zeitschr. f. Elektrochemie **8**, 287 [1902]. — Tafel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 3626 [1906].

schüssigem Calciumhydroxyd¹). Der Bacillus der amerikanischen Kartoffeln von Pringsheim bildet aus Glucose, Melasse, Kartoffelbrei Isopropylalkohol²).

Darstellung: Aus dem Fuselöl durch fraktionierte Destillation³). Durch Reduktion von Aceton mit Wasser und Natriumamalgam⁴).

Erkennung und Bestimmung: Der Benzoesäureester des Isopropylalkohols spaltet sich beim Erhitzen vollständig in Benzoesäure und Propylen⁴). Isopropylalkohol gibt mit Benzaldehyd, Anisaldehyd oder Vanillin und Schwefelsäure charakteristische Färbungen⁵). Wenn möglich, isoliert man den Alkohol durch fraktionierte Destillation und reinigt ihn durch Verwandlung in das Jodid, das man abermals fraktioniert. Man identifiziert den Alkohol durch Feststellung seines Siedepunktes und des Siedepunktes des Jodids; oder man oxydiert ihn mittels Chromsäuregemisches zu der entsprechenden Säure, die als Bariumsalz analysiert wird⁶).

Physiologische Eigenschaften: Die Desinfektionskraft des Isopropylalkohols entspricht beiäufig der des Normalpropylalkohols. Die kräftigste Wirkung zeigt er in 30 proz. Lösung⁷). Die physiologische Wirkung des Isopropylalkohols ist eine etwas geringere als die des Normalpropylalkohols⁸). Gegen Warmblüter zeigt sich der Isopropylalkohol fast ebenso giftig wie der Normalpropylalkohol⁹). 4 g Isopropylalkohol mit der Schlundsonde eingeführt, verursachen bei einem Kaninchen 2stündigen Halbschlaf¹⁰). In verdünntem Zustand beträgt die letale Dosis beim Isopropylalkohol pro Kilo Tier bei innerlicher Verabreichung 3,8 g¹¹). Wird nach der Einatmung nur in geringer Menge wieder ausgeatmet¹²). Er wird im Organismus des Hundes teilweise an Glykuronsäure gekuppelt und so ausgeschieden¹³).

Physikalische Eigenschaften: Flüssigkeit. Siedet bei 82,85° (korr.). Spez. Gew. 0,7876 bei 16°; 0,7887 bei 20°/4°¹⁴). Siedep. 82,8. Spez. Gew. 0,7861 bei 17°. Ausdehnungskoeffizient¹⁵). Siedep. 81,3 bei 763,3 mm¹⁶); 82,04°¹⁷); 82,1° bei 760 mm¹⁸). Schmelzpt. der kristallinen Modifikation —85,8°, der glasigen —121°¹⁹). Siedetemperaturen wässriger Lösungen des Isopropylalkohols²⁰). Spezifische Gewichte des wässrigen Isopropylalkohols²¹). Spezifische Wärmen und Dichten in Gemischen mit Wasser²²). Spez. Gew. 0,7329 bei 81,3°/4°¹⁶). Kritische Temperatur 234,9°²³), 234°²⁴). Capillaritätskonstante beim Siedep. $a^2 = 4,592$ ²⁵).

¹) Buchner u. Meisenheimer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **38**, 626 [1905].

²) Pringsheim, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenk. [2] **15**, 316 [1906]; **16**, 795 [1906]; **20**, 248 [1908]; Biochem. Zeitschr. **10**, 495 [1908].

³) H. Pringsheim, Biochem. Zeitschr. **10**, 490 [1908]; **16**, 243 [1909].

⁴) Linnemann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **136**, 38 [1865].

⁵) T. Takahashi, Bulletin of the College of Agric. Tokyo **6**, 437 [1904]; Chem. Centralbl. **1905**, I, 1483.

⁶) Abderhalden, Handb. d. biochem. Arbeitsmethoden **2**, 10 [1909].

⁷) Wirgin, Zeitschr. f. Hyg. **46**, 149 [1904].

⁸) Vandavelde, Arch. intern. de Pharmacodynamie et de Thérapie **7**, 123 [1900]; Handelingen van III. Vlaamsche Natuur- en Geneesk.-Congr. Antwerpen **1899**; Chem. Centralbl. **1900**, I, 681. — H. P. Kemp, Proc. Phys. Soc. **1908**, 49.

⁹) M. Tsukamoto, Journ. of the College of Sc. Tokyo **7**, 1895; Chem. Centralbl. **1895**, I, 657.

¹⁰) Schneegans u. v. Mehring, Therapeut. Monatshefte **1892**, 327.

¹¹) Dujardin - Beaumetz, Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **10**, 118 [1881]; Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **81**, 192 [1875]; **83**, 80 [1876].

¹²) A. R. Cushny, Journ. of Physiol. **40**, 17 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, II, 1146.

¹³) Neubauer, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **46**, 136 [1901].

¹⁴) Brühl, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **203**, 12 [1880].

¹⁵) Zander, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **214**, 155 [1882].

¹⁶) R. Schiff, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **220**, 331 [1883].

¹⁷) Longuinine, Annales de Chim. et de Phys. [7] **13**, 289 [1898].

¹⁸) Thorpe, Journ. Chem. Soc. **71**, 920 [1897].

¹⁹) Carrara u. Coppadoro, Gazzetta chimica ital. **33**, I, 329 [1903].

²⁰) A. Doroszewski u. E. Polianski, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **42**, 1448 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, I, 466.

²¹) Traube, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 882 [1886]. — Pribram u. Handl, Monatshefte f. Chemie **2**, 667 [1881]. — Duclaux, Annales de Chim. et de Phys. [5] **13**, 90 [1878]. — Thorpe, Journ. Chem. Soc. **71**, 920 [1897].

²²) A. Doroszewski, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **41**, 958 [1909]; Chem. Centralbl. **1910**, I, 156.

²³) Pawlewsky, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 3035 [1882].

²⁴) Nadeschdin, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **14**, II, 539 [1882].

²⁵) R. Schiff, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **223**, 70 [1884].

Absorptionsspektrum¹⁾. Spez. Wärme, Verdampfungswärme²⁾. Verbrennungswärme³⁾. Kryoskopisches Verhalten⁴⁾. Dielektrizitätskonstante⁵⁾. Dielektrizitätskonstante und elektrische Absorption⁶⁾. Elektromagnetische Drehung 3,966⁷⁾. Elektrische Absorption⁸⁾.

Chemische Eigenschaften: Mit Chlorcalcium bildet sich eine krystallisierte Verbindung. Beim Vermischen des Alkohols mit konz. Chlorcalciumlösung und Erwärmen auf 45° entstehen zwei Schichten, die beim Erkalten verschwinden. Beim Erhitzen des Alkohols mit wenig Methyljodid und Wasser auf 218° entstehen Propylen und Wasser⁹⁾. Durch Einwirkung von Brom entsteht Aceton, sekundäres Propylbromid, α -Tribromaceton u. a., durch Einwirkung von Chlor unsymmetrisches Tetrachloraceton¹⁰⁾. Isopropylalkohol ist in allen Verhältnissen mit Wasser mischbar. Die von einigen Forschern¹¹⁾ behauptete Existenz von Hydraten wird von anderen bestritten¹²⁾. Bildet beim Erhitzen mit Natriumisopropylat im Rohr auf 195—200° Methylisobutylcarbinol und Dimethyl-2, 4-heptanol-6¹³⁾. In Gegenwart von Aluminiumphosphat $AlPO_4$ wird Isopropylalkohol bei 300° in Propan verwandelt¹⁴⁾; durch glühende Kohlen bei 380° in Wasserstoff, viel Äthylenkohlenwasserstoffe, zum größten Teil aus Trimethylen bestehend und Methankohlenwasserstoffe¹⁵⁾. Zur Erzielung einer Eiweißfällung bedarf es einer 20—24proz. Lösung von Isopropylalkohol, während der Normalpropylalkohol schon bei einer Konzentration von 11—13% fällend wirkt¹⁶⁾.

Derivate: Hydrate¹⁷⁾.

Alkoholate. Verbindung $C_3H_7ONa + 3 C_3H_7OH$ ¹⁸⁾.

Äther: Isopropyläther (Mol.-Gew. 102,11) $C_6H_{14}O = (CH_3)_2 \cdot CH \cdot O \cdot CH \cdot (CH_3)_2$. Aus Isopropyljodid und Silberoxyd¹⁹⁾; aus Isopropylalkohol beim Erhitzen mit wenig Kupfersulfat auf 150—160°²⁰⁾. Siedep. 68,5—69°. Spez. Gew. 0,7247 bei 20,8°. Flüssigkeit mit intensiv pfefferminzartigem Geruch. Siedep. 70—70,5°²⁰⁾.

Isopropyläthyläther (Mol.-Gew. 88,10) $C_5H_{12}O = (CH_3)_2CH \cdot O \cdot C_2H_5$. Siedep. 54°. Spez. Gew. 0,7447 bei 0°²¹⁾. Siedep. 47—48°²²⁾.

Isopropylpropyläther (Mol.-Gew. 102,11) $C_6H_{14}O = (CH_3)_2 \cdot CH \cdot OCH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. Durch Einwirkung von Isopropylhaloid auf das entsprechende Kalium- oder Natriumalkoholat²³⁾. Über Zersetzung durch Wasserstoffsäuren²⁴⁾. Die Äther des Isopropylalkohols mit höheren Alkoholen sind bei diesen abgehandelt.

Ester anorganischer Säuren: Isopropylbromid $CH_3)_2 \cdot CH \cdot Br$ ²⁵⁾. Siedep. 59—59,5° bei 740 mm; spez. Gew. 1,3583 bei 0°; 1,3097 bei 20°/4°.

- 1) Spring, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **16**, 1 [1895].
- 2) Longuinine, Annales de Chim. et de Phys. [7] **13**, 289 [1898].
- 3) Zoubow, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **30**, 926 [1898].
- 4) W. Biltz, Zeitschr. f. physikal. Chemie **29**, 256 [1899].
- 5) Loewe, Wied. Annalen d. Physik **66**, 398 [1899].
- 6) Drude, Zeitschr. f. physikal. Chemie **23**, 309 [1897].
- 7) Schönrock, Zeitschr. f. physikal. Chemie **11**, 785 [1893].
- 8) P. Beaulard, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **151**, 55 [1910].
- 9) Wolkow, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **21**, 337 [1889].
- 10) Brochet, Annales de Chim. et de Phys. [7] **10**, 134 [1897].
- 11) Linnemann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **136**, 40 [1865]. — Erlenmeyer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **126**, 307 [1863].
- 12) Thorpe, Journ. Chem. Soc. **71**, 920 [1897].
- 13) M. Guerbet, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **149**, 129 [1909].
- 14) Senderens, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **144**, 1109 [1907]; Chem. Centralbl. **1907**, II, 289.
- 15) Lemoine, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **146**, 1360 [1908].
- 16) K. Spiro, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **4**, 317 [1904].
- 17) Erlenmeyer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **126**, 307 [1863]. — Linnemann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **136**, 40 [1865]. — E. Thorpe, Journ. Chem. Soc. **71**, 920 [1897].
- 18) Forcrand, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, II, 324 [1892].
- 19) Erlenmeyer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **126**, 306 [1863].
- 20) F. Southerden, Proc. Chem. Soc. **20**, 117 [1904]; Chem. Centralbl. **1904**, II, 18.
- 21) Markownikow, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **138**, 374 [1866]. — W. Lippert, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **276**, 158 [1893].
- 22) Reboul, Jahresber. d. Chemie **1881**, 409.
- 23) A. Williamson, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **77**, 37 [1851]. — W. Lippert, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **276**, 154 [1893].
- 24) W. Lippert, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **276**, 190 [1893]. — Silva, Annales de Chim. et de Phys. [5] **7**, 430 [1876].
- 25) Zander, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **214**, 160 [1882].

Isopropyljodid $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CHJ}$ ¹⁾. Siedep. 89,5° (korr.); spez. Gew. 1,7109 bei 15°; Siedep. 88,6—88,9° bei 737,2 mm; spez. Gew. 1,7033 bei 20°/4°.

Isopropylnitrit (Mol.-Gew. 89,07) $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2\text{N} = (\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CHO} \cdot \text{NO}$. Siedep. 45°. Spez. Gew. 0,856 bei 0°; 0,844 bei 25° ²⁾. Siedep. 39—39,5° bei 752 mm ³⁾.

Isopropylnitrat (Mol.-Gew. 105,07) $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3\text{N} = (\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CHO} \cdot \text{NO}_2$. Siedep. 101 bis 102°. Spez. Gew. 1,054 bei 0°; 1,036 bei 19° ⁴⁾.

Schwefligsäure-diisopropylester, Diisopropylsulfid (Mol.-Gew. 166,18) $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_3\text{S} = [(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{O}]_2 \cdot \text{SO}$. Aus Thionylchlorid und Isopropylalkohol; Siedep.₁₅ = 70°; Siedep.₁₁ = 65°; $D_0^0 = 1,0286$. Farblose Flüssigkeit ⁵⁾.

Isopropylthioschwefelsäure (Mol.-Gewicht 156,20) $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3\text{S}_2 = (\text{CH}_3)_2\text{CHS} \cdot \text{SO}_3\text{H}$. Das Natriumsalz $\text{NaC}_3\text{H}_7\text{O}_3\text{S}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ entsteht aus Natriumthiosulfat und Isopropylchlorid ⁶⁾. Glänzende Blättchen, sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Isopropylschwefelsäure (Mol.-Gew. 140,16) $\text{C}_3\text{H}_7\text{OSO}_3\text{H}$. Aus Propylen und Schwefelsäure. Zerfällt bei der Destillation mit Wasser in Schwefelsäure und Isopropylalkohol ⁷⁾.

Diisopropylsulfat (Mol.-Gew. 182,17) $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_4\text{S} = \text{SO}_2[\text{OCH} \cdot (\text{CH}_3)_2]_2$. Entsteht bei der Absorption von Propylen durch Schwefelsäure ⁸⁾.

Diisopropylphosphit (Mol.-Gew. 166,12) $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{O}_3\text{P} = [(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CHO}]_2\text{PHO}$. Durch Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Isopropylalkohol ⁹⁾. Leicht bewegliche Flüssigkeit vom Siedep._{6,5} = 72—73°; Siedep.₁₀ = 76—77°; Siedep.₁₇ = 85—86°. Farblose, angenehm riechende, in Wasser leicht lösliche Flüssigkeit. Siedep.₁₀ = 76—77°; $D_0^0 = 1,0159$; $D_0^8 = 0,9972$ ¹⁰⁾.

Triisopropylphosphit (Mol.-Gew. 208,16) $\text{C}_9\text{H}_{21}\text{O}_3\text{P} = \text{P}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$. Farblose, schwach nach Campher riechende Flüssigkeit; Siedep.₁₀ = 60—61°; $D_0^0 = 0,9361$; $D_0^{18,5} = 0,9187$ ¹⁷⁾.

Mono-isopropyl-phosphorsäureester, Barytsalz $\text{PO}_4(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{Ba} + 2\text{H}_2\text{O}$. In warmem Wasser schwerer löslich als in kaltem ¹¹⁾.

Triisopropylphosphat (Mol.-Gew. 208,17) $\text{C}_9\text{H}_{21}\text{O}_4\text{P} = \text{OP}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$. Aus Trisilberphosphat und Jodalkyl. Angenehm riechende Flüssigkeit. Siedep.₈₈ = 136°. Unlöslich in Wasser; löslich in Alkohol und Äther. Durch Barytwasser schwer verseifbar ¹¹⁾. Nach Arbusow ⁵⁾ fast geruchlose Flüssigkeit. Siedep.₇₆₃ = 218—220°.

Triisopropylborat (Mol.-Gew. 189,17) $\text{C}_9\text{H}_{21}\text{BO}_3 = [(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CHO}]_3\text{B}$. Siedep. 140° (korr.) ¹²⁾.

Ester organischer Säuren; Ameisensäureisopropylester (Mol.-Gew. 88,06) $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2 = (\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{OCHO}$. Siedep. 68—71° bei 750,9 mm; spez. Gew. 0,8826 bei 0°.

Essigsäureisopropylester (Mol.-Gew. 102,08) $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2 = (\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$.

Propionsäureisopropylester (Mol.-Gew. 116,10) $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2 = (\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CHO} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$. Siedep. 109—111° bei 749,7 mm. Spez. Gew. 0,8931 bei 0°.

Buttersäureisopropylester (Mol.-Gew. 130,11) $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2 = (\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CHO} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_3\text{H}_7$. Siedep. 128°. Spez. Gew. 0,8787 bei 0°; 0,8562 bei 13° ¹³⁾.

Isobuttersäureisopropylester (Mol.-Gew. 130,11) $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2 = (\text{CH}_3)_2\text{CHO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} \cdot (\text{CH}_3)_2$. Siedep. 118—121° bei 727 mm. Spez. Gew. 0,8787 bei 0°.

Chlorkohlensäureisopropylester (Mol.-Gew. 122,52) $\text{C}_4\text{H}_7\text{ClO}_2 = (\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CHO} \cdot \text{COCl}$. Siedep. 94—96°. Spez. Gew. 1,144 bei 4° ¹⁴⁾. Siedep. 103° bei 721 mm ¹⁵⁾.

¹⁾ Brown, Jahresber. d. Chemie **1877**, 22. — Zander, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **214**, 162 [1882].

²⁾ Silva, Bulletin de la Soc. chim. **12**, 227 [1869].

³⁾ Bewad, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **24**, 125 [1892].

⁴⁾ Silva, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **154**, 256 [1870].

⁵⁾ A. Arbusow, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **41**, 429 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, II, 685.

⁶⁾ Purgotti, Gazzetta chimica ital. **22**, I, 419 [1892].

⁷⁾ Berthelot, Jahresber. d. Chemie **1855**, 611.

⁸⁾ Berthelot, Annales de Chim. et de Phys. [7] **4**, 104 [1895].

⁹⁾ Milobendski, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **30**, 730 [1898]; Chem. Centralbl. **1899**, I, 249.

¹⁰⁾ A. Arbusow, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **38**, 161 [1906]; Chem. Centralbl. **1906**, II, 750.

¹¹⁾ J. Cavalier u. E. Prost, Bulletin de la Soc. chim. [3] **23**, 678 [1900].

¹²⁾ Counciler, Journ. f. prakt. Chemie [2] **18**, 389 [1878].

¹³⁾ Silva, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **153**, 135 [1870].

¹⁴⁾ Spica, Gazzetta chimica ital. **17**, 168 [1887].

¹⁵⁾ Thiele u. Dent, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **302**, 269 [1898].

Carbaminsäureisopropylester (Mol.-Gew. 103,08) $C_4H_9NO_2 = (CH_3)_2 \cdot CH \cdot O \cdot CO \cdot NH_2$. Nadeln. Schmelzp. 36—37°¹⁾.

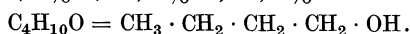
Benzoesäureisopropylester²⁾ (Mol.-Gew. 160,10) $C_{10}H_{12}O_2 = (CH_3)_2 \cdot CH \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. Siedep. 218°. Spez. Gew. 1,023 bei 0°; 1,013 bei 25°³⁾. Siedep. 218,5°. Spez. Gew. 1,0263 bei 4°; 1,0172 bei 15°; 1,0103 bei 25°.

Phenylcarbaminsäure-isopropylester (Carbanilsäure-isopropylester) (Mol.-Gew. 179,11) $C_{10}H_{13}NO_2 = (CH_3)_2CH \cdot O \cdot OC \cdot NH \cdot C_6H_5$. Nadeln (aus 50proz. Alkohol). Schmelzp. 90°⁴⁾; 42—43°⁵⁾. Entsteht aus Chlorkohlensäureisopropylester und Anilin, sowie aus dem Alkohol und Phenylisocyanat.

Normaler Butylalkohol [Butanol (1)].

Mol.-Gewicht 74,08.

Zusammensetzung: 64,79% C, 13,61% H, 21,60% O.



Vorkommen: Im römischen Kamillenöl⁶⁾ (*Anthemis nobilis* L.), an Isobuttersäure gebunden. $\begin{matrix} CH_3 \\ \diagdown \\ CH \end{matrix} \cdot COO \cdot CH_2(CH_2)_2 \cdot CH_3$. Im Kornfusel in geringer Menge⁷⁾, und zwar in 10 kg 25 g reiner Normalbutylalkohol. Im Fuselöl aus Roggen, Mais, Malz⁸⁾. In altem Kognak⁹⁾ neben viel Buttersäure¹⁰⁾.

Bildung: Bei der Reduktion von Butylylchlorid und Buttersäure mit Natriumamalgam¹¹⁾, ferner (neben Butyraldehyd und Crotylalkohol) beim Behandeln von Crotonaldehyd oder Trichlorbutyraldehyd mit Eisenfeilen und Essigsäure¹²⁾. Durch Einwirkung von Zinkpropyl auf Trioxymethylen und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Wasser¹³⁾. Nach Grignard aus Propylmagnesiumbromid und Trioxymethylen¹⁴⁾. Bei der Einwirkung von Äthylenoxyd auf Äthylmagnesiumbromid¹⁵⁾. Bei der Reduktion von Buttersäuremethylester mit Natrium und siedendem Äthylalkohol¹⁶⁾. In geringer Menge beim 3mal 24stündigen Erhitzen einer konz. Lösung von Bariumäthylat¹⁷⁾ in konz. Alkohol im Rohr auf 230—240°¹⁸⁾. Normalbutylalkohol bildet sich auch bei der Reduktion von Furfuran mit Nickel und Wasserstoff¹⁹⁾; bei der katalytischen Hydrierung von Crotonaldehyd mit Hilfe von Platinschwarz²⁰⁾.

¹⁾ Spica u. Varda, Gazzetta chimica ital. **17**, 166 [1887].

²⁾ Vgl. dieses Werk Bd. I, S. 1192.

³⁾ Silva, Bulletin de la Soc. chim. **12**, 225 [1869].

⁴⁾ Gumpert, Journ. f. prakt. Chemie [2] **32**, 279 [1885].

⁵⁾ Spica u. Varda, Gazzetta chimica ital. **17**, 167 [1887].

⁶⁾ Fittig u. Köbig, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **195**, 97 [1879]. — Fittig u. Kopp, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **9**, 1195 [1876]; **10**, 513 [1877]. — Blaise, Bulletin de la Soc. chim. [3] **29**, 327 [1903].

⁷⁾ Emmerling, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 694 [1902].

⁸⁾ Windisch, Arbeiten aus d. Kaiserl. Gesundheitsamt **8**, 140 [1893]. — Pringsheim, Biochem. Zeitschr. **10**, 490 [1908]; **16**, 244, 243 [1909]. — Rabuteau, Compt. rend. de l'Acad. de Sc. **87**, 500 [1878].

⁹⁾ Ordonneau, Bulletin de la Soc. chim. **45**, 333 [1884]; Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **102**, 217 [1886].

¹⁰⁾ Claudin u. Maurin, Bulletin de la Soc. chim. **49**, 178 [1888]. — Pringsheim, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenk. [2] **15**, 303 [1906].

¹¹⁾ Saytzev, Zeitschr. f. Chemie **1870**, 108. — Linnemann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **161**, 178 [1872].

¹²⁾ Lieben u. Zeisel, Monatshefte f. Chemie **1**, 825, 842 [1880].

¹³⁾ Tschitschenko, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **19**, 484 [1887].

¹⁴⁾ G. Dupont, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **148**, 1522 [1909].

¹⁵⁾ Grignard, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **136**, 1260 [1903]. — Henry, Chem. Centralbl. **1907**, II, 1059.

¹⁶⁾ Bouveault u. Blanc, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **137**, 60 [1903]; D. R. P. 164 294; Chem. Centralbl. **1905**, II, 1700. — Malengreau, Bulletin de l'Acad. Roy. Belg. **1906**, 802; Chem. Centralbl. **1907**, I, 1399.

¹⁷⁾ Berthelot, Annales de Chim. et de Phys. [4] **30**, 142 [1873].

¹⁸⁾ M. Guerbet, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **133**, 300 [1901].

¹⁹⁾ A. Bourguignon, Bulletin de la Soc. chim. Belg. **22**, 87 [1908]; Chem. Centralbl. **1908**, I, 1630.

²⁰⁾ H. Fournier, Bulletin de la Soc. chim. [4] **7**, 23 [1910].

Physiologische Bildungsweisen. Normalbutylalkohol entsteht bei der Gärung von Glycerin und von Glucose durch *Bacillus butylicus* in Anwesenheit von Calciumcarbonat. Daneben entstehen Äthylalkohol, Normalbuttersäure, Essigsäure, Ameisensäure, Milchsäure, Kohlensäure und Wasserstoff¹⁾. Bei der Gärung des Glycerins mit den Bakterien des Ammoniumtartrates²⁾. Bei der Vergärung von Glycerin, Mannit, Glykose, Rohrzucker, Maltose, Milchezucker, Arabinose, Stärke, Dextrin, Inulin durch *Bac. orthobutylicus*³⁾. Bei *Beijerinck's Granulobacter saccharobutyricum*⁴⁾ und insbesondere *Granulobacter butylicum*⁵⁾ produzieren Normalbutylalkohol. Bei der Vergärung von Melasse, reiner Glucose, Kartoffelstärke durch den *Bacillus* aus amerikanischen Kartoffeln⁶⁾; aus Maltose, Glucose und Glycerin durch einen anderen *Stäbchenbacillus* aus Kartoffeln⁷⁾. Verschiedene im Mehl vorkommende hitzebeständige Bakterin von der Art des *Saccharobutyricus mobilis non liquefac.* einerseits und der Heu- und Kartoffelbacillen andererseits erzeugen in Kartoffelbrei starke Gärung unter Bildung von Normalbutylalkohol⁸⁾. Die Bildung von Normalbutylalkohol in der Weendrennerei⁹⁾ ist möglicherweise auch auf die Tätigkeit von Buttersäurebakterien zurückzuführen¹⁰⁾. Bei manchen Buttersäurebakterien¹¹⁾ ist ihre Fähigkeit, Normalbutylalkohol zu bilden, nicht sicher¹²⁾. Der Mechanismus der Buttersäuregärung und der dabei stattfindenden Bildung von Butylalkohol ist wahrscheinlich so zu erklären, daß sich aus dem Glycerin sowohl wie der Glucose zunächst Milchsäure bildet, aus welcher Acetaldehyd entsteht. Dieser kondensiert sich zu Aldol, welches sich über Crotonaldehyd in Butylalkohol verwandelt¹³⁾.

Darstellung: Durch die butylalkoholische Gärung von Glycerin nach Fitz¹⁴⁾. Die Isolierung geschieht durch fraktionierte Destillation. Durch Reduktion von Butylaldehyd in schwach saurer Lösung mittels Natriumamalgame¹⁵⁾. In 67% Ausbeute aus Propylmagnesiumbromid und Trioxymethylen¹⁶⁾.

Erkennung und Bestimmung: Man isoliert den Alkohol durch fraktionierte Destillation und reinigt ihn durch Verwandlung in das Jodid, das man abermals fraktioniert. Die Identifizierung erfolgt durch Feststellung des Siedepunktes des Jodids oder durch Oxydation des Alkohols mittels Chromsäuregemisches zu der entsprechenden Säure, die als Bariumsalz analysiert wird¹⁷⁾, oder man schüttelt die alkoholische Flüssigkeit mit Schwefelkohlenstoff und Kochsalzlösung aus und entfernt den Alkohol aus der Schwefelkohlenstofflösung durch wiederholtes Schütteln mit wenig konz. Schwefelsäure. Dann oxydiert man den Alkohol mit Kalium-

1) Fitz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **9**, 1348 [1876]; **15**, 867 [1882]. — Maurin, Bulletin de la Soc. chim. **48**, 803 [1888]. — Buchner u. Meisenheimer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 1410 [1908].

2) A. Vigna, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 1438 [1883]. — F. König, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 211, 1717 [1881].

3) L. Grimbert, Annales de l'Inst. Pasteur **7**, 353 [1893].

4) Beijerinck, Kgl. Akad. Wetensch. Amsterdam **1893**. — Grimbert u. Beijerinck, Arch. Néerland. **29**, 1 [1895]; Kochs Jahresber. **1893**, 258. — Emmerling, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 451 [1897].

5) Beijerinck, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **12**, 145 [1893].

6) Pringsheim, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenk. [2] **15**, 315 [1906].

7) O. Emmerling, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **38**, 953 [1905].

8) Schardinger, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenk. [2] **18**, 748 [1907].

9) H. Pringsheim, Biochem. Zeitschr. **10**, 490 [1908]; **16**, 243 [1909].

10) F. Ehrlich, Landw. Jahrb. **1909**, Ergänzungsband V, 301.

11) Pasteur, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **45**, 913 [1857]. — Van Tieghem, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **26**, 25 [1879]. — Hueppe, Mitteil. aus d. Kaiserl. Gesundheitsamt **2**, 867 [1882]. — Gruber, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenk. **1**, 370 [1887]. — Beijerinck, Arch. Néerland. **29**, 1 [1895]. — Kedrowski, Zeitschr. f. Hyg. **16**, 445 [1895]. — v. Clecki, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenk. [2] **5**, 209, 697. — Perdrix, Annales de l'Inst. Pasteur **5**, 307 [1891].

12) A. Schattenfroh u. R. Graßberger, Archiv f. Hyg. **37**, 55 [1900]; **43**, 219 [1902]. — Pringsheim, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenk. **15**, 321 [1906]. — R. Graßberger u. A. Schattenfroh, Archiv f. Hyg. **60**, 43 [1907].

13) Buchner u. Meisenheimer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 1410 [1908]. — M. Nencki, Journ. f. prakt. Chemie [2] **17**, 123 [1878].

14) Vigna, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 1438 [1883]. — Emmerling, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 451 [1897]; **35**, 694 [1902].

15) Lieben u. Rossi, Anzalen d. Chemie u. Pharmazie **158**, 137 [1871]; **165**, 145 [1873].

16) G. Dupont, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **148**, 1522 [1909].

17) Abderhalden, Handb. d. biochem. Arbeitsmethoden **2**, 10 [1909].

bichromat und schüttelt die hierbei entstehende Buttersäure mit Benzol aus, welche man hierauf mit alkoholischer Kalilauge in Gegenwart von Phenolphthalein titriert¹⁾.

Physiologische Eigenschaften: Durch *Allescheria (Eurotiopsis)* wird er in geringer Menge zersetzt²⁾. Durch Bodensatzhefe wird er nicht assimiliert³⁾. Auf trockne Keime wirkt er fast gar nicht ein⁴⁾. Dem Richardsonschen Gesetz⁵⁾ entsprechend steht er in der Intensität seiner physiologischen Wirkung zwischen dem Propyl- und dem Amylalkohol. Nur auf *Sterigmatocystis nigra* soll er mehr schädigend wirken als der Amylalkohol⁶⁾. Eine 0,3 Normallösung Butylalkohol, 0,5 Normallösung Propylalkohol, 1,3 und 2,5 Normallösung von Äthyl- bzw. Methylalkohol entsprechen einander in bezug auf die Wirkung auf *Bac. pyogenes*²⁾. 9% Normalbutylalkohol entsprechen 45% Äthyl- und 18% Propylalkohol in bezug auf Giftigkeit für eine junge Forellenbrut und in bezug auf Tropfenzahl und Oberflächenspannung⁷⁾. 0,0454 g-Mol. Normalbutylalkohol pro Liter entsprechen 0,408 Äthylalkohol in bezug auf die Entwicklungshemmung für künstlich befruchtete Seeigeleier⁸⁾. Nach Beobachtungen über die Umwandlungen negativ-heliotropischer Tiere (Süßwassercestaceen) in positiv-heliotropische ist der n-Butylalkohol 3 mal wirksamer als der Propylalkohol und dieser 3 mal wirksamer als der Äthylalkohol⁹⁾. Die „wirksame Grenzkonzentration“ bei der Hämolyse beträgt für Normalbutylalkohol 2,35%, 14,9% für Äthyl-, 23,5% für Methylalkohol¹⁰⁾. Sein toxisches Äquivalent ist 1 g pro Kilo, während es z. B. für Methylalkohol 20 g pro Kilo beträgt¹¹⁾. Die letale Dosis pro Kilo Tier beträgt bei innerlicher Darreichung 2 g¹²⁾. 7 g Normalbutylalkohol bewirkten bei einem Kaninchen nach 9 Stunden den Tod¹³⁾. Für Kaninchen ist er 3 mal giftiger als Äthylalkohol¹⁴⁾. Das Richardsonsche Gesetz wurde ferner für Normalbutylalkohol bestätigt durch Versuche an Hefe¹⁵⁾. Isobutylalkohol ist weniger wirksam als n-Butylalkohol¹⁶⁾; in ihrer Desinfektionswirkung sind die beiden Isomeren gleich energisch¹⁷⁾. In 1 proz. Lösung sterben Infusorien innerhalb von 18 Stunden, Algen in 1/2 proz. Lösung nach 3 Tagen¹⁸⁾. Durch Eintauchen von Froschmuskeln in eine Salzlösung, welche Normalbutylalkohol enthielt, wird die Erregbarkeit der Muskeln durch Induktionsschläge vermindert bzw. vernichtet. Normalbutylalkohol wirkt in dieser Weise stärker als der Isobutylalkohol und dieser stärker als der sekundäre und tertiäre¹⁹⁾. Der Alkohol wirkt in keiner Dosis erregend. Er setzt nicht nur die dynamischen Eigenschaften des Herzens herab, sondern er hebt vor allem die innigen Regulationsmechanismen auf, mittels welcher das normale Herz die Arbeit und die Spannung in Übereinstimmung mit dem Zunehmen des Druckes und den Hindernissen der Zirkulation bringt²⁰⁾. Er bewirkt lokal in den Geweben, in die er gelangt, Gefäßweiterung; besonders intensiv in der Bauchhöhle²¹⁾. Er verursacht im Anfang seiner Einwirkung eine größere Leistungsfähigkeit der motorischen Nerven²²⁾. Wird in geringem

1) A. Lasserre, Annales de Chim. analyt. appl. **15**, 338 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, II, 1564.

2) Laborde, Annales de l'Inst. Pasteur **11**, 1 [1897].

3) E. Laurent, Annales de la Soc. Belg. de Microscopie **14**, 29 [1890].

4) G. Wirgin, Zeitschr. f. Hyg. **46**, 149 [1904].

5) Vgl. dieses Werk S. 395.

6) H. Coupin, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **138**, 389 [1904].

7) G. Billard u. L. Dieulafoy, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **56**, 452 [1904].

8) H. Fühner, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **52**, 72 [1905].

9) J. Loeb, Biochem. Zeitschr. **23**, 93 [1909]; Chem. Centralbl. **1910**, I, 942.

10) H. Fühner u. E. Neubauer, Centralbl. f. Physiol. **20**, 118 [1906].

11) Ch. Lesieur, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **58**, 474 [1906].

12) Dujardin-Beaumez u. Audigé, Intern. Kongreß gegen den Alkoholismus, Paris; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **10**, 118 [1881]; Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **80** [1876]; **90**, 422 [1880]; Revue scient. [2] **17**, 518 [1879].

13) Schneegans u. v. Mehring, Therapeut. Monatshefte **1892**, 327.

14) G. Baer, Archiv f. Anatomie u. Physiol., Physiol. Abt. **1898**, 283.

15) P. Regnard, Compt. rend. de la Soc. de Biol. [9] **10**, 124 [1889].

16) H. O. Kemp, Proc. Phys. Soc. **1908**, 49. — Gibbs u. Reichert, Archiv f. Anat. u. Physiol., physiol. Abt. **1893**, Suppl. 209. — K. S. Iwanoff, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenkde. [2] **13**, 139 [1904]. — Tsukamoto, Journ. of the College of Sc. Tokyo **6** [1894]; **7** [1895].

17) Wirgin, Zeitschr. f. Hyg. **46**, 149 [1904].

18) M. Tsukamoto, Journ. of the College of Sc. Tokyo **6** [1894]; **7** [1895].

19) H. P. Kemp, Proc. Phys. Soc. **1908**, 49.

20) G. di Cristina u. F. Pentimalli, Arch. di Fisiol. **8**, 131 [1910]; Biochem. Centralbl. **10**, Ref. 2695 [1910/11].

21) H. Buchner, F. Fuchs u. L. Megele, Archiv f. Hyg. **40**, 347 [1901].

22) H. Breyer, Archiv f. d. ges. Physiol. **99**, 481 [1903].

Maße an Glykuronsäure gebunden vom Organismus ausgeschieden¹⁾. Nach Untersuchungen an phloridzindiabetischen Hunden bewirkt der **n-Butylalkohol** keine Erhöhung der Zuckerausscheidung. Jedoch sind die Alkohole mit ungerader Kohlenstoffzahl, Methyl-, n-Propyl- und n-Amylalkohol, Zuckervermehrer²⁾. Versuche über die Giftigkeit des Butylalkohols in Wein³⁾, in Wasser⁴⁾.

Physikalische Eigenschaften: Flüssigkeit. Siedep. 116° bei 740 mm. Spez. Gew. 0,8239 bei 0°; 0,8105 bei 20°; 0,7994 bei 40°; 0,7738 bei 98,7°⁵⁾. Siedep. 117,5°. Spez. Gew. 0,8233 bei 0°⁶⁾. Siedep. 116,88° (korr.). Spez. Gew. 0,8099 bei 20°/4°⁷⁾. Schmelzp. der krystallinischen Modifikation —79,9°, der glasigen —122°⁸⁾. Spez. Gew. 0,72695 bei 116,7°/4°⁹⁾. Siedep. 117,02°. Spez. Wärme, Verdampfungswärme¹⁰⁾. Spez. Gew. 0,80978 bei 20°/4°¹¹⁾. Kritische Temperatur 287,1°¹²⁾. Spez. Zähigkeit¹³⁾. Spez. Zähigkeit des wässrigen Butylalkohols¹⁴⁾. Brechungsvermögen¹⁵⁾. Mittlere Kompressibilität $b = \beta \cdot 10^{-6} = 69,2$. Oberflächenspannung $\gamma = 24,25$ ¹⁶⁾. Kryoskopisches Verhalten¹⁷⁾. Dielektrizitätskonstante¹⁸⁾. Dielektrizitätskonstante und elektrische Absorption¹⁹⁾. Elektrische Absorption²⁰⁾. Esterifikationsgeschwindigkeit²¹⁾.

Chemische Eigenschaften: Löslich in 12 T. Wasser, wird aus der wässrigen Lösung durch Calciumchlorid gefällt. Beim Auftropfen auf stark erhitztes Chlorzink zersetzt er sich in Wasser und 2-Butylen $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} = \text{CH} \cdot \text{CH}_3$ neben weniger Normalbutylen $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} = \text{CH}_2$ ²²⁾. Durch Brom entsteht Brombutyraldehyd. Durch Erhitzen von Butylalkohol, der mit Bromwasserstoffsäure kalt gesättigt wurde, im Rohr auf 100° bildet sich das bei 105° siedende Normalbutylbromid²³⁾. Wird durch Metallsalze bei ca. 200° ätherifiziert²⁴⁾. Durch Erhitzen von Natriumbutylat mit Butylalkohol im Rohr auf 220—230° entsteht Dibutylalkohol²⁵⁾. Bei 320° zersetzt er sich unter dem katalytischen Einfluß von Aluminiumphosphat zu einem Gemisch von Isobutylen und Buten(-1)²⁶⁾. Er läßt sich in guter Ausbeute durch Kaliumpermanganat zu Buttersäure oxydieren²⁷⁾. Schon eine 4—6proz. Lösung von Normalbutylalkohol ruft Eiweißfällung hervor, während Isobutylalkohol viel weniger wirksam ist²⁸⁾.

- 1) Neubauer, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **46**, 133 [1901].
 2) P. Höckendorf, Biochem. Zeitschr. **23**, 281 [1909]; Chem. Centralbl. **1910**, I, 947.
 3) Rabuteau, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **1870**, **1875**, **1879**.
 4) Hamberg, Physiologische Versuche mit den flüchtigen Substanzen, die sich im Branntwein finden. Wien 1884.
 5) Lieben u. Rossi, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **158**, 137 [1871].
 6) Zander, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **224**, 80 [1884].
 7) Brühl, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **203**, 16 [1880].
 8) Carrara u. Coppadoro, Gazzetta chimica ital. **33**, I, 329 [1903].
 9) R. Schiff, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **220**, 101 [1883].
 10) Zoubow, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **30**, 926 [1898]; Chem. Centralbl. **1899**, I, 586.
 11) Kahlbaum, Zeitschr. f. physikal. Chemie **26**, 628, 646 [1898].
 12) Pawlowsky, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 2634 [1883].
 13) Přibram u. Handl, Monatshefte f. Chemie **2**, 668 [1881].
 14) Traube, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 882 [1886].
 15) Eykman, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **12**, 278 [1893].
 16) Richards u. Mathews, Journ. Amer. Chem. Soc. **30**, 8 [1908]; Zeitschr. f. physikal. Chemie **61**, 449 [1908].
 17) W. Biltz, Zeitschr. f. physikal. Chemie **29**, 251 [1899].
 18) Loewe, Wied. Annalen d. Physik **66**, 398 [1899].
 19) Drude, Zeitschr. f. physikal. Chemie **23**, 309 [1897].
 20) P. Beaulard, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **151**, 55 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, II, 966.
 21) A. Michael u. K. Wolgast, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 3157 [1902].
 22) Le Bel u. Greene, Amer. Chem. Journ. **2**, 24 [1880].
 23) Malengreau, Bulletin de l'Acad. Roy. Belg. **1906**, 802; Chem. Centralbl. **1907**, I, 1399.
 24) G. Oddo, Gazzetta chimica ital. **31**, I, 285 [1900]; Chem. Centralbl. **1901**, I, 183.
 25) M. Guerbet, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **133**, 1220 [1901].
 26) Senderens, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **144**, 1109 [1907]; Chem. Centralbl. **1907**, II, 289.
 27) H. Fournier, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **144**, 331 [1907].
 28) K. Spiro, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **4**, 317 [1904].

Derivate: Normalbutyläther (Mol.-Gew. 130,14) $C_4H_{10}O = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2 \cdot O$. Siedep. 140,5° bei 741,5 mm. Spez. Gew. 0,784 bei 0°; 0,7685 bei 20°; 0,7555 bei 40°¹⁾. Siedep. 140,9. Spez. Gew. 0,7865 bei 0°²⁾.

Methyl-n-butyläther (Mol.-Gew. 88,10) $C_5H_{12}O = C_4H_9 \cdot O \cdot CH_3$. Aus Zinkpropyl und Chlormethyläther $CH_2Cl \cdot O \cdot CH_3$ ³⁾. Siedep. 70,3°. Spez. Gew. 0,7635 bei 0°⁴⁾.

Äthyl-n-butyläther (Mol.-Gew. 102,11) $C_6H_{14}O = C_4H_9 \cdot O \cdot C_2H_5$. Siedep. 91,7° bei 742,7 mm. Spez. Gew. 0,7694 bei 0°⁵⁾. Siedep. 91,4°. Spez. Gew. 0,7680 bei 0°⁶⁾.

n-Propyl-n-butyläther (Mol.-Gew. 116,13) $C_7H_{16}O = C_4H_9 \cdot O \cdot C_3H_7$. Siedep. 117,1°. Spez. Gew. 0,7773 bei 0°⁷⁾.

n-Butylisobutyläther (Mol.-Gew. 130,14) $C_8H_{18}O = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH \cdot (CH_3)_2$. Siedep. 131,5°—132°. Spez. Gew. 0,763 bei 15,5°⁸⁾.

Äther des Isobutylalkohols mit höheren Alkoholen siehe bei diesen.

Ester anorganischer Säuren: n-Butylbromid C_4H_9Br ⁹⁾. Siedep. 100,4 bei 744 mm; spez. Gew. 1,3050 bei 0°; 1,2792 bei 20°; 1,2571 bei 40°; Siedep. (korr.) 99,88°.

n-Butyljodid C_4H_9J ¹⁰⁾. Siedep. 129,6° bei 738,2 mm; spez. Gew. 1,6476 bei 0°; 1,6136 bei 20°; 1,5894 bei 40°; Siedep. 130,4—131,4° bei 745,4 mm.

n-Butylnitrit (Mol.-Gew. 103,08) $C_4H_9NO_2 = C_4H_9O \cdot NO$. Siedep. 75°. Spez. Gew. 0,9114 bei 0°¹¹⁾.

n-Butylnitrat (Mol.-Gew. 119,08) $C_4H_9NO_3 = C_4H_9 \cdot O \cdot NO_2$. Siedep. 136°. Spez. Gew. 1,048 bei 0°¹²⁾.

n-Butylschwefelsäure (Mol.-Gew. 154,15) $C_4H_{10}SO_4 = C_4H_9 \cdot OSO_3H$. $(C_4H_9SO_4)_2Ba + H_2O$. Blättchen¹³⁾.

n-Butylarsenit (Mol.-Gew. 294,22) $C_{12}H_{27}O_3As = As \cdot (OC_4H_9)_3$. Durch Erhitzen von Arsentrioxyd mit Normalbutylalkohol. Siedep. 263°¹⁴⁾.

Ester organischer Säuren: n-Butylformiat (Mol.-Gew. 102,08) $C_5H_{10}O_2 = C_4H_9 \cdot O \cdot CHO$. Siedep. 106,9°. Spez. Gew. 0,9108 bei 0°¹⁵⁾.

n-Butylacetat (Mol.-Gew. 116,10) $C_6H_{12}O_2 = C_4H_9 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. Siedep. 125,1° bei 740 mm. Spez. Gew. 0,9000 bei 0°¹⁶⁾.

n-Butylpropionat (Mol.-Gew. 130,11) $C_7H_{14}O_2 = C_4H_9 \cdot O \cdot CO \cdot C_2H_5$. Siedep. 146°. Spez. Gew. 0,8828 bei 15°¹⁷⁾.

n-Butylbutyrat (Mol.-Gew. 144,13) $C_8H_{16}O_2 = C_4H_9 \cdot O \cdot CO \cdot C_3H_7$. Siedep. 164,8°. Spez. Gew. 0,8760 bei 15°¹⁸⁾.

n-Butylbenzoat (Mol.-Gew. 178,11) $C_{11}H_{14}O_2 = C_4H_9 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. Dickflüssig. Siedep. 247,3° (korr.). Spez. Gew. 1,0000 bei 20°. Erstarrt nicht bei -20°¹⁹⁾.

1) Lieben u. Rossi, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **165**, 110 [1873].

2) Dobriner, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **243**, 8 [1888].

3) Henry, Bulletin de la Soc. chim. [3] **7**, 150 [1892].

4) Dobriner, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **243**, 3 [1888].

5) Lieben u. Rossi, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **158**, 167 [1871].

6) Dobriner, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **243**, 5 [1888].

7) Dobriner, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **243**, 7 [1888].

8) Rebol, Bulletin de la Soc. chim. [3] **2**, 25 [1889].

9) Linnemann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **161**, 193 [1872].

10) Dobriner, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **243**, 26 [1888].

11) Bertoni, Gazzetta chimica ital. **18**, 434 [1888].

12) Bertoni, Gazzetta chimica ital. **20**, 374 [1890].

13) Lieben u. Rossi, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **165**, 116 [1873].

14) V. Auger, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **143**, 907 [1906].

15) Gartenmeister, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **234**, 252 [1886].

16) Lieben u. Rossi, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **158**, 170 [1871]. — Linnemann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **161**, 193 [1872]. — Gartenmeister, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **233**, 259 [1886].

17) Linnemann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **161**, 193 [1872]. — Gartenmeister, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **233**, 259 [1886].

18) Linnemann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **161**, 193 [1872]. — Lieben u. Rossi, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **158**, 170 [1871]. — Gartenmeister, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **233**, 259 [1886].

19) Linnemann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **161**, 193 [1872]. — Perkin, Journ. Chem. Soc. **69**, 1238 [1896].

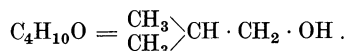
Phenylcarbaminsäure - n - butylester, Butylphenylurethan (Mol.-Gew. 193,13) $C_{11}H_{15}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot CH_2(CH_2)_2 \cdot CH_3$. Durch Kombination des Alkohols mit Phenylisocyanat. Farblose Nadeln. In den organischen Lösungsmitteln leicht löslich. Schmelzpt. 57°). Schmelzpt. 61° 2).

Angelicasäure-n-butylester (Mol.-Gew. 156,13) $C_9H_{16}O_2 = C_4H_9O \cdot CO \cdot C_4H_7$. Im Römisch-Kamillenöle. Siedep. $177-177,5^\circ$ 3). Wurde ursprünglich für einen Isobutylester angesehen.

Isobutylalkohol [2-Methylpropanol (1)].

Mol.-Gewicht 74,08.

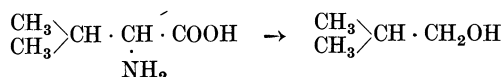
Zusammensetzung: 64,79% C, 13,61% H, 21,60% O.



Vorkommen: Im Destillationswasser von *Eucalyptus amygdalina* 4). Im Runkelrübenfuselöl 5). Im Fuselöl der Eicheln 6). 1 l Kartoffelfuselöl enthält 243,5 g, 1 l Kornfuselöl 157,6 g Isobutylalkohol. In den Fuselölen der verschiedensten Gärmaterialien 7). In altem Kognak 8).

Bildung: Aus gechlortem Isobutylalkohol $(CH_3)_2 \cdot CCl \cdot CH_2OH$ durch Reduktion mit Natriumamalgame und Wasser 9). Bei der Reduktion von Isobutyraldehyd durch Natriumamalgame 10). Durch katalytische Reduktion von Methyl-2-propanal $\begin{array}{l} CH_3 \\ \diagup \\ CH \\ \diagdown \\ CH_3 \end{array} \cdot CHO$ mit Wasserstoff und Nickel bei $135-160^\circ$ 11). Aus Isobutylaldehyd und Wasserstoff bei 360 bis 400° , 100 Atmosphären Druck und Eisen als Katalysator 12).

Etwas Isobutylalkohol bildet sich bei der Vergärung von Glycerin, Mannit, Glykose, Rohrzucker, Maltose, Milchzucker, Arabinose, Stärke, Dextrin, Inulin durch den Bac. orthobutylicus 13). Er bildet sich wahrscheinlich bei der alkoholischen Gärung des Zuckers durch Hefe aus dem Valin, das aus den Proteinen der Gärmaterialien und der Hefe stammt 14):



Vielleicht bei der Einwirkung einer Agarkultur von Bac. proteus vulgaris auf d, l-Valin 15).

Darstellung: Aus dem Kartoffelfuselöl durch Fraktionierung.

Erkennung und Bestimmung: Man fügt zu der zu untersuchenden Flüssigkeit 5—10 Tropfen einer 1—2proz. alkoholischen Lösung von Salicylaldehyd 16), Benzaldehyd, Anisaldehyd

1) Bouveault u. Blanc, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **137**, 60 [1903].

2) H. Fournier, Bulletin de la Soc. chim. [4] **7**, 23 [1910].

3) Köbig, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **195**, 99 [1879]. — Semmler, Die ätherischen Öle. Leipzig 1906. I, S. 830.

4) G. Smith, Journ. Soc. Chem. Ind. **26**, 851 [1907].

5) A. Würtz, Annales de Chim. et de Phys. [3] **42**, 129 [1854]. — Pierre u. Puchot, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **151**, 299 [1869]. — Kruis u. Rayman, Zeitschr. f. Spiritusindustrie **19**, 131 [1896]. — Rabuteau, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **87**, 500 [1878].

6) Rudakow u. Alexandrow, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **36**, 207 [1904]; Chem. Centralbl. **1904**, I, 1481.

7) Windisch, Arbeiten aus d. Kaiserl. Gesundheitsamt **8**, 140 [1893]. — R. C. Schüpphaus, Journ. Amer. Chem. Soc. **14**, 45 [1892]. — Pringsheim, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenk. [2] **15**, 300 [1905]. — Emmerling, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 694 [1902].

8) Claudin u. Morin, Bulletin de la Soc. chim. **49**, 178 [1888].

9) Butlerow, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **144**, 24 [1867].

10) Linnemann u. Zotta, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **162**, 11 [1872].

11) Sabatier u. Senderens, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **137**, 301 [1903].

12) Ipatjew, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **39**, 681 [1907]; Chem. Centralbl. **1907**, II, 2035.

13) L. Grimbert, Annales de l'Inst. Pasteur **7**, 353 [1893].

14) F. Ehrlich, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 1044 [1907]; Zeitschr. d. Vereins f. Rübenzuckerind. **1905**, 539; Biochem. Zeitschr. **2**, 71 [1907].

15) P. Nawiasky, Archiv f. Hyg. **66**, 234 [1908].

16) A. Komarowsky, Chem.-Ztg. **27**, 1086 [1903]; Chem. Centralbl. **1903**, II, 1396. — H. Kreis, Chem.-Ztg. **31**, 999 [1907]; Chem. Centralbl. **1907**, II, 1660.

oder Orthooxybenzaldehyd und setzt vorsichtig das gleiche Volum Schwefelsäure zu. Eine charakteristische Färbung zeigt den Alkohol an; doch gelingt die Probe auch bei Propyl-, Isopropylalkohol und den Amylalkoholen¹⁾ (vgl. Isoamylalkohol, Fuselölreaktionen)²⁾. Bei Gegenwart von konz. Schwefelsäure färbt sich Isobutylalkohol auf Zusatz von Furfurolösung blauviolett³⁾. Die beim Amylalkohol kräftig stattfindende Blaufärbung beim Vermischen mit α -Naphthol, p-Phenylendiamin und Natriumcarbonat zeigt sich auch beim Isobutylalkohol, jedoch nur 4 mal schwächer als beim Isoamylalkohol⁴⁾. Wenn größere Mengen des Alkohols vorliegen, isoliert man ihn durch fraktionierte Destillation und reinigt ihn durch Verwandlung in das Jodid, das man abermals fraktioniert. Die Identifizierung erfolgt durch Feststellung des Siedepunktes des Alkohols und des Siedepunktes des Jodids oder durch Oxydation des Alkohols zu der entsprechenden Säure, die als Bariumsalz analysiert wird⁵⁾.

Physiologische Eigenschaften: Er wirkt auf *Amylomyces* β weniger giftig als Normalbutylalkohol⁶⁾ und halb so giftig wie Amylalkohol⁷⁾. 1 cm einer 1 proz. Isobutylalkohollösung bringt beim Frosch noch keine toxische Wirkung hervor⁸⁾. In $\frac{1}{2}$ proz. Lösung von Isobutylalkohol sterben Algen nach 4, von Normalbutylalkohol schon nach 3 Tagen⁹⁾, bloß 0,3—0,6 g n-Butylalkohol rufen die gleiche Wirkung hervor wie 0,6—0,7 g Isobutylalkohol¹⁰⁾. Die Desinfektionskraft des n-Butylalkohols ist gleich der der Isoverbindung¹¹⁾. Das Richardsonsche Gesetz¹²⁾ wurde für den Isobutylalkohol bestätigt durch Versuche an Süßwassercreustaceen¹³⁾ und Hefe¹⁴⁾. Für die Erregung von positivem Heliotropismus bei Daphnien ist eine 0,04 n-Isobutylalkohollösung erforderlich, eine 0,2 n bei Äthylalkohol, eine 0,6 n bei Methylalkohol. Die minimale Konzentration für die Narkose von Daphnien beträgt bloß 0,12 n-Lösung bei Isobutylalkohol, 0,2 n bei Propylalkohol, 0,6 n bei Äthylalkohol, 1,2 n bei Methylalkohol¹⁵⁾. Nach Versuchen in vitro fördert er sowohl die Pepsin- als auch die Pankreasverdauung¹⁶⁾. Durch Eintauchen von Froschmuskeln in Salzlösungen, welche Isobutylalkohol enthielten, wurde die Erregbarkeit der Muskeln durch Induktionsschläge vermindert bzw. vernichtet. Isobutylalkohol wirkt dabei nicht so stark wie Normalbutylalkohol, aber stärker als sekundärer und tertiärer Butylalkohol¹⁷⁾. Er wird im Organismus des Hundes an Glykuronsäure gebunden¹⁸⁾.

Physikalische Eigenschaften: Flüssigkeit. Siedep. 108,4°. Spez. Gew. 0,8168 bei 0°, 0,8003 bei 18°¹⁹⁾. Siedep. 106,6—106,8° bei 763,2 mm. Spez. Gew. 0,7265 bei 106,6°/4°²⁰⁾; Siedep. 107,53°. Spez. Wärme, Verdampfungswärme²¹⁾. Spezifische Wärme und Dichten in Gemischen mit Wasser²²⁾. Dampftension von 25,3—107,7°²³⁾. Siedetemperaturen bei

1) Takahashi, Bulletin of the College of Agric. Tokyo **6**, 437 [1905]; Chem. Centralbl. **1905**, I, 1484.

2) Vgl. dieses Werk Bd. I, S. 446.

3) G. Guérin, Journ. de Pharm. et de Chim. [6] **21**, 14 [1905]; Chem. Centralbl. **1905**, I, 695.

4) H. v. Wyß, E. Herzfeld u. O. Rewidzow, Zeitschr. f. Physiol. **64**, 479 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, I, 1385.

5) Abderhalden, Handb. d. biochem. Arbeitsmethoden **2**, 10 [1909].

6) K. S. Iwanoff, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenk. [2] **13**, 139 [1904].

7) Vandevelde, Arch. intern. de Pharmacodynamie et de Thérapie **7**, 123 [1900].

8) V. Nazari, Atti della R. Accad. dei Lincei Roma [5] **17**, II, 166 [1908]; Arch. di Farmacol. sperim. **7**, 421 [1908].

9) Tsukamoto, Journ. of the College of Sc. Tokyo **6** [1894]; **7** [1895].

10) Gibbs u. Reichert, Archiv f. Anat. u. Physiol., physiol. Abt. **1893**, Suppl. 209.

11) Wirgin, Zeitschr. f. Hyg. **46**, 149 [1904].

12) Vgl. dieses Werk S. 395.

13) J. Loeb, Archiv f. d. ges. Physiol. **115**, 564 [1906]; Biochem. Zeitschr. **23**, 93 [1910].

14) P. Regnard, Compt. rend. de la Soc. de Biol. [9] **110**, 124 [1889]. — K. Yabe, Bulletin of the College of Agric. Tokyo **2**, 221 [1896].

15) J. Loeb, Biochem. Zeitschr. **23**, 95 [1909].

16) S. Laborde, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **51**, 821.

17) H. P. Kemp, Proc. Phys. Soc. **1908**, 49.

18) Neubauer, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **46**, 142 [1901].

19) Linnemann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **160**, 238 [1871].

20) R. Schiff, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **220**, 102 [1883].

21) Longuine, Annales de Chim. et de Phys. [7] **13**, 289 [1898].

22) A. Doroszewski, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **41**, 958 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, I, 156.

23) Richardson, Journ. Chem. Soc. **49**, 763 [1886].

verschiedenen Drucken¹⁾. Siedep.₇₅₆ = 107,3°²⁾; Siedep.₇₆₂ = 108°; $D_{15}^{15} = 0,8064$ ³⁾. Schmelzp. —108°⁴⁾. Kritische Temperatur⁵⁾. Spez. Wärme 0,610 für 1 g⁶⁾. Capillaritätskonstante beim Siedepunkte $a^2 = 4,4167$. Oberflächenspannung⁸⁾. Verbrennungswärme⁹⁾. Spez. Zähigkeit¹⁰⁾. In 10,5 T. Wasser bei 18° löslich. Spez. Zähigkeit der wässrigen Lösung¹¹⁾. Spez. Gewichte wässriger Lösungen von Isobutylalkohol¹²⁾. Absorptionsspektrum¹³⁾. Kryoskopisches Verhalten¹⁴⁾. Elektromagnetische Drehung 4,827¹⁵⁾. Dielektrizitätskonstante¹⁶⁾. Dielektrizitätskonstante und Brechungsvermögen¹⁷⁾. Dielektrizitätskonstante und elektrische Absorption¹⁸⁾. Elektrische Absorption¹⁹⁾. Esterifikationsgeschwindigkeit, $k = 0,0074$ ²⁰⁾.

Chemische Eigenschaften: Metallisches Calcium zersetzt ihn bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr schwach. Beim Erhitzen entsteht unter Wasserstoffentwicklung das Calciumisobutylat²¹⁾. Zersetzt sich bei der Destillation über Zinkstaub in Wasser (resp. Wasserstoff und Isobutylen)²²⁾. Derselbe Kohlenwasserstoff entsteht neben Wasser und viel β -Butylen $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} = \text{CH} \cdot \text{CH}_3$ beim Auftröpfeln auf erhitztes Chlorzink²³⁾. Bei tagelanger Berührung mit abs. Schwefelsäure scheidet sich ein Öl ab, das im wesentlichen aus gesättigten Kohlenwasserstoffen $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ besteht²⁴⁾. Chromsäure oxydiert zu Isobuttersäure, daneben entstehen Essigsäure, Kohlensäure, Aceton usw.²⁵⁾. Bei der Einwirkung von Jod auf Natriumisobutylat bildet sich ein Aldehydderivat $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OC}_4\text{H}_9) \cdot \text{CH}(\text{OH})\text{OC}_2\text{H}_5$, ferner Isobuttersäure, eine Säure $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_3$ u. a. Körper²⁶⁾. Die Einwirkung von Brom verläuft unter Bildung von Isobutylbromid, Isobuttersäureisobutylester und Bromisobutylaldehyd. Leitet man Chlor in erhitzten Isobutylalkohol, so entstehen: α -Chlorisobuttersäureisobutylester, α , β -Dichlorisobuttersäureisobutylester, Mono- und Dichlorisobutylaldehyd; ferner Kohlenoxyd, Kohlensäure, Methylchlorid, Isobuttersäure, Oxyisobuttersäure, Methacrylsäure u. a. Bei Einwirkung von Chlor auf wässrigen Isobutylalkohol bilden sich α -Chlorisobuttersäureisobutylester und Isobuttersäure²⁷⁾. Im Licht und in der Kälte wirkt Chlor auf wasserfreien Isobutylalkohol unter Bildung von 1, 2-Dichlorisobutyläther. Beim Erhitzen von Natriumisobutylat mit Isobutylalkohol entsteht etwas Isobuttersäure²⁸⁾. Bei der Einwirkung von Methylenjodid auf Natriumisobutylat entstehen Isobutylen, Methylisobutyläther, Methylendiisobutyläther, Iso-

-
- 1) Kahlbaum, Siedetemperatur und Druck. S. 87.
 2) Piutti, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 2766 [1896].
 3) Doroschewski u. Dworzzonecyk, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **40**, 908 [1908].
 4) Carrara u. Coppadoro, Gazzetta chimica ital. **33**, I, 329 [1903].
 5) Nadeschdin, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **14**, II, 538 [1882].
 6) Forcrand, Jahresber. d. Chemie **1885**, 209.
 7) R. Schiff, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **223**, 70 [1884].
 8) Th. Renard u. Guye, Journ. de Chim. phys. **5**, 81 [1907].
 9) Zoubow, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **30**, 926 [1898]; Chem. Centralbl. **1899**, I, 586.
 10) Přibram u. Handl, Monatshefte f. Chemie **2**, 670 [1881].
 11) Traube, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 883 [1886].
 12) Duclaux, Annales de Chim. et de Phys. [5] **13**, 91 [1878].
 13) Spring, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **16**, 1 [1895].
 14) Ampola u. Rimatori, Gazzetta chimica ital. **27**, I, 49, 59 [1897]. — W. Biltz, Zeitschr. f. physikal. Chemie **29**, 251 [1899].
 15) Schönrock, Zeitschr. f. physikal. Chemie **11**, 785 [1893].
 16) Abegg u. Seitz, Zeitschr. f. physikal. Chemie **29**, 245 [1899].
 17) Landolt u. Jahn, Zeitschr. f. physikal. Chemie **10**, 317 [1892].
 18) Drude, Zeitschr. f. physikal. Chemie **23**, 309 [1897].
 19) P. Beaulard, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **151**, 55 [1910].
 20) A. Michael u. K. Wolgast, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 3157 [1909].
 21) F. M. Perkin u. L. Pratt, Proc. Chem. Soc. **23**, 304 [1907].
 22) Jahn, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **13**, 989 [1880].
 23) Le Bel u. Greene, Amer. Chem. Journ. **2**, 23 [1880].
 24) G. Oddo u. E. Scandola, Gazzetta chimica ital. **39**, II, 44 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, II, 2115.
 25) Krämer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **7**, 252 [1874]. — Schmidt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **7**, 1361 [1874].
 26) Gorbow u. Keßler, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **19**, 456 [1887].
 27) Brochet, Annales de Chim. et de Phys. [7] **10**, 363 [1897].
 28) Guerbet, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **128**, 1004 [1899].

buttersäure, eine Säure $C_8H_{16}O_3$. Jodoform wirkt ähnlich¹⁾. Beim Durchleiten durch ein rotglühendes eisernes Rohr entstehen unter anderem 40% Isobutylaldehyd und gegen 5% Kohle²⁾. Über die katalytische Zersetzung von Isobutylalkohol durch die verschiedenen Metalle und deren Oxyde³⁾. Beim Überleiten seiner mit Luft gemischten Dämpfe über glühendes Platin bilden sich Isobutyraldehyd, Isobuttersäure, Formaldehyd, Wasser, Äthylen, Propylen, Isobutylen und vielleicht ein Acetal⁴⁾. Durch Kaliumpermanganat wird er in sehr guter Ausbeute zur Isobuttersäure oxydiert⁵⁾. Durch Aluminiumphosphat wird er bei 310° in ein Gemisch von Isobutylen und Buten(-1) verwandelt⁶⁾; durch glühende Kohlen bei 350° in Butylaldehyd, Äthylen- und Methankohlenwasserstoffe und in Wasserstoff⁷⁾. Er hat eine geringere eiweißfällende Wirkung als der Normalbutylalkohol⁸⁾.

Derivate:⁹⁾ **Additionsprodukte** $CaCl_2 \cdot 3 C_4H_{10}O$. Fettglänzende Prismen oder Blättchen¹⁰⁾. $NaOH + 6 C_4H_{10}O$. Prismen; die Verbindung verliert über Schwefelsäure 5 Mol. Isobutylalkohol¹¹⁾.

Alkoholate: C_4H_9ONa (Mol.-Gew. 96,07) und $C_4H_9ONa \cdot 3 C_4H_{10}O$. C_4H_9OK (Mol.-Gew. 112,17)¹²⁾. $(C_4H_9O)_3Al$ (Mol.-Gew. 246,31). Schmelzp. 140°. Spez. Gew. 0,9825 bei 4°¹³⁾.

Äther: Isobutyläther (Mol.-Gew. 130,14) $C_8H_{18}O = (CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH \cdot (CH_3)_2$. Aus Isobutyljodid und Kaliumisobutylat¹⁴⁾; aus Isobutylalkohol und Kupfersulfat bei ca. 200°¹⁵⁾. Siedep. 122—122,5°. Spez. Gew. 0,7616 bei 15°¹⁶⁾.

Methylisobutyläther (Mol.-Gew. 88,10) $C_5H_{12}O = CH_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH \cdot (CH_3)_2$. Siedep. 59° bei 741 mm¹⁷⁾.

Äthylisobutyläther (Mol.-Gew. 102,11) $C_6H_{14}O = C_2H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH \cdot (CH_3)_2$. Siedep. 78—80°. Spez. Gew. 0,7507¹⁸⁾.

Ester anorganischer Säuren: Isobutylbromid C_4H_9Br ¹⁹⁾ Siedep. 92,33° (korr.); spez. Gew. 1,2038 bei 16°; 1,25984 bei 25°; Siedep. 90,5—91° bei 758,4 mm; spez. Gew. 1,1456 bei 91°/4°.

Isobutyljodid C_4H_9J ¹⁹⁾. Siedep. 120,0° (korr.); spez. Gew. 1,6401 bei 0°; 1,6081 bei 19,5°; Siedep. 83—83,3° bei 250 mm; spez. Gew. 1,61385 bei 15°; 1,60066 bei 25°; spez. Gew. 1,4335 bei 120°/4°

Isobutylnitrit (Mol.-Gew. 103,08) $C_4H_9NO_2 = (CH_3)_2 : CH \cdot CH_2 \cdot O \cdot NO$. Siedep. 67 bis 68°. Spez. Gew. 0,8878 bei 4°; 0,8752 bei 15°; 0,8652 bei 25°²⁰⁾; 0,89445 bei 0°²¹⁾. Siedep. 66—67°²²⁾. Spez. Gew. 0,876 bei 15°²³⁾. Spez. Zähigkeit²⁴⁾.

1) Gorbow u. Keßler, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **19**, 448, 454 [1887].

2) Ipatiew, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 596 [1901].

3) Ipatiew, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **40**, 508 [1908]; Chem. Centralbl. **1908**, II, 1098.

4) v. Stepski, Monatshefte f. Chemie **23**, 773 [1902].

5) Fournier, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **144**, 331 [1907].

6) Senderens, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **144**, 1109 [1907].

7) Lemoine, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **146**, 1360 [1908].

8) K. Spiro, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **4**, 300 [1904].

9) Chapman u. Smith, Zeitschr. f. Chemie **1869**, 434. — Reimer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **2**, 756 [1869]. — Pierre u. Puchot, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **163**, 274 [1872].

10) Heindl, Monatshefte f. Chemie **2**, 208 [1881].

11) Göttig, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 2246 [1890].

12) Forcrand, Annales de Chim. et de Phys. [6] **11**, 459 [1887].

13) Gladstone u. Tribe, Journ. Chem. Soc. **39**, 6 [1881].

14) Würtz, Annales de Chim. et de Phys. [3] **42**, 153 [1854].

15) G. Oddo, Gazzetta chimica ital. **31**, 258 [1901]; Chem. Centralbl. **1901**, II, 183.

16) Reboul, Bulletin de la Soc. chim. [3] **2**, 26 [1889].

17) Gorbow u. Keßler, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **19**, 439 [1887].

18) Würtz, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **93**, 117 [1861]. — Norton u. Prescott, Amer. Chem. Journ. **6**, 246 [1884].

19) R. Schiff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 563, 564 [1886]. — Perkin, Journ. f. prakt. Chemie [2] **31**, 503 [1885].

20) Perkin, Journ. Chem. Soc. **55**, 686 [1889].

21) Chapman u. Smith, Zeitschr. f. Chemie **1869**, 433.

22) Bertoni u. Troffi, Jahresber. d. Chemie **1883**, 853.

23) Dunstan u. Wolley, Jahresber. d. Chemie **1888**, 1411.

24) Přibram u. Handl, Monatshefte f. Chemie **2**, 658 [1881].

Isobutylnitrat (Mol.-Gew. 119,08) $C_4H_9NO_3 = (CH_3)_2 : CH \cdot CH_2 \cdot ONO_2$. Siedep. 123°. Spez. Gew. 1,0384 bei 0°¹⁾; 1,0334 bei 4°; 1,0215 bei 15°; 1,0124 bei 25°²⁾. Molekulares Brechungsvermögen³⁾.

Isobutylschwefelsäure (Mol.-Gew. 154,15) $C_4H_{10}SO_4 = (CH_3)_2 : CH \cdot CH_2 \cdot OSO_3H$. Aus Isobutylalkohol und Schwefelsäure⁴⁾. Salze⁵⁾. Bei der Zersetzung des Bariumsalzes durch Erhitzen auf 130° entstehen Isobutylen und Pseudobutylen⁶⁾.

Diisobutylsulfat (Mol.-Gew. 210,21) $C_8H_{18}SO_4 = [(CH_3)_2 : CH \cdot CH_2O]_2SO_2$. Bei der Absorption von Isobutylen durch Schwefelsäure⁷⁾.

Triisobutylphosphit (Mol.-Gew. 250,22) $C_{12}H_{27}O_3P = (C_4H_9O)_3P$. Flüssigkeit. Siedep. 248—255° (246—248° im Wasserstoffstrom). Spez. Gew. 0,952 bei 15°⁸⁾.

Triisobutylphosphat (Mol.-Gew. 266,22) $C_{12}H_{27}O_4P = OP(OC_4H_9)_3$. Nicht unzersetzt im Vakuum destillierbar⁹⁾. Farblose, geruchlose, in Wasser kaum lösliche Flüssigkeit. Siedep.₁₀ = 135—136°. $D_0^0 = 0,9698^0$ ¹⁰⁾.

Monoisobutylphosphorsäureester. Aus Phosphorpenoxyd und Isobutylalkohol. Barytsalz: $PO_4 [CH_2 \cdot CH(CH_3)_2]Ba + 2 H_2O$; 100 g Wasser lösen bei 24,5° 5,65 T., bei 52° 3,30 T., bei 85° 2,57 T.

Diisobutylphosphorsäureester $[O \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2]_2PO \cdot OH$. Aus Phosphorpenoxyd und Isobutylalkohol. Bleisalz: leicht löslich in Wasser; Schmelzp. 169—170°⁹⁾.

Triisobutylborat (Mol.-Gew. 250,21) $C_{12}H_{27}BO_3 = (C_4H_9O)_3B$. Aus Isobutylalkohol und Bortrioxyd bei 160—170°¹¹⁾. Siedep. 212°. Spez. Gew. 0,86437 bei 0°, 0,85637 bei 7,8°¹²⁾.

Tetraisobutylsilicat (Mol.-Gew. 256,59) $C_{16}H_{36}SiO_4 = (C_4H_9)_4Si$. Siedep. 256—260°; spez. Gew. 0,953 bei 15°¹³⁾.

Isobutylantimonit (Mol.-Gew. 294,22) $C_{12}H_{27}O_3Sb = Sb \cdot (OC_4H_9)_3$. Gelbe Flüssigkeit. Bildet sich beim Kochen von Isobutylalkohol mit Antimontrioxyd und wasserfreiem Kupfersulfat. Siedep.₃₀ = 144°. $D = 1,058$. Bei 250° zersetzt sich der Ester. Durch Wasser wird er sogleich zerstört. In den organischen Lösungsmitteln ist er leicht löslich¹⁴⁾.

Isobutylarsenit (Mol.-Gew. 246,22) $C_{12}H_{27}O_3As = As \cdot [O \cdot CH_2 \cdot CH \cdot (CH_3)_2]_3$. Entsteht beim Erhitzen von Isobutylalkohol unter Rückflußkühlung mit Arsentrioxyd bei Gegenwart von wasserfreiem Kupfersulfat. Dunkle bewegliche Flüssigkeit. Spez. Gew. 1,069. Wird rasch durch Wasser in seine Komponenten gespalten. Zersetzt sich bei 760 mm Druck bei 242° und siedet bei 157° unter 30 mm Druck¹⁵⁾. Siedep. 242°¹⁶⁾.

Ester organischer Säuren: Isobutylformiat (Mol.-Gew. 102,08) $C_5H_{10}O_2 = (CH_3)_2 : CH \cdot CH_2O \cdot CHO$. Siedep. 97,9° bei 760 mm. Spez. Gew. 0,90 495 bei 0°/4°¹⁷⁾.

1) Chapman u. Smith, *Zeitschr. f. Chemie* **1869**, 433.

2) Perkin, *Journ. Chem. Soc.* **55**, 684 [1889].

3) Löwenherz, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **23**, 2181 [1890]. — Brühl, *Zeitschr. f. physikal. Chemie* **16**, 214 [1895].

4) Würtz, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **85**, 198 [1853].

5) Ostwald, *Zeitschr. f. physikal. Chemie* **1**, 76, 81 [1887]. — Krafft u. Bourgeois, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **25**, 475 [1892]. — Würtz, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **93**, 123 [1855]. — Clarke, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **11**, 1506 [1878].

6) Biron, *Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft* **29**, 697 [1897]; *Chem. Centralbl.* **1898**, I, 885.

7) Berthelot, *Annales de Chim. et de Phys.* [7] **4**, 105 [1895].

8) Jähne, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **256**, 283 [1890].

9) J. Cavalier u. E. Prost, *Bulletin de la Soc. chim.* **33**, 678 [1900].

10) A. Arbusow, *Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft* **38**, 161 [1906].

11) Counciler, *Journ. f. prakt. Chemie* [2] **18**, 382 [1878].

12) Ghira, *Gazzetta chimica ital.* **23**, I, 456; II, 9 [1893].

13) Cahours, *Jahresber. d. Chemie* **1874**, 349.

14) J. F. Mackey, *Journ. Chem. Soc.* **95**, 604 [1909].

15) Lang, Mac Key u. Gortner, *Journ. Chem. Soc.* **93**, 1367 [1908].

16) V. Auger, *Compt. rend. de l'Acad. des Sc.* **143**, 907 [1906].

17) Schumann, *Poggend. Annalen* [2] **12**, 4 [1881]. — Elsässer, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **218**, 324 [1883]. — Pierre u. Puchot, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **163**, 281 [1872]. — R. Schiff, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **220**, 106 [1883]; **223**, 76 [1884]; **234**, 309, 343 [1886]. — Traube, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **17**, 2304 [1884]. — Bartoli, *Gazzetta chimica ital.* **24**, II, 164 [1894]. — Landolt u. Jahn, *Zeitschr. f. physikal. Chemie* **10**, 315 [1892]. — Drude, *Zeitschr. f. physikal. Chemie* **23**, 308 [1897].

Isobutylacetat (Mol.-Gew. 116,10) $C_6H_{12}O_2 = (CH_3)_2 : CH \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. Siedep. $116,3^\circ$ bei 760 mm. Spez. Gew. 0,89 210 bei $0^\circ/4^\circ$ ¹⁾).

Carbaminsäureisobutylester (Mol.-Gew. 117,16) $C_5H_{11}NO_2 = (CH_3)_2 : CH \cdot CH_2O \cdot CONH_2$. Schmelzp. 55° . Siedep. $206\text{--}207^\circ$ ²⁾. $D_4^{76,2} = 0,9556$ ³⁾. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther ⁴⁾. Schmelzp. 67° ⁵⁾, 61° ⁶⁾.

Phenylcarbaminsäureisobutylester (Mol.-Gew. 193,13) $C_{11}H_{15}NO_2 = (CH_3)_2 : CH \cdot CH_2O \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. Nadeln. Schmelzp. 80° . Siedet unter geringer Zersetzung bei 216° ²⁾. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther.

Isobutylpropionat (Mol.-Gew. 130,11) $C_7H_{14}O_2 = (CH_3)_2 : CH \cdot CH_2 \cdot O \cdot COC_2H_5$. Siedep. $136,8^\circ$ bei 760 mm. Spez. Gew. 0,887 595 bei $0^\circ/4^\circ$ ⁷⁾.

Isobutylbutyrat (Mol.-Gew. 144,13) $C_8H_{16}O_2 = (CH_3)_2 : CH \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_3H_7$. Siedep. $156,9^\circ$ bei 760 mm. Spez. Gew. 0,8798 bei 0° ⁸⁾.

Isobutylisobutyrat (Mol.-Gew. 144,13) $C_8H_{16}O_2 = (CH_3)_2 : CH \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH \cdot (CH_3)_2$. Siedep. $146,6^\circ$ bei 760 mm. Spez. Gew. 0,8752 bei 0° ⁹⁾. Siedep. $147\text{--}149^\circ$ ¹⁰⁾.

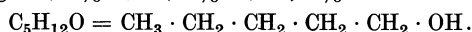
Benzoessäureester (Mol.-Gew. 178,11) $C_{11}H_{14}O_2 = (CH_3)_2 : CH \cdot CH_2 \cdot OCO \cdot C_6H_5$. Siedep. 237° bei 760 mm ¹¹⁾.

Isobutylcarbylamin (Mol.-Gew. 83,08) $C_5H_9N = \begin{matrix} CH_3 \\ \diagup \\ CH \cdot CH_2 \cdot N : C \end{matrix}$. Siedep. 110 bis 111° ¹²⁾.

Normaler Amylalkohol [Pentanol (1)].

Mol.-Gewicht 88,10.

Zusammensetzung: 68,10% C, 13,74% H, 18,16% O.



Vorkommen: Vielleicht im Fuselöl ¹³⁾.

Bildung: Aus normalem Valeraldehyd $CH_3 \cdot (CH_2)_3 \cdot COH$ und Natriumamalgame ¹⁴⁾; aus normalem Amylchlorid ¹⁵⁾; aus 1-Aminopentane $CH_3 \cdot (CH_2)_3 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ und salpetriger

1) Schumann, Poggend. Annalen [2] **12**, 4 [1881]. — Elsässer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **218**, 324 [1883]. — R. Schiff, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **220**, 106 [1883]; **223**, 76 [1884]; **234**, 309, 343 [1886]. — Pierre u. Puchot, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **163**, 281 [1872]. — Pawlowski, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 2463 [1882]. — Spring, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **16**, 1 [1895]. — Bartoli, Gazzetta chimica ital. **24**, II, 164 [1894]. — Landolt u. Jahn, Zeitschr. f. physikal. Chemie **10**, 315 [1892]. — Drude, Zeitschr. f. physikal. Chemie **23**, 308 [1897]. — Löwe, Wied. Annalen d. Physik **66**, 394 [1894].

2) Mylius, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **5**, 973 [1872].

3) Schmidt, Zeitschr. f. physikal. Chemie **58**, 513 [1907].

4) Humann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **95**, 372 [1855].

5) Pinner, Imidoäther. 1892. S. 44.

6) Thiele u. Dent, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **302**, 279 [1898].

7) Schumann, Poggend. Annalen [2] **12**, 4 [1881]. — Pierre u. Puchot, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **163**, 281 [1872]. — Elsässer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **218**, 324 [1883]. — R. Schiff, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **220**, 106 [1883]; **223**, 76 [1884]; **234**, 309, 343 [1886]. — Pawlowski, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 2463 [1882]. — Příbram u. Handl, Monatshefte f. Chemie **2**, 687 [1881]. — Bartoli, Gazzetta chimica ital. **24**, II, 164 [1894].

8) Schumann, Poggend. Annalen [2] **12**, 4 [1881]. — Elsässer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **218**, 324 [1883]. — R. Schiff, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **220**, 106 [1883]; **223**, 76 [1884]; **234**, 309, 343 [1886]. — Grünzweig, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **162**, 207 [1872]. — Bartoli, Gazzetta chimica ital. **24**, II, 164 [1894].

9) Schumann, Poggend. Annalen [2] **12**, 4 [1881]. — Elsässer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **218**, 324 [1883]. — R. Schiff, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **220**, 106 [1883]; **223**, 76 [1884]; **234**, 309, 343 [1886]. — Grünzweig, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **162**, 207 [1872]. — Schmidt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **7**, 1362 [1874]. — Urech, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **13**, 1693 [1880].

10) Tischtschenko, Chem. Centralbl. **1906**, II, 1554.

11) Kahlbaum, Siedetemperatur und Druck. S. 70. — Stohmann, Rodatz u. Herzberg, Journ. f. prakt. Chemie [2] **36**, 6 [1887]. — Perkin, Journ. Chem. Soc. **69**, 1238 [1896]. — Drude, Zeitschr. f. physikal. Chemie **23**, 308 [1897]. — Löwe, Wied. Annalen d. Physik **66**, 394 [1894].

12) Guillemand, Annales de Chim. et de Phys. [8] **14**, 311 [1908].

13) Wyschnegradsky, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **190**, 350 [1877].

14) Lieben u. Rossi, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **159**, 70 [1871].

15) Schorlemmer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **161**, 268 [1872].

Säure¹⁾; aus Normalvaleramid $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ in äthyl- oder sekundäroctyl-alkoholischer Lösung durch Reduktion mit Natriumamalgam²⁾. Aus Normalvaleriansäure-äthylester oder aus normalpropylacetessigsäurem Äthyl durch Reduktion mit Natrium und Alkohol³⁾. Bei der Gärung von Glycerin durch den *Bac. butylicus* wandeln sich 0,44% des Glycerins in Normalamylalkohol um⁴⁾.

Physiologische Eigenschaften: Normalamylalkohol wird durch *Sterigmatocystis nigra* nicht assimiliert⁵⁾. Auf *Amylomyces β* wirkt er weniger giftig als der Isoamylalkohol⁶⁾; auf Frösche giftiger. Die tödliche Dosis beträgt für den Frosch bloß 0,05 g Normalamylalkohol⁷⁾. Amylalkohol ist doppelt so giftig wie Isobutylalkohol⁸⁾. Er wirkt bei innerlicher Verabreichung beim Kaninchen 4 mal giftiger als Äthylalkohol⁹⁾. Die wirksame Grenzkonzentration bei der Hämolyse beträgt für den Amylalkohol 0,805%, für Propylalkohol 6,5%, für Methylalkohol 23,5%¹⁰⁾. In 0,5 proz. Lösung wirkt er sehr energisch auf Ostracoden und Infusorien. In einer Verdünnung, die etwa 0,1 proz. Amylalkohol entspricht, wird er von Bakterien als Kohlenstoffquelle benutzt. In einer 1 proz. Lösung sterben Algen nach einem Tag¹¹⁾.

Nach Untersuchungen an phloridzindiabetischen Hunden bewirkt der n-Amylalkohol fast immer eine Erhöhung der Zuckerausscheidung und stets eine Verminderung der Stickstoffausscheidung¹²⁾.

Physikalische Eigenschaften: In Wasser unlösliche Flüssigkeit. Siedep. 137° bei 740 mm. Spez. Gew. 0,8296 bei 0°; 0,8168 bei 20°; 0,8065 bei 40°; 0,7835 bei 99,2°¹³⁾. Siedep. 137,8—137,9°. Spez. Gew. 0,8282 bei 0°. Ausdehnungskoeffizient¹⁴⁾. Oberflächenspannung¹⁵⁾.

Chemische Eigenschaften: Zur Erzielung einer Eiweißfällung bedarf es bloß einer 2—4 proz. amyalkoholischen Lösung, während von den niedrigeren Alkoholen viel größere Konzentrationen erforderlich sind. Amylalkohol bringt nur dann Fällung in einer kolloidalen Eisenoxydlösung hervor, wenn seine Konzentration durch Zusatz von Methylalkohol erhöht ist¹⁶⁾.

Derivate: n-Amylbromid $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{Br}$ ¹⁷⁾. Siedep. 128,7° bei 739,4 mm; spez. Gew. 1,246 bei 0°; 1,2234 bei 20°; 1,2044 bei 40°.

n-Amyljodid $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{J}$ ¹⁷⁾. Siedep. 155,4° bei 739,3 mm (korr.); spez. Gew. 1,5453 bei 0°; 1,5174 bei 20°; 1,4961 bei 40°; Siedep. 151,7°.

n-Amylnitrit (Mol.-Gew. 117,10) $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N} = \text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NO}_2$. Bildung durch Zusatz von Schwefelsäure zu einer Natriumnitritlösung, in der Amylalkohol suspendiert ist. Bewegliche, leicht gelbe Flüssigkeit. Siedep.₇₆₁ = 104°. $D_{20} = 0,8528$; sehr unbeständig. Wird leicht durch wässrige Kalilauge verseift¹⁸⁾.

n-Amylantimonit (Mol.-Gew. 381,46) $\text{C}_{15}\text{H}_{33}\text{O}_3\text{Sb} = \text{Sb} \cdot (\text{O} \cdot \text{C}_5\text{H}_{11})_3$. Gelbe Flüssigkeit. Entsteht beim Kochen des Alkohols mit Antimontrioxyd und wasserfreiem Kupfersulfat. Siedep.₃₀ = 170°. $D = 1,079$ ¹⁹⁾.

n-Amylarsenit (Mol.-Gew. 174,26) $\text{C}_{15}\text{H}_{33}\text{O}_3\text{As} = \text{As} \cdot (\text{O} \cdot \text{C}_5\text{H}_{11})_3$. Entsteht in 54 proz. Ausbeute beim Kochen von Normalamylalkohol mit Arsenitrioxyd und wasserfreiem Kupfersulfat unter Rückflußkühlung²⁰⁾.

- 1) Gartenmeister, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **233**, 253 [1886].
- 2) Scheuble u. Loebel, *Monatshefte f. Chemie* **25**, 1081 [1904].
- 3) Buoveault u. Blanc, *D. R. P.* 164 294; *Chem. Centralbl.* **1905**, II, 1700.
- 4) Morin, *Bulletin de la Soc. chim.* **48**, 803 [1888].
- 5) H. Coupin, *Compt. rend. de l'Acad. des Sc.* **138**, 389 [1904].
- 6) K. Iwanoff, *Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenk.* [2] **13**, 139 [1905].
- 7) V. Nazari, *Atti della R. Accad. dei Lincei Roma* [5] **17**, II, 166 [1908]; *Arch. di Farmacol. sperim.* **7**, 421 [1908].
- 8) A. J. Vandeveld, *Arch. intern. de Pharmacodynamie et de Thérapie* **7**, 123 [1900].
- 9) G. Baer, *Archiv f. Anat. u. Physiol.* **1898**, 283.
- 10) H. Fühner u. E. Neubauer, *Centralbl. f. Physiol.* **20**, 118 [1906].
- 11) M. Tsukamoto, *Journ. of the College of Sc. Tokyo* **6**, [1894]; **7** [1895]; *Malys Jahresber. d. Tierchemie* **24**, 84 [1894].
- 12) P. Höckendorf, *Biochem. Zeitschr.* **23**, 281 [1909]; *Chem. Centralbl.* **1910**, I, 947.
- 13) Lieben u. Rossi, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **159**, 70 [1871].
- 14) Zander, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **225**, 81 [1884].
- 15) Th. Renard u. Ph. Guye, *Journ. de Chim. phys.* **5**, 81 [1907].
- 16) K. Spiro, *Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol.* **4**, 300 [1904].
- 17) Lieben u. Rossi, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **159**, 73, 74 [1871]. — Dobriner, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **243**, 27 [1887].
- 18) M. Pexsters, *Bulletin de l'Acad. Roy de Belg.* **1906**, 796.
- 19) J. F. Mac Key, *Journ. Chem. Soc.* **95**, 604 [1909].
- 20) Lang, Mac Key u. Gortner, *Journ. Chem. Soc.* **93**, 1367 [1908].

n-Amylformiat (Mol.-Gew. 116,10) $C_6H_{12}O_2 = CH_3 \cdot (CH_2)_3 \cdot CH_2 \cdot O \cdot OCH$. Siedep. 130,4°. Spez. Gew. 0,9018 bei 0°¹⁾.

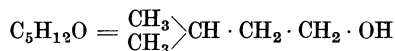
n-Amylacetat (Mol.-Gew. 130,11) $C_7H_{14}O_2 = C_5H_{11} \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. Siedep. 148,4 bei 737 mm. Spez. Gew. 0,8963 bei 0°²⁾.

n-Amylbutyrat (Mol.-Gew. 158,14) $C_9H_{18}O_2 = C_5H_{11} \cdot O \cdot CO \cdot C_3H_7$. Siedep. 184,8°. Spez. Gew. 0,8832 bei 0°/4°³⁾.

Isoamylalkohol, Gärungsamylalkohol [2-Methylbutanol (4)].

Mol.-Gewicht 88,10.

Zusammensetzung: 68,10% C, 13,74% H, 18,16% O.



Vorkommen: Im Fuselöl, dessen Hauptanteil der Isoamylalkohol bildet. 1 l Kornfuselöl enthält 798,5 g Amylalkohol, 1 l Kartoffelfuselöl 687,6 g⁴⁾. Im Holzteeröl⁵⁾. Besonders reich an Isoamylalkohol ist das Fuselöl aus Kartoffel- und Getreidesprit, während das aus Melassesprit viel d-Amylalkohol neben Isoamylalkohol enthält⁶⁾. Auch im Kirsch-⁷⁾ und Zwetschenbranntwein⁸⁾ sind die Hauptbestandteile des Fuselöles enthalten. Isoamylalkohol findet sich ferner im ätherischen Öl aus *Eucalyptus globulus*⁹⁾ und *Eucalyptus amygdalina*¹⁰⁾. Im römischen Kamillenöl (*Anthemis nobilis* L.)¹¹⁾, Lavendelöl¹²⁾ (*Lavendula vera* D. C. und *Lavendula spica* D. C.), Geraniumöl¹³⁾ (*Pelargonium roseum*). Bei den drei zuerst erwähnten Vorkommen handelt es sich um reinen Isoamylalkohol, während bei den anderen Fällen Gemische mit anderen Amylalkoholen vorliegen. Die Isolierung der Alkohole aus den Ölen geschieht durch fraktionierte Destillation. Er kommt ferner vor im römischen Kamillenöl (*Anthemis nobilis* L.) als Ester an Isobuttersäure¹¹⁾, an Angelica- und Tiglinsäure gebunden¹⁴⁾. Unter den Fraktionierungsprodukten des mit alkoholischer Kalilauge verseiften Grasser Pfefferminzöles¹⁵⁾. Vielleicht findet er sich auch an Normalbuttersäure gebunden in den Fraktionen vom Siedep. 155—172° des französischen Lavendelöles (*Lavendula vera* D. C.)¹⁶⁾.

1) Gartenmeister, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **233**, 254 [1884].

2) Lieben u. Rossi, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **159**, 74 [1871]. — Gartenmeister, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **233**, 260 [1884].

3) Gartenmeister, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **233**, 269 [1884].

4) K. Windisch, Arbeiten aus d. Kaiserl. Gesundheitsamt **8**, 140 [1893]; daselbst kritische Zusammenstellung der Mitteilungen über Fuselöle von 1785—1893. — Fuselöl aus Eichel: Rudakow u. Alexandrow, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **36**, 207 [1904]; Chem. Centralbl. **1904**, I, 1481. — H. Pringsheim, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenk. [2] **15**, 300 [1906]. — Emmerling, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 694 [1902]. — Marckwald, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 1038 [1904].

5) Looft, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **275**, 369 [1893].

6) Marckwald, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 1596 [1902]. — F. Ehrlich, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 1044 [1907]. — Kailan, Monatshefte f. Chemie **24**, 533 [1903]. Über die Zusammensetzung des Melassefuselöles vgl. auch Linnemann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **160**, 237 [1871].

7) Windisch, Arbeiten aus d. Kaiserl. Gesundheitsamt **9**, 336.

8) Windisch, Arbeiten aus d. Kaiserl. Gesundheitsamt **14**, 309 [1905].

9) Bouchardat u. Oliviero, Bulletin de la Soc. chim. [3] **9**, 429 [1893].

10) Bericht d. Firma Schimmel & Co. Oktober **1907**, 37; April **1904**, 47.

11) Blaise, Bulletin de la Soc. chim. [3] **29**, 327 [1903].

12) Bericht d. Firma Schimmel & Co. April **1903**, 41; Oktober **1903**, 42.

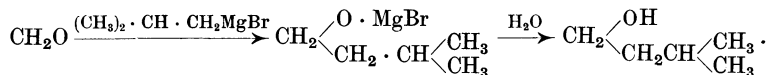
13) Bericht d. Firma Schimmel & Co. April **1904**, 50.

14) Köbig, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **195**, 99 [1879]. — Blaise, Bulletin de la Soc. chim. [3] **29**, 273 [1903]. — Fittig, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **195**, 128 [1879]. — Fittig u. Kopp, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **9**, 1195 [1876]; **10**, 513 [1877].

15) Roure Bertrand fils, Wissenschaftl. u. industr. Berichte [2] **9**, 29 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, II, 1056.

16) Bericht d. Firma Schimmel u. Co. April **1903**, 40; **1904**, 60; Oktober **1903**, 42.

Bildung: Aus Isovaleraldehyd $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{CHO}$. Durch Einwirkung von Natriumamalgam¹⁾ oder Kalk²⁾. Bei der Reaktion zwischen Isobutylmagnesiumbromid und Trioxymethylen und Zersetzung des dabei entstehenden Additionsproduktes mit Wasser³⁾.

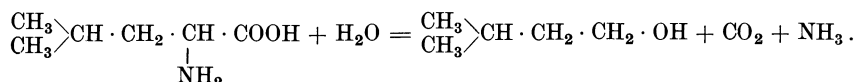


Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Isoamylamin⁴⁾. Bei der katalytischen Reduktion von Isovaleraldehyd mit Nickel und Wasserstoff bei 135–165°⁵⁾.

Bei der alkoholischen Gärung von Kohlehydraten bildet sich neben dem Äthylalkohol das Fuselöl, ein Gemenge höherer Alkohole, das größtenteils aus Isoamylalkohol besteht⁶⁾. Bei niederen Temperaturen soll die Gärung unter Bildung geringerer Mengen höherer Alkohole verlaufen als bei höheren Temperaturen⁷⁾.

Hypothesen über die Bildung der Amylalkohole des Fuselöles⁸⁾: Bildung aus Fettsäuren⁹⁾; Bildung aus Kohlehydraten durch die Tätigkeit von Bakterien¹⁰⁾.

In Wirklichkeit stammen die höheren Alkohole aus den Aminosäuren der Proteine der Gärmaterialien und der Hefe¹¹⁾, aus denen sie infolge einer enzymatischen Tätigkeit der lebenden Hefe entstehen¹²⁾. So wird durch Einwirkung von Reinzuchthefer auf Leucin bei Gegenwart von reinem Rohrzucker Isoamylalkohol gebildet.



Bei Verwendung von d, l-Leucin wird durch die Hefe nur die natürliche l-Komponente in Isoamylalkohol verwandelt, während d-Leucin beinahe unangegriffen bleibt¹³⁾. Diese Umwandlung, alkoholische Gärung des Leucins, verläuft in dem Maße, wie die lebende Hefe den Stickstoff des Leucins zum Aufbau ihres Körpereiwisses verwendet¹⁴⁾. Hefepreßsaft oder mit Aceton oder Alkoholäther abgetötete Hefe ist nicht imstande, das Leucin zu Isoamylalkohol zu vergären¹⁵⁾. Man kann den Amylalkoholgehalt des Rohspiritus durch Zusatz von Leucin von 0,4 bis 0,7% bis auf 3% steigern, durch Zusatz von Asparagin, Ammoniumcarbonat oder -sulfat als Stickstoffquelle für die Hefe von 0,7% auf 0,5% und 0,3% herabdrücken¹⁶⁾. Auch Pilze,

1) Friedel, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **124**, 326 [1862].

2) Fittig, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **114**, 66 [1860].

3) J. Rainer, *Monatshefte f. Chemie* **25**, 1035 [1904].

4) Gartenmeister, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **233**, 253 [1886].

5) Sabatier u. Senderens, *Compt. rend. de l'Acad. des Sc.* **137**, 301 [1903].

6) Windisch, *Arbeiten aus d. Kaiserl. Gesundheitsamt* **8**, 140 [1893].

7) L. Lindet, *Compt. rend. de l'Acad. des Sc.* **107**, 182 [1888].

8) A. Bau, bei Lafar, *Handb. d. techn. Mykologie* **4**, 391 [1906]. — Pringsheim, *Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenk.* **15**, 300 [1906].

9) A. Bau, *Zeitschr. f. Spiritusindustrie* **27**, 317 [1904]; *Chem. Centralbl.* **1904**, II, 640.

10) Emmerling, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **37**, 3535 [1904]. — H. Pringsheim, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **38**, 486 [1905]; *Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenk.* **15**, 300 [1906].

11) E. Salkowski, *Zeitschr. f. physiol. Chemie* **13**, 506 [1889]; **54**, 398 [1908]. — M. Schenk, *Wochenschr. f. Brauerei* **22**, 221 [1905].

12) F. Ehrlich, *Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind.* **55**, 539 [1905]; *Chem. Centralbl.* **1905**, II, 156; *Bericht d. Verhandl. d. Meraner Naturforscher-Kongresses* **1905**, 2, 107. — J. Effront, *Bulletin de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist.* **23**, 393 [1905]; *Chem. Centralbl.* **1905**, II, 1812.

13) F. Ehrlich, *Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind.* **55**, 539 [1905]; *Chem. Centralbl.* **1905**, II, 156; *Bericht d. Verhandl. d. Meraner Naturforscher-Kongresses* **1905**, 2, 107; *Biochem. Zeitschr.* **2**, 52 [1906]; **3**, 121 [1907].

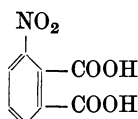
14) F. Ehrlich, *Biochem. Zeitschr.* **2**, 52 [1906]; *Zeitschr. d. Vereins f. Rübenzuckerind.* **1906**, 1145. — Pringsheim, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **39**, 4048 [1906].

15) F. Ehrlich, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **39**, 4072 [1906]. — Vgl. auch Buchner u. Meisenheimer, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **39**, 3201 [1906]. — Pringsheim, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **39**, 3713 [1906]; *Biochem. Zeitschr.* **3**, 121 [1907].

16) F. Ehrlich, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **40**, 1027 [1907]; *D. R. P.* 177 174; *Zeitschr. d. Vereins d. d. Zuckerind.* **1907**, 461. — Effront, *Bulletin de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist.* **23**, 393 [1905]; *Chem. Centralbl.* **1905**, II, 1812. — Pringsheim, *Biochem. Zeitschr.* **3**, 252 [1907]; **10**, 490 [1908]; *Chem. Centralbl.* **1908**, II, 339.

wie *Mucor racemosus*, *Rhizopus tonkinensis*, *Monilia candida*, *Torula V* können allerdings in geringerem Maße als die wachsende Hefe *Leucin* in Isoamylalkohol umwandeln¹⁾. In Spuren soll er sich bei der Tätigkeit von dem aus Pariser Leitungswasser isolierten *Bacillus amylocyme*²⁾ und der Kartoffelbacillen³⁾ bilden, in bedeutenderen Mengen bei der Einwirkung von *Bac. proteus vulgaris* auf *Leucin*⁴⁾. Isoamylalkohol bildet sich auch bei der durch Reinhefe erzeugten Gärung im Wein. Beim Lagern des Weines sowie durch Zusatz von Bakterien während der Gärung oder nach der Gärung erhöht sich der Fuselölgehalt des Weines⁵⁾.

Darstellung: a) Man verwandelt das im rohen Fuselöl enthaltene Gemenge von Isoamylalkohol und d-Amylalkohol in die Amylschwefelsäuren und läßt das Gemenge der Barytsalze dieser Säuren fraktioniert krystallisieren. Das Barytsalz der Isoamylschwefelsäure ist $2\frac{1}{2}$ mal schwerer löslich als das der optisch aktiven und daher (allerdings erst nach sehr häufigem Umkrystallisieren) isolierbar. Durch Verseifung des Salzes mit Schwefelsäure läßt sich der Isoamylalkohol regenerieren⁶⁾. b) Man verestert das Gemisch der beiden Amylalkohole mit 3-Nitrophthalsäure



nach der Fischer-Speierschen Methode und isoliert das Isoamylderivat durch fraktionierte Krystallisation aus Schwefelkohlenstoff⁷⁾. Den käuflichen Isoamylalkohol aus Fuselöl reinigt man durch Darstellung von isoamylschwefelsaurem Kalium, aus dem man nach mehrmaligem Umlösen aus Alkohol und Äther den Isoamylalkohol mittels 10proz. Schwefelsäure abscheidet⁸⁾.

Erkennung: Zur Erkennung von Fuselöl im Weingeist versetzt man 5 ccm desselben mit 2 Tropfen einer $\frac{1}{2}$ proz. wässrigen Furfurolösung und gießt unter Abkühlung 5 ccm konz. Schwefelsäure zu. Ein roter, allmählich violett werdender Farbenring an der Berührungsstelle der beiden Flüssigkeiten zeigt die Gegenwart von Fuselöl an⁹⁾. Ähnliche Farbenreaktionen zeigen außer dem Methyl- und Äthylalkohol alle anderen Alkohole¹⁰⁾. Statt Furfurol kann man auch o-Oxybenzaldehyd, p-Oxybenzaldehyd, Benzaldehyd, am besten aber Salicylaldehyd verwenden¹¹⁾. Man verwandelt den im Branntwein enthaltenen Amylalkohol in Amylacetat, das auf Zusatz von Phenylhydrazin Acetylamylphenylhydrazin bildet. Dieses gibt in der Kälte mit konz. Salzsäure eine grüne Färbung¹²⁾. Reiner Amylalkohol zeigt beim Vermischen mit einer bestimmten alkoholisch-wässrigen Lösung von α -Naphthol, p-Phenylendiamin und Natriumcarbonat eine intensiv blauviolette Färbung¹³⁾.

1) H. Pringsheim, *Biochem. Zeitschr.* **8**, 128 [1908].

2) Perdrix, *Annales de l'Inst. Pasteur* **5**, 307 [1891].

3) Emmerling, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **37**, 3535 [1904]; **38**, 954 [1905]; vgl. auch Pringsheim, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **38**, 486 [1905]; *Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenk.* **15**, 306 [1906]. — G. Péreire u. Guignard, *D. R. P.* 139 387; *Zeitschr. f. Spiritusindustrie* **26**, 131 [1903]; *Chem. Centralbl.* **1903**, I, 677.

4) P. Nawiasky, *Archiv f. Hyg.* **66**, 236 [1908]. — Emmerling, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **38**, 953 [1905].

5) W. Seifert, *Chem. Centralbl.* **1907**, II, 346.

6) L. Pasteur, *Compt. rend. de l'Acad. des Sc.* **41**, 296 [1855]; *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **96**, 255 [1855]. — Pedler, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **147**, 243 [1868]. — Ley, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **6**, 1362 [1873]. — Balbiano, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **9**, 1437 [1876]. — Guye u. Gautier, *Bulletin de la Soc. chim.* [3] **11**, 1170 [1894]. — Just, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **220**, 146 [1883].

7) Marckwald, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **34**, 479 [1901]. — Marckwald u. Mc Kenzie, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **34**, 485 [1901].

8) Udránszky, *Zeitschr. f. physiol. Chemie* **13**, 251 [1888].

9) Udránszky, *Zeitschr. f. physiol. Chemie* **13**, 261 [1888].

10) G. Guérin, *Journ. de Pharm. et de Chim.* [6] **21**, 14 [1905].

11) Komarowsky, *Chem.-Ztg.* **27**, 807, 1086 [1903]; *Chem. Centralbl.* **1903**, II, 742, 1396. — Takahashi, *Bulletin of the College of Agric. Tokyo* **6**, 437 [1905]; *Chem. Centralbl.* **1905**, II, 1483. — H. Kreis, *Chem. Ztg.* **31**, 999 [1907]; *Chem. Centralbl.* **1907**, II, 1660.

12) H. Holländer, *Münch. med. Wochenschr.* **57**, 82 [1910].

13) H. v. Wyss, E. Herzfeld u. O. Rewitzow, *Zeitschr. f. physiol. Chemie* **64**, 479 [1910].

Bestimmung:¹⁾ Um das Fuselöl quantitativ im Branntwein zu bestimmen, verdünnt man ihn mit Wasser bis auf einen Alkoholgehalt von 12—15%, schüttelt ihn mit Chloroform durch, oxydiert den im Chloroform enthaltenen Isoamylalkohol mittels Kaliumbichromat und Schwefelsäure, destilliert, sättigt das Destillat mit Bariumcarbonat, bestimmt die als Bariumisovalerianat in Lösung gegangene Barytmenge und berechnet aus ihr das entsprechende Quantum Isovaleriansäure und Isoamylalkohol. Statt des Chloroforms verwendet man zweckmäßig Tetrachlorkohlenstoff²⁾ oder auch Schwefelkohlenstoff³⁾. Oder man vergleicht zur quantitativen Bestimmung des Fuselöls im Branntwein die Steighöhe des ca. 20 Volumproz. Alkohol enthaltenden Branntweins mit der Steighöhe eines gleichstarken reinen Alkohols in einem Capillarrohr⁴⁾. Bei der in der Gärungspraxis am meisten angewandten Fuselölbestimmung ermittelt man die Volumzunahme, die eine bestimmte Menge Chloroform beim Ausschütteln einer bestimmten Menge des Spiritus erfährt und berechnet aus ihr den Fuselölgehalt⁵⁾. Man vergleicht mittels des Stalagmometers die Anzahl der in einem bestimmten Volum enthaltenen Tropfen mit der unter sonst völlig gleichen Bedingungen sich ergebenden Tropfenzahl eines reinen Alkohols⁶⁾. Man schüttelt das Fuselöl aus der alkoholischen Lösung mit Tetrachlorkohlenstoff aus, bindet den mitgenommenen Alkohol durch Calciumchlorid und stellt mittels Natriumnitrit den salpetrigsauren Ester des Amylalkohols dar. Man verseift ihn hierauf mit Schwefelsäure und bestimmt mit Kaliumpermanganat den Gehalt an salpetriger Säure, aus welchem die Amylalkoholmenge errechnet wird⁷⁾. Bestimmung des Amylalkohols im Fuselöl⁸⁾. Über eine sehr empfindliche Bestimmungsmethode von Fuselöl in destillierten Flüssigkeiten⁹⁾. Bestimmung in ätherischen Ölen¹⁰⁾.

Physiologische Eigenschaften: Er wird durch die Haut von Warmblütern (Mäusen, Tauben) absorbiert¹¹⁾. Eine gesättigte, wässrige, also 2,5 Volumproz. Isoamylalkohol enthaltende Lösung entfaltet die kräftigste bactericide Wirkung. Entsprechend der Regel von Richardson¹²⁾, daß die Giftwirkung der einwertigen Alkohole mit dem Kohlenstoffgehalt und dem Molekulargewicht zunimmt, zeigt der Amylalkohol die stärkste keimtötende und entwicklungshemmende Wirkung in der Reihe Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Butyl-, Amylalkohol. Eine 0,1n-Lösung des Isoamylalkohols hat die gleiche Wirkung auf *Bac. pyogenes* wie eine 0,3n-Lösung des Butyl-, 0,5n-Lösung des Propyl-, wie 1,3- und wie 2,5n-Lösungen des Äthyl- bzw. des Methylalkohols¹³⁾. Dem entspricht auch die Einwirkung auf andere Bakterien¹⁴⁾,

1) Abderhalden, Handb. d. biochem. Arbeitsmethoden **2**, 12 [1909].

2) W. Marquardt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 1371, 1662 [1882]. — Röse, Jahresber. d. Chemie **1886**, 1959. — Schidrowitz u. Kaye, The Analyst **30**, 190 [1905]; **31**, 181 [1906]; Chem. Centralbl. **1905**, II, 277; **1906**, II, 462. — Schidrowitz, Journ. Amer. Chem. Soc. **29**, 555 [1907]. — Bedford u. Jenks, Journ. Soc. Chem. Ind. **26**, 123 [1907].

3) A. Lasserre, Annales de Chim. analyt. appl. **15**, 338 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, II, 1564.

4) J. Traube, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 894 [1886]; Zeitschr. f. analyt. Chemie **28**, 26 [1889]. — Stutzer u. Reitmeyr, Zeitschr. f. analyt. Chemie **26**, 382 [1887]. — Valson, Jahresber. d. Chemie **1867**, 14.

5) Stutzer u. Reitmeyr, Zeitschr. f. analyt. Chemie **26**, 377 [1887]. — Traube, Zeitschr. f. analyt. Chemie **28**, 31 [1889]. — Röse, Zeitschr. f. analyt. Chemie **26**, 375 [1887]. — Vgl. die Beschreibung der von Herzfeld modifizierten Methode in H. Lunges Chem. techn. Untersuchungsmethoden, 5. Aufl., Berlin 1905. — W. L. Dudley, Journ. Amer. Chem. Soc. **30**, 1271 [1908]. — Pringsheim, Biochem. Zeitschr. **3**, 225 [1907].

6) Traube, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 2646, 2827 [1887]; Zeitschr. f. analyt. Chemie **28**, 28 [1889]. — Duclaux, Jahresber. über d. Fortschr. d. Chemie **1870**, 32; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **7**, 596 [1874].

7) E. Beckmann, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **4**, 1057 [1901]; **10**, 143 [1905]; Chem. Centralbl. **1902**, I, 230; **1905**, II, 790. — Windisch u. Fresenius, Berichte d. V. intern. Kongresses f. angew. Chemie **3**, 1008. — Schidrowitz u. Kaye, The Analyst **30**, 190 [1905]; Chem. Centralbl. **1905**, II, 276. — Schidrowitz, Journ. Amer. Chem. Soc. **29**, 561 [1907]; Chem. Centralbl. **1907**, II, 270.

8) Fausten u. Bengs, Chem.-Ztg. **33**, 1057 [1909].

9) H. P. Bassett, Journ. of int. and engin. Chem. **2**, 389 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, II, 1836.

10) A. Verley u. F. Bolsing, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 3354 [1901].

11) Schwenkenbecher, Archiv f. Anat. u. Physiol., Physiol. Abt. **1904**, 121.

12) Vgl. dieses Werk S. 395.

13) G. Wirgin, Zeitschr. f. Hyg. **46**, 149 [1904].

14) H. Stadler, Archiv f. Hyg. **73**, 206 [1911].

auf Flimmerepithel¹⁾, die hämolytische Wirkung²⁾, der entwicklungshemmende Einfluß auf künstlich befruchtete Seegeleier³⁾. Die Einwirkung auf Süßwasser crustaceen⁴⁾, auf Hefe⁵⁾. Die minimale Konzentration für die Erregung von positivem Heliotropismus bei Copepoden ist für Amylalkohol eine 0,011 n-Lösung, für Propylalkohol eine 0,054 n-Lösung, für Äthylalkohol eine 0,19 n-Lösung⁶⁾. Auf *Sterigmatocystis nigra* soll er jedoch weniger toxisch wirken als Propyl- und Butylalkohol⁷⁾. Die tödliche Dosis für Frösche ist 1 ccm einer 2proz. Lösung⁸⁾. 1,7 g ist bei innerlicher Verabreichung die tödliche Dosis pro Kilo Tier⁹⁾. Ein 3% Amylalkohol enthaltender Sprit führt den Tod bei Hunden in der Hälfte der sonst nötigen Zeit herbei¹⁰⁾. 2 g Isoamylalkohol verursachten bei einem Kaninchen dreistündigen Halbschlaf¹¹⁾. Er geht reichlicher als Äthylalkohol in die Galle über und wirkt reizend und schädigend auf das Leberparenchym¹²⁾. Der Blasenharn einer an Amylalkohol gestorbenen Hündin enthielt 3,4^{0/00} Serumalbumin und 0,8^{0/00} Globulin; auch im Serum war bei diesem Falle das Serumalbumin vermehrt¹³⁾. Er bewirkt Gefäßerweiterung in den Geweben, in die er gelangt, besonders intensiv in der Bauchhöhle¹⁴⁾. Der Alkohol wirkt in keiner Dosis erregend. Er setzt nicht nur die dynamischen Eigenschaften des Herzens herab, sondern er hebt vor allem die innigen Regulationsmechanismen auf, mittels welcher das normale Herz die Arbeit und die Spannung in Übereinstimmung mit dem Zunehmen des Druckes und den Hindernissen der Zirkulation bringt¹⁵⁾. Subcutane Injektionen rufen keinen Diabetes hervor¹⁶⁾. Häufige Zuführung kleinster Mengen von Amylalkohol führt zu besonders gearteten chronischen Alkoholvergiftungen¹⁷⁾. Der Dampf von Isoamylalkohol¹⁸⁾ und auch sein bloßer Geruch¹⁹⁾ bewirken beim Menschen schwere Störungen, die denen bei der Fuselölvergiftung ähnlich sind. Über Tierversuche, die zum Vergleich der physiologischen Wirkungen des Rohsprit (stärker fuselhaltig) und des Reinsprit unternommen wurden²⁰⁾. Über ähnliche Versuche am Menschen²¹⁾. Er wird zu geringem Teil im Organis-

1) H. Breyer, *Archiv f. d. ges. Physiol.* **99**, 481 [1903]. — P. Grützner, *Verhandl. d. Gesellschaft deutsch. Naturforscher u. Ärzte* **1903**, II, 2. Hälfte, 443; *Chem. Centralbl.* **1904**, II, 1665.

2) H. Fühner u. Neubauer, *Centralbl. f. Physiol.* **20**, 118 [1906].

3) H. Fühner, *Archiv f. experim. Pathol. u. Ther.* **52**, 72 [1905].

4) J. Loeb, *Archiv f. d. ges. Physiol.* **115**, 564 [1906]; *Biochem. Zeitschr.* **23**, 93 [1910].

5) P. Regnard, *Compt. rend. de la Soc. de Biol.* [9] **10**, 124 [1889]. — Yabe, *Bulletin of the College of Agric. Tokyo* **2**, 221 [1896].

6) J. Loeb, *Biochem. Zeitschr.* **23**, 94 [1909]; *Chem. Centralbl.* **1909**, I, 942.

7) H. Coupin, *Compt. rend. de l'Acad. des Sc.* **138**, 389 [1904].

8) V. Nazari, *Atti della R. Accad. dei Lincei Roma* [5] **17**, II, 166 [1908]; *Chem. Centralbl.* **1908**, II, 1277; *Arch. di Farmacol. sperim.* **7**, 421 [1908].

9) Dujardin-Beaumont, *Vortrag auf dem intern. Kongreß gegen den Alkoholismus, Paris, Ref. in Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie* **10**, 118 [1881].

10) Straßmann, *Vierteljahrsschr. f. gerichtl. Medizin* **1888**. — Vgl. auch Rabuteau, *Compt. rend. de la Soc. de Biol.* **1870**, **1875**, **1879**.

11) Schneegans u. v. Mehring, *Therapeut. Monatshefte* **1892**, 327.

12) L. Brauer, *Zeitschr. f. physiol. Chemie* **40**, 182 [1903].

13) A. Estelle, *Revue mens. de méd. et de chir., Thèse, Lyon* **1880**, 704.

14) H. Buchner, Fuchs u. Megele, *Archiv f. Hyg.* **40**, 347 [1901].

15) G. di Cristina u. F. Pentimalli, *Arch. di Fisiol.* **8**, 131 [1910]; *Biochem. Centralbl.* **10**, Ref. 2695 [1910/11].

16) Sebold, *Diss. Marburg* 1874; *Jahresber. über d. Fortsch. d. Tierchemie* **4**, 468 [1874].

17) H. Holländer, *Münch. med. Wochenschr.* **57**, 82 [1910].

18) Roberts, *Virchow-Hirsch* **1907**, I, 924.

19) W. Zuntz, *Verhandlungen über den Reinigungszwang. Zeitschr. f. Spiritusind., Suppl.* **1889**. — R. Förster, *Biochem. Centralbl.* **9**, 799 [1910].

20) Dahlström bei Huß, *Chronische Alkoholkrankheit. Stockholm* 1852. (Übersetzt.) — Sten-Stenberg, *Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol.* **1878**, 356. — Dujardin-Beaumont et Audigé, *Compt. rend. de l'Acad. des Sc.* **9** [1880]. — Straßmann, *Weitere Mitteilungen über die Bedeutung der Verunreinigungen des Kartoffelbrandweins. Deutsche Vierteljahrsschr. f. öffentl. Gesundheitspflege* **22** [1890]. — Seydel, *Vierteljahrsschr. f. gerichtl. Medizin* **48** [1888]. — Daremberg, *Bulletin de l'Acad. de Méd.* **34**, 335 [1895]. — Joffroy u. Serveaux, *Arch. de Méd. expér.* **7** u. **8** [1895—1897]. — Petrow, *Versammlung der Ärzte der Petersburger Klinik v. 25. Jan. 1909; Berichte im Neurol. Centralbl.* **1903**. — Laborde, *Revue d'Hyg.* **18**, 1001 [1896]. — Zuntz, N., *Freundlicherweise dem Referenten gemachte persönliche Anmerkung.*

21) Dahlström bei Huß, *Chronische Alkoholkrankheit. Stockholm* 1852. (Übersetzt.) — Rabuteau, *Des effets toxicologiques des alcools butylique et amylique etc. Compt. rend. de la*

mus des Hundes an Glykuronsäure gebunden¹⁾. Er wird in kleinen Mengen von *Allescheria* (= *Eurotiopsis*) zersetzt²⁾.

Physikalische Eigenschaften: Flüssigkeit von eigentümlichem, hustenreizendem Geruch. Erstarrt bei -134° . Amorph³⁾. Siedep. $130,5-131^{\circ}$ bei 759,2 mm. Spez. Gew. 0,7154 bei $130,5/4^{\circ}$ ⁴⁾. Siedep. $130,11^{\circ}$ ⁵⁾. Siedep.₇₆₅ = $129,5-130,5^{\circ}$ (131° korr.). $D_4^0 = 0,823$. Diese Konstanten stammen von einem synthetisch gewonnenen Isoamylalkohol⁶⁾. Siedep. $40,9^{\circ}$ bei 9,78 mm; $46,8^{\circ}$ bei 14,18 mm; 53° bei 21,6 mm; 61° bei 34,66 mm; $67,8^{\circ}$ bei 54,32 mm; $129,7^{\circ}$ bei 760 mm⁷⁾. Schmelzp. $-117,2^{\circ}$ ⁸⁾. Dampftensionen bei $34,7^{\circ}$ bis $128,6^{\circ}$ ⁹⁾. Siedep. $68,3^{\circ}$ bei 50 mm; $96,8^{\circ}$ bei 200 mm; $109,5^{\circ}$ bei 350 mm; $118,5^{\circ}$ bei 500 mm; $125,4^{\circ}$ bei 650 mm; $129,6^{\circ}$ bei 750 mm. Kritische Temperatur $306,6^{\circ}$ ¹⁰⁾. Spez. Zähigkeit¹¹⁾. Spez. Zähigkeit des wässrigen Isoamylalkohols¹²⁾. Capillaritätskonstante beim Siedepunkte $a^2 = 4,289$ ¹³⁾. Oberflächenspannung¹⁴⁾. Mittlere spez. Wärme bei t bis t_1° : $0,5012 + 0,00135(t + t_1)$ ¹⁵⁾. Ausdehnung = $1 + 0,00106608 t + 0,0_5176432 t^2 + 0,0_7141189 t^3$ ¹⁶⁾. Löst sich bei $16,5^{\circ}$ in 39 T. Wasser¹⁷⁾; bei $13,5^{\circ}$ in 50 T. Wasser; beim Erwärmen auf 50° trübt sich die Lösung milchig¹⁸⁾. 1000 ccm Wasser lösen 32,84 ccm Isoamylalkohol; 1000 ccm Isoamylalkohol 22,14 ccm Wasser¹⁹⁾. Bei 15° sind 2,4% Amylalkohol in Wasser und 8% im Serum löslich²⁰⁾. Lösungsvermögen für Wasserstoff und gasförmige Grenzkohlenwasserstoffe²¹⁾. Absorptionsspektrum²²⁾. Spez. Wärme, Verdampfungswärme²³⁾. Verbrennungswärme²⁴⁾. Wärmekapazität $C_{20} = 0,554$. Temperaturkoeffizient $\frac{d_c}{dt} = 0,0024$ ²⁵⁾. Kryoskopisches Verhalten²⁶⁾. Dielektrizitätskonstante²⁷⁾. Dielektrizitätskonstante und elektrische Absorption²⁸⁾. Elektrische Absorption²⁹⁾. Elektromagnetische Drehung $5,886$ ³⁰⁾. Die Derivate des Isoamylalkohols bilden mit denen des d-Amylalkohols Mischkristalle³¹⁾.

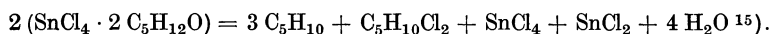
Soc. de Biol. 1870, 1875, 1879. — Gros, Action de l'alcool amylique. Thèse de Strassbourg 1869. — Hamberg, Physiologische Versuche mit den flüchtigen Substanzen, die sich im Branntwein finden. Wien 1884. — Brockhaus, Studien am Menschen über die Giftigkeit der Verunreinigungen des Kartoffelbranntweins. Bonn 1882. — Lewin, Toxikologie 1897.

- 1) Neubauer, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **46**, 133 [1901].
- 2) Laborde, Annales de l'Inst. Pasteur **11**, 1 [1897].
- 3) Olszewski, Monatshefte f. Chemie **5**, 128 [1884].
- 4) R. Schiff, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **220**, 102 [1883].
- 5) Longuinine, Annales de Chim. et de Phys. [7] **13**, 289 [1898].
- 6) R. Locquin, Bulletin de la Soc. chim. [3] **31**, 599 [1904].
- 7) Kahlbaum, Siedetemperatur und Druck. S. 94.
- 8) Carraca u. Coppadoro, Gazzetta chimica ital. **33**, I, 329 [1903].
- 9) Richardson, Journ. Chem. Soc. **49**, 764 [1886].
- 10) Pawlewski, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 2634 [1883].
- 11) Pribram u. Handl, Monatshefte f. Chemie **2**, 672 [1881].
- 12) Traube, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 883 [1886].
- 13) R. Schiff, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **223**, 71 [1884].
- 14) Renard u. Guye, Journ. de Chim. phys. **5**, 81 [1907]. — Richards u. Mathews, Journ. Chem. Soc. **30**, 8 [1908].
- 15) R. Schiff, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **234**, 325 [1886].
- 16) Thorpe u. Jones, Journ. Chem. Soc. **63**, 280 [1893].
- 17) Wittstein, Jahresber. d. Chemie **1862**, 408.
- 18) Balbiano, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **9**, 1437 [1876].
- 19) Herz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 2671 [1898].
- 20) Moore u. Roaf, Journ. Chem. Soc. **77**, 86 [1905].
- 21) Friedel u. Gorgen, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **127**, 592 [1898].
- 22) Spring, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **16**, 1 [1895].
- 23) Longuinine, Annales de Chim. et de Phys. [7] **13**, 289 [1898].
- 24) Zoubow, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **30**, 926 [1898]; Chem. Centralbl. **1899**, I, 586.
- 25) Timofejew, Iswiestja d. Kiewer Polytechn. Inst. **1905**, 1; Chem. Centralbl. **1905**, II, 438.
- 26) W. Biltz, Zeitschr. f. physikal. Chemie **29**, 251 [1899].
- 27) Abegg, Wied. Annalen d. Physik **60**, 56 [1897]. — Dewar u. Fleming, Chem. Centralbl. **1897**, II, 564; **1898**, I, 546. — Abegg u. Seitz, Zeitschr. f. physikal. Chemie **29**, 245 [1899].
- H. Merczyng, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **149**, 981 [1909].
- 28) Drude, Zeitschr. f. physikal. Chemie **23**, 309 [1897].
- 29) P. Beaulard, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **151**, 55 [1910].
- 30) Schönrock, Zeitschr. f. physikal. Chemie **11**, 785 [1893].
- 31) Marckwald, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 1038 [1904].

Chemische Eigenschaften: Er reagiert in der Kälte nur sehr träge mit metallischem Calcium. In der Hitze bildet sich unter Wasserstoffentwicklung das Calciumalkoholat¹⁾. Die Dämpfe des Isoamylalkohols, durch ein glühendes Rohr geleitet, liefern Äthylen, Acetylen, Propylen, Butylen usw.²⁾. Beim Durchleiten durch eine rotglühende eiserne Röhre bilden sich 30—40% Isovaleraldehyd, große Mengen Gas und 5—8% Kohle³⁾. Beim Durchleiten durch ein mit Graphittiegelmasse ausgekleidetes Rohr bei 600° entstehen Amylene⁴⁾. In Gegenwart von Aluminiumphosphat wird er zwischen 300—350° in ein Gemisch von Methyl-2-buten-3 und Methyl-2-buten-1 mit geringen Mengen von Trimethyläthylen und Penten-1 verwandelt⁵⁾. Beim Überleiten über glühende Kohlen bei 430° zerfällt er in Aldehyd, 3% Äthylen, in 43,4% Methankohlenwasserstoffe⁶⁾. Durch Einwirkung von Chlorzink entstehen außer Amylen komplizierte Produkte⁷⁾. Mit Chlorkalk bildet Isoamylalkohol Isovaleraldehyd und Isovaleriansäureisoamylester und ein bei 72° siedendes Chlorid $C_4H_9Cl(?)$ ⁸⁾. Durch die Luft, welche er absorbiert, wird er langsam zu Isovaleraldehyd oxydiert⁹⁾. Durch die Einwirkung von Brom entstehen Isoamylbromid, Brom- und Dibromisovaleraldehyd; durch Brom und Kalilauge Isovaleriansäure und Tetrabromkohlenstoff¹⁰⁾. Chlor, in Fuselöl geleitet, gibt Amylchlorid und ölige Körper¹¹⁾. Beim längeren Kochen von Isoamylalkohol mit Natriumamylat entstehen reichliche Mengen Isovaleriansäure, ein Alkohol $C_{10}H_{22}O$, in geringerer Menge der Isovaleriansäureester dieses Alkohols $C_{10}H_{22}O$ und die ihm entsprechende Säure $C_{10}H_{20}O_2$ ¹²⁾. Fuselöl liefert mit salpetersaurem Quecksilber keine dem Knallquecksilber ähnliche Verbindung, sondern Krystalle eines Doppelsalzes von Quecksilberoxalat und -nitrat $2 Hg \cdot C_2O_4 \cdot Hg(NO_3)_2$ ²⁾. Mit Zinntetrabromid bildet Isoamylalkohol unter Abspaltung von Bromwasserstoff die Verbindung $SnBr_3OC_5H_{11}OHC_5H_{11}$ ¹³⁾.

Derivate. Additionsprodukte: $CaCl_2 \cdot 3 C_5H_{12}O$. Büschelförmige Krystalle¹⁴⁾.

$SnCl_4 \cdot 2 C_5H_{12}O$. Zerfließliche, durch Wasser zersetzliche Krystalltafeln. Bei 100° entstehen Amylen und Amylenchlorid.



$SbCl_5 \cdot C_5H_{12}O$. Krystalle.

Alkoholate: Natriumisoamylat (Mol.-Gew. 110,09) $C_5H_{11}ONa$ ¹⁶⁾ = $\begin{matrix} CH_3 \\ \diagdown \\ CH \\ \diagup \\ CH_3 \end{matrix} \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot ONa$. $C_5H_{11}ONa \cdot 2 C_5H_{12}O$ ¹⁷⁾. Additionsprodukt mit Chlorsulfosäureäthylester¹⁸⁾.

Kaliumisoamylat (Mol.-Gew. 126,19) $C_5H_{11} \cdot OK$ ¹⁶⁾.

Aluminiumisoamylat (Mol.-Gew. 288,36) $C_{15}H_{33}O_3Al = (C_5H_{11}O)_3Al$. Durch Erhitzen von Aluminium, Isoamylalkohol und Jod¹⁹⁾. Schmelzp. 70°. Spez. Gew. 0,9804 bei 4°.

Thalliumisoamylat (Mol.-Gew. 291,09) $C_5H_{11} \cdot OTl$. Öl. Spez. Gew. 2,5²⁰⁾.

Isoamyläther (Mol.-Gew. 158,18) $C_{10}H_{22}O = [(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2]_2O$.

Bildung: Aus Natriumamylat und Amyljodid oder -bromid; aus Amyljodid und Amylalkohol beim Erhitzen im Rohr auf 200°²¹⁾; aus Amylalkohol und Eisenchlorid und anderen

1) F. M. Perkin u. L. Pratt, Proc. Chem. Soc. **23**, 304 [1907].

2) Gilm, Jahresber. d. Chemie **1858**, 402.

3) Ipatiew, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 596 [1901].

4) Ipatiew, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 1057 [1902].

5) Senderens, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **144**, 1109 [1907].

6) Sabatier u. Mailhe, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **146**, 1376 [1908].

7) Walther, Journ. f. prakt. Chemie [2] **59**, 41 [1899].

8) Goldberg, Journ. f. prakt. Chemie [2] **24**, 116 [1881].

9) C. Friedel u. A. Gorgeu, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **127**, 592 [1898].

10) Etard, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, Ref. 501 [1892].

11) Barth, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **119**, 216 [1861].

12) M. Guerbet, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **128**, 511, 1002 [1899].

13) Werner, Zeitschr. f. anorgan. Chemie **17**, 106 [1898].

14) Heindl, Monatshefte f. Chemie **2**, 209 [1881].

15) Bauer u. Klein, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **147**, 249 [1868].

16) Forcrand, Annales de Chim. et de Phys. [6] **11**, 461 [1887].

17) Fröhlich, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **202**, 295 [1880].

18) O. W. Willcox, Amer. Chem. Journ. **32**, 446 [1904].

19) Gladstone u. Tribe, Journ. Chem. Soc. **39**, 7 [1881].

20) Lancry, Jahresber. d. Chemie **1864**, 465.

21) Friedel, Bulletin de la Soc. chim. [3] **13**, 2 [1895]. — Genvresse, Bulletin de la Soc. chim. [3] **11**, 890 [1894]. — Drude, Zeitschr. f. physikal. Chemie **23**, 308 [1897].

Salzen beim Erhitzen im Druckrohr¹⁾; durch Erhitzen von rohem Amylalkohol mit kleinen Mengen Methionsäure; Benzolsulfosäure und Schwefelsäure wirken auch ätherifizierend²⁾; durch Erhitzen mit Chinolinchlorhydrat³⁾; aus Isobutylmagnesiumbromid und Dibromdimethyläther⁴⁾; aus Zinkäthyl und Isoamylnitrit⁵⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Siedep. 172,5—173° (korr.). Spez. Gew. 0,78073 bei 15°; 0,77408 bei 25°⁶⁾. Der aus dem rohen Amylalkohol dargestellte Äther, dessen Drehung $[\alpha]_D = +0,187^\circ$ beträgt, siedet bei 760 mm von 169,9—170,6°; bei 10 mm von 59,5—60°²⁾. Siedep. 172,2°⁷⁾ spez. Wärme; latente Verdampfungswärme⁸⁾. Birnenartig riechende Flüssigkeit; kann auch auf medizinischem Gebiet Verwendung finden⁹⁾.

Methylisoamyläther (Mol.-Gew. 102,11) $C_6H_{14}O = (CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_3$. Entsteht aus Isobutylmagnesiumbromid und Chlormethyläther¹⁰⁾. Siedep. 91—91,3° bei 765,4 mm. Spez. Gew. 0,6871 bei 91°/4°¹¹⁾.

Äthylisoamyläther (Mol.-Gew. 116,13) $C_7H_{16}O = (CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$. Durch Einwirkung von 85proz. Schwefelsäure auf ein Gemisch von Äthyl- und Amylalkohol¹²⁾. Siedep. 112°. Spez. Gew. 0,764 bei 18°¹³⁾.

Butylisoamyläther (Mol.-Gew. 144,16) $C_9H_{20}O = (CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_4H_9$. Flüssigkeit. Siedep.₇₅₆ = 157°¹⁴⁾.

Propylisoamyläther (Mol.-Gew. 130,14) $C_8H_{18}O = (CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OC_3H_7$. Siedep. 125—130°¹⁵⁾.

Ester anorganischer Säuren: Isoamylbromid $C_5H_{11}Br$. Siedep. 120,4° bei 745 mm; spez. Gew. 1,2358 bei 0°; 1,2058 bei 22°; Siedep. 118,5° bei 756,3 mm; spez. Gew. 1,0881 bei 118°/4°¹⁶⁾. Siedep. 17,8° bei 10,2 mm; 24,3° bei 17,32 mm; 27,6° bei 20,76 mm; 39,0° bei 39,06 mm; 48,7° bei 65,72 mm; 118,6° bei 760 mm¹⁷⁾.

Isoamyljodid $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot J$ ¹⁸⁾. Siedep. 148,2° (korr.); spez. Gew. 1,4676 bei 0°; 1,4387 bei 22,3°; 1,3098 bei 148°/4°.

Isoamylnitrit, Amylnitrit (Mol.-Gew. 117,10) $C_5H_{11}NO_2 = (CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot ONO$. Entsteht beim Einleiten von salpetriger Säure in erwärmten Isoamylalkohol¹⁹⁾; bei der Destillation eines Gemisches von Kaliumnitrit, Wasser, Schwefelsäure und Isoamylalkohol²⁰⁾, oder bei der trocknen Destillation molekularer Mengen von Salpeter und isoamylschwefelsaurem Kalium²¹⁾; durch Einleiten von Nitrosylchlorid in ein gekühltes

1) Oddo, Gazzetta chimica ital. **31**, 328 [1900].

2) G. Schroeder u. W. Sondag, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 1924 [1909]; D. R. P. 200 150; Chem. Centralbl. **1908**, II, 551.

3) Th. v. Hove, Bulletin de l'Acad. Roy. de Belg. **1906**, 650; Chem. Centralbl. **1907**, I, 235.

4) J. Zeltner u. B. Tarrassow, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **43**, 941 [1910].

5) J. Bevad, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **32**, 420 [1900]; Chem. Centralbl. **1900**, II, 725.

6) Perkin, Journ. f. prakt. Chemie [2] **31**, 513 [1885]. — Würtz, Jahresber. d. Chemie **1856**, 564.

7) Oddo, Gazzetta chimica ital. **31**, I, 285 [1901]; Chem. Centralbl. **1901**, II, 183.

8) W. Kurbatow, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **40**, 1471 [1908]; Chem. Centralbl. **1909**, I, 365.

9) G. Schroeder u. W. Sondag, D. R. P. 200 150; Chem. Centralbl. **1908**, II, 551.

10) Hamonet, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **138**, 813 [1904]; **146**, 482 [1908].

11) Williamson, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **81**, 80 [1852]. — R. Schiff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 561 [1886].

12) Peter, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 1419 [1899]. — Williamson, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **81**, 82 [1852]. — Guthrie, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **105**, 37 [1858]. — Norton u. Prescott, Amer. Chem. Journ. **6**, 246 [1884].

13) Reboul u. Truchot, Zeitschr. f. Chemie **1867**, 439. — Spring, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **16**, 1 [1895].

14) J. Hamonet, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **138**, 1609 [1904].

15) Chancel, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **151**, 305 [1869].

16) Schiff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 563 [1886].

17) Kahlbaum, Siedetemperatur und Druck. S. 90.

18) R. Schiff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 564 [1886].

19) Balard, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **52**, 315 [1844].

20) Rennard, Jahresber. d. Chemie **1874**, 352. — Hilger, Jahresber. d. Chemie **1874**, 352.

21) Nadler, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **116**, 176 [1860].

Gemisch von Amylalkohol und Pyridin¹⁾. Siedep. 99°²⁾; 97—98°³⁾; 94—95°. Spez. Gew. 0,902⁴⁾; 0,880 bei 75°⁵⁾. Brechungsvermögen⁶⁾. Reagiert leicht mit Methylalkohol unter Bildung von Isoamylalkohol und Methylnitrit. In gleicher Weise, nur weniger rasch, wirkt der Äthylalkohol ein und noch langsamer findet die Reaktion mit Propylalkohol⁷⁾ statt. Verhalten des Isoamylnitrits gegen Natrium, Chlorzink usw.⁸⁾. Verhalten gegen Schwefelsäure⁹⁾. Durch Einwirkung von alkoholischer Salzsäure entstehen Stickoxyd, Ammoniak und ein bei 195—201° unter 35 mm siedendes Öl¹⁰⁾.

Physiologische Eigenschaften: Intravenöse Injektion von Amylnitrit¹¹⁾ ruft bei Kaninchen¹²⁾ und Hunden¹³⁾ (nicht bei Fröschen) Diabetes mellitus hervor. Über Einatmung von Amylnitrit und seine Wirkung auf das Blut¹⁴⁾. Amylnitrit verwandelt das Hämoglobin in Methämoglobin¹⁵⁾. Es verursacht Dyspnoe und Bildung von Lungenödem und ferner Insuffizienz vornehmlich des linken Herzventrikels¹⁶⁾; ferner Erschlaffung der Bronchialmuskulatur¹⁷⁾. Es wirkt bei intravenöser Injektion blutdruckvermindernd und zugleich setzt es die Ausflußmenge von Blut aus künstlich gesetzten Wunden herab¹⁸⁾. Während bei normalen Arterien durch geringe Mengen von Amylnitrit nur eine geringe Senkung des Blutdruckes stattfindet, ist die Senkung bei Arteriosklerose bedeutend stärker¹⁹⁾. Die vasodilatorische Wirkung des Amylnitrits kommt nicht auf dem Umwege über das Zentralnervensystem zustande²⁰⁾. Die wesentlichste Veränderung, welche Amylnitrit verursacht, ist die Vermehrung des Blutvolumens, diese ist auf die Herabsetzung der Spannung der peripheren Gefäße und auf die vermehrte Stromgeschwindigkeit zurückzuführen²¹⁾. Reagens auf die Fähigkeit der Druckausgleichung. Bei der Vergiftung von Blut mit Amylnitrit zeigt es sich, daß die Blutkörperchen auch nach der Vergiftung Sauerstoff enthalten, während im Plasma fast kein Sauerstoff gelöst ist. Selbst toxische Dosen von Amylnitrit verhindern nicht, daß die Blutkörperchen noch beträchtliche Mengen Sauerstoff enthalten, und man kann daraus schließen, daß der Tod durch Amylnitrit nicht allein durch Sauerstoffmangel begründet ist²²⁾.

Isoamylnitrat (Mol.-Gew. 133,10) $C_5H_{11}NO_3 = (CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot NO_2$. Aus Isoamylalkohol, Salpetersäure und Harnstoff²³⁾. Durch Eintragen des Alkohols unter Kühlung in Franchimonts absolute Salpetersäure²⁴⁾. Siedep. 147—148°. Spez. Gew. 1,000 bei 7,5°²⁵⁾. Siedep. 147,2—147,4° bei 757,8 mm. Spez. Gew. 0,8698 bei 147°/4°²⁶⁾. Moleku-

1) L. Bouveault u. A. Wahl, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **136**, 1563 [1903].

2) Guthrie, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **111**, 82 [1895].

3) Chapman, Zeitschr. f. Chemie **1867**, 734.

4) Hilger, Jahresber. d. Chemie, **1874**, 352.

5) Dunstan u. Williams, Jahresber. d. Chemie **1888**, 1418.

6) Brühl, Zeitschr. f. physikal. Chemie **16**, 215 [1895].

7) Bertoni, Gazzetta chimica ital. **12**, 438 [1882].

8) Chapman, Zeitschr. f. Chemie **1866**, 570; **1868**, 172.

9) Bertoni u. Troffi, Jahresber. d. Chemie **1883**, 853.

10) Kisel, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **28**, 889 [1896].

11) Eulenburg u. Guttmann, Reicherts Archiv **1873**, 442.

12) F. A. Hoffmann, Archiv f. Anat. u. Physiol. **1872**, 746.

13) Sebold, Diss. Marburg 1874; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **4**, 468 [1874].

14) F. Jolyet u. P. Régnard, Gaz. méd. de Paris **1876**, No. 29; **1877**, 179, 190.

15) P. Giacosa, Zeitschr. f. physiol. Chemie **3**, 54 [1879]. — v. Vorkampff u. Laue, Inaug.-Diss. Dorpat 1892. — F. Winkler, Zeitschr. f. klin. Med. **35**, 213 [1898].

16) F. Winkler, Wiener klin. Wochenschr. **1896**, 320.

17) M. Doyon, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **61**, 522 [1906].

18) F. Lisin, Arch. intern. de Pharmacodynamie et de Thérapie **17**, 465 [1907].

19) C. v. Rzentowsky, Zeitschr. f. klin. Medizin **68**, 111 [1909].

20) R. Burton-Opitz u. H. F. Wolf, Journ. expérim. Med. **12**, 278 [1910]; Biochem. Centralbl. **10**, Ref. 2228 [1910/11].

21) A. Levy, Zeitschr. f. klin. Medizin **70**, 429 [1910]; Biochem. Centralbl. **10**, Ref. 2161 [1910/11].

22) Slav u, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **147**, 148 [1908].

23) Rieker, Jahresber. d. Chemie **1847/48**, 699. — P. Hofmann, Jahresber. d. Chemie **1847/48**, 699.

24) L. Bouveault u. Wahl, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **136**, 1563 [1903].

25) Chapman u. Smith, Zeitschr. f. Chemie **1868**, 174. — Würtz, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **93**, 120 [1855].

26) R. Schiff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 567 [1886].

lares Brechungsvermögen 53,85¹⁾. Elektrische Leitfähigkeit²⁾. Dielektrizitätskonstante³⁾. Über Einwirkung von alkalischer Natriumarsenitlösung auf Isoamylnitrat⁴⁾.

Isoamylthioschwefelsäure. Blättrige Krystalle⁵⁾.

Isoamylschwefelsäure (Mol.-Gew. 167,16) $C_5H_{12}SO_4 = (CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot SO_2OH$. Dünner Sirup⁶⁾.

Isoamylschwefelsaures Natrium⁷⁾ $C_5H_{11}SO_4Na + 1\frac{1}{2} Aq.$ wird vom Organismus nicht verändert wieder ausgeschieden⁸⁾.

Bariumsalz ($C_5H_{11}O \cdot SO_3$)₂Ba + 2 Aq. 100 T. Wasser lösen 11,85 T. des wasserfreien Salzes bei 19,3°; 12,15 T. bei 20,5°⁹⁾.

Diisoamylsulfat (Mol.-Gew. 238,25) $C_{10}H_{22}SO_4 = [(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O]_2SO_2$. Bildet sich beim Durchleiten von Schwefeldioxyd durch erwärmtes Isoamylnitrit¹⁰⁾. Nicht unzersetzt siedende Flüssigkeit.

Diisoamylphosphorige Säure (Mol.-Gew. 222,19) $C_{10}H_{23}PO_3 = [(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O]_2POH$ und **isoamylphosphorige Säure** (Mol.-Gew. 152,10) $C_5H_{13}PO_3 = (CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot P(OH)_2$ werden bei der Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Isoamylalkohol¹¹⁾ gebildet.

Triisoamylphosphit (Mol.-Gew. 292,26) $C_{15}H_{33}PO_3 = [(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O]_3P$. Entsteht aus Phosphortrichlorid und Natriumisoamylat¹²⁾. Siedep. 270—275° (265—270° im Wasserstoffstrom). Spez. Gew. 0,9005 bei 15°¹³⁾.

Tetrisoamylhypophosphat (Mol.-Gew. 292,26) $C_{20}H_{44}P_2O_6 = [(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O]_4P_2O_2$ ¹⁴⁾.

Isoamylphosphorsäure (Mol.-Gew. 168,10) $C_5H_{13}PO_4 = (CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot PO \cdot (OH)_2$. Aus Fuselöl und sirupdicker Phosphorsäure¹⁵⁾.³

Diisoamylphosphorsäure (Mol.-Gew. 238,19) $C_{10}H_{23}PO_4 = [(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O]_2PO \cdot OH$. Aus Fuselöl und Bromphosphor¹⁶⁾.

Triisoamylarsenit (Mol.-Gew. 236,26) $C_{15}H_{33}AsO_3 = [(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O]_3As$. Siedet unter teilweiser Zersetzung bei 288°; unzersetzt unter 60 mm Druck bei 193—194°¹⁷⁾. Es entsteht beim Erhitzen von Arsenitrioxyd mit Isoamylalkohol in Gegenwart von wasserfreiem Kupfersulfat. Gelbe Flüssigkeit. Siedep.₃₀ = 185°. D = 1,050. Zersetzt sich unter 760 mm Druck bei 284°¹⁸⁾.

Triisoamylarseniat (Mol.-Gew. 252,26) $C_{15}H_{33}AsO_4 = [(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O]_3AsO$. Siedet selbst im Vakuum nicht unzersetzt¹⁹⁾.

Triisoamylantimonit (Mol.-Gew. 381,45) $C_{15}H_{33}O_3Sb = Sb(O \cdot C_5H_{11})_3$. Gelbe Flüssigkeit; entsteht beim Kochen von Antimonitrioxyd mit Isoamylalkohol und wasserfreiem Kupfersulfat. Siedep.₃₀ = 163°. D = 1,081. Bei 250° findet Zersetzung statt. In organischen Lösungsmitteln leicht löslich. Durch Wasser wird der Ester sogleich zersetzt²⁰⁾.

1) Kanonnikow, Journ. f. prakt. Chemie [2] **31**, 359 [1885]. — Löwenherz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 2180 [1890]. — Brühl, Zeitschr. f. physikal. Chemie **16**, 215 [1895].

2) Bartoli, Gazzetta chimica ital. **24**, II, 166 [1894].

3) J. H. Mathews, Journ. of Physical Chemistry **9**, 641 [1905]; Chem. Centralbl. **1906**, I, 224.

4) A. Gutmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 2052 [1908].

5) Spring u. Legros, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 1938 [1882].

6) Cahours, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **30**, 291 [1839]. — Salze: Kekulé, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **75**, 295 [1850]. — Illingworth u. Howard, Jahresber. d. Chemie **1884**, 203. — Clarke, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 1506 [1878]. — Balbiano, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **9**, 1437 [1876].

7) Kekulé, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **75**, 285 [1850].

8) E. Salkowski, Virchows Archiv **66**, 315 [1875].

9) Marckwald, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 1599 [1902].

10) Chapman, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **3**, 920 [1870].

11) Würtz, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **58**, 75 [1846].

12) Railton, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **92**, 350 [1854].

13) Jähne, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **256**, 285 [1890].

14) Sänger, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **232**, 13 [1886].

15) Guthrie, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **99**, 57 [1856].

16) Kraut, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **118**, 102 [1861].

17) Crafts, Bulletin de la Soc. chim. **14**, 405 [1870].

18) R. W. Lang, Mac Key u. Gortner, Journ. Chem. Soc. **93**, 1364 [1908].

19) Crafts, Bulletin de la Soc. chim. **14**, 101 [1870].

20) J. F. Mac Key, Journ. Chem. Soc. **95**, 604 [1909].

Monoisoamylborat (Mol.-Gew. 114,09) $C_5H_{11}BO_2 = (CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot BO$.
Dickes Öl. Spez. Gew. 0,971 bei $0^\circ 1$).

Triisoamylborat (Mol.-Gew. 272,26) $C_{15}H_{33}BO_3 = [(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O]_3B$.
Siedep. 254° ; spez. Gew. 0,872 bei $0^\circ 2$).

Tetraisoamylsilicat (Mol.-Gew. 376,65) $C_{20}H_{44}SiO_4 = [(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O]_4Si$.
Siedep. $322-325^\circ$; spez. Gew. 0,868 bei $20^\circ 3$).

Ester organischer Säuren: Isoamylformiat (Mol.-Gew. 116,10) $C_6H_{12}O_2 = (CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CHO$. Flüssigkeit mit obstartigem Geruch. Siedep. $123,3^\circ$ bei 760 mm; spez. Gew. 0,894 378 bei $0^\circ 4 4$).

Isoamylacetat (Mol.-Gew. 130,11) $C_7H_{14}O_2 = (CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$.
Siedep. $138,6^\circ$ bei 744 mm; spez. Gew. 0,8837 bei $0^\circ 5$).

Isoamylpropionat (Mol.-Gew. 144,13) $C_8H_{16}O_2 = (CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_2H_5$.
Siedep. $160,2^\circ$ bei 760 mm. Spez. Gew. 0,887672 bei $0^\circ 4 6$).

Isoamylbutyrat (Mol.-Gew. 158,14) $C_9H_{18}O_2 = (CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_3H_7$.
Siedep. $178,6^\circ$ bei 760 mm. Spez. Gew. 0,882 306 bei $0^\circ 4 7$).

Isoamylisobutytrat (Mol.-Gew. 158,14) $C_9H_{18}O_2 = (CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH(CH_3)_2$.
Siedep. $168,6^\circ$ bei 760 mm. Spez. Gew. 0,875 365 bei $0^\circ 4 8$).

Isovaleriansäureisoamylester (Mol.-Gew. 172,16) $C_{10}H_{20}O_2 = (CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH \cdot (CH_3)_2$.
Siedep. $190,3^\circ$ bei 748 mm. Spez. Gew. 0,8700 bei $0^\circ 9$).

Angelicasäure-isoamylester (Mol.-Gew. 170,14) $C_{10}H_{18}O_2 = C_5H_{11}O \cdot CO \cdot C_4H_7$. Im Römisch-Kamillenöle. Siedep. $200-201^\circ 10$).

Tiglinensäure-isoamylester (Mol.-Gew. 170,14) $C_{10}H_{18}O_2 = C_5H_{11}O \cdot CO \cdot C_4H_7$. Im Römisch-Kamillenöle. Siedep. $204-205^\circ 11$).

Isoamylbenzoat (Mol.-Gew. 192,13) $C_{12}H_{16}O_2 = (CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$.
Siedep. $260,7^\circ$ bei 745,6 mm. Spez. Gew. 1,0039 bei $0^\circ 12$).

1) Schiff, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **111**, 370 [1859]. — Ghira, Gazzetta chimica ital. **23**, I, 456; **23**, II, 9 [1893].

2) Schiff, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **111**, 370 [1859].

3) Ebelmen, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **57**, 331 [1847].

4) Lorin, Bulletin de la Soc. chim. **5**, 12 [1863]. — Schumann, Poggend. Annalen [2] **12**, 4 [1881]. — Elsässer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **218**, 329 [1883]. — R. Schiff, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **220**, 106 [1883]; **223**, 76 [1884]; **234**, 343 [1886]. — Traube, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 2304 [1884]. — Bartoli, Gazzetta chimica ital. **24**, II, 164 [1894]. — Drude, Zeitschr. f. physikal. Chemie **23**, 308 [1897]. — Engler u. Grimm, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 2921 [1897].

5) Mendelejew, Jahresber. d. Chemie **1860**, 7. — R. Schiff, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **220**, 110 [1883]; **233**, 77 [1886]; **234**, 344 [1886]. — Friedel u. Crafts, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **133**, 207 [1865]. — Spring, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **16**, 1 [1895]. — Bartoli, Gazzetta chimica ital. **24**, II, 166 [1894]. — Landolt u. Jahn, Zeitschr. f. physikal. Chemie **10**, 314 [1892]. — Drude, Zeitschr. f. physikal. Chemie **23**, 308 [1897]. — Löwe, Wiedemanns Annalen d. Physik **66**, 394 [1898].

6) Schumann, Poggend. Annalen [2] **12**, 41 [1881]. — Elsässer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **218**, 330 [1883]. — R. Schiff, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **220**, 111 [1883]; **233**, 79 [1886]; **234**, 344 [1886].

7) Schumann, Poggend. Annalen [2] **12**, 41 [1881]. — Elsässer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **218**, 331 [1883]. — R. Schiff, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **234**, 344 [1886]. — Bartoli, Gazzetta chimica ital. **24**, II, 166 [1894].

8) Schumann, Poggend. Annalen [2] **12**, 41 [1881]. — Elsässer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **218**, 331 [1883]. — R. Schiff, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **234**, 344 [1886].

9) Balbiano, Jahresber. d. Chemie **1876**, 348. — Kahlbaum, Siedetemperatur und Druck. S. 85. — R. Schiff, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **234**, 344 [1886]. — Lourenco u. Aguiar, Zeitschr. f. Chemie **1870**, 404.

10) Köbig, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **195**, 99 [1879].

11) Köbig, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **195**, 100 [1879].

12) Kopp, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **94**, 311 [1855]. — Kahlbaum, Siedetemperatur u. Druck. S. 91. — Stohmann, Rodatz u. Herzberg, Journ. f. prakt. Chemie [2] **36**, 6 [1887]. — Bartoli, Gazzetta chimica ital. **24**, II, 164 [1894]. — Engler u. Löw, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 1441 [1891]. — Friedel u. Crafts, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **133**, 107 [1865]. — Drude, Zeitschr. f. physikal. Chemie **23**, 308 [1897]. — Löwe, Wiedemanns Annalen d. Physik **66**, 394 [1898].

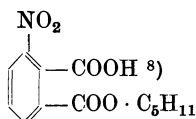
Diisoamylcarbonat (Mol.-Gew. 202,18) $C_{11}H_{22}O_3 = CO \cdot [(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O]_2 \cdot CO$. Siedep. 226°. Spez. Gew.^{15,5} = 0,9065¹⁾.

Isoamylcarbaminat, Isoamylurethan (Mol.-Gew. 131,11) $C_6H_{13}NO_2 = (CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot NH_2$. Nadeln aus Ligroin. Schmelzp. 60°. Siedep. 220°. Löslich in Alkohol, Äther und siedendem Wasser²⁾. Schmelzp. 64,5°³⁾. Schmelzp. 64°. Siedep.₇₆₀ = 220°. $D_4^{70,6} = 0,9438$; $n_D^{70,6} = 1,41754$; Molekularrefraktion⁴⁾.

Isoamylphenylcarbaminat, Isoamylphenylurethan (Mol.-Gew. 207,15) $C_{12}H_{17}O_2N = (CH_3)_2 \cdot CH \cdot (CH_2)_2 \cdot O \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. Weiße Krystalle aus Ligroin. Schmelzp. 55°. Entsteht aus Isoamylalkohol und Phenylisocyanat⁵⁾. Das aus synthetischem Isoamylalkohol gewonnene Produkt hat den Schmelzp. 57—58°⁶⁾.

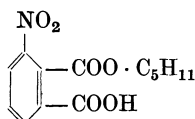
Isoamylphthalimid (Mol.-Gew. 217,13) $C_{13}H_{15}O_2N = C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CO \\ \diagdown CO \end{matrix} N \cdot C_5H_{11}$. Schmelzp. 12,5°⁷⁾.

3-Nitrophthalsäure-1-isoamylestersäure (Mol.-Gew. 281,13) $C_{13}H_{15}NO_6$



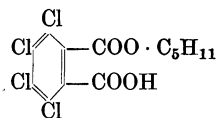
Umkrystallisierbar aus Tetrachlorkohlenstoff und aus Benzol. Existiert in zwei allotropen Modifikationen, von denen die stabilere bei 93,5°, die labile schon bei 77—78°⁹⁾ schmilzt.

3-Nitrophthalsäure-2-isoamylestersäure (Mol.-Gew. 281,13) $C_{13}H_{15}O_6N$



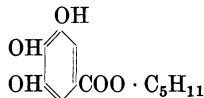
Entsteht bei der Einwirkung von 3-Nitrophthalsäureanhydrid auf den Alkohol. Krystalle aus Benzol. Schmelzp. 165—166°¹⁰⁾; 161—162°⁹⁾.

Tetrachlorphthalsäureisoamylestersäure (Mol.-Gew. 246,28) $C_{13}H_{12}O_4Cl_4$.



Aus Tetrachlorphthalsäureanhydrid und Isoamylalkohol in der Hitze. Derbe, glasglänzende Prismen aus Schwefelkohlenstoff. Schmelzp. 112—113°⁹⁾.

Gallussäureisoamylester (Mol.-Gew. 240,13) $C_{12}H_{16}O_5$



Aus esterfreier Gallussäure und Isoamylalkohol durch Salzsäure. Farblose Nadeln aus Wasser. Schmelzp. 145—146°. Sehr leicht löslich in Alkohol und in Äther, wenig in Benzol und in Wasser¹¹⁾.

1) Bruce, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **85**, 16 [1853]. — Roese, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **205**, 231 [1880].

2) Medlock, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **71**, 106 [1849].

3) Marckwald, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 1040 [1904].

4) Schmidt, Zeitschr. f. physikal. Chemie **58**, 513 [1907].

5) Marckwald, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 1049 [1904].

6) R. Lorquin, Bulletin de la Soc. chim. [3] **31**, 599 [1904].

7) Marckwald, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 1047 [1904]. — Neumann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 998 [1890].

8) Marckwald u. Mc Kenzie, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 485 [1901].

9) Marckwald, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 1602 [1902].

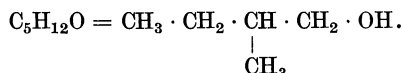
10) Mc Kenzie, Journ. Chem. Soc. **79**, 1135 [1901].

11) A. Mc Kenzie u. H. A. Müller, Journ. Chem. Soc. **95**, 544 [1909].

d-Amylalkohol [2-Methylbutanol (1)].

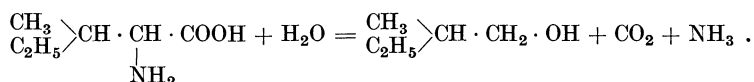
Mol.-Gewicht 88,10.

Zusammensetzung: 68,10% C, 13,74% H, 18,16% O.



Vorkommen: Im Fuselöl der Spiritusfabrikation¹⁾. Der Amylalkohol aus Kartoffel- und Getreidesprit enthält etwa 13,5–22% d-Amylalkohol; der aus Melassesprit hingegen 48–58%²⁾. Dies entspricht dem Gehalt pflanzlicher Eiweißstoffe des Gärmaterials und dem unvergorenen, entzuckerter Melasse an Leucin und Isoleucin³⁾.

Bildung: Der d-Amylalkohol der Fuselöle entsteht aus dem in den Proteinen der Gärmaterialien enthaltenem Isoleucin durch die Einwirkung der Hefe. Er bildet sich aus dem Isoleucin⁴⁾ bei der Einwirkung von Reinzuchtheife bei Gegenwart von Rohrzucker⁵⁾.



Diese Umwandlung der Aminosäure in den Alkohol ist eine Folge der Lebenstätigkeit der Hefe, die den Stickstoff des Isoleucins zum Aufbau ihres Körpereiwisses verwendet. Hefepreßsaft oder Acetondauerhefe sind daher nicht imstande, das Isoleucin zum d-Amylalkohol zu vergären⁶⁾. Man kann den Amylalkoholgehalt des Rohspiritus durch Zusatz von Leucin von 0,4–0,7 bis auf 3% steigern, durch Zusatz von Asparagin oder Ammoniumcarbonat als Stickstoffquelle für die wachsende Hefe von 0,7% auf 0,5% und 0,3% herabdrücken⁷⁾. *Mucor racemosus*, *Rhizopus tonkinensis*, *Monili candida*, *Torula V.* vermögen auch — jedoch in geringerem Grade als die Hefe — Leucin in Amylalkohol überzuführen⁸⁾. Ein optisch aktives Gemenge von Isoamylalkohol und 2-Methylbutanol (1) entsteht bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf das Rohamylamin, das durch trockne Destillation von Rohleucin gebildet wird⁹⁾.

Darstellung: a) Ein relativ starker d-Amylalkohol ($[\alpha]_{\text{D}} = -2,8^\circ$, also 58,5 proz.) wurde einmal durch bloßes Fraktionieren des rohen Fuselölgemisches gewonnen¹⁰⁾. — b) Man verwandelt das im Fuselöl enthaltene Gemenge von Isoamylalkohol und d-Amylalkohol durch konz. Schwefelsäure in Amylschwefelsäuren und trennt ihre Barytsalze durch fraktionierte

1) Eine kritische Zusammenstellung der Mitteilungen über die Zusammensetzung der Fuselöle verschiedener Herkunft vom Jahre 1785–1893 findet sich bei [K. Windisch, Arbeiten aus d. Kaiserl. Gesundheitsamt 8, 140 [1893]; H. Pringsheim, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenk. [2] 15, 301 [1906].

2) Marckwald, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft 35, 1596 [1902]. Dasselbst Tabelle über den Gehalt der Fuselöle an d-Amylalkohol. — Kailan, Monatshefte f. Chemie 24, 533 [1903]. — Rudakow u. Alexandrow, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft 36, 207 [1904]; Chem. Centralbl. 1904, I, 1481. — Marckwald, Hesse u. v. Lenski, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft 37, 1038 [1904]. — Linnemann, Annales de Chim. et de Pharm. 160, 231 [1871].

3) F. Ehrlich, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft 37, 1839 [1904]; 40, 1044 [1907].

4) F. Ehrlich, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft 37, 1809 [1904]; 40, 1027, 2551 [1907].

5) F. Ehrlich, Zeitschr. d. Vereins f. Rübenzuckerind. 1905, 539; Chem. Centralbl. 1905, II, 156. — J. Effront, Bulletin de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 23, 393 [1905]; Chem. Centralbl. 1905, II, 1811.

6) F. Ehrlich, Biochem. Zeitschr. 2, 52 [1906]; Zeitschr. d. Vereins f. Rübenzuckerind. 1906, 1145; 1907, 461; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft 39, 4072 [1906]; 40, 1027 [1907]; Jahrb. d. Versuchs- u. Lehranstalt f. Brauerei in Berlin 10, 515 [1907]; Chem. Centralbl. 1908, I, 1638. — Buchner u. Meisenheimer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft 39, 3201 [1906]. — Pringsheim, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft 39, 3713 [1906]; Biochem. Zeitschr. 3, 121 [1907]. — Seifert, Chem. Centralbl. 1907, II, 346.

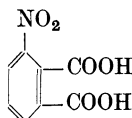
7) F. Ehrlich, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft 40, 1027 [1907].

8) Pringsheim, Biochem. Zeitschr. 8, 128 [1908].

9) D. R. P. 193 166 [1906]; Chem. Centralbl. 1908, II, 1002.

10) Ley, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft 6, 1362 [1873].

Krystallisationen¹⁾, wobei man die Mutterlauge der schwerer löslichen Fraktion jedesmal zur Auflösung der nachfolgenden leichter löslichen Krystallisation benutzt²⁾. Die Barytsalze werden dann durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt. Nach der Marckwaldschen Modifikation²⁾ dieser Methode läßt sich am einfachsten reiner d-Amylalkohol gewinnen. — c) Man leitet trocknen Chlorwasserstoff in den siedenden käuflichen Amylalkohol; der Isoamylalkohol wird rascher in das Chlorid verwandelt als der aktive. Durch Abdestillieren des Chlorids und mehrmalige Wiederholung der Operationen läßt sich der d-Amylalkohol bis zu einem ca. 95proz. Produkt anreichern³⁾. — d) Man verestert den nach Rogers⁴⁾ angereicherten Amylalkohol des Handels mit 3-Nitrophthalsäure



nach der Fischer-Speierschen Methode und isoliert den d-1-Amyl-3-nitrophthalsäureester durch fraktionierte Krystallisation aus Schwefelkohlenstoff. Den reinen aktiven Alkohol, den man nach dieser Methode gewinnen kann, scheidet man mittels verdünnter Natronlauge ab⁵⁾.

Bestimmung: Der Gehalt eines Fuselöles an d-Amylalkohol wird durch die Ermittlung des Drehungswertes bestimmt. Vgl. auch Erkennung und Bestimmung vom Isoamylalkohol.

Physiologische Eigenschaften: Er wird teilweise vom Organismus, an Glykuronsäure gepaart, wieder ausgeschieden⁶⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Siedep. 128°. $D_4^{20} = 0,816$. $[\alpha]_D^{20} = -5,90^\circ$. Rotationsdispersion⁷⁾. Siedep. 128,7°. $D_4^0 = 0,83\ 302$. Ausdehnung⁸⁾. Das Drehungsvermögen wird zunächst beim Erhitzen kleiner, steigt dann aber wieder in der Nähe des Siedepunktes⁹⁾. Spez. Wärme, Verdampfungswärme¹⁰⁾. Die Viscosität des d, l-Amylalkohols ($D_4^{25} = 0,8188$) ist 0,04476, also geringer als die des aktiven Amylalkohols ($D_4^{25} = 0,8162$), dessen Viscosität 0,4115 ist¹¹⁾. Sein Geruch reizt nicht zum Husten, doch scheint er stärker betäubend zu wirken als der des Isoamylalkohols⁵⁾. Durch Erhitzen im Rohr oberhalb 200° findet eine teilweise Racemisierung des d-Amylalkohols statt. Kochen mit Kalilauge oder Natronlauge¹²⁾ oder Veresterung mit Schwefelsäure¹³⁾ verändert sein Drehungsvermögen gar nicht. Völlige Racemisierung erreicht man durch Erhitzen des aus

1) Pasteur, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **41**, 296 [1855]; Annalen d. Chemie u. Pharmazie **96**, 255 [1855]. — A. Pedler, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **147**, 243 [1868]. — Ley, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **6**, 1362 [1873]. — Balbiano, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **9**, 1437 [1876]. — Guye u. Gautier, Bulletin de la Soc. chim. [3] **11**, 1170 [1894]. — Just, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **220**, 146 [1883]. — Bakhoven, Journ. f. prakt. Chemie [2] **8**, 272 [1873]. — Chapman, Zeitschr. f. Chemie **1870**, 406.

2) Marckwald, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 1595 [1902].

3) Le Bel, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **77**, 1021 [1873]; Bulletin de la Soc. chim. [2] **21**, 542 [1874]; **25**, 545 [1876]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **6**, 1314 [1873]; **9**, 358, 732 [1876]. — Guye u. Gautier, Bulletin de la Soc. chim. [3] **11**, 1170 [1894]. — Plimpton, Journ. Chem. Soc. **39**, 332 [1881]; Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **92**, 531 [1881]. — Eine Modifikation des Verfahrens, bei welchem man den Alkohol mit rauchender Salzsäure auf 100° erhitzt, siehe Rogers, Journ. Chem. Soc. **63**, 1131 [1893]. — Vgl. auch Marckwald, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 483 [1901].

4) Rogers, Journ. Chem. Soc. **63**, 1131 [1893].

5) Marckwald u. Mc Kenzie, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 489 [1901]. — Klages u. Sautter, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 649 [1904]. — Marckwald, Hesse u. v. Lenski, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 1038 [1904].

6) Neubauer, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **46**, 142 [1901].

7) Marckwald u. Mc Kenzie, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 485 [1901].

8) Thorpe u. Jones, Journ. Chem. Soc. **63**, 282 [1893].

9) Guye u. Aston, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **124**, 196 [1897]; **125**, 819 [1897].

10) Longuinine, Annales de Chim. et de Phys. [7] **13**, 289 [1898].

11) A. E. Dunstan u. F. B. Thole, Proc. Chem. Soc. **24**, 213 [1908]; Journ. Chem. Soc. **93**, 1815 [1908].

12) Frankland u. Price, Journ. Chem. Soc. **71**, 255 [1896].

13) Marckwald, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 1595 [1902].

Amylalkohol und Natrium dargestellten Natriumamylates über 200°¹⁾. Läßt man auf eine verdünnte wässrige, etwas schwefelsäurehaltige Lösung des linksdrehenden Fuselöles Hefe oder Schimmel längere Zeit hindurch einwirken, so erhält man einen rechtsdrehenden Alkohol, der ein linksdrehendes Amyljodid liefert²⁾. Die Derivate des d-Amylalkohols bilden mit denen des Isoamylalkohols Mischkrystalle³⁾.

Derivate: Äther des d-Amylalkohols (Mol.-Gew. 158,18) $C_{10}H_{22}O = [(CH_3)(C_2H_5) \cdot CH \cdot CH_2]_2O$. Äther mit einem aktiven und einem inaktiven Amyl: $[\alpha]_D = 0,25^\circ$ (l = 50 mm). Äther mit beiderseits aktivem Amyl: $[\alpha]_D = 0,49^\circ$ (l = 50 mm). Siedep. beider Äther 169°⁴⁾.

Isoamyl-d-amyläther (Mol.-Gew. 158,18) $C_{10}H_{22}O = \left(\begin{array}{l} CH_3 \\ C_2H_5 \end{array} \right) > CH \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. Siedep. 170,4°. Spez. Gew. 0,774. $[\alpha]_D = +0,29^\circ$ (l = 50 mm)⁴⁾.

Methyl-d-amyläther (Mol.-Gew. 102,11) $C_6H_{14}O = \left(\begin{array}{l} CH_3 \\ C_2H_5 \end{array} \right) > CH \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_3$. Siedep. 87,5—88,5° bei 731 mm. Spez. Gew. 0,754 bei 18°/4°. $n_D = 1,3849$ bei 20,2°. $[\alpha]_D = 0,39$ bei 18°⁵⁾.

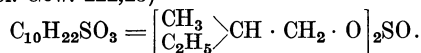
Äthyl-d-amyläther (Mol.-Gew. 116,13) $C_7H_{16}O = \left(\begin{array}{l} CH_3 \\ C_2H_5 \end{array} \right) > CH \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$. Siedep. 107,5—109° bei 735,7 mm. Spez. Gew. 0,759 bei 18°/4°. $n_D = 1,3900$ bei 19,9°. $[\alpha]_D = 0,61$ bei 18°⁶⁾.

Propyl-d-amyläther (Mol.-Gew. 130,14) $C_8H_{18}O = \left(\begin{array}{l} CH_3 \\ C_2H_5 \end{array} \right) > CH \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_3H_7$. Siedep. 125—127° bei 729 mm. Spez. Gew. 0,783 bei 18°/4°. $n_D = 1,3994$ bei 20,2°. $[\alpha]_D = 0,20$ bei 18°⁶⁾.

n-Butyl-d-amyläther (Mol.-Gew. 144,16) $C_9H_{20}O = \left(\begin{array}{l} CH_3 \\ C_2H_5 \end{array} \right) > CH \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_4H_9$. Siedep. 148—152° bei 729,5 mm. Spez. Gew. 0,798 bei 22°/4°. $n_D = 1,4077$ bei 20,6°. $[\alpha]_D = 1,33^\circ$ bei 22°⁶⁾.

Isobutyl-d-amyläther (Mol.-Gew. 144,16) $C_9H_{20}O = \left(\begin{array}{l} CH_3 \\ C_2H_5 \end{array} \right) > CH \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH \cdot (CH_3)_2$. Siedep. 145—147° bei 729,5 mm. Spez. Gew. 0,773 bei 22°/4°. $n_D = 1,4008$ bei 20,2°. $[\alpha]_D = 0,96^\circ$ bei 22°⁶⁾.

Ester anorganischer Säuren: d-Amylsulfit (Mol.-Gew. 222,25)



Siedep. 127°. $[\alpha]_D = +4,03^\circ$. Spez. Gew. 0,9841 bei 20°/4°⁷⁾.

d-Bariumamylsulfat (Mol.-Gew. 507,72) $C_{10}H_{26}O_{10}S_2Ba = Ba \left(\begin{array}{l} CH_3 \\ C_2H_5 \end{array} \right) > CH \cdot CH_2 \cdot O \cdot SO_3)_2 + 2 H_2O$. 100 T. Wasser von 20,5° lösen 26,1 T. des wasserfreien Salzes.

$[\alpha]_D = ca. +2,06^\circ$ in Wasser; ist von der Konzentration der wässrigen Lösung unabhängig⁸⁾. d-Amylschwefelsaures Barium ist mit dem isoamylschwefelsauren Barium vollständig isomorph⁹⁾. Racemverbindung¹⁰⁾.

Chlorkohlensäure-d-amylester (Mol.-Gew. 150,55) $C_6H_{11}O_2Cl = Cl \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH \left(\begin{array}{l} CH_3 \\ C_2H_5 \end{array} \right)$. Krystalle aus Ligroin. Er besitzt das gleiche Drehungsvermögen wie der Alkohol, jedoch im entgegengesetzten Sinne¹¹⁾.

d-Amylchlorid (Mol.-Gew. 106,55) $C_5H_{11}Cl = \left(\begin{array}{l} CH_3 \\ C_2H_5 \end{array} \right) > CH \cdot CH_2 \cdot Cl$. Siedep.₇₆₀ = 97,6 bis 99°. $D_{17,5} = 0,8812$. $[\alpha]_D^{17,5} = +1,38$. $[\alpha]_D^{94} = +0,86$ ¹²⁾.

1) Guye u. Gautier, Bulletin de la Soc. chim. [3] **11**, 1174 [1894].

2) Le Bel, Bulletin de la Soc. chim. **31**, 104 [1879].

3) Marckwald, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 1038 [1904].

4) Guye u. Gautier, Bulletin de la Soc. chim. [3] **11**, 1176 [1894].

5) Guye u. Chavanne, Bulletin de la Soc. chim. [3] **15**, 300 [1896].

6) Guye u. Chavanne, Bulletin de la Soc. chim. [3] **15**, 302 [1896].

7) Tschugaeff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 1781 [1898].

8) W. Marckwald, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 1595 [1902].

9) Pasteur, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **96**, 255 [1855]. — W. Marckwald, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 1041 [1904].

10) W. Marckwald u. E. Nolda, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 1583 [1909].

11) W. Marckwald, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 1040 [1904].

12) Hardin u. Sikorsky, Journ. de Chim. phys. **6**, 179 [1908].

d-Amylbromid (Mol.-Gew. 151,01) $C_5H_{11}Br = \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ C_2H_5 \end{matrix} \rangle CH \cdot CH_2 \cdot Br$. Siedep. 118—120°. Spez. Gew.₄²⁰ = 1,221. $[\alpha]_D^{20} = +3,68^\circ$ 1).

d-Amyljodid (Mol.-Gew. 198,01) $C_5H_{11}J = \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ C_2H_5 \end{matrix} \rangle CH \cdot CH_2 \cdot J$. Aus d-Amylalkohol, den man mit Jodwasserstoffsäure sättigt und auf 100° erhitzt. $[\alpha]_D^{20} = +5,64^\circ$. $D_4^{15} = 1,5232$. $n_D = 1,4981$. Durch Behandeln mit Silberoxyd wird unveränderter Alkohol regeneriert 2). Rotationsdispersion 1).

d-Amylmercaptan (Mol.-Gew. 104,16) $C_5H_{12}S = (CH_3)(C_2H_5)CH \cdot CH_2 \cdot S$. Aus Amyljodid durch zweistündiges Erwärmen mit einer alkoholischen Kaliumsulfhydratlösung auf 40°. Öl. Siedep.₇₄₅ = 117,5°. $D^{13} = 0,8483$. $D^{117} = 0,7565$. $[\alpha]_D^{13} = +3,49^\circ$. $[\alpha]_D^{117} = +2,04^\circ$.

d-Methyläthylpropionitril, d-Amylecyanid (Mol.-Gew. 97,10) $C_6H_{11}N = (CH_3) \cdot (C_2H_5) \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CN$. Aus Amyljodid und überschüssiger alkoholischer Kaliumcyanidlösung. Farblose Flüssigkeit. Siedep.₇₄₃ = 151,4 bis 152,6°. $D^{10} = 0,8395$. $[\alpha]_D^{10} = +7,22^\circ$ 3). $D^{19,5} = 0,8077$. $[\alpha]_D = +8,06^\circ$ 4). Durch rauchende Salzsäure wird es zu **d-Capronsäureamid** verseift. $C_5H_{11} \cdot CO \cdot NH_2$. Krystalle aus Wasser. Schmelztp. 126°. $[\alpha]_D = +7,0^\circ$ in 10proz. wässriger Lösung, 2 dm-Rohr 4).

Ester organischer Säuren: d-Amylformiat (Mol.-Gew. 116,10) $C_6H_{12}O_2 = CH_3 \cdot CH \cdot (C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO$. Brechungs- und Drehungsvermögen 5).

d-Amylacetat (Mol.-Gew. 130,11) $C_7H_{14}O_2 = CH_3 \cdot CH \cdot (C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. Siedep. 141,6° (korr.) bei 741,5 mm. Spez. Gew. 0,8980 bei 0° 6). $n_D = 1,4012$ bei 20°. $[\alpha]_D = +2,53^\circ$ bei 20° (aus optisch aktivem Alkohol von $[\alpha]_D = -4,4^\circ$ 7).

d-Amylpropionat (Mol.-Gew. 144,13) $C_8H_{16}O_2 = CH_3 \cdot CH \cdot (C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_2H_5$ (aus d-Amylalkohol von $[\alpha]_D = -4,4^\circ$). $n_D = 1,4066$ bei 20°. $[\alpha]_D = +2,77^\circ$ bei 20° 7). Drehungsvermögen 8).

d-Amylbutyrat (Mol.-Gew. 158,14) $C_9H_{18}O_2 = CH_3 \cdot CH \cdot (C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_3H_7$. Siedep. 173—176° bei 726 mm. Spez. Gew. 0,862 bei 20°. $n_D = 1,4112$ bei 20,4°. $[\alpha]_D = +2,69$ bei 20° 9). Siedep. 178—179° bei 765 mm. Spez. Gew. 0,869 bei 20°. $[\alpha]_D = +2,81$ 10).

d-Amylisobutytrat (Mol.-Gew. 158,14) $C_9H_{18}O_2 = CH_3 \cdot CH \cdot (C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH \cdot (CH_3)_2$. Siedep. 168—171° bei 727 mm. Spez. Gew. 0,8569 bei 20°. $[\alpha]_D = +3,05^\circ$ 11). Siedep. 170—171° bei 765 mm. Spez. Gew. 0,8619 bei 20°. $[\alpha]_D = +3,10^\circ$ 12).

d-Amyl-n-valeriansäureester (Mol.-Gew. 172,16) $C_{10}H_{20}O_2 = CH_3 \cdot CH \cdot (C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_4H_9$. Siedep. 195—197° bei 733 mm. Spez. Gew. 0,860 bei 20°/4°. $n_D = 1,4162$ bei 19,8°. $[\alpha]_D = 2,52^\circ$ bei 20° 13). Siedep. 196—199° bei 727 mm. Spez. Gew. 0,8629 bei 15—20° 14).

d-Amylisovaleriansäureester (Mol.-Gew. 172,16) $C_{10}H_{20}O_2 = CH_3 \cdot CH \cdot (C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH \cdot (CH_3)_2$. Siedep. 190—190,5° bei 727 mm. Spez. Gew. 0,8553 bei 15—20° 14).

Methyläthyllessigsäure-d-amyloxyester (Mol.-Gew. 172,16) $C_{10}H_{20}O_2 = CH_3 \cdot CH \cdot (C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH \cdot (C_2H_5) \cdot CH_3$. a) Aus inaktiver Säure. Siedep. 185—187°. Spez. Gew. 0,862 bei 20°. $[\alpha]_D = +2,83$ 15). b) Aus d-Säure. Siedep. 186—188° bei 733,5 mm. Spez. Gew. 0,863 bei 18°. $[\alpha]_D = +12,32^\circ$ 15).

1) W. Marckwald, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 1046 [1904].

2) Klages u. Sautter, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 649 [1904]. — W. Marckwald u. E. Nolda, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 1583 [1909].

3) Hardin u. Sikorsky, Journ. de Chim. phys. **6**, 179 [1908]; Chem. Centralbl. **1908**, I, 2143.

4) W. Marckwald u. E. Nolda, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 1583 [1909].

5) Guye u. Chavanne, Bulletin de la Soc. chim. [3] **15**, 279 [1896].

6) Lieben u. Zeisel, Monatshefte f. Chemie **7**, 61 [1886].

7) Guye u. Chavanne, Bulletin de la Soc. chim. [3] **15**, 280 [1896].

8) Walden, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **30**, 767 [1898]; Chem. Centralbl. **1899**, I, 327.

9) Guye u. Chavanne, Bulletin de la Soc. chim. [3] **15**, 281 [1896].

10) Walden, Zeitschr. f. physikal. Chemie **20**, 573 [1896]; Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **30**, 767 [1898]; Chem. Centralbl. **1899**, I, 327.

11) Guye, Bulletin de la Soc. chim. [3] **11**, 1111 [1894].

12) Walden, Zeitschr. f. physikal. Chemie **20**, 574 [1896].

13) Guye u. Chavanne, Bulletin de la Soc. chim. [3] **15**, 282 [1896].

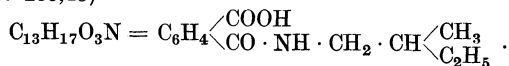
14) Guye u. Guerschgorine, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **124**, 231 [1897].

15) Guye u. Gautier, Bulletin de la Soc. chim. [3] **13**, 462 [1895].

d-Amylbenzoat (Mol.-Gew. 192,13) $C_{12}H_{16}O_2 = CH_3 \cdot CH \cdot (C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. $n_D = 1,4943$ bei $20,8^\circ$. $[\alpha]_D = +4,96^\circ$ bei 22° 1). $[\alpha]_D$ bei verschiedenen Temperaturen 2).

p-Nitrobenzoesäure-d-amylester (Mol.-Gew. 237,13) $C_{12}H_{15}NO_4 = CH_3 \cdot CH \cdot (C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. Siedep. $250-252^\circ$ bei 80 mm. Spez. Gew. 1,140 bei 17° . $n_D = 1,5203$. $[\alpha]_D = +6,93$ bei 17° 3). Dient zur Charakterisierung des Alkohols.

d-Amylphthalaminsäure (Mol.-Gew. 235,15)



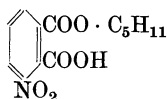
Entsteht aus dem Phthalimid durch Erwärmen mit 10proz. Natronlauge. Blättchen aus Benzol. Schmelztp. 123° 4).

d-Amylphthalimid (Mol.-Gew. 218,14) $C_{13}H_{16}O_2N = C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} CO \\ CO \end{array} \right\rangle NH \cdot C_5H_{11}$. Entsteht beim Erhitzen von Phthalimidkalium mit d-Amylbromid. Siedep. 303° . Erstarrt in einer Kältemischung und schmilzt wieder bei 23° . Spez. Gew. $1,0930$. $[\alpha]_D^{25} = +7,53^\circ$ 4).

Carbaminsäure-d-amylester, d-Amylurethan (Mol.-Gew. 131,11) $C_6H_{13}O_2N = NH_2 \cdot CO \cdot O \cdot C_5H_{11}$. Krystalle aus Ligroin. Schmelztp. 61° . $[\alpha]_D = +13,32^\circ$ in 10proz. Benzollösung. In Alkohol, Benzol, Äther leicht, in Wasser schwer löslich 5). Erstarrungsp. $62,2^\circ$. Racemverbindung. Schmelztp. $51,3^\circ$ 6).

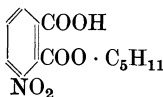
Phenylcarbaminsäure-d-amylester (Mol.-Gew. 207,15) $C_{12}H_{17}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot COO \cdot CH_2 \cdot CH \left\langle \begin{array}{l} CH_3 \\ C_2H_5 \end{array} \right\rangle$. Entsteht aus d-Amylalkohol und Phenylisocyanat. Weiße Krystalle aus Ligroin. Schmelztp. 30° . $[\alpha]_D = +6,4^\circ$ in 5proz. Chloroformlösung; $+6,6^\circ$ in 15proz. Lösung 7). Racemverbindung 8).

d-1-Amyl-3-nitrophthalsäure (Mol.-Gew. 291,13) $C_{13}H_{15}O_6N$



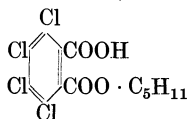
Glasglänzende Krystalle. Schmelztp. $113,5-114,5^\circ$ 9); 116° 10). $[\alpha]_D^{17} = +6,5^\circ$ in Aceton in 10proz. Lösung. $l = 2$ dm. In Alkohol und in Aceton sehr leicht löslich, in kaltem Benzol wenig, in heißem leicht 9). Racemverbindung 10).

d-2-Amyl-3-nitrophthalsäure (Mol.-Gew. 291,13) $C_{13}H_{15}O_6N$



Durch Erhitzen von Nitrophthalsäureanhydrid mit d-Amylalkohol. Blättchen aus Benzol. Schmelztp. $154-155^\circ$. Löslich in Alkohol, Aceton; sehr wenig löslich in Benzol und in Tetrachlorkohlenstoff. $[\alpha]_D = +2,6^\circ$ in 10proz. Acetonlösung. $l = 2$ dm 11). Racemat 10).

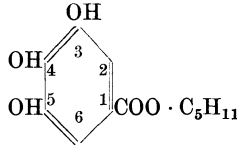
Tetrachlorphthalsäure-d-amylestersäure (Mol.-Gew. 374,80) $C_{13}H_{12}O_4Cl_4$



Derbe, undurchsichtige Krystalle aus Ligroin. Schmelztp. $94-95^\circ$. Bildet sich beim Erhitzen von Tetrachlorphthalsäureanhydrid mit d-Amylalkohol 12).

- 1) Guye u. Chavanne, Bulletin de la Soc. chim. [3] **15**, 291 [1896].
- 2) Guye u. Aston, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **124**, 196 [1897].
- 3) Guye u. Babel, Arch. des Sc. phys. nat. Genève [4] **7**, 23; Chem. Centralbl. **1899**, I, 467.
- 4) W. Marckwald, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 1048 [1904].
- 5) Marckwald, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 1041 [1904].
- 6) Marckwald u. Nolda, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 1587 [1909].
- 7) W. Marckwald, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 1049 [1904]. — Goldschmidt u. Freund, Zeitschr. f. physikal. Chemie **14**, 396 [1894].
- 8) W. Marckwald u. Nolda, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 1583 [1909].
- 9) W. Marckwald u. Mc Kenzie, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 485 [1901].
- 10) W. Marckwald u. Nolda, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 1585 [1909].
- 11) W. Marckwald, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 1604 [1902].
- 12) W. Marckwald, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 1605 [1902].

Gallussäure-d-amyloster (Mol.-Gew. 240,13) $C_{12}H_{16}O_5$



Nadeln aus Benzol oder Chloroform. Schmelzp. 108—109°. $[\alpha]_D^{17} = +4,0^\circ$ in 10proz. Acetonlösung.

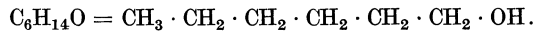
Benzoylameisensäure-d-amyloster (Mol.-Gew. 220,13) $C_{13}H_{16}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot COO \cdot C_5H_{11}$. Farbloses Öl. Siedep.₁₆ = 163°. $[\alpha]_D^{19} = +4,1^\circ$.

Brenztraubensäure-d-amyloster (Mol.-Gew. 158,11) $C_8H_{14}O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot COO \cdot C_5H_{11}$. Aus Brenztraubensäure und d-Amylalkohol in Gegenwart von Schwefelsäure. Farbloses Öl. Siedep.₁₀ = 81—82°. $D_4^{13} = 0,9724$. $[\alpha]_D^{13} = +4,7^\circ$.

Normaler Hexylalkohol [Hexanol (1)].

Mol.-Gewicht 102,11.

Zusammensetzung: 70,51% C, 13,82% H, 15,67% O.



Vorkommen: Im Weintreberfuselöl²⁾, an Essigsäure und Buttersäure gebunden, im Öl des Samens von *Heracleum giganteum*³⁾, im Öl der Früchte von *Heracleum spondylium*, *Pastinaca anthriscus cerefolium*⁴⁾ und *Aspidium filix mas*⁵⁾. Im Fuselöl aus Eiche⁶⁾ in sehr geringer Menge. 1 l Kornfuselöl enthält 1,33 g Hexylalkohol (Windisch). In altem Kognak⁷⁾.

Bildung: Durch Reduktion von Capronaldehyd⁸⁾. Durch Erhitzen von salpetrigsaurem Hexylamin mit Wasser⁹⁾. Bei der Einwirkung von Natrium und Alkohol auf Hexylsäureamid $CH_3 \cdot (CH_2)_4 \cdot CO \cdot NH_2$ ¹⁰⁾. Durch die Reduktion von Capronsäuremethylester mit Natrium und Alkohol¹¹⁾. Vielleicht in sehr geringer Menge aus Mannitethyljodid durch Verseifung¹²⁾.

Physiologische Eigenschaften: Das Richardsonsche Gesetz¹³⁾ wurde durch Versuche an der Hefe für den Normalhexylalkohol bestätigt¹⁴⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Siedep. 157,2° (korr.) bei 740,8 mm. Spez. Gew. 0,8333 bei 0°; 0,8204 bei 20°; 0,8107 bei 40°⁸⁾. Siedep. 156,4—156,8°. Spez. Gew.

1) A. Mc Kenzie u. H. A. Müller, Journ. Chem. Soc. **95**, 544 [1909].

2) Faget, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **88**, 325 [1853].

3) Franchimont u. Zincke, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **163**, 193 [1872].

4) Zincke, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **152**, 1 [1869]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **4**, 822 [1871]. — Möslinger, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **185**, 26 [1877]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **9**, 998 [1876]. — Guthzeit, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **177**, 344 [1875]. — J. van Renesse, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **166**, 80 [1873].

5) Ehrenberg, Archiv d. Pharmazie **231**, 345 [1893].

6) Rudakow u. Alexandrow, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **36**, 207 [1904]; Chem. Centralbl. **1904**, II, 1481.

7) Ordonneau, Bulletin de la Soc. chim. **45**, 333 [1884]; Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **102**, 217 [1886]. — Über die Zusammensetzung der Fuselöle vgl. Windisch, Arbeiten aus d. Kaiserl. Gesundheitsamt **8**, 140 [1893]. — Pringsheim, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenk. **15**, 300 [1906].

8) Lieben u. Janecek, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **187**, 135 [1877].

9) Frentzel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 744 [1883].

10) Bouveault u. Blanc, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **138**, 148 [1904].

11) Bouveault u. Blanc, D. R. P. 164 294 [1903]; Chem. Centralbl. **1905**, II, 1700. — Zelinsky u. Przewalsky, Chem. Centralbl. **1908**, II, 1854; Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **40**, 1105 [1908].

12) A. Michael u. Hartmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 140 [1907]. Daselbst Literatur über die Konstitution des aus Mannit hergestellten Hexylalkohols.

13) Vgl. dieses Werk S. 395.

14) P. Regnard, Compt. rend. de la Soc. de Biol. [9] **10**, 124 [1889].

0,8327 bei 0°. Vol. bei t° (bei 0° = 1) = 1 + 0,0,8271 · t + 0,0,12682 · t² + 0,0,870955 · t³ 1).
Siedep. 155—156° 2). Siedep.₇₅₅ = 157—157,5° 3).

Derivate: n-Hexylchlorid (Mol.-Gew. 120,56) C₆H₁₃Cl = CH₃ · (CH₂)₄ · CH₂ · Cl. Durch Erhitzen von Hexylalkohol, der mit Chlor gesättigt wurde, auf 100° im Rohr. Farblose, angenehm riechende und schmeckende Flüssigkeit. Unlöslich in Wasser. D²⁰ = 0,8720. n = 1,42441. Mol.-Refraktion 35,26. Siedep.₇₆₃ = 134—135°.

n-Hexylbromid 4), Siedep. 155,5° (korr.) bei 743,8 mm; spez. Gew. 1,1935 bei 0°; 1,1725 bei 20°; 1,1561 bei 40°.

n-Hexyljodid (Mol.-Gew. 212,02) C₆H₁₃J = CH₃(CH₂)₄ · CH₂ · J. Bildet sich aus dem Chlorid beim Kochen mit Natriumjodid in Methylalkohol 4), aus Hexylalkohol, Jod und Phosphor. Siedep.₂₃ = 73°. Siedep.₇₄₇ = 180,5—181,5°. D₄²⁰ = 1,4414 3).

Primäres n-Hexylnitrit (Mol.-Gew. 131,11) C₆H₁₃O₂N = CH₃ · (CH₂)₄ · CH₂ · O · NO. Aus dem Alkohol, Natriumnitrit und Schwefelsäure. Angenehm riechende, leicht gelbliche Flüssigkeit. Unlöslich in Wasser. D²⁰ = 0,8851. n = 1,40181. Mol.-Refraktion 35,96. Siedep.₇₇₄ = 129—130° 2).

Primäres n-Hexylmercaptan (Mol.-Gew. 118,18) C₆H₁₄S = CH₃(CH₂)₄ · CH₂ · SH. Aus Hexyljodid und Kaliumsulfhydrat. Farblose Flüssigkeit mit Brechreiz ausübendem Geruch. Unlöslich in Wasser. D²⁰ = 0,8486. Siedep.₇₆₈ = 149—150°.

n-Önanthylnitrid (Mol.-Gew. 111,11) C₇H₁₃N = CH₃ · (CH₂)₄ · CH₂ · CN. Durch Erhitzen von n-Hexyljodid mit Kaliumcyanid. Farblose, bewegliche, angenehm riechende, sehr unangenehm schmeckende Flüssigkeit. Unlöslich in Wasser. D₂₀ = 0,8153. Siedep.₇₆₅ = 183 bis 184°. n = 1,4195. Mol.-Refraktion 34,36 5).

Ester organischer Säuren: N-Hexylformiat (Mol.-Gew. 130,11) C₇H₁₄O₂ = C₆H₁₃ · O · CHO. Nach Äpfeln riechende Flüssigkeit 6). Siedep. 153,6. Spez. Gew. 0,8977 bei 0° 7).

n-Hexylacetat (Mol.-Gew. 144,13) C₈H₁₆O₂ = C₆H₁₃ · O · CO · CH₃. Findet sich im Heracleumöl. Siedep. 169,2°. Spez. Gew. 0,8902 bei 0° 8).

n-Hexyl-n-butyrat (Mol.-Gew. 172,16) C₁₀H₂₀O₂ = C₆H₁₃O · CO · C₃H₇. Vorkommen im Heracleumöl. Siedep. 205,1°. Spez. Gew. 0,8825 bei 0° 9).

n-Hexyl-n-valerat (Mol.-Gew. 186,18) C₁₁H₂₂O₂ = C₆H₁₃O · CO · C₄H₉. Siedep. 223,8°. Spez. Gew. 0,8797 bei 0° 10).

n-Hexyl-n-capronat (Mol.-Gew. 200,19) C₁₂H₂₄O₂ = C₆H₁₃ · O · CO · C₅H₁₁. Siedep. 245,6° (korr.). Spez. Gew. 0,865 bei 17,5° 11).

n-Hexylisocyanat (Mol.-Gew. 127,11) C₇H₁₃NO = C₆H₁₃ · N : CO. Siedep. oberhalb 100° 12).

n-Hexylbenzoesäureester (Mol.-Gew. 206,14) C₁₃H₁₈O₂ = C₆H₁₃ · O · CO · C₆H₅. Nach Äpfeln riechende Flüssigkeit. Siedep. 272°. Spez. Gew. 0,9985 bei 17° 13).

Phenylcarbamin-n-hexylsäureester (Phenylurethanverbindung) (Mol.-Gew. 221,16) C₁₃H₁₉O₂N = C₆H₅ · NH · COO · CH₂ · (CH₂)₄ · CH₃. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Petroläther. Schmelzp. 42° 14).

1) Zander, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **224**, 82 [1884].

2) L. Henry, Bulletin de l'Acad. Roy. Belg. **1905**, 158; Chem. Centralbl. **1905**, II, 214.

3) Zelinsky u. Przewalsky, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **40**, 1105 [1908]; Chem. Centralbl. **1908**, II, 1854.

4) Lieben u. Janček, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **187**, 137 [1877].

5) L. Henry, Bulletin de l'Acad. Roy. Belg. **1905**, 158; Chem. Centralbl. **1905**, II, 214.

6) Frentzel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 745 [1883].

7) Gartenmeister, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **233**, 255 [1886].

8) Zincke u. Franchimont, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **163**, 197 [1872]. — Gartenmeister, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **233**, 261 [1872].

9) Zincke u. Franchimont, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **163**, 198 [1872]. — Gartenmeister, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **233**, 270 [1886].

10) Gartenmeister, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **233**, 276 [1886].

11) Franchimont u. Zincke, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **163**, 197 [1872].

12) Cahours u. Pelouze, Jahresber. d. Chemie **1863**, 526.

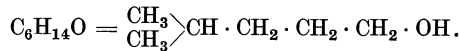
13) Frentzel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 745 [1883].

14) Bouveault u. Blanc, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **138**, 148 [1904].

Isohexylalkohol, [4-Methylpentanol (1)].

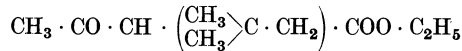
Mol.-Gewicht 102,11.

Zusammensetzung: 70,51% C, 13,82% H, 15,67% O.



Vorkommen: Der im Weintreiberfuselöl¹⁾ aufgefundene und der aus Petroleumhexan dargestellte Hexylalkohol ist vielleicht nicht normaler, sondern Isohexylalkohol²⁾. Wahrscheinlich findet sich der Isohexylalkohol an Angelicasäure gebunden im Römisch-Kamillenöl³⁾.

Bildung: Durch Reduktion von Isobutyleessigsäurealdehyd mit Natriumamalgam in schwachsaurer Lösung⁴⁾. Durch Einwirkung von Trioxymethylen auf Isoamylmagnesiumbromid⁵⁾; bei Gegenwart von Zinkchlorid⁶⁾ durch Reduktion von Isobutylacetessigester

mit Natrium und Alkohol⁷⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Siedep. 150°⁴⁾. Siedep.₇₅₃ = 147—148°. Spez. Gew. 0,8243. Sein Geruch erinnert an den des Isoamylalkohols, doch ist er weniger scharf⁵⁾.

Derivate: Isohexylacetat. Siedep.₇₅₅ = 159°⁵⁾.

Isohexylbromid (Mol.-Gew. 165,02) C₆H₁₃·Br. Farblose, schwachriechende Flüssigkeit, aus Bromwasserstoffsäure und Isohexylalkohol⁸⁾. Siedep. 143—145°⁸⁾. Siedep.₇₆₀ = 146 bis 147°. D₂₀⁹⁾ = 1,1683. n_D⁹⁾ = 1,44897⁹⁾.

Isohexyljodid C₆H₁₃J. Hexylalkohol (aus Petroleumhexan) gibt ein Jodid vom Siedep. 172—175°; spez. Gew. 1,431 bei 19°¹⁰⁾.

Methyläthyl-propylalkohol, aktiver Hexylalkohol [3-Methylpentanol (1)].

Mol.-Gewicht 102,11.

Zusammensetzung: 70,51% C, 13,82% H, 15,67% O.



Vorkommen: An Angelica- und Tigelinsäure gebunden in den über 220° siedenden Anteilen des Römisch-Kamillenöles¹¹⁾ (*Anthemis nobilis* L.).

Bildung: Aus gechlortem Diisopropyl¹²⁾.

Darstellung: Durch Verseifung des Öles von *Anthemis nobilis* L. mit konz. Kalilauge in der Kälte¹³⁾.

Physikalische Eigenschaften: Siedep. 152—153°. Spez. Gew. 0,8295 bei 15°¹⁴⁾. Siedep. 154° bei 758 mm. [α]_D¹⁵⁾ = +8,2¹⁵⁾. Siedep. 151—152°. D_{20,5}¹⁶⁾ = 0,8262. D₁₄₇¹⁷⁾ = 0,7276. [α]_D^{20,5)} = +8,77. [α]_D¹⁴⁷⁾ = +6,10¹³⁾.

1) Faget, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **88**, 325 [1853]; Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **37**, 730 [1853]. — Rossi, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **133**, 180 [1865].

2) J. Pelouze u. A. Cahours, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **124**, 289 [1862]. — Rossi, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **133**, 180 [1865].

3) Fittig u. Köbig, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **195**, 82 [1879].

4) Rossi, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **133**, 180 [1865].

5) Grignard u. Tissier, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **134**, 107 [1902].

6) Buelens, Bulletin de l'Acad. Roy. Belg. **1908**, 929; Chem. Centralbl. **1909**, I, 832.

7) Bouveault u. Blanc, D. R. P. 164 294; Chem. Centralbl. **1905**, II, 1700.

8) Fournier, Bulletin de la Soc. chim. [3] **35**, 621 [1906]; Chem. Centralbl. **1906**, II, 1042.

9) Buelens, Bulletin de l'Acad. Roy. Belg., Classe des Sciences **1908**, 929; Chem. Centralbl. **1909**, I, 832.

10) Pelouze u. Cahours, Jahresber. d. Chemie **1863**, 526.

11) Köbig, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **195**, 102 [1879]. — E. Blaise, Bulletin de la Soc. chim. [3] **29**, 327 [1903]. — P. v. Romburgh, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **5**, 219 [1887]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, Ref. 375, 468 [1887]. — D. Chardin, Journ. de Chim. phys. **6**, 584 [1908].

12) Silva, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **6**, 147 [1873].

13) D. Chardin, Journ. de Chim. phys. **6**, 584 [1908].

14) Köbig, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **195**, 102 [1879].

15) Romburgh, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **5**, 220 [1886].

Chemische Eigenschaften: Chromsäuregemisch oxydiert ihn zu aktiver Capronsäure $C_6H_{12}O_2$.

Derivate: β -Methyläthylpropionsäure-methyläthylpropylester, Ester der aktiven Capronsäure (Mol.-Gew. 200,19) $C_{12}H_{24}O_2 = CH_3 \cdot CH \cdot (C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH \cdot (C_2H_5) \cdot CH_3$. Bildet sich bei der Oxydation von aktivem Hexylalkohol durch Chromsäuregemisch. Flüssigkeit. Siedet fast unzersetzt bei 233—234° bei 768 mm. Spez. Gew. 0,867 bei 15°. $[\alpha]_D^{15} = +12,86^\circ$ 1).

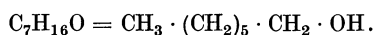
d-Hexylbromid (Mol.-Gew. 165,02) $C_6H_{13}Br = \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ C_2H_5 \end{matrix} \rangle CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Br$. Durch Erwärmen von d-Hexylalkohol und Bromwasserstoffsäure im Rohr auf 70—80°. Siedep.₇₆₂ = 146—146,8°. $D^{19} = 1,1852$. $D^{142} = 1,0319$. $[\alpha]_D^{19} = +19^\circ 97'$. $[\alpha]_D^{142} = +13^\circ 97'$.

d-Hexylbenzol (Mol.-Gew. 162,14) $C_{12}H_{18} = C_6H_5 \cdot (CH_2)_2 \cdot CH \cdot (CH_3) \cdot (C_2H_5)$. Aus d-Hexylbromid, Brombenzol und Natrium nach W ü r t z. Siedep.₇₆₈ = 219—222°. $D^{19} = 0,8521$. $D^{168} = 0,7396$. $[\alpha]_D^{19} = 16^\circ 62'$. $[\alpha]_D^{220} = +12^\circ 6' 2)$.

Normaler Heptylalkohol [Heptanol (1), Önanthalkohol].

Mol.-Gewicht 116,13.

Zusammensetzung: 72,33% C, 13,89% H, 13,78% O.



Vorkommen: Ein Heptylalkohol wurde aus Weintreberfuselöl abgeschieden³⁾. Er zeigte nicht, wie der bei der Reduktion von Önanthol $CH_3 \cdot (CH_2)_5 \cdot CHO$ entstehende Normalheptylalkohol, den Siedepunkt 175,5°, sondern 155—160°; gab aber bei der Oxydation Önanthensäure $CH_3 \cdot (CH_2)_5 \cdot COOH$. In geringer Menge im Kornfuselöl⁴⁾. In altem Kognak⁵⁾.

Bildung: Durch Reduktion von Önanthol⁶⁾. Durch Destillation von ricinölsäurem Natron mit Natronhydrat⁷⁾. Aus normalem Petroleumheptan durch Chlorieren und Ersatz des Cl durch OH⁸⁾. Durch Reduktion von Önanthylsäureamid mit Natrium in amyalkoholischer Lösung⁹⁾. Durch Reduktion von Önanthylsäureäthylester mit Natrium in alkoholischer Lösung (90%)¹⁰⁾.

Nachweis: Die beim Amylalkohol kräftig stattfindende Blaufärbung beim Vermischen mit α -Naphthol, β -Phenylendiamin und Natriumcarbonat zeigt sich auch beim Heptylalkohol, jedoch bedeutend schwächer¹¹⁾.

Physiologische Eigenschaften: Die tödliche Dosis bei innerlicher Verabreichung pro Kilo Tier beträgt beim Önanthalkohol 8 g in Substanz und 2,5 g in verdünntem Zustand¹²⁾. Die „wirksame Grenzkonzentration“ bei der Hämolyse ist für Normalheptylalkohol 0,140%, während sie z. B. für Normalamylalkohol 0,805%, für Äthylalkohol 14,9% beträgt¹³⁾. Das Richardson-

1) Romburgh, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **5**, 221 [1886].

2) D. Chardin, Journ. de Chim. phys. **6**, 584 [1908].

3) Faget, Jahresber. über d. Fortschritte d. Chemie **1862**, 412.

4) Windisch, Arbeiten aus d. Kaiserl. Gesundheitsamt **8**, 228 [1893].

5) Ordonneau, Bulletin de la Soc. chim. **45**, 333 [1884]; Compt. rend. de la Soc. chim. **102**, 217 [1886]. — Claudin u. Morin, Bulletin de la Soc. chim. **49**, 178 [1888]. — Ost, Lehrb. d. chem. Technologie **1903**, 471.

6) Bonis u. Carlet, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **124**, 352 [1862]. — Jourdan, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **200**, 102 [1880]. — Schorlemmer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **177**, 303 [1875]. — Cross, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **189**, 2 [1877]. — Krafft, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 1723 [1883].

7) E. J. Chapman, Zeitschr. f. Chemie **1865**, 513. — Wills, Jahresber. über d. Fortschritte d. Chemie **1853**, 508. — Petersen, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **118**, 69 [1861]. — Railton, Jahresber. über d. Fortschritte d. Chemie **1853**, 507.

8) Schorlemmer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **127**, 315 [1863]; **161**, 278 [1872].

9) Scheuble u. Loebel, Monatshefte f. Chemie **25**, 1081 [1904].

10) J. van Gysegem, Bulletin de l'Acad. Roy. Belg. **1906**, 692; Chem. Centralbl. **1907**, I, 529.

11) H. v. Wyss, E. Herzfeld u. O. Rewidzow, Zeitschr. f. Physiol. **64**, 479 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, I, 1385.

12) Dujardin-Beaumetz u. Audigé, Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **10**, 118 [1881]; Recherches expériment. sur la puissance tox. des alcools, Paris **1879**; Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **81**, 192 [1875].

13) H. Fühner u. E. Neubauer, Centralbl. f. Physiol. **20**, 118 [1906].

sche Gesetz¹⁾ wurde für den Normalheptylalkohol bei der Hämolyse²⁾ durch Versuche an Hunden³⁾ und Seegeleiern⁴⁾ bestätigt. Er wirkt, wenn er durch Vermischen mit Äthylalkohol in einen Zustand größerer Löslichkeit gebracht wird, viel toxischer als in reinem Zustand⁵⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Siedep. 175,5° bei 755 mm⁶⁾. Spez. Gew. 0,838 bei 0°; 0,830 bei 16°⁷⁾. Siedep. 175,8°. Spez. Gew. 0,8342 bei 0°. Vol. bei t° (bei 0° = 1) = 1 + 0,0380165 · t + 0,022422 t² + 0,0710972 t³⁸⁾. Siedep.₇₅₈ = 176°⁹⁾. Siedep. 175°¹⁰⁾. Schmelzp. —36,5°¹¹⁾. Verbrennungswärme¹²⁾. Molekulares Brechungsvermögen¹³⁾. Kryoskopisches Verhalten¹⁴⁾. Dielektrizitätskonstante und elektrische Absorption¹⁵⁾. Elektrische Absorption¹⁶⁾. Brechungsindex¹⁷⁾. Esterifikationsgeschwindigkeit¹⁸⁾.

Derivate: **n-Heptyläther** (Mol.-Gew. 196,24) C₁₄H₃₀O = C₇H₁₅ · O · C₇H₁₅. Bildet sich neben Äthylheptyläther aus alkoholischem Kali und Normalheptyljodid¹⁹⁾; durch Ätherifizierung des Heptylalkohols mit Kupfersulfat, Stannosulfat oder Eisenchlorid²⁰⁾. Siedep. 261,9°. Spez. Gew. 0,8152 bei 0°²¹⁾.

Methylheptyläther (Mol.-Gew. 130,14) C₈H₁₈O = C₇H₁₅ · O · CH₃. Siedep. 149,8°. Spez. Gew. 0,7953 bei 0°²¹⁾.

Äthylheptyläther (Mol.-Gew. 144,16) C₉H₂₀O = C₇H₁₅ · O · C₂H₅. Bildet sich beim Kochen von Normalheptylbromid oder -jodid mit alkoholischem Kali¹⁹⁾. Siedep. 165° bei 748,3 mm. Spez. Gew. 0,720 bei 16°²²⁾. Siedep. 166,6°. Spez. Gew. 0,7949 bei 0°²¹⁾.

n-Propyl-n-heptyläther (Mol.-Gew. 180,18) C₁₀H₂₂O = C₇H₁₅ · O · C₃H₇. Siedep. 187,6°. Spez. Gew. 0,7987 bei 0°²¹⁾.

n-Butyl-n-heptyläther (Mol.-Gew. 172,19) C₁₁H₂₄O = C₇H₁₅ · O · C₄H₉. Siedep. 205,7°. Spez. Gew. 0,8023 bei 0°²³⁾.

n-Heptyljodid C₇H₁₅ · J²⁴⁾ Siedep. 203,8°; spez. Gew. 1,4008 bei 0°.

n-Heptylbromid (Mol.-Gew. 179,04) C₇H₁₅Br = CH₃ · (CH₂)₅ · CH₂ · Br. Aus Brom, amorphem Phosphor und Normalheptylalkohol. Siedep.₇₆₅ = 175,5—177,5°. Mit Wasserdampf flüchtig²⁵⁾.

Durch Bromieren von n-Heptan aus amerikanischem Petroleum²⁶⁾. Siedep.₇₀ = 93°; D₄⁰ = 1,1577²⁷⁾.

1) Vgl. dieses Werk S. 375, 395.

2) H. Fühner u. E. Neubauer, Centralbl. f. Physiol. **20**, 118 [1906].

3) Dujardin-Beaumont u. Audigé, Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **10**, 118 [1881]; Recherches expériment. sur la puissance tox. des alcools, Paris **1879**; Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **81**, 192 [1875].

4) H. Fühner, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **52**, 72 [1905].

5) A. Baer, Die Verunreinigung des Trinkbranntweins in hygienischer Beziehung. Wissenschaftliche Beiträge zum Kampf gegen den Alkoholismus **1885**, F. 2.

6) Schorlemmer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **177**, 303 [1875].

7) Cross, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **189**, 2 [1877].

8) Zander, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **224**, 84 [1884].

9) A. Piutti, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 2766 [1906].

10) J. van Gysegem, Bulletin de l'Acad. Roy. Belg. **1906**, 692.

11) Carrara u. Coppadoro, Gazzetta chimica ital. **33**, I, 329 [1903].

12) Zoubow, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **30**, 926 [1898]; Chem. Centralbl. **1899**, I, 586.

13) Eykman, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **12**, 168 [1893].

14) W. Biltz, Zeitschr. f. physikal. Chemie **29**, 251 [1899].

15) Drude, Zeitschr. f. physikal. Chemie **23**, 309 [1897].

16) P. Beaulard, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **151**, 55 [1910]; Chem. Centralbl. [1910] II, 966.

17) Falk, Journ. Amer. Chem. Soc. **31**, 86 [1909].

18) A. Michael u. K. Wolgast, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 3157 [1909].

19) Welt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 1495 [1897].

20) Oddo, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 1572 [1900].

21) Dobriner, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **243**, 9 [1888].

22) Cross, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **189**, 5 [1877].

23) Dobriner, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **243**, 8 [1888].

24) Dobriner, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **243**, 28 [1888].

25) M. T. Bogert, Chem. Centralbl. **1903**, I, 962. — J. van Gysegem, Chem. Centralbl. **1907**, I, 529.

26) Francis u. Joung, Journ. Chem. Soc. **73**, 921 [1898].

27) Welt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 1494 [1897].

n-Heptylnitrit (Mol.-Gew. 153,12) $C_7H_{15}NO_2 = C_7H_{15} \cdot O \cdot NO$. Siedep. 155° . Spez. Gew. 0,8939 bei 0° ¹⁾.

n-Heptylmercaptan (Mol.-Gew. 132,13) $C_7H_{16}S = C_7H_{15} \cdot SH$. Flüssigkeit. Siedep. 174 bis 175° ²⁾.

n-Heptylsulfid (Mol.-Gew. 230,24) $C_{14}H_{30}S = (C_7H_{15})_2 \cdot S$. Flüssigkeit. Siedep. 298° ²⁾.

n-Heptylformiat (Mol.-Gew. 144,13) $C_8H_{16}O_2 = C_7H_{15} \cdot O \cdot CHO$. Siedep. $176,7^\circ$. Spez. Gew. 0,8937 bei 0° ³⁾.

n-Heptylacetat (Mol.-Gew. 158,14) $C_9H_{18}O_2 = C_7H_{15} \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. Siedep. $191,5^\circ$ bei $758,5$ mm. Spez. Gew. 0,874 bei 16° ⁴⁾; 0,8891 bei 0° ⁵⁾.

n-Heptylpropionat (Mol.-Gew. 172,16) $C_{10}H_{20}O_2 = C_7H_{15} \cdot O \cdot CO \cdot C_2H_5$. Siedep. 208° . Spez. Gew. 0,8846 bei 0° ⁶⁾.

n-Heptylbutyrat (Mol.-Gew. 186,18) $C_{11}H_{22}O_2 = C_7H_{15} \cdot O \cdot CO \cdot C_3H_7$. Siedep. $225,2^\circ$. Spez. Gew. 0,8827 bei 0° ⁷⁾.

n-Heptyl-n-valerat (Mol.-Gew. 200,19) $C_{12}H_{24}O_2 = C_7H_{15} \cdot O \cdot CO \cdot C_4H_9$. Siedep. $243,6^\circ$. Spez. Gew. 0,8786 bei 0° ⁸⁾.

n-Heptyl-n-capronat (Mol.-Gew. 214,21) $C_{13}H_{26}O_2 = C_7H_{15} \cdot O \cdot CO \cdot C_5H_{11}$. Siedep. $259,4^\circ$. Spez. Gew. 0,8769 bei 0° ⁹⁾.

Önanthsäure-n-heptylester (Mol.-Gew. 228,22) $C_{14}H_{28}O_2 = C_7H_{15} \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_{13}$. Siedep. 270 — 272° bei 760 mm. Spez. Gew. 0,870 bei 16° ¹⁰⁾. Siedep. $274,6^\circ$. Spez. Gew. 0,8761 bei 0° ¹¹⁾. Siedep. $276,5$ — $278,5^\circ$. Siedep. $24 = 157,5$ — $158,5^\circ$ ¹²⁾.

n-Caprylsäure-n-heptylester (Mol.-Gew. 242,24) $C_{15}H_{30}O_2 = C_7H_{15} \cdot O \cdot CO \cdot C_7H_{15}$. Schmelzp. -6° . Siedep. $289,8^\circ$. Spez. Gew. 0,8754 bei 0° ¹³⁾.

Bernsteinsäure-di-n-heptylester (Mol.-Gew. 314,27) $C_{18}H_{34}O_4 = C_7H_{15} \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O \cdot C_7H_{15}$. Siedep. $350,1^\circ$ (korr.). Spez. Gew. 0,95185 bei 0° ¹⁴⁾.

n-Heptyl-l- α -oxybutyrat (Mol.-Gew. 202,18) $C_{11}H_{22}O_3 = C_7H_{15} \cdot O \cdot CO \cdot CH \cdot OH \cdot C_2H_5$. Siedep. 245° . Spez. Gew. 0,928 bei 15° . $n_D = 1,4347$. $[\alpha]_D = -6,1$ ¹⁵⁾.

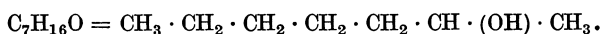
n-Heptyl-d-glycerat (Mol.-Gew. 204,16) $C_{10}H_{20}O_4 = C_7H_{15} \cdot O \cdot CO \cdot CH \cdot OH \cdot CH_2 \cdot OH$. Siedep. 173 — 175° bei 14 mm. Spez. Gew. 1,0390 bei 15° . $[\alpha]_D = -11,30$ ¹⁶⁾.

n-Heptylamin (Mol.-Gew. 115,16) $C_7H_{17}N = CH_3 \cdot (CH_2)_5 \cdot CH_2 \cdot NH_2$. Öl. Siedep. 153 — 156° . Pikrat. Gelbe Nadeln aus Äther-Petroläther. Schmelzp. $118,5$ — $119,5^\circ$ ¹⁷⁾.

Methylamylcarbinol, sekundärer Heptylalkohol [Heptanol (2)].

Mol.-Gewicht 116,13.

Zusammensetzung: 72,33% C, 13,89% H, 13,78% O.



Vorkommen: Findet sich im Blasedestillat aus Ricinusöl (hergestellt durch Einleiten von Luft bei 160°) ¹⁸⁾.

- 1) Bertoni, Gazzetta chimica ital. **18**, 435 [1888].
- 2) Winssinger, Jahresber. d. Chemie **1887**, 1280.
- 3) Gartenmeister, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **233**, 255 [1886].
- 4) Cross, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **189**, 4 [1877].
- 5) Gartenmeister, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **233**, 262 [1886].
- 6) Gartenmeister, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **233**, 266 [1886].
- 7) Gartenmeister, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **233**, 271 [1886].
- 8) Gartenmeister, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **233**, 277 [1886].
- 9) Gartenmeister, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **233**, 281 [1886].
- 10) Cross, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 1602 [1877].
- 11) Gartenmeister, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **233**, 284 [1886].
- 12) Tischchenko u. Alexandrow, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **38**, 482 [1906]; Chem. Centralbl. **1906**, II, 1554.
- 13) Gartenmeister, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **233**, 288 [1886].
- 14) Wiens, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **253**, 302 [1889].
- 15) Guye u. Jordan, Bulletin de la Soc. chim. [3] **15**, 477 [1896].
- 16) Frankland u. Macgregor, Journ. Chem. Soc. **63**, 513 [1893].
- 17) v. Soden u. Henle, Chem. Centralbl. **1902**, I, 256.
- 18) D. R. P. 167 137; Chem. Centralbl. **1906**, I, 796.

Bildung: Aus dem entsprechenden Chlorid¹⁾. Aus (Petroleum-)Heptylen und Salzsäure²⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Siedep. 164—165°. Siedep. 165—169°³⁾. Bildet bei der Oxydation ein Keton C₇H₁₄O vom Siedep. 150—152°, ferner Essigsäure und Normalvaleriansäure.

Derivate: Methyl-sec-heptyläther (Mol.-Gew. 130,14) C₈H₁₈O = C₆H₁₁ · CH · (CH₃) · O · CH₃. Aus der Natriumverbindung des Alkohols und Methyljodid. Siedep. 160,5—161°. Spez. Gew. 0,830 bei 16,5°⁴⁾.

Äthyl-sec-heptyläther (Mol.-Gew. 144,16) C₉H₂₀O = C₅H₁₁ · CH · (CH₃) · O · C₂H₅. Siedep. 177°. Spez. Gew. 0,791 bei 16°⁴⁾.

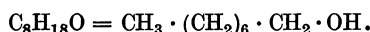
Isoamyl-sec-heptyläther (Mol.-Gew. 186,21) C₁₂H₂₆O = C₅H₁₁ · CH · (CH₃) · O · CH₂ · CH₂ · CH · (CH₃)₂. Siedep. 220—221°. Spez. Gew. 0,608 bei 20°⁴⁾.

Methylamylcarbinolacetat (Mol.-Gew. 158,14) C₉H₁₈O₂ = C₅H₁₁ · CH · (CH₃) · O · CH₃ · CO. Aus Hepten (1) und Eisessig⁵⁾. Siedep. 169—171°⁶⁾.

Normaler Octylalkohol [Octanol (1), Caprylalkohol].

Mol.-Gewicht 130,14.

Zusammensetzung: 73,77% C, 13,94% H, 12,29% O.



Vorkommen: Im Bärenklauöl⁷⁾ (Heracleum sphondylium). Ferner als Ester der Essig-, Propion-, Capron-, Buttersäure in Heracleum sphondylium, Heracleum giganteum, Pastinaca sativa L., Anthriscus cerefolium und Aspidium filix mas.⁸⁾. Das Öl der reifen Früchte von Pastinaca sativa L. besteht fast nur aus Normaloctylbutyrat⁹⁾.

Bildung: Durch Reduktion von Caprylsäuremethylester mit Natrium in alkoholischer Lösung¹⁰⁾. Vielleicht in geringer Menge aus dem Chlorid aus Petroleumoctan¹¹⁾.

Darstellung: Die zwischen 206 und 208° überdestillierende Fraktion des ätherischen Öles wird mit alkoholischem Kali verseift, der Alkohol durch Kochsalzlösung abgeschieden, wiederholt damit gewaschen, dann durch Ätzkalk entwässert und rektifiziert¹²⁾.

Physiologische Eigenschaften: Die „wirksame Grenzkonzentration“ für Octylalkohol bei der Hämolyse ist 0,053%, während sie z. B. für Äthylalkohol 14,9% beträgt¹³⁾. 0,00051 g-Mol. Octylalkohol pro Liter entsprechen 0,408 g-Mol. Äthylalkohol in bezug auf die Entwicklungshemmung künstlich befruchteter Seeigelleier¹⁴⁾. Er wird in geringer Menge, mit Glykuronsäure gepaart, aus dem Organismus ausgeschieden¹⁵⁾. Er wirkt, wenn er durch Vermischen mit Äthylalkohol leichter löslich gemacht worden ist, viel giftiger als in reinem Zustand¹⁶⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Siedep. 195,5°. Spez. Gew. 0,8375 bei 0°. Vol. bei t° (bei 0° = 1) = 1 + 0,0₃75268 t + 0,0₅13293 t² + 0,0₈34642 t³¹⁷⁾. Siedep._{758,3}

1) Schorlemmer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **127**, 315 [1863]; **161**, 278 [1872].

2) Morgan, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **177**, 308 [1875]. — Pelouze u. Cahours, Jahresber. d. Chemie **1863**, 528.

3) D. R. P. 167 137; Chem. Centralbl. **1906**, I, 796.

4) Wills, Jahresber. d. Chemie **1853**, 510.

5) Béhal u. Desgrez, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, Ref. 463 [1892].

6) Schorlemmer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **188**, 254 [1877].

7) Zincke, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **152**, 1 [1869]. — Möslinger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **9**, 998 [1876]; Annalen d. Chemie u. Pharmazie **185**, 26 [1877].

8) Zincke, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **4**, 822 [1871]. — Franchimont u. Zincke, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **163**, 193 [1872]. — Guthzeit, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **177**, 344 [1875]. — Ehrenberg, Archiv d. Pharmazie **231**, 345 [1893].

9) J. van Renesse, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **166**, 80 [1873].

10) Bouveault u. Blanc, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **136**, 1676 [1903].

11) Schorlemmer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **152**, 155 [1869].

12) Zincke, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **152**, 3 [1869].

13) H. Fühner u. E. Neubauer, Centralbl. f. Physiol. **20**, 118 [1906].

14) H. Fühner, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **52**, 72 [1905].

15) Neubauer, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **46**, 142 [1901].

16) A. Baer, Die Verunreinigung der Trinkbrantweine in hygienischer Beziehung. Wissenschaftliche Beiträge zum Kampf gegen den Alkoholismus **1885**, F. 2.

17) Zander, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **224**, 84 [1884].

= 194,5°. Schmelzpt. —17,9°¹⁾. Kryoskopisches Verhalten²⁾. Siedep.₁₇ = 96°³⁾. Esterifikationsgeschwindigkeit⁴⁾. Beim Erhitzen mit Aluminiumphosphat liefert er α -Octylen vom Siedep. 122—123°⁵⁾.

Derivate: n-Octyläther (Mol.-Gew. 242,27) $C_{16}H_{34}O = C_8H_{17} \cdot O \cdot C_8H_{17}$. Siedep. 280 bis 282°. Spez. Gew. 0,8050 bei 17°⁶⁾. Siedep. 291,7°. Spez. Gew. 0,82035 bei 0°⁷⁾. Siedep. 286—287°. Aus dem Alkohol durch Kochen mit 10proz. Kupfersulfat, Eisenchlorid und Stannosulfat⁸⁾.

Methyl-n-octyläther (Mol.-Gew. 144,16) $C_9H_{20}O = C_8H_{17} \cdot O \cdot CH_3$. Siedep. 173°. Spez. Gew. 0,8014 bei 0°⁷⁾. Siedep.₂₀ = 75°. Spez. Gew.₅ = 0,802³⁾.

Äthyl-n-octyläther (Mol.-Gew. 158,18) $C_{10}H_{22}O = C_8H_{17} \cdot O \cdot C_2H_5$. Siedep. 182—184°. Spez. Gew. 0,794 bei 17°⁶⁾.

n-Propyl-n-octyläther (Mol.-Gew. 172,19) $C_{11}H_{24}O = C_8H_{17} \cdot O \cdot C_3H_7$. Siedep. 207°. Spez. Gew. 0,8039 bei 0°⁷⁾.

n-Butyl-n-octyläther (Mol.-Gew. 186,21) $C_{12}H_{26}O = C_8H_{17} \cdot O \cdot C_4H_9$. Siedep. 225,7°. Spez. Gew. 0,8069 bei 0°⁷⁾.

n-Heptyl-n-octyläther (Mol.-Gew. 228,25) $C_{15}H_{32}O = C_8H_{17} \cdot O \cdot C_7H_{15}$. Siedep. 278,0°. Spez. Gew. 0,8182 bei 0°⁷⁾.

n-Octylnitrit (Mol.-Gew. 159,18) $C_8H_{17}NO_2 = C_8H_{17} \cdot O \cdot NO$. Wird durch Erwärmen des mit salpetriger Säure gesättigten Alkohols auf 100° gebildet; ferner aus Nitrosylchlorid, dem Alkohol und Pyridin. Siedep. 175—177°. Spez. Gew. 0,862 bei 17°⁹⁾.

n-Octylnitrat (Mol.-Gew. 175,18) $C_8H_{17}NO_3 = C_8H_{17} \cdot O \cdot NO_2$. Durch Eintragen des Normaloctylalkohols in die gekühlte abs. Salpetersäure von Franchimont. Farblose Flüssigkeit von ätherischem Geruch. Siedep.₁₁ = 127—128°. $D_4^{20} = 0,975$ ¹⁰⁾.

n-Octylschwefelsäure (Mol.-Gew. 210,14) $C_8H_{16}SO_4 = C_8H_{17} \cdot O \cdot SO_2 \cdot OH$. Das Bariumsalz bildet in heißem Wasser schwer lösliche Blättchen¹¹⁾.

n-Octylformiat (Mol.-Gew. 158,14) $C_9H_{18}O_2 = C_8H_{17} \cdot O \cdot CHO$. Siedep. 198,1°. Spez. Gew. 0,8929 bei 0°¹²⁾.

n-Octylacetat (Mol.-Gew. 172,16) $C_{10}H_{20}O_2 = C_8H_{17} \cdot OCO \cdot CH_3$, Hauptbestandteil des Öles der Früchte von *Heracleum spondylium*¹³⁾. Siedep. 210°. Spez. Gew. 0,8847 bei 0°¹²⁾. Farblose Flüssigkeit. Siedep.₁₅ = 98°. Spez. Gew.₄ = 0,885°¹⁴⁾.

n-Octylpropionat (Mol.-Gew. 186,18) $C_{11}H_{22}O_2 = C_8H_{17} \cdot O \cdot CO \cdot C_2H_5$. Siedep. 226,4°. Spez. Gew. 0,8833 bei 0°¹²⁾.

n-Octylbutyrat (Mol.-Gew. 200,19) $C_{12}H_{24}O_2 = C_8H_{17} \cdot O \cdot CO \cdot C_3H_7$. Im *Heracleumöl*; Hauptbestandteil des Öles der Früchte von *Pastinaca sativa*¹⁵⁾. Siedep. 242,2°. Spez. Gew. 0,8794 bei 0°¹²⁾.

n-Valeriansäure-n-octylester (Mol.-Gew. 214,21) $C_{13}H_{26}O_2 = C_8H_{17} \cdot O \cdot CO \cdot C_4H_9$. Siedep. 260,2°. Spez. Gew. 0,8784 bei 0°¹⁶⁾.

Isovaleriansäure-n-octylester (Mol.-Gew. 214,21) $C_{13}H_{26}O_2 = C_8H_{17} \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH \cdot (CH_3)_2$. Siedep. 249—251°. Spez. Gew. 0,8624 bei 16°¹⁷⁾.

n-Caprionsäure-n-octylester (Mol.-Gew. 228,22) $C_{14}H_{28}O_2 = C_8H_{17} \cdot O \cdot CO \cdot C_5H_{11}$. Im *Heracleumöl*¹⁸⁾. Siedep. 275,2°. Spez. Gew. 0,8748 bei 0°¹⁹⁾.

1) Carrara u. Coppadoro, *Gazzetta chimica ital.* **33**, I, 329 [1903].

2) Biltz, *Zeitschr. f. physikal. Chemie* **29**, 252 [1899].

3) Bouveault u. Blanc, *Compt. rend. de l'Acad. des Sc.* **136**, 1676 [1903].

4) A. Michael u. K. Wolgast, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **42**, 3157 [1909].

5) Senderens, *Compt. rend. de l'Acad. des Sc.* **144**, 1109 [1907].

6) Möslinger, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **185**, 56 [1877].

7) Dobriner, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **243**, 10 [1888].

8) G. Oddo, *Gazzetta chimica ital.* **31**, I, 285 [1900]; *Chem. Centralbl.* **1901**, I, 183.

9) Eichler, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **12**, 1887 [1879]. — L. Bouveault u. A. Wahl, *Compt. rend. de l'Acad. des Sc.* **136**, 1563 [1903].

10) L. Bouveault u. A. Wahl, *Compt. rend. de l'Acad. des Sc.* **136**, 1563 [1903].

11) Möslinger, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **185**, 62 [1877].

12) Gartenmeister, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **233**, 256 [1886].

13) Zincke, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **152**, 2 [1869].

14) Bouveault u. Blanc, *Bulletin de la Soc. chim.* [3] **31**, 672 [1904].

15) Renesse, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **166**, 80 [1873].

16) Gartenmeister, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **233**, 277 [1886].

17) Zincke, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **152**, 6 [1869].

18) Zincke, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **152**, 18 [1869].

19) Gartenmeister, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **233**, 281 [1886].

Önanthsäure-n-octylester (Mol.-Gew. 242,24) $C_{15}H_{30}O_2 = C_8H_{17} \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_{13}$. Siedep. 290,4°. Spez. Gew. 0,8757 bei 0°¹⁾.

n-Caprylsäure-n-octylester (Mol.-Gew. 256,26) $C_{16}H_{32}O_2 = C_8H_{17} \cdot O \cdot CO \cdot C_7H_{15}$. Schmelzp. —9° bis —12°. Siedep. 305,9°. Spez. Gew. 0,8755 bei 0°²⁾.

1- α -Oxybuttersäure-n-octylester (Mol.-Gew. 216,19) $C_{12}H_{24}O_3 = C_8H_{17} \cdot O \cdot CO \cdot CH \cdot OH \cdot C_2H_5$. Siedep. 205° (?). Spez. Gew. 0,916 bei 15°. $n_D = 1,4313$. $[\alpha]_D = -5,3^\circ$ ³⁾.

d-Glycerinsäure-n-octylester (Mol.-Gew. 218,18) $C_{11}H_{22}O_4 = C_8H_{17} \cdot O \cdot CO \cdot CH \cdot OH \cdot CH_2 \cdot OH$. Wird im Kältegemisch fest. Schmelzp. 22°. Siedep. 181—183° bei 13 mm. Spez. Gew. 1,0263 bei 15°. $[\alpha]_D = -10,22^\circ$ ⁴⁾.

Benzoesäure-n-octylester (Mol.-Gew. 276,19) $C_{15}H_{22}O_2 = C_8H_{17} \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. Flüssigkeit. Siedep. 305—306°⁵⁾. Siedep. 259,4° bei 210 mm. Spez. Gew. 0,9758 bei 4°/4°. 0,9679 bei 15°/15°; 0,9621 bei 25°/25°⁶⁾.

Phenylurethan (Mol.-Gew. 249,19) $C_{15}H_{23}O_2N = C_8H_{17} \cdot O \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. Durch Einwirkung von Phenylisocyanat auf Normaloctylalkohol. Farblose Prismen aus Alkohol. Schmelzp. 69°. Löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol. Sehr wenig löslich in Petroläther; unlöslich in Wasser⁷⁾. Schmelzp. 74°⁸⁾.

n-Octylchlorid (Mol.-Gew. 148,60) $C_8H_{17}Cl = CH_3 \cdot (CH_2)_6 \cdot CH_2 \cdot Cl$. Aus Octylalkohol und rauchender Salzsäure im Rohr bei 100—110°. Farblose, eigentümlich riechende Flüssigkeit. Siedep.₁₅ = 78°. $D^4 = 0,892$ ⁹⁾.

n-Octylfluorid $C_8H_{17}F = CH_3 \cdot (CH_2)_6 \cdot CH_2 \cdot F$. Farblose Flüssigkeit. Siedep. 130—134°. $D_0 = 0,798$ ¹⁰⁾.

n-Octylbromid $C_8H_{17} \cdot Br$ ¹¹⁾. Siedep. 198—200°; spez. Gew. 1,116 bei 16°; Siedep. 203—204° (korr.); spez. Gew. 1,11798 bei 15°; 1,10993 bei 25°; Siedep. 200,3—202,3°; $D^{13} = 1,1178$, $D^{21} = 1,0732$.

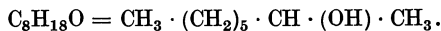
n-Octyljodid $C_8H_{17} \cdot J$. Siedep. 194° (i. D.) bei 330 mm. Spez. Gew. 1,34069 bei 15°; 1,33163 bei 25°. $D^{31,9} = 1,2994$ ¹²⁾; Siedep. 99° bei 15 mm. Spez. Gew. 1,355 bei 0°/4°; 1,337 bei 16°/4°¹³⁾. Siedep. 225,5 mm; spez. Gewicht 1,3533¹⁴⁾.

n-Octylchloralalkoholat (Mol.-Gew. 132,14) $C_{10}H_{19}O_2Cl_3 = CCl_3 \cdot CH \cdot (OH) \cdot (O \cdot C_8H_{17})$. Aus äquimolekularen Mengen Alkohol und Chloral. Schmelzp. 5—6°¹⁵⁾.

Methyl-n-hexylcarbinol, sekundärer Octylalkohol [Octanol (2)].

Mol.-Gewicht 130,14.

Zusammensetzung: 73,77% C, 13,94% H, 12,29% O.



Vorkommen: Im Öl der Früchte von *Curcas purgans*¹⁶⁾. Im Blasedestillat aus Ricinusöl, das durch Einleiten von Luft bei 160° erhalten wird¹⁷⁾.

-
- 1) Gartenmeister, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **233**, 285 [1886].
 2) Zincke, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **152**, 18 [1869]. — Gartenmeister, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **233**, 289 [1886].
 3) Guye u. Jordan, *Bulletin de la Soc. chim.* [3] **15**, 482 [1896].
 4) Frankland u. Macgregor, *Journ. Chem. Soc.* **63**, 513 [1893].
 5) Zincke, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **152**, 7 [1869].
 6) Perkin, *Journ. Chem. Soc.* **69**, 1238 [1896].
 7) A. Bloch, *Bulletin de la Soc. chim.* [3] **31**, 49 [1904].
 8) Bouveault u. Blanc, *Compt. rend. de l'Acad. des Sc.* **136**, 1676 [1903].
 9) Bouveault u. Blanc, *Bulletin de la Soc. chim.* [3] **31**, 672 [1904].
 10) Paternò u. Spallino, *Atti della R. Accad. dei Lincei Roma* [5] **16**, II, 160 [1907].
 11) Perkin, *Journ. f. prakt. Chemie* [2] **31**, 500 [1885]; *Journ. Chem. Soc.* **69**, 1237 [1896].
 12) Perkin, *Journ. f. prakt. Chemie* [2] **31**, 504 [1885]; *Journ. Chem. Soc.* **69**, 1237 [1896].
 13) Krafft, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **19**, 2222 [1886].
 14) Dobriner, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **243**, 29 [1886].
 15) Kuntze, *Archiv d. Pharmazie* **246**, 91 [1908].
 16) Silva, *Zeitschr. f. Chemie* **1869**, 185.
 17) D. R. P. 167 137; *Chem. Centralbl.* **1906**, I, 796.

Bildung: Aus ricinusölsaurem Natrium durch Destillation mit Ätznatron¹⁾. Dabei scheint zuweilen Heptylalkohol gebildet zu werden. Die Produkte sind, je nach der Bereitung der Ricinusölseife, verschieden²⁾. Entsteht auch durch Chlorieren des Petroleumoctans und Verwandlung des Chlorids in den Alkohol³⁾; durch Destillation der Seife aus dem Öle der Früchte von *Curcus purgans*⁴⁾.

Darstellung: Durch Destillation von Ricinusölkaliseife mit Ätzkali, Trocknen des überdestillierenden Alkohols mit Stangenkali und Rektifikation⁵⁾.

Physiologische Eigenschaften: Wird vom Hund, teilweise an Glykuronsäure gebunden, ausgeschieden⁶⁾.

Physikalische Eigenschaften: Siedep. 179,5°⁷⁾. Spez. Gew. 0,823 bei 16°⁸⁾. Siedep. 177,6—177,8° bei 745,4 mm. Spez. Gew. 0,8193 bei 20°/4°⁹⁾. Siedep. 179—179,2° bei 762 mm. Spez. Gew. 0,67815 bei 179°/4°¹⁰⁾. Siedep. 75,5° bei 10,1 mm; 83,7° bei 23,02 mm; 93,5° bei 47,64 mm; 103,3° bei 78 mm; 108,2° bei 118,92 mm; 178,5° bei 760 mm¹¹⁾. Siedep.₂₀ = 86°. $D_4^{20} = 0,8221$. Mol.-Refraktion. $D^{20} = 40,28$ (ber. 40,44). $[\alpha]_D = +9^\circ$ (1,0335 g n 20 ccm Chloroform). $[\alpha]_D = +9,79^\circ$ (1,0923 g in 20 ccm der alkoholischen Lösung)¹²⁾. Kritische Temperatur¹³⁾. Kryoskopisches Verhalten¹⁴⁾.

Chemische Eigenschaften: Das d, l-Methylhexylcarbinol kann durch fraktionierte Kristallisation des Bruicin- und Cinchonidinsalzes seines sauren Phthalsäureesters in die optisch aktiven Komponenten gespalten werden¹⁵⁾. Das aus ricinusölsaurem Natrium gewonnene Methylhexylcarbinol besitzt eine geringe optische Aktivität¹⁶⁾. Auf Zusatz einiger Tropfen einer Furfurolösung zu Octanol (2) bei Gegenwart von konz. Schwefelsäure entsteht eine rotviolette Färbung¹⁷⁾. Beim Überleiten über Aluminiumphosphat bei 300—350° entsteht ein Octylen vom Siedep. 120,5 — 121,5°¹⁸⁾. Wird beim Erhitzen mit wenig Jodmethyl auf 218° in Octylen und Wasser gespalten¹⁹⁾. Gibt bei der Oxydation ein Keton $C_8H_{16}O$, dann Essigsäure und Normalcapronsäure.

Derivate: 2-Jodoctan $CH_3 \cdot CH \cdot J \cdot C_6H_{13}$. Siedep. 210°; spez. Gew. 1,310 bei 16°²⁰⁾.

Methylhexylcarbinolnitrit (Mol.-Gew. 159,15) $C_8H_{17}NO_2 = CH_3 \cdot CH \cdot (C_6H_{13}) \cdot O \cdot NO$. Aus Glycerinnitrit und Methylhexylcarbinol²¹⁾.

Methylhexylcarbinolschwefelsäure (Mol.-Gew. 210,14) $C_8H_{18}SO_4 = CH_3 \cdot CH \cdot (C_6H_{13}) \cdot O \cdot SO_3H$. Kalium- und Bariumsals²²⁾.

Methylhexylcarbinolacetat (Mol.-Gew. 172,16) $C_{10}H_{20}O_2 = C_6H_{13} \cdot CH \cdot (CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ ²³⁾. Siedep. 139°²⁰⁾.

1) Bouis, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **97**, 34 [1856]. — Moschnin, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **87**, 111 [1853]. — Dachauer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **106**, 269 [1858]. — Schorlemmer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **147**, 222 [1868]. — Städeler, Jahresber. d. Chemie **1857**, 359. — M. Freund u. F. Schönfeld, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 3351 [1891].

2) Nelson, Journ. Chem. Soc. [2] **12**, 301, 507, 537 [1874].

3) Schorlemmer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **152**, 152 [1869]. — Pelouze u. Cahours, Jahresber. d. Chemie **1863**, 528.

4) Silva, Zeitschr. f. Chemie **1869**, 185.

5) Freund u. Schönfeld, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 3353 [1891].

6) Neubauer, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **46**, 136 [1901].

7) Schorlemmer, Jahresber. d. Chemie **1875**, 285.

8) Nelson, Journ. Chem. Soc. [2] **12**, 301, 507, 537 [1874].

9) Brühl, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **203**, 28 [1880].

10) R. Schiff, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **220**, 103 [1883].

11) Kahlbaum, Siedetemperatur und Druck. S. 92.

12) H. Pickard u. Kenyon, Journ. Chem. Soc. **91**, 2058 [1907]. — W. Marekwald u. Mc Kenzie, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 475 [1901].

13) J. C. Brown, Journ. Chem. Soc. **89**, 311 [1905].

14) Biltz, Zeitschr. f. physikal. Chemie **29**, 257 [1899].

15) R. H. Pickard u. Kenyon, Journ. Chem. Soc. **91**, 2058 [1907].

16) W. Marekwald u. Mc Kenzie, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 475 [1901].

17) G. Guérin, Journ. de Pharm. et de Chim. [6] **21**, 14 [1905].

18) J. B. Senderens, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **144**, 1109 [1907].

19) Wolkow, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **21**, 337 [1889].

20) Bouis, Jahresber. d. Chemie **1855**, 526.

21) Bertoni, Gazzetta chimica ital. **16**, 521 [1886].

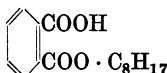
22) Bouis, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **92**, 397 [1854].

23) Béhal u. Desgrez, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, Ref. 463 [1892].

Methylhexylcarbinolpalmitat (Mol.-Gew. 368,38) $C_{24}H_{48}O_2 = C_6H_{13} \cdot CH \cdot (CH_2)_7 \cdot CO \cdot C_{15}H_{31}$. Schmelzp. $8,5^\circ$ 1).

Methylhexylcarbinolstearat (Mol.-Gew. 396,47) $C_{26}H_{52}O_2 = C_6H_{13} \cdot CH \cdot (CH_2)_8 \cdot CO \cdot C_{17}H_{35}$. Schmelzp. $-4,5^\circ$ 1).

Saurer Phthalsäureester von d, l-Octanol (2) (Mol.-Gew. 278,18) $C_{16}H_{22}O_4$



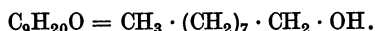
Entsteht beim Erhitzen von Phthalsäureanhydrid mit molekularer Menge Octylalkohol auf $110-120^\circ$. Krystalle aus Petroläther. Schmelzp. 55° . Sehr leicht löslich in Benzol, Alkohol, Chloroform; wenig in Aceton.

Saurer Phthalsäureester von d-Octanol (2) (Mol.-Gew. 278,18) $C_{16}H_{22}O_4 = C_8H_8 \cdot COOH \cdot COO \cdot C_8H_{17}$. Wird aus seinem Brucinsalz durch Salzsäure abgeschieden. Prismen aus Petroläther. Schmelzp. 75° . $[\alpha]_D = +42,94^\circ$ in Chloroform. $[\alpha]_D = 48,08$ in Alkohol. Dieselben Konstanten zeigt der Ester der l-Komponente 2).

n-Nonylalkohol [Nonanol (1)].

Mol.-Gewicht 144,16.

Zusammensetzung: 74,92% C, 13,98% H, 11,10% O.



Vorkommen: Im Pomeranzenschalenöl (*Oleum aurantii dulcis*) 3). In einem Kartoffelfuselöl 4).

Bildung: Durch Reduktion des entsprechenden Aldehyds $C_9H_{17} \cdot CHO$ mit Zinkstaub und Eisessig 5). Durch Erhitzen von Önanthylalkohol, Äthylalkohol und Natrium im Rohr 6). Durch die Einwirkung von Natrium und Alkohol auf Pelargonsäureamid $CH_3 \cdot (CH_2)_7 \cdot CO \cdot NH_2$ 7). Durch Reduktion von Pelargonsäureäthylester mit Natrium und Alkohol 8). Durch Reduktion von *l'*-Nonylensäureäthylester = $CH_3 \cdot (CH_2)_8 \cdot CH : CH \cdot COO \cdot C_2H_5$ mit Natrium und Alkohol 9).

Darstellung: Er wird durch Behandlung des Rohöles mit Phthalsäureanhydrid als Phthalsäureester isoliert, aus dem er durch Verseifung gewonnen werden kann 3).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schmelzp. -5° . Siedep. $107,5^\circ$ bei 15 mm; 213° bei 760 mm. Spez. Gew. 0,8415 bei $0/4^\circ$; 0,8279 bei $20/4^\circ$ 5). Siedep. $98-101^\circ$ bei 12 mm. Spez. Gew.₁₅ = 0,84. $n_{D,15} = 1,43582$. Riecht wie Citronellöl; liefert mit konz. Ameisensäure ein Formiat; bei der Oxydation entsteht ein Aldehyd und dann Pelargonsäure $C_8H_{17}COOH$ 3).

Derivate: n-Nonyljodid $C_9H_{19} \cdot J$. Siedep. 117° bei 15 mm; spez. Gew. 1,3052 bei $0/4^\circ$; 1,2874 bei $16/4^\circ$ 10).

Nonylphenylurethan, Phenylcarbaminsäure-n-nonylester (Mol.-Gewicht 263,21) $C_{16}H_{25}O_2N = C_9H_{19} \cdot O \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. Aus dem Alkohol und Phenylisocyanat. Krystalle aus Alkohol. Schmelzp. $62-64^\circ$ 3). Schmelzp. 59° 11).

Nonyldoxim (Mol.-Gew. 157,16) $C_9H_{19}ON = CH_3 \cdot (CH_2)_7 \cdot CH : N \cdot OH$. Weiße, glänzende Blättchen aus verdünntem Alkohol. Schmelzp. 63° . Mit Wasserdampf flüchtig 12).

1) Hanhart, Jahresber. d. Chemie 1858, 301.

2) R. H. Pickard u. Kenyon, Journ. Chem. Soc. 91, 2058 [1907].

3) Stephan, Journ. f. prakt. Chemie [2] 62, 523 [1900].

4) A. Hilger, Forschungsber. über Lebensmittel usw. 1, 132 [1894].

5) Krafft, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft 19, 2221 [1886].

6) M. Guerbet, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. 135, 172 [1902].

7) Bouveault u. Blanc, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. 138, 148 [1904].

8) Bouveault u. Blanc, Bulletin de la Soc. chim. [3] 31, 672 [1904]; Chem. Centralbl. 1905, II, 1700.

9) J. Harding u. Ch. Weizmann, Journ. Chem. Soc. 97, 299 [1910].

10) Krafft, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft 19, 2221 [1886].

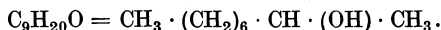
11) Bouveault u. Blanc, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. 138, 148 [1904]; Bulletin de la Soc. chim. [3] 31, 672 [1904].

12) Ponzio, Journ. f. prakt. Chemie [2] 65, 197 [1902].

Sekundärer Nonylalkohol, Methyl-n-heptylcarbinol [Nonanol (2)].

Mol.-Gewicht 144,16.

Zusammensetzung: 74,92% C, 13,98% H, 11,10% O.



Vorkommen: An Essigsäure gebunden im algerischen Rautenöl¹⁾. Das Methyl-n-heptylcarbinol ist in den zwischen 190—205° siedenden Anteilen des Rohöles enthalten¹⁾. In einem Kartoffelfuselöl²⁾.

Bildung: Bei der Reduktion von Methylheptylketon in ätherischer Lösung über Wasser mit Natrium³⁾. Aus Normalheptylmagnesiumbromid und Acetaldehyd in ätherischer Lösung⁴⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Etwas dickliche Flüssigkeit von ranzigem Geruch und sehr unangenehmem, bitterem Geschmack. $D^{20} = 0,84708$. Schmelzpt. —35 bis —36°. Siedep.₇₄₇ = 197—198°. $n = 1,43533$. [d, l-Verbindung aus Heptylmagnesiumbromid.]⁴⁾. Farblose, angenehm riechende Flüssigkeit. Siedep.₁₂ = 90—91°. Siedep.₇₆₀ = 193—194°⁵⁾. Siedep.₁₀ = 87,5°⁶⁾. Siedep.₇₆₅ = 198—200°. $D_{16}^{19} = 0,8273$. $[\alpha]_D = -3,44^\circ$ im 50 mm-Rohr⁷⁾. Bei der Oxydation mit Kaliumbichromat in der Kälte verwandelt sich das Methylheptylcarbinol⁷⁾ in das entsprechende Keton⁸⁾. Bei der Oxydation in der Wärme entstehen Essigsäure und Heptylsäure⁴⁾. Bei der Einwirkung von 60 proz. Schwefelsäure auf den sekundären Alkohol entsteht 2-Nonylen C_9H_{18} ⁶⁾.

Derivate: α -Methylnonyläther⁴⁾ (Mol.-Gew. 158,18) $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O} = \text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot (\text{O} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{C}_7\text{H}_{15}$. Bewegliche Flüssigkeit von angenehmem Geruch und bitterem Geschmack. $D^{20} = 0,8228$. Siedep.₇₆₀ = 188—189°.

α -Äthyl-nonyläther⁴⁾ (Mol.-Gew. 172,19) $\text{C}_{11}\text{H}_{24}\text{O} = \text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot (\text{OC}_2\text{H}_5) \cdot \text{C}_7\text{H}_{15}$. Siedepunkt₇₅₇ = gegen 200°. $D^{20} = 0,8193$. $n = 1,423$.

Acetat (Mol.-Gew. 186,18) $\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}_2 = \text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_6 \cdot \text{CH} \cdot \text{O}(\text{CO} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CH}_3$. Farblose Flüssigkeit mit Fruchtgeruch. Siedep. 213—215°. $D_{16}^{20,5} = 0,8605$. $[\alpha]_D = -3,3^\circ$ im 50 mm-Rohr⁹⁾. Aus der Bromverbindung und Silberacetat in Äther. Unlöslich in Wasser. $D^{20} = 0,8804$. Siedep.₇₅₂ = 214—215°. $n = 1,422514$).

2-Nonylen (Mol.-Gew. 126,15) $\text{C}_9\text{H}_{18} = \text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_{13}$. Entsteht bei der Einwirkung von 60 proz. Schwefelsäure auf Methylnonylcarbinol. Wenig angenehm riechende Flüssigkeit. Siedep. 147—148°⁶⁾. Auch aus dem α -Nonylbromid bei der Destillation über Kalilauge bildet sich ein Nonylen. $D^{20} = 0,8378$. Siedep.₇₆₈ = 153—154°. $n = 1,420314$).

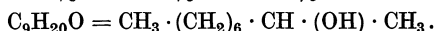
Sek. Nonylchlorid (Mol.-Gew. 162,61) $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{Cl} = \text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_6 \cdot \text{CH} \cdot \text{Cl} \cdot \text{CH}_3$. Aus Salzsäure und Methylheptylcarbinol. Farblose Flüssigkeit von schwachem Geruch. $D^{20} = 0,8563$. Siedep.₇₆₄ = 190°. Bei —75° noch nicht fest.

Sek. Nonylbromid (Mol.-Gew. 207,07) $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{Br} = \text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{Br} \cdot \text{C}_7\text{H}_{15}$. $D^{20} = 1,081$. Siedep.₁₀₀ = 140°. Siedep.₇₆₇ = 208—209° unter leichter Zersetzung. $n = 1,453574$).

Sekundärer d-Nonylalkohol, d-Methyl-n-heptylcarbinol. ¹⁰⁾

Mol.-Gewicht 144,16.

Zusammensetzung: 74,92% C, 13,98% H, 11,10% O.



Vorkommen: Im ätherischen Cocosöl.

¹⁾ Power u. Lees, Journ. Chem. Soc. **81**, 1592 [1902]. — Soden u. Henle, Pharmaz. Zeitschr. **46**, 277, 1026 [1901].

²⁾ A. Hilger, Forschungsber. über Lebensmittel usw. **1**, 132 [1894].

³⁾ Mannich, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 2144 [1902]. — Thoms u. Mannich, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 2544 [1903]. — J. Houben, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 3587 [1902].

⁴⁾ J. v. Gysegem, Bulletin de l'Acad. Roy. Belg. **1906**, 692; Chem. Centralbl. **1907**, I, 530.

⁵⁾ J. Houben, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 3587 [1902]. — (Nach einer privaten Mitteilung des Verfassers enthielt der Alkohol wahrscheinlich 5—10% des entsprechenden Ketons.) — Mannich, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 2144 [1902].

⁶⁾ Thoms u. Mannich, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 2544 [1903].

⁷⁾ Power u. Lees, Journ. Chem. Soc. **81**, 1592 [1902].

⁸⁾ Vgl. dieses Werk Bd. I, S. 803.

⁹⁾ Powers u. Lees, Journ. Chem. Soc. **81**, 192 [1902].

¹⁰⁾ A. Haller u. A. Lassieur, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **151**, 697 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, II, 1913.

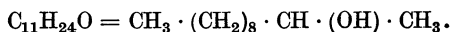
Darstellung: Das Öl wird mit überschüssigem Phthalsäureanhydrid 12 Stunden lang auf 225° erhitzt. Die dabei entstehenden Phthalsäureester werden mit Sodalösung aufgenommen und durch Ansäuern wieder abgeschieden, dann mit alkoholischem Alkali in der Hitze verseift. Das Gemisch der Alkohole trennt man durch Rektifikation.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farblose Flüssigkeit von kräftigem Geruch; Siedep. 190—195°. $D_4^{25} = 0,823$; $[\alpha]_D = +2^\circ 25'$; $n_D^{21} = 1,4249$; Mol.-Refraktion 44,8. Wird durch Chromsäuregemisch zu Methylheptylketon oxydiert.

Sekundärer Hendekatyalkohol, Methyl-n-nonylcarbinol [Hendekatyol (2)].

Mol.-Gewicht 172,19.

Zusammensetzung: 76,66% C, 14,05% H, 9,29% O.



Vorkommen: Im ätherischen Rautenöl¹⁾ (*Ruta graveolens*).

Bildung: Durch Reduktion von Methylnonylketon mit Natrium in wässrig-ätherischer Lösung²⁾. Aus Rautenöl und Natriumamalgam³⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Ziemlich angenehm riechende Flüssigkeit von glycerinartiger Konsistenz; in Wasser unlöslich. $D_{18} = 0,8263$ ¹¹⁾. Siedep. 228—229°. Spez. Gew.₁₉ = 0,8268³⁾. Siedep.₁₀ = 115°. Siedep.₁₄ = 120°⁵⁾. Siedep. 231—233°. $[\alpha]_D = -1,18^\circ$ im 25 mm-Rohr⁶⁾. Methylnonylcarbinol verwandelt sich bei der Oxydation in das entsprechende Keton⁷⁾. Durch Einwirkung von 60proz. Schwefelsäure entsteht 2-Undecylen⁴⁾.

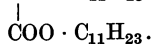
Derivate: Methylnonylcarbinolbromid $C_{11}H_{23}Br = C_9H_{19} \cdot CH \cdot Br \cdot CH_3$ ⁸⁾. Bildet sich aus dem Alkohol $C_9H_{19} \cdot CH(OH) \cdot CH_3$, Brom und Phosphor. Zerfällt bei der Destillation in Bromwasserstoff und Undecylen $C_{11}H_{22}$.

Acetylverbindung (Mol.-Gew. 214,21) $C_{13}H_{26}O_2 = CH_3 \cdot CH \cdot O(OC \cdot CH_3) \cdot C_9H_{19}$. Siedep.₄₂ = 147—149°⁹⁾. Siedep.₁₁ = 122°¹⁰⁾.

Benzoylverbindung (Mol.-Gew. 276,22) $C_{18}H_{28}O_2 = CH_3 \cdot CH \cdot O \cdot (OC \cdot C_6H_5) \cdot C_9H_{19}$. Siedep.₁₅ = 197,5—200°⁹⁾.

Phenylcarbaminsäureester (Mol.-Gew. 291,24) $C_{18}H_{29}O_2N = CH_3 \cdot CH \cdot O(CO \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot C_9H_{19}$. Schmelzpt. 36,5—37°⁹⁾.

Oxalsäureester (Mol.-Gew. 398,37) $C_{24}H_{46}O_4 = COO \cdot C_{11}H_{23}$. Schmelzpt. 34,5°⁹⁾.



2-Undecylen (Mol.-Gew. 152,17) $C_{11}H_{22} = CH_3 \cdot CH : CH \cdot C_8H_{17}$. Aus Methylnonylcarbinol und 60proz. Schwefelsäure. Öl von eigentümlichem Geruch. Siedep.₁₄ = 78,5°. Nimmt in Chloroformlösung 2 Atome Brom auf unter Bildung eines Dibromids. Siedep.₉ = 145—146°¹¹⁾.

1) Power u. Lees, Proc. Chem. Soc. **81**, 192 [1902]; Journ. Chem. Soc. **81**, 1593 [1902].

2) Mannich, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 2144 [1902]. — Thoms u. Mannich, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 2544 [1903]. — Houben, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 3587 [1902].

3) Giesecke, Zeitschr. f. Chemie **1870**, 428.

4) Thoms u. C. Mannich, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 2544 [1903].

5) J. Houben, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 3587 [1902]. (Nach einer privaten Mitteilung des Verfassers enthielt der Alkohol sehr wahrscheinlich 5—10% von dem entsprechenden Keton.)

6) Power u. Lees, Journ. Chem. Soc. **81**, 1593 [1902].

7) Vgl. dieses Werk Bd. I, S. 803.

8) Giesecke, Zeitschr. f. Chemie **1870**, 431.

9) C. Mannich, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 2143 [1902].

10) J. Houben, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 3587 [1902].

11) Thoms u. C. Mannich, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 2548 [1903].

Sekundärer d-Hendekatylalkohol, d-Methyl-n-nonylcarbinol. ¹⁾

Mol.-Gewicht 172,19.

Zusammensetzung: 76,66% C, 14,05% H, 9,29% O.



Vorkommen: Im ätherischen Cocosöl.

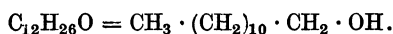
Darstellung: Nach der Phthalsäureanhydridmethode wie beim d-Methyl-n-heptylcarbinol.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farblose sirupöse Flüssigkeit von aufdringlichem Geruch. Siedep. 228—233°; $D_4^{23} = 0,827$; $[\alpha]_D = +1^\circ 24'$; $n_D^{23} = 1,4336$; Mol.-Refraktion 54,1. Wird durch Chromsäuregemisch zu Methyl-nonylketon oxydiert.

Normaler Dodekylalkohol [Dodekanol (1)].

Mol.-Gewicht 186,21.

Zusammensetzung: 77,33% C, 14,08% H, 8,59% O.



Vorkommen: Ein Dodekylalkohol, wahrscheinlich der normale, gebunden an Palmitinsäure und Stearinsäure, findet sich in der Cascara sagrada-Rinde²⁾. Soll auch im Döglingstran vorkommen; doch bedarf der betreffende Befund noch einer Bestätigung³⁾.

Bildung: Bei der Reduktion von Laurinaldehyd $C_{12}H_{24}O^4)$, bei der Reduktion von Laurinsäureamid mit Natrium in amyalkoholischer Lösung⁵⁾ und bei der Behandlung von Laurinsäureäthylester mit Natrium⁶⁾ und wasserfreien Alkoholen.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Krystallisiert aus verdünntem Alkohol in großen silberglänzenden Blättern. Schmelzp. 24—26°²⁾; 22,6°⁵⁾. Siedep. 143° bei 15 mm; 150° bei 20 mm; 255—259°⁶⁾. Spez. Gew. im flüssigen Zustande (gegen H_2O von 4°), 0,8309 bei 24°; 0,8201 bei 40°; 0,7781 bei 99°⁴⁾.

Derivate: Essigsäuredodekylester (Mol.-Gew. 228,22) $C_{14}H_{28}O_2 = CH_3 \cdot COO \cdot C_{12}H_{25}$. Flüssigkeit vom Siedep. 150,5—151,5° bei 15 mm, die beim Abkühlen erstarrt⁴⁾. Siedep.₁₀ = 140°⁶⁾.

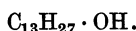
Valeriansäuredodekylester (Mol.-Gew. 270,27) $C_{17}H_{34}O_2 = C_4H_9 \cdot COO \cdot C_{12}H_{25}$. Siedep.₁₀ = 170°⁶⁾.

Palmitinsäuredodekylester (Mol.-Gew. 424,45) $C_{28}H_{58}O_2 = C_{15}H_{31} \cdot COO \cdot C_{12}H_{25}$. Wird dargestellt aus Palmitylchlorid und Dodekylalkohol (bei 160—180°)⁷⁾, krystallisiert aus Alkohol in großen Blättern. Schmelzp. 41°. Destilliert im Vakuum unzersetzt; bei der Destillation an der Luft oder unter einem Druck von 600 mm zerfällt er in Palmitinsäure und Dodekylen.

Pisangcerylalkohol.

Mol.-Gewicht 200,22.

Zusammensetzung: 77,91% C, 14,10% H, 7,99% O.



Vorkommen: Im Pisangwachs, dem Wachs einer wilden javanischen Banane (Musa)⁸⁾.

Darstellung: Das verseifte Wachs wird mit Bleiacetat behandelt und dann mit Äther extrahiert.

¹⁾ A. Haller u. A. Lassieur, Compt. rend de l'Acad. des Sc. **151**, 697 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, II, 1913.

²⁾ A. R. L. Dohme u. H. Engelhardt, Journ. Amer. Chem. Soc. **20**, 534 [1898]; Chem. Centralbl. **1898**, II, 554. — H. A. D. Jowett, Chem. Centralbl. **1905**, I, 388.

³⁾ Benedikt-Ulzer, Analyse der Fette und Wachsarten. Berlin 1908. S. 1054.

⁴⁾ Krafft, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 1719 [1880].

⁵⁾ R. Scheuble u. E. Loebl, Monatshefte f. Chemie **25**, 341 [1904]; Chem. Centralbl. **1904**, I, 1400.

⁶⁾ Bouveault u. Blanc, D. R. P. Nr. 164 294; Chem. Centralbl. **1905**, II, 1700.

⁷⁾ Krafft, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 3019 [1880].

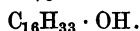
⁸⁾ Greshoff u. Sack, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **20**, 60 [1901].

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schmelzp. 78°. Bei Trockendestillation liefert er einen Kohlenwasserstoff der Formel $C_{16}H_{34}$ und eine neue, von der Cerotinsäure verschiedene Säure der Formel $C_{27}H_{54}O_2$.

Cetylalkohol, Hexadecylalkohol (Äthal).

Mol.-Gewicht 242,27.

Zusammensetzung: 79,25% C, 14,15% H, 6,60% O.



Vorkommen: Findet sich an Palmitinsäure gebunden im Walrat¹⁾, im Döblingöl²⁾, in der Talgdrüse (Bürzeldrüse) der Gänse und Enten³⁾ wurde es früher angenommen, doch ist der darin vorkommende Alkohol als Octodecylalkohol erkannt worden⁴⁾; im Fett von Ovarial-Dermoidcysten [Ludwig⁵⁾, von Zeynek⁶⁾]. Nach F. Ameseder⁷⁾ ist das Vorkommen dieses Alkohols unter den Dermoidalkoholen nicht sicher erwiesen. Es handelt sich hier vor allem um Eikosylalkohol $C_{20}H_{42}O$.

Bildung: Bei der Destillation von sebacinsäurem Baryt⁸⁾. Bei der Reduktion von Palmitinaldehyd⁹⁾.

Darstellung: Walrat wird nach Berthelot und Péan de Saint Gilles¹⁰⁾ mit einer Lösung von alkoholischer Kalilauge 48 Stunden im Wasserbad erhitzt und die kochende Lösung dann in eine lauwarme, wässrige Chlorcalciumlösung eingegossen. Der aus Kalkseife und Äthal bestehende Niederschlag wird mit Wasser gewaschen, dann mit kochendem Alkohol ausgelaut. Das beim Verdampfen des alkoholischen Auszuges sich als ölige, nach dem Erkalten festwerdende Schicht abscheidende Äthal wird wiederholt mit Wasser ausgekocht, in heißem Äther gelöst und mit Tierkohle digeriert. Beim Erkalten scheidet sich aus dem Filtrat ein großer Teil des Cetylalkohols in rein weißen Krystallen ab; weitere Mengen werden durch Verarbeitung der Mutterlauge gewonnen. Ganz rein erhält man den Alkohol durch Verestern mit Essigsäureanhydrid und Fraktionierung im Vakuum¹¹⁾.

Physiologische Eigenschaften: Bei tetanusvergifteten Kaninchen vermag Cetylalkohol nur ein Verzögern des Vergiftungsprozesses, keine Heilung zu bewirken. Das Tetanospamin wird von Cetylalkohol gebunden, und zwar entspricht in Übereinstimmung mit dem Richardson'schen Gesetz eine Ehrlich'sche Toxineinheit ca. 4,8° Cetylalkohol und ca. 1,7° Myricylalkohol. Eine Suspension von Cetylalkohol hat auf die Phagocytose keine fördernde Wirkung¹²⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Aus Alkohol kleine Blättchen vom Schmelzp. 49—49,5°¹³⁾, 46,8—47,3°¹⁴⁾. In Wasser unlöslich; leicht löslich in Alkohol, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Äther. Siedep. 344° bei 760 mm; 189,5° bei 15 mm⁹⁾. Im abs. Vakuum 119°¹⁵⁾. Spez. Gewicht 0,8176 bei 49,5°; 0,8105 bei 60°¹¹⁾; 0,7984 bei 79,7°. Molekulares Brechungsvermögen 126,44¹⁶⁾. Ist in Chloroformlösung inaktiv¹⁷⁾. Kryoskopisches Verhalten siehe Biltz¹⁸⁾. Elektrisches Leitungsvermögen siehe Bartoli¹⁹⁾. Geschwindigkeit

1) Chevreul, *Recherches sur les corps gras*, 170; dieses Werk **3**, 224.

2) Goldberg, *Chem.-Ztg. Rep.* **1890**, 14, 295. — Benedikt-Ulzer, *Analyse der Fette und Wachsarten* 1908. S. 1053.

3) De Jonge, *Zeitschr. f. physiol. Chemie* **3**, 225 [1879].

4) F. Röhmman, *Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol.* **5**, 110 [1904].

5) Ludwig, *Zeitschr. f. physiol. Chemie* **23**, 38 [1897].

6) v. Zeynek, *Zeitschr. f. physiol. Chemie* **23**, 48 [1897].

7) F. Ameseder, *Zeitschr. f. physiol. Chemie* **52**, 126 [1907].

8) Schorlemmer, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **3**, 616 [1870].

9) Krafft, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **16**, 1721 [1883].

10) Berthelot u. Péan de St. Gilles, *Jahresber. d. Chemie* **1862**, 413.

11) Krafft, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **17**, 1628 [1884].

12) L. E. Walbum, *Zeitschr. f. Immunitätsforsch. u. Therapie [I]* **7**, 544 [1910]; *Chem. Centralbl.* **1910**, II, 1487.

13) Heintz, *Jahresber. d. Chemie* **1852**, 504.

14) A. Piutti, *Gazzetta chimica ital.* **36**, II, 364 [1906]; *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **39**, 2766 [1906].

15) Krafft u. Weyland, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **29**, 1325 [1896].

16) Eykman, *Recueil des travaux chim. des Pays-Bas* **12**, 168 [1893].

17) P. Walden, *Chem.-Ztg.* **30**, 391 [1906]; *Chem. Centralbl.* **1906**, II, 155.

18) Biltz, *Zeitschr. f. physikal. Chemie* **29**, 252 [1899].

19) Bartoli, *Gazzetta chimica ital.* **14**, 522 [1884].

der Esterbildung¹). Die beim Amylalkohol kräftig stattfindende Blaufärbung beim Vermischen mit α -Naphthol, β -Phenylendiamin und Natriumcarbonat zeigt sich auch beim Cetylalkohol, jedoch bedeutend schwächer²). Geht mit Natronkalk erhitzt unter Entwicklung von Wasserstoff in palmitinsaures Natron über. Durch die Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure in essigsaurer Lösung entsteht Palmitinsäure. Durch Einwirkung von Salpetersäure in der Kälte entsteht Cetylnitrat, in der Hitze bilden sich Pimelinsäure, Sebacinsäure und Korksäure³). Beim Behandeln mit Chlor entsteht Cetylchloral $C_{16}H_{20}Cl_{12}O$. Über Salben, die Cetylalkohol enthalten⁴).

Derivate: ⁵) **Cetyläther** (Mol.-Gew. 466,50) $C_{32}H_{66}O = C_{16}H_{33} \cdot O \cdot C_{16}H_{33}$. Entsteht aus Cetylalkohol durch Einwirkung von Stannosulfat bei 200°. Perlmutterglänzende Blättchen aus Alkohol. Schmelzp. 57—58°. Zerfällt bei 270° in Cetan $C_{16}H_{34}$ und Palmitylaldehyd $C_{16}H_{32}O$ ⁶).

Äthylcetyläther (Mol.-Gew. 270,29) $C_{18}H_{38}O = C_{16}H_{33} \cdot O \cdot C_2H_5$. Krystallisiert in Blättchen. Schmelzp. 20° ⁷).

Isoamylcetyläther (Mol.-Gew. 312,34) $C_{21}H_{44}O = C_{16}H_{33} \cdot O \cdot C_5H_{11}$. Schmelzp. 30°. Krystallisiert in Blättchen⁷).

d-Amylcetyläther (Mol.-Gew. 312,33) $C_{21}H_{44}O = C_{16}H_{33} \cdot O \cdot C_5H_{11}$. Schmelzp. 14°. Siedep. gegen 350°. $D_4^{22} = 0,805$; $n_D^{22} = 1,4422$; $[\alpha]_D^{22} = 0,31^{\circ}$ ⁸).

Salpetersäurecetylester (Mol.-Gew. 287,29) $NO_3 \cdot C_{16}H_{33}$. Ölige Flüssigkeit, spez. Gewicht 0,91, erstarrt bei 10—12° ⁹).

Cetyljodid $C_{16}H_{33}J$. Siedep. 128°¹⁰); $D_4^{80,8} = 1,0733$ ¹¹).

Cetylschwefelsäure (Mol.-Gew. 322,32) $C_{16}H_{34}SO_4 = C_{16}H_{33}O \cdot SO_2 \cdot OH$. Bildet sich aus Äthal und Vitriolöl¹²). Darstellung¹³).

$K \cdot C_{16}H_{33}SO_4$ (Mol.-Gew. 360,46). Krystallisiert in Blättchen, die in kochendem Wasser wenig löslich sind.

$Ba(C_{16}H_{33}O_4S)_2$ (Mol.-Gew. 780,05). Nadeln aus verdünntem Alkohol, unlöslich in Aceton¹⁴).

Cetylphosphorsäure (Mol.-Gew. 322,276) $C_{16}H_{33}O \cdot PO(OH)_2$. Aus Cetylalkohol und Phosphorpentoxyd beim Erhitzen. Sehr hygroskopisches Krystallpulver. Erweicht bei ca. 60°; Schmelzp. 74°. Leicht löslich in Methylalkohol, Alkohol, Äther, Aceton, Chloroform. Bildet verschiedene Metallsalze¹⁵).

Essigsäurecetylester (Mol.-Gew. 284,29) $C_{16}H_{33}O \cdot C_2H_3O$. Entsteht durch Verestern von Cetylalkohol mit Eisessig und Salzsäure¹⁶). Nadeln vom Schmelzp. 22—23°. Siedep. 199,5—205° bei 15 mm. Spez. Gewicht 0,858 bei 20°. In kaltem Alkohol schwer löslich.

Propionsäurecetylester (Mol.-Gew. 312,30) $C_{20}H_{40}O_2 = C_4H_7O_2 \cdot C_{16}H_{33}$. Siedep. 260—270° bei 202,5 mm; spez. Gew. 0,856 bei 20° ¹⁷).

Isovaleriansäurecetylester (Mol.-Gew. 326,32) $C_{21}H_{42}O_2 = C_5H_9O_2 \cdot C_{16}H_{33}$. Eine fettartige Masse vom Schmelzp. 25°. Spez. Gew. 0,852 bei 20°. Siedep. 280—290° bei 202 mm¹⁷).

Dibrombernsteinsäurecetylester (Mol.-Gew. 724,38) $C_3H_6Br_2 \cdot (COO C_{16}H_{33})_2$. Krystalle aus viel Alkohol. Schmelzp. 36—37° ¹⁸).

1) Willstädter u. Hocheder, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **354**, 250 [1907]. — A. Michael u. K. Wolgast, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **42**, 3157 [1909].

2) H. v. Wyss, E. Herzfeld u. O. Rewidzow, *Zeitschr. f. Physiol.* **64**, 479 [1910]; *Chem. Centralbl.* **1910**, I, 1385.

3) A. Claus u. F. v. Dreden, *Journ. f. prakt. Chemie* [2] **43**, 148 [1891].

4) F. Blatz, *Pharmaz. Centralhalle* **49**, 537 [1908]; *Chem. Centralbl.* **1908**, II, 901.

5) F. Fridau, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **83**, 1 [1852].

6) G. Oddo, *Gazzetta chimica ital.* **31**, I, 285; *Chem. Centralbl.* **1910**, I, 183.

7) G. Becker, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **102**, 220 [1857].

8) Guye u. Chavanne, *Bulletin de la Soc. chim.* [3] **15**, 305 [1896].

9) Champion, *Zeitschr. f. Chemie* **1871**, 469.

10) Krafft u. Weilandt, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **29**, 1325 [1896].

11) Eykman, *Recueil des travaux chim. des Pays-Bas* **12**, 181 [1893]; **14**, 1888 [1895].

12) Dumas u. Pelligot, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **19**, 293 [1836].

13) Heintz, *Jahresber. d. Chemie* **1857**, 445. — Köhler, *Jahresber. d. Chemie* **1856**, 579.

14) W. v. Cöckenhausen, *Dinglers Polytechn. Journ.* **303**, 284 [1897].

15) J. Biehringer, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **38**, 3974 [1905].

16) Kraft, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **17**, 1628 [1884].

17) Dollfus, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **131**, 285 [1864].

18) R. Meyer u. K. Marx, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **41**, 2459 [1908].

Palmitinsäurecetylester (Cetin) (Mol.-Gew. 480,51) $C_{15}H_{31} \cdot COO \cdot C_{16}H_{33}$. Bildet einen Hauptbestandteil des Walrats¹⁾. Entsteht durch Erhitzen von Palmitylchlorid in Cetylalkohol auf 180°²⁾. Weiße Krystalle vom Schmelzpt. 53,5°. Löslich in heißem, fast unlöslich in kaltem Alkohol. Zerfällt beim Destillieren unter 300—400 mm Druck in Palmitinsäure und den Kohlenwasserstoff Ceton $C_{16}H_{32}$.

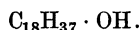
Stearinsäurecetylester (Mol.-Gew. 496,54) $C_{17}H_{35} \cdot COO \cdot C_{16}H_{33}$. Synthetisch dargestellt. Große, walratähnliche Blätter vom Schmelzpt. 55—60°³⁾.

Cetylphenylurethan, Phenylcarbaminsäurecetylester (Mol.-Gew. 361,33). $C_{23}H_{39}NO_2 = C_{16}H_{33}O \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. Entsteht aus dem Cetylalkohol und Phenylisocyanat⁴⁾. Weiße Blättchen aus Alkohol. Schmelzpt. 73°, Siedep._{17,5} = 244—250°.

Octadecylalkohol.

Mol.-Gewicht 270,30.

Zusammensetzung: 79,91% C, 14,17% H, 5,92% O.



Vorkommen: Als Ester im Walrat^{5) 6)}; im Sekret der Bürzeldrüse⁷⁾; er macht 40—45% des Bürzeldrüsenextraktes aus.

Bildung: Durch Reduktion von Stearinaldehyd⁸⁾ und von Stearinsäureamid⁹⁾. Bildet sich bei der Reduktion von Oleinalkohol mittels Platin und Wasserstoff¹⁰⁾.

Darstellung: Das zur Darstellung des Cetylalkohols verseifte Walrat enthält außer Cetylalkohol noch etwas Octadecylalkohol. Nach Überführen in die Essigsäureester kann man die beiden Alkohole durch Destillation bei 15 mm Druck trennen, da der Octadecylester ungefähr 20° höher siedet als der Cetylester⁵⁾.

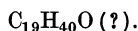
Physikalische und chemische Eigenschaften: Große, silberglänzende Blätter vom Schmelzpt. 59°, die sich bei Destillation schon unter einem Druck von 100 mm zersetzen. Siedep. 210,5° bei 15 mm. Spez. Gewicht 0,8124 bei 59°; 0,8048 bei 70°; 0,7849 bei 99,1°; alles gegen Wasser von 4°. Über Salben, die Octadecylalkohol enthalten¹¹⁾.

Derivate: **Essigsäureoctadecylester** (Mol.-Gew. 312,32) $C_{18}H_{37}O \cdot C_2H_3O$. Darstellung: Durch Sättigen der Eisessiglösung des Alkohols unter Erwärmen. Schmelzpt. 31°. Siedep. 222—223° bei 15 mm Druck.

Palmitinsäureoctadecylester (Mol.-Gewicht 508,52) $C_{34}H_{68}O_2 = C_{16}H_{31}O_2 \cdot C_{18}H_{37}$ Krystalle vom Schmelzpt. 59°⁵⁾.

Unbenannter Alkohol.

Mol.-Gewicht 284,32.



Vorkommen: Im Japantalg.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Blättchen aus Petroläther. Schmelzpt. 65°.

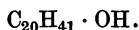
Derivate: Acetat. Schmelzpt. 41°¹²⁾.

-
- 1) Heintz, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **80**, 297 [1851]; dieses Werk Bd. III, S. 224.
 - 2) Krafft, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 3023 [1883].
 - 3) Berthelot, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **112**, 360 [1859].
 - 4) A. Bloch, Bulletin de la Soc. chim. [3] **31**, 49 [1904]; Chem. Centralbl. **1904**, I, 507.
 - 5) Krafft, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 1628 [1884].
 - 6) Heintz, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **92**, 299 [1854].
 - 7) F. Röhm ann, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **5**, 110 [1904]; Chem. Centralbl. **1904**, I, 822.
 - 8) Krafft, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 1721 [1883].
 - 9) R. Scheuble u. E. Loeb l, Monatshefte f. Chemie **25**, 341 [1904].
 - 10) R. Willstätter u. E. W. Mayer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 1475 [1908].
 - 11) F. Blatz, Pharmaz. Centralhalle **49**, 537 [1908]; Chem. Centralbl. **1908**, II, 901.
 - 12) H. Matthes u. W. Heintz, Archiv d. Pharmazie **247**, 650 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, I, 938.

Unbenannter Alkohol.

Mol.-Gewicht 298,34.

Zusammensetzung: 80,45% C, 14,19% H, 5,36% O.



Vorkommen: Er bildet den Hauptbestandteil des Waxes der Palme *Raphia Russia* von Madagaskar¹⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: In den meisten organischen Lösungsmitteln in der Kälte fast unlöslich, in der Wärme löslich. Schmelzp. 80°. Ist nicht identisch mit Medicagol und auch nicht mit dem Arachisalkohol $C_{20}H_{42}O$, der aus dem Arachinsäureester durch Reduktion mit Natrium und Alkohol entsteht.

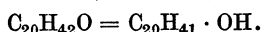
Derivate: Acetat (Mol.-Gew. 320,18) $C_{20}H_{41}O \cdot CO \cdot CH_3$. Entsteht beim Erhitzen des destillierten Waxes mit Acetylchlorid. Schmelzp. 65°.

Benzoat (Mol.-Gewicht 402,35) $C_{20}H_{41}O \cdot CO \cdot C_6H_5$. Schmelzp. 55°.

Medicagol.

Mol.-Gew. 298,34.

Zusammensetzung: 80,45% C, 14,19% H, 5,36% O.



Vorkommen: In den Blättern von Luzerne (*Medicago sativa*)²⁾.

Darstellung: Die Blätter werden mit kaltem Schwefelkohlenstoff ausgelaugt.

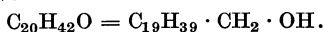
Physiologische Eigenschaften: Medicagol wird weder durch Gärung noch beim Durchgang durch den Organismus verändert.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Aus Essigester farblose mikroskopische Krystalle. Schmelzp. bei 80°. Siedep. 395°.

Eikosylalkohol.

Mol.-Gewicht 298,34.

Zusammensetzung 80,45% C, 14,19% H, 5,36% O.



Vorkommen: Er wurde aus Dermoidgeschwülsten des Ovariums isoliert³⁾.

Darstellung: Das Fett der Ovarial-Dermoidcysten wird mit alkoholischer Kalilauge verseift, der Abdampfrückstand in Wasser gelöst und mit Äther ausgeschüttelt. Bei Abdestillieren des Äthers verbleibt ein bei gewöhnlicher Temperatur flüssiger Rückstand, aus dem durch Behandeln mit Alkohol oder durch bloßes Kühlen feste Bestandteile abgeschieden werden können, die den Eikosylalkohol enthalten⁴⁾.

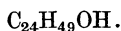
Physikalische und chemische Eigenschaften: Schmelzp. 70°; gibt bei der Oxydation Arachinsäure $CH_5 \cdot (CH_2)_{18} \cdot COOH$.

Acetat. Schmelzp. 490°. Siedep. 220°³⁾.

Carnaubylalkohol.

Mol.-Gewicht 354,40.

Zusammensetzung: 81,26% C, 14,22% H, 4,52% O.



Vorkommen: Im Wollfett⁵⁾.

Darstellung: Die aus Wollfett gewonnenen Rohalkohole werden fraktioniert. In dem bei 67–68° schmelzenden Teil findet sich neben kleineren Mengen Cholesterin und unverseiftem Fett ausschließlich der genannte Alkohol.

1) Haller, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **144**, 594 [1907].

2) Etard, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **114**, 364 [1892]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, Ref. 286 [1892].

3) F. Ameseder, Zeitschr. f. physiol. Chemie **52**, 122 [1907]; Chem. Centralbl. **1907**, II, 476.

4) E. Ludwig, Zeitschr. f. physiol. Chemie **23**, 38 [1897]. — v. Zeynek, Zeitschr. f. physiol. Chemie **23**, 47 [1897].

5) Darmstädter u. Lifschütz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 2890 [1896]

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schmelzp. 68—69°. Erstarrungsp. 65—67°. In allen Lösungsmitteln leicht löslich. Sehr charakteristisch ist seine Fähigkeit, Wasser zurückzuhalten. Läßt man ihn aus verdünntem Alkohol krystallisieren, indem man ihn in Alkohol löst, etwas Wasser zusetzt und langsam erkalten läßt, so erstarrt die Lösung zu einem mikroskopisch blättrig-krystallinischen Brei. Auf Ton trocknet der Körper langsam zu einer weißen, durchscheinenden kalkähnlichen Masse, die bei Gewichtskonstanz 26,7% des wasserfreien Alkohols und 73,3% Wasser enthält. Bei Oxydation mit Kaliumbichromat in essigsaurer Lösung bildet sich Carnaubasäure $C_{24}H_{48}O_2$, Schmelzp. 72—73°.

Unbenannter Alkohol.

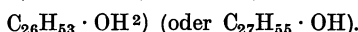


Soll sich nach Angaben von Schwalb¹⁾ in kleiner Menge an Säure gebunden im Bienenwachs finden. Der Alkohol wurde nicht isoliert, sondern lediglich die ihm entsprechende Säure $C_{25}H_{50}O_2$ oder $C_{24}H_{48}O_2$ vom Schmelzp. 75,5° durch Oxydation gewonnen.

Cerylalkohol.

Mol.-Gewicht 382,43.

Zusammensetzung: 81,58% C, 14,23% H, 4,19% O.



Vorkommen: An Cerotinsäure gebunden im chinesischen Wachs (Insektenwachs von *Coccus ceriferus* Fabr.)³⁾; an Palmitinsäure gebunden im Opiumwachs⁴⁾; im Flachswachs⁵⁾; im Wollfett⁶⁾ 7); im Carnaubawachs⁸⁾. Als Acetat in den Blüten von *Tagetes glandulifera*⁹⁾; im Bienenwachs¹⁾; in *Rumex Ecklonianus*¹⁰⁾. An Cerotinsäure gebunden im Palmwachs¹¹⁾, ferner im Japantalg¹²⁾, in den Blättern von *Prunus serotina*¹³⁾, im Schellackwachs¹⁴⁾.

Darstellung: Chinesisches Wachs wird mit alkoholischer Kalilauge im Rohr bei 100° verseift, die Seife mit Bariumchlorid gefällt, der Rückstand getrocknet, und daraus mit Alkohol der Cerylalkohol extrahiert.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Aus Alkohol Nadeln vom Schmelzp. 79°, die nicht unzersetzt destillierbar sind. Durch Erhitzen mit Natronkalk bildet sich Cerotinsäure, $C_{26}H_{52}O_2$. Durch Einwirkung von Chlor entsteht ein Harz $C_{27}H_{41}Cl_{13}O$ ³⁾. Über Salben, die Cerylalkohol enthalten¹⁵⁾.

Derivate: Essigsäurecerylester (Mol.-Gew. 424,44) $C_{28}H_{56}O_2 = C_{26}H_{53}O \cdot CO \cdot CH_3$. Schmelzp. 64,3°; 65,5°¹⁶⁾.

1) Schwalb, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **235**, 145, 149 [1886].

2) Nach R. Henriques (Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 1415 [1897]) kommt ihm mit Sicherheit die Formel $C_{26}H_{54}O$ zu.

3) Brodie, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **67**, 201 [1848]. — R. Henriques, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 1415 [1897].

4) Hesse, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **3**, 637 [1870].

5) Cross u. Bevan, Journ. Chem. Soc. **57**, 198 [1890]. — C. Hoffmeister, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 1047 [1903].

6) Buisine, Bulletin de la Soc. chim. [2] **42**, 201 [1884].

7) Darmstädter u. Lifschütz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 2897 [1896]; **31**, 97 [1898].

8) Stürcke, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **223**, 293 [1884].

9) Hesse, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **276**, 87 [1893].

10) F. Tutin u. H. W. B. Clester, Journ. Chem. Soc. **97**, 1 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, I, 935.

11) Boussingault, Annales de Chim. et de Phys. **29**, 333 [1903]. — Benedikt-Ulzer, Analyse der Fette und Wachstern. Berlin 1908. S. 1047.

12) H. Matthes u. W. Heintz, Archiv d. Pharmazie **247**, 650 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, I, 938; Chem. Revue üb. d. Fett- u. Harzind. **17**, 56 [1910].

13) F. W. Power u. Ch. W. Moore, Journ. Chem. Soc. **97**, 1099 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, II, 399.

14) A. Gascard, Journ. de Pharm. et de Chim. [5] **27**, 365 [1893]. — Tschirch, Die Harze und Harzbehälter **1**, 819 [1906]. — R. Benedikt u. F. Ulzer, Monatshefte f. Chemie **9**, 581 [1888].

15) F. Blatz, Pharmaz. Centralhalle **49**, 537 [1908]; Chem. Centralbl. **1908**, II, 901.

16) C. Hoffmeister, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 1047 [1903]. — Cross u. Bevan, Journ. Chem. Soc. **57**, 196 [1890].

Cerylschwefelsäure (Mol.-Gew. 476,49) $C_{27}H_{56}O_4S = C_{27}H_{55} \cdot SO_4H$. Darstellung¹⁾, $NaC_{27}H_{55}O_4S$. Krystallisiert aus verdünntem Alkohol in feinen Nadeln. Löslich in Aceton.

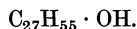
Palmitinsäurecerylester (Mol.-Gew. 620,67) $C_{15}H_{31} \cdot COO \cdot C_{26}H_{53}$. Bildet den Hauptbestandteil des Mohnwachses²⁾. Aus heißem Alkohol kleine Prismen vom Schmelzp. 79°.

Cerotinsäurecerylester (Mol.-Gew. 760,83) $C_{25}H_{51} \cdot COO \cdot C_{26}H_{53}$. Bildet fast ausschließlich das chinesische Wachs³⁾, aus dem es durch Umkrystallisieren aus Petroläther isoliert werden kann. Findet sich ferner im Opiumwachs und im Wollfett. Glänzende, weiße Schuppen aus Chloroform vom Schmelzp. 82°; sehr schwer verseifbar.

Isocerylalkohol.

Mol.-Gewicht 382,43.

Zusammensetzung: 81,58% C, 14,23% H, 4,19% O.



Vorkommen: Im Wachs von *Ficus gummiflua*⁴⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Der Alkohol stellt den in kaltem Äther schwer löslichen Anteil des Wachses dar (ca. $\frac{1}{20}$ des Rohwachses). Schmelzp. 62°. Krystallinisch. Liefert bei Behandlung mit Phosphorpentachlorid ein Chlorür, mit Acetylchlorid ein Acetat. Schmelzp. 57°.

Unbenannter Alkohol.

Mol.-Gewicht 504,54.

Zusammensetzung: 64,22% C, 13,58% H, 22,20% O.



Vorkommen: Im Wollfett⁵⁾.

Darstellung: Bei der Fraktionierung der in abs. Alkohol warm gelösten Rohalkohole findet sich der Alkohol in der ersten Fraktion, die den Schmelzp. 77—78° zeigt und ein Gemisch des Alkohols mit Cerylalkohol ist. Bei der Oxydation des Gemisches mit Chromsäure und Eisessig wird nur der Cerylalkohol in die entsprechende Säure übergeführt. Aus dem Calciumsalze des Oxydationsgemisches wird der unveränderte Alkohol mit Aceton extrahiert⁶⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schmelzp. 69—70°. Aus Aceton schöne, silberglänzende Blättchen. Bei der Oxydation unter gelinden Oxydationsbedingungen scheint er eine im Verhältnis zur Cerotinsäure in Alkohol leichter lösliche Säure von niedrigerem Schmelzpunkt zu bilden. Leicht löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln.

Ein Alkohol $C_{27}H_{55}OH$ findet sich nach Stürcke⁷⁾ im Carnaubawachs. Der Schmelzpunkt dieses von Stürcke isolierten Alkohols liegt bei 76°.

Myricylalkohol (Melissylalkohol).

Mol.-Gewicht 452,51.

Zusammensetzung: 82,21% C, 14,25% H, 3,54% O.



Vorkommen: Findet sich an Palmitinsäure gebunden im Bienenwachs⁹⁾. Ferner frei und an Säure gebunden im Carnaubawachs¹⁰⁾¹¹⁾; im Wachs von *Corypha cerifera*,

1) v. Cochenhausen, Dinglers Polytechn. Journ. **303**, 284 [1897].

2) Hesse, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **3**, 637 [1870].

3) Brodie, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **67**, 201 [1848]. — R. Henriques, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 1415 [1897].

4) Kessel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 2112 [1878].

5) Darmstädter u. Lifschütz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 2890 [1896].

6) Darmstädter u. Lifschütz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 2896 [1896].

7) Stürcke, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **223**, 283 [1884].

8) Schwalb, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **235**, 149 [1886].

9) Brodie, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **71**, 144 [1849]. — G. Buchner, Zeitschr. f. öffentl. Chemie **16**, 128 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, I, 1847.

10) Maskelyne, Zeitschr. f. Chemie **1869**, 300.

11) Pieverling, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **183**, 344 [1876]. — Stürcke, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **223**, 314 [1884].

Linn. aus den nordöstlichen Küstenprovinzen Brasiliens¹⁾; im Wachs auf der Rinde von *Iatropa curcas*²⁾, im Schellackwachs und Körnerlack³⁾. Angeblich im Heu und Stroh⁴⁾, im Petersilienöl⁵⁾, in den Blüten des roten Klees⁶⁾, im Japantalg⁷⁾, im Lorbeerfett⁸⁾, im Palmwachs⁹⁾, im Oktotillawachs von der Rinde des Oktotillabaumes¹⁰⁾.

Darstellung: Durch Verseifung des aus Bienenwachs isolierten Palmitinsäuremyricylesters, welcher den bedeutendsten Teil des in Alkohol unlöslichen Teiles des Bienenwachses ausmacht, mit alkoholischer Natronlauge und Extraktion der Waschseife mit Petroläther¹¹⁾.

Physiologische Eigenschaften: Bei tetanusvergifteten Kaninchen vermag Myricylalkohol nur eine Verzögerung des Vergiftungsprozesses, keine Heilung zu bewirken. Das Tetanospamin wird von Myricylalkohol gebunden, und zwar entspricht in Übereinstimmung mit dem Richardson'schen Gesetz eine Ehrliche'sche Toxineinheit ca. 4,8 g Cetylalkohol und ca. 1,7 g Myricylalkohol. Eine Suspension von Myricylalkohol hat auf die Phagocytose keine fördernde Wirkung¹²⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Aus Äther kleine Nadeln vom Schmelzp. 88°¹³⁾. Er ist in Chloroform, Amylalkohol, Äther, Alkohol, Benzol in der Kälte fast unlöslich, in der Wärme gut löslich. Beim raschen Abkühlen der Lösung entsteht eine Gallerte. Durch plötzliches Abkühlen einer 0,01 proz. Lösung in Alkohol auf —60° entsteht ein reversibles Sol. Beim langsamen Abkühlen der Chloroformlösung entstehen kleine Rhomboeder, die an der Luft rasch Chloroform verlieren¹⁴⁾. Beim Erhitzen mit Natronkalk auf 200° entsteht Melissinsäure¹⁵⁾.

Beim Oxydieren mit Chromsäure und Eisessig entsteht ebenfalls Melissinsäure C₃₀H₆₀O₂¹⁶⁾. Über Salben, die Myricylalkohol enthalten¹⁷⁾.

Essigsäuremyricylester C₃₃H₆₆O₂. Krystallisiert aus abs. Alkohol in Nadeln vom Schmelzp. 75°¹⁸⁾.

Benzoessäuremyricylester¹⁸⁾ (Mol.-Gew. 556,54) C₆H₅ · CO · OC₃₁H₆₃. Schmelzp. 70°.

Myricylphenylurethan = Phenylcarbaminsäuremyricylester (Mol.-Gew. 557,54) C₃₇H₆₇O₂N = C₃₀H₆₁O · CO · NH · C₆H₅. Bildet sich in geringer Ausbeute aus dem Myricylalkohol und Phenylisocyanat in Chloroform oder Tetrachlorkohlenstofflösung. Krystalle. Schmelzp. 91,5°²⁰⁾.

1) J. Lothian, Pharmaceut. Journ. **4**, 21, 862 [1905]; Chem. Centralbl. **1906**, I, 392.

2) J. Sack, Inspectie v. d. Landbouw i. West-Indie Bulletin No. 5; Chem. Centralbl. **1906**, I, 1106.

3) R. Benedikt u. F. Ulzer, Monatshefte f. Chemie **9**, 581 [1888]. — Gascard, Journ. de Chim. et de Phys. **93**, 365 [1893]. — Tschirch, Die Harze und die Harzbehälter. Leipzig 1906. **1**, 819.

4) König, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **3**, 566 [1870].

5) H. Matthes u. W. Heintz, Berichte d. Deutsch. pharmaz. Gesellschaft **19**, 325 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, II, 1137.

6) F. B. Power u. A. H. Salway, Journ. Chem. Soc. **97**, 231 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, I, 1267.

7) H. Matthes u. W. Heintz, Archiv d. Pharmazie **247**, 650 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, I, 938; Chem. Revue üb. d. Fett- u. Harzind. **17**, 56 [1910].

8) H. Matthes u. H. Sander, Archiv d. Pharmazie **246**, 165 [1908]; Chem. Centralbl. **1908**, I, 1813.

9) Benedikt u. Ulzer, Analyse der Fette und Wachsarten. Berlin 1908. S. 1047.

10) Dieses Werk **3**, 212.

11) Schwalb, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **235**, 109 [1886].

12) L. E. Walbum, Zeitschr. f. Immunitätsforsch. u. Therapie [I] **7**, 544 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, II, 1487.

13) A. Gascard, Journ. de Pharm. et de Chim. [5] **27**, 365 [1893]; Chem. Centralbl. **1893**, I, 844.

14) W. Fischer u. O. Bobertag, Jahresber. d. schles. Gesellschaft f. vaterländ. Kultur, naturwiss. Sektion **1908**; Chem. Centralbl. **1908**, I, 263; **1909**, II, 495; Biochem. Zeitschr. **18**, 58 [1909].

15) Schwalb, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **235**, 126 [1886].

16) H. Matthes u. H. Sander, Archiv d. Pharmazie **246**, 170 [1908].

17) F. Blatz, Pharmaz. Centralhalle **49**, 537 [1908]; Chem. Centralbl. **1908**, II, 901.

18) H. Matthes u. H. Sander, Archiv d. Pharmazie **246**, 165 [1908]; Chem. Centralbl. **1908**, I, 1843.

19) Benedikt u. Ulzer, Monatshefte f. Chemie **9**, 581 [1888].

20) A. Bloch, Bulletin de la Soc. chim. [3] **31**, 49 [1904]; Chem. Centralbl. **1904**, I, 507.

Palmitinsäuremyricylsäureester (Myricin) (Mol.-Gew. 690,75) $C_{15}H_{31} \cdot COO \cdot C_{31}H_{63}$. Bildet nach Brodie¹⁾ den Hauptbestandteil des in Alkohol unlöslichen Anteils des Bienewachses. Schmelzp. 72°. Federförmige Krystalle.

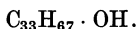
Cerotinsäuremyricylester (Mol.-Gew. 830,91) $C_{25}H_{51} \cdot COO \cdot C_{31}H_{63}$. Bildet den Hauptbestandteil des Carnaubawachses.

Melissinsäuremyricylester (Mol.-Gew. 886,98) $C_{29}H_{59} \cdot COO \cdot C_{31}H_{63}$. Findet sich im Schellackwachs und im Wachs von *Iatropa curcas*²⁾. Schmelzp. 92°³⁾.

Psyllostearylalkohol.

Mol.-Gewicht 480,54.

Zusammensetzung: 82,41% C, 14,26% H, 3,33% O.



Vorkommen: Gebunden an Psyllostearylsäure $C_{33}H_{66}O_2$ im Psyllawachs, dem Wachs von *Psylla alni*⁴⁾, einer auf Erlen nistenden Blattlaus⁵⁾; im Hummelwachs; in der Wachshülle eines Nestes von *Bombus terrestris*⁶⁾.

Darstellung: Das Psyllawachs (der Psyllaester des Psyllaalkohols) wird durch halbstündiges Erhitzen im Ölbad bei 210—220° mit Bromwasserstoffsäure vom spez. Gew. 1,49 verseift. Zur Trennung der Komponenten wird zur alkoholischen Lösung der Verseifungsflüssigkeit starke Natronlauge gefügt, wobei die Säure als Natriumsalz und der Alkohol als solcher ausgeschieden werden. Dem getrockneten Gemisch wird der Alkohol mit Äther oder Benzol entzogen. Das Hummelwachs, das die gleiche Zusammensetzung zu besitzen scheint wie das Psyllawachs, wird mit alkoholischer Kalilauge verseift, der Alkohol mit viel Wasser ausgefällt, mit Benzol aufgenommen und aus Aceton umkrystallisiert.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Feine seidenglänzende Schuppen vom Schmelzp. 69—69,5°. Er ist in heißem Petroläther, Aceton, Benzol und Äther gut löslich, in kalten organischen Solvenzien sehr schwer löslich, am leichtesten in Benzol und Chloroform. Er ist hygroskopisch und zeigt elektrische Erscheinungen. Das nicht in reinem Zustand isolierte Acetat krystallisiert in feinen Nadeln.

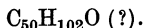
Derivate: **Benzoessäurepsyllostearylester** (Mol.-Gew. 584,58) $C_6H_5 \cdot COO \cdot C_{33}H_{67}$. Aus dem Alkohol und der berechneten Menge Benzoessäureanhydrid beim Erhitzen im offenen Gefäß bis zu 150—165°. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Benzol und Petroläther verfilzte Nadeln. Schmelzp. ca. 68—69°.

Psyllasäurepsyllostearylester (Psyllawachs), stark wasserbindend. Unlöslich in fast allen kalten organischen Lösungsmitteln, auch in heißem Äther; leicht löslich in heißem Chloroform und Benzol. Seidenglänzende Nadeln vom Schmelzp. 96°. Stark elektrisch⁷⁾.

Tarchonylalkohol.

Mol.-Gewicht 718,82.

Zusammensetzung: 83,47% C, 14,30% H, 2,23% O.



Vorkommen: In den Blättern von *Tarchonanthus camphoratus*⁸⁾ (Kap der Guten Hoffnung).

Darstellung: Man kocht die getrockneten Blätter mit Alkohol aus und reinigt die ausgeschiedene Masse durch Waschen mit Äther und Umkrystallisieren aus Alkohol.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Silberglänzende Schuppen. Schmelzp. 82°. Unlöslich in Wasser und Äther; wenig löslich in kaltem Alkohol; sehr leicht in heißem. Resistent gegen Schwefelsäure, konz. Salzsäure und schmelzendes Kali.

Derivate: **Chlorid.** Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid. Glänzende kleine Platten aus Alkohol. Schmelzp. 68—70°.

1) Brodie, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **71**, 144 [1849].

2) Sack, Chem. Centralbl. **1906**, I, 1106.

3) A. Gascard, Journ. de Pharm. et de Chim. [5] **27**, 365 [1893].

4) E. E. Sundwik, Zeitschr. f. physiol. Chemie **32**, 355 [1901].

5) E. E. Sundwik, Zeitschr. f. physiol. Chemie **17**, 425 [1893]; **25**, 116 [1898]; **32**, 353 [1901].

6) E. E. Sundwik, Zeitschr. f. physiol. Chemie **53**, 365 [1907].

7) E. E. Sundwik, Zeitschr. f. physiol. Chemie **32**, 353 [1901]; **17**, 425 [1893]; **25**, 116 [1898].

8) Canzoneri u. Spica, Gazzetta chimica ital. **12**, 227 [1882].

Ungesättigte, einwertige Alkohole der aliphatischen Reihe.

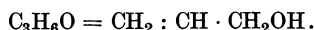
Von

Ludwig Pincussohn - Berlin.

Allylkohol (1-Hydroxypropylen).

Mol.-Gewicht 58,05.

Zusammensetzung: 62,02% C, 10,42% H, 27,56% O.



Vorkommen: Findet sich im rohen Holzgeist^{1) 2)} zu höchstens 0,2% (berechnet nach Verarbeitung von 25000 kg), im sog. Fuselöl.

Bildung: Entsteht aus Dichlorhydrin durch Behandlung mit Natriumamalgam³⁾ oder mit Natrium⁴⁾; ferner durch Reduktion des Dichlorhydrins mit Jodkalium unter Zusatz feinverteilten Kupfers bei 150°⁵⁾, ferner durch Reduktion des Acroleins mit Zink und Salzsäure⁶⁾. Durch Auflösen von Oxalsäure in Glycerin und Erhitzen des Gemenges⁷⁾. Es entsteht hierbei zuerst der Monoameisenester des Glycerins, das Monoformin, der sich durch stärkeres Erhitzen in Allylkohol, Wasser und Kohlendioxyd spaltet. Nach Romburgh⁸⁾ ist das entstehende Zwischenprodukt nicht Monoformin, sondern Diformin. Entsteht ferner aus Allyljodid durch Erwärmen mit überschüssigem Wasser auf 100°⁹⁾.

Darstellung: 1 T. krystallisierte Oxalsäure wird mit 4 T. Glycerin unter Zusatz von 1/2% Kochsalz sowie 1/4—1/2% Salmiak (auf die Menge der Oxalsäure berechnet) langsam im Sandbade erhitzt (im Kolben); bei ca. 195° wird die Vorlage gewechselt, das Erhitzen sehr vorsichtig fortgesetzt und bei einer Temperatur von 260° unterbrochen. Das zwischen 195° und 260° übergegangene Destillat enthält außer Allylkohol noch etwas Ameisensäureallyläther, Glycerin und Allylglycerinäther, zuweilen auch viel Acrolein. Durch Rektifikation dieses Gemisches, Behandlung mit kohlenurem Kali, vorsichtiges Abdestillieren im Ölbad bei 130° und nochmaliges Entwässern mit geglühter Pottasche wird der Alkohol rein erhalten¹⁰⁾. Durch Erhitzen unter Druck von Allyljodid mit der 20fachen Menge Wasser während 60 Stunden im Wasserbad oder mit reichlichem Überschuß an Wasser am Rückflußkühler entsteht fast die berechnete Menge Allylkohol, der aus dem Reaktionsgemisch durch Pottasche abgeschieden wird⁹⁾.

Bestimmung: Eine besonders für physiologische Zwecke brauchbare Methode beruht darauf, daß eine Bromwasserlösung durch Zusatz einer entsprechenden Menge von Allylkohol ihre gelbbraune Farbe verliert. Um die Methode quantitativ zu verwerten, stellt man empirisch eine Bromwasserlösung her und stellt fest, durch welche Menge von Allylkohol

1) Aronheim, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **7**, 1381 [1874].

2) Grodzki u. Krämer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **7**, 1492 [1874].

3) Lourenço, Annales de Chim. et de Phys. [3] **67**, 323 [1875].

4) Hübner u. Müller, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **159**, 173 [1871].

5) Swarts, Zeitschr. f. Chemie **11**, 259 [1868].

6) Linnemann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie, Suppl. **3**, 260 [1864].

7) Tollens, Weber u. Kempf, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **156**, 129ff. [1870].

8) Romburgh, Liebigs Jahresber. **1881**, 508; Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **93**, 847.

9) Niederist, Annalen d. Chemie **196**, 350—351 [1879].

10) Tollens u. Henninger, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **156**, 134ff. [1870].

die Entfärbung einer bestimmten Menge Bromwasser bewirkt wird. Läßt man nun zu der zu untersuchenden Allylkohollösung von der eingestellten Bromwasserlösung so lange zutropfen, bis gerade Farbumschlag in Gelbbraun eintritt, so kann man aus der Menge der verbrauchten Bromlösung die Menge des in der Flüssigkeit vorhandenen Allylkohols ziemlich gut bestimmen¹⁾.

Physiologische Eigenschaften: Der Allylkohol folgt in der Hauptsache dem Gesetz von Richardson. Er ist außerordentlich giftig. Die tödliche Dosis bei intravenöser Injektion beträgt 0,2—0,24 ccm pro Kilogramm Körpergewicht²⁾. Schon in einer Konzentration von 0,1% vermag er in 24 Stunden alle Zellen abzutöten (u. a. Versuche an jungen Sojabohnen), bei einer Konzentration von 0,01% innerhalb von 3 Tagen³⁾. Die Giftwirkung erfolgt wahrscheinlich durch direkten chemischen Eingriff in das Protoplasma. Ostracoden und Infusorien werden von Allylkohol schon bei einer Konzentration von 0,005% abgetötet. Zeigt eine starke Giftigkeit gegen Schimmelpilze⁴⁾.

Gegen Seeigeleier zeigt der Allylkohol eine Giftigkeit, die die des Propylalkohols um das 16fache übertrifft⁵⁾. Auf den Organismus des Warmblüters zeigt der Allylkohol, im Gegensatz zu den gesättigten Alkoholen, keine narkotische Wirkung. Als erstes Zeichen der beginnenden Vergiftung zeigt sich eine sehr heftige Reizung der Schleimhäute der Augen und der Nase, ferner starker Druckschmerz des Kopfes, wie bei Arbeitern, die mit der Herstellung von Allylkohol beschäftigt waren, oft beobachtet werden konnte. Bei Mäusen wie bei Kaninchen ergab sich eine starke Gefäßerweiterung, dementsprechend starke Hyperämie, Herabgehen des Blutdruckes und starke Atmungsbeschleunigung. Auftreten von Angst, Zittern, Zuckungen, oberflächliche Respiration, endlich Exitus. Die eigentliche Todesursache ist die Störung der Zirkulation; der Herzstillstand erfolgt meist in Diastole. Die Giftigkeit ist bei Warmblütern ungefähr 50mal so groß als die des Propylalkohols. Nach toxischen Dosen (0,1 ccm) tritt im Harn Eiweiß auf; die Farbe des Harns ist eine dunkelbraungelbe¹⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Stechend riechende Flüssigkeit, mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar. Siedep. 96,6° (korr.); wird fest bei —50°. Spez. Gew. 0,87063 bei 0°; 0,8573 bei 15°. Siedep. 96,4—96,5° bei 753,3 mm. Spez. Gew. 0,7809 bei 96,4°, bezogen auf Wasser von 4°⁶⁾. Capillaritätskonstante beim Siedepunkte: $a^2 = 5,006$ ⁷⁾. Bei absolut entwässertem Alkohol (durch Stehenlassen während einiger Zeit mit metallischem Calcium oder Kochen mit wasserfreiem Kupfersulfat am Rückflußkühler) wurde als Siedep. 98° bei 760,5 mm festgestellt⁸⁾. Siedep. bei 757 mm 96,3°, wird fest bei —129°⁹⁾. Über die intensive Absorption im ultravioletten Spektrum durch Allylkohol (infolge der doppelten Bindung) im Gegensatz zu n-Propylalkohol vgl. Magini¹⁰⁾. Kritische Temperatur 271,9°¹¹⁾. Spezifische Wärme 0,6655¹²⁾. Konstanten: $\epsilon = 20,6$, $\vartheta = 21$, $\kappa = 0,07$ ¹³⁾. Bei Einwirkung der dunklen elektrischen Entladung in Gegenwart von Stickstoff erfolgt Bildung eines stark alkalischen Körpers¹⁴⁾. Durch elektrische Schwingungen erfolgt Zersetzung in dem Sinne $C_3H_5OH = C_3H_6 + O$ ¹⁵⁾. Additionswärme des Broms 28456 Cal.¹⁶⁾. Über Addition von Jod vgl. Herz und Mylius¹⁷⁾.

Versetzt man 0,1 g Allylkohol mit soviel Bromwasser, daß die Lösung nach vorübergehender Entfärbung noch dauernde schwachgelbe Färbung zeigt, erhitzt darauf zum

1) Mießner, Berl. klin. Wochenschr. **1891**, 819ff.

2) Gibbs u. Reichert, Archiv f. Anat. u. Physiol. **1893**, Suppl. 201—210.

3) Tsukamoto, Journ. of the Coll. of Sc. Tokio **1894**; zit. nach Malays Jahresber. d. Tierchemie **24**, 84 [1895].

4) Ivanoff, Chem. Centralbl. **1905 I**, 41.

5) Fühner, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **52**, 69ff. [1904].

6) Schiff, Annalen d. Chemie **220**, 102 [1883].

7) Schiff, Annalen d. Chemie **223**, 71 [1884].

8) Piutti, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 2766 [1906].

9) Carrara u. Coppadoro, Gazzetta chimica ital. **33**, I, 329 [1903].

10) Magini, Atti della R. Accad. dei Lincei [5] **12**, II, 356 [1903].

11) Nadeschin, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft [2] **14**, 538 [1882].

12) Louguinine, Annales de Chim. et de Phys. [7] **13**, 311 [1898].

13) Drude, Zeitschr. f. physikal. Chemie **23**, 309 [1897].

14) Berthelot, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **126**, 621 [1898].

15) Hemptinne, Zeitschr. f. physikal. Chemie **25**, 291 [1898].

16) Luginin u. Kablukow, Journ. de Chim. et de Phys. **5**, 186—202; zit. nach Chem. Centralbl. **78**, II, 134—135 [1907].

17) Herz u. Mylius, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 2898—2904 [1907].

Sieden bis zur völligen Entfärbung und läßt dann erkalten, so kann man mit der Lösung folgende Reaktionen anstellen. Durch Mischen von 0,4 ccm mit 0,1 ccm einer 5 proz. alkoholischen Codein- oder Thymollösung und 2 ccm konz. Schwefelsäure und Erhitzen der Mischung während 2—4 Minuten im siedenden Wasserbade erhält man eine violettrote Färbung. Verwendet man eine gleichkonzentrierte Resorcinlösung, so ist die Färbung weinrot, bei Verwendung von β -Naphthol gelb mit grüner Fluorescenz. Die Farbenreaktionen beruhen auf der Bildung von Glycerinaldehyd durch die Einwirkung des Broms auf den Allylkohol. Durch Erhitzen von 2,5 ccm dieser Glycerinaldehydlösung mit 5 ccm 0,6 proz. Bromwasser während 20 Minuten im siedenden Wasserbade und Verjagung des Überschusses an Brom erhält man eine Lösung von Dioxyceton, mit der alle Reaktionen desselben angestellt werden können¹⁾.

Allylkohol addiert direkt nur schwer nascierenden Wasserstoff aus alkalischer Lösung²⁾. Natriumamalgam, sowie Zink und Salzsäure sind ohne Einwirkung. Er verbindet sich dagegen direkt mit Chlor, Brom, Chlorjod, Cyan und Ammoniumsulfid. Durch Einwirkung von unterchloriger Säure entsteht α -Chlor- β -oxypropylalkohol. Durch Einwirkung von Zink und Schwefelsäure bei erhöhter Temperatur bilden sich durch H-Addition erhebliche Mengen Propylalkohol³⁾. Beim Erhitzen mit festem Kalihydrat auf 155—170° entsteht neben Alkohol, Ameisensäure und wahrscheinlich Propionsäure Propylalkohol⁴⁾. Beim Erhitzen mit Jod und Aluminiumschnitzeln entweicht Propylen neben Wasserstoff in großer Menge⁵⁾. Durch Reduktion mit Aluminiumspänen in 25 proz. Kalilauge entsteht Propylalkohol in einer Ausbeute von ca. 15%⁶⁾. Bei 130—150° sättigt sich der Allylkohol mit Hilfe fein verteilter Metalle durch Wasserstoffanlagerung unter Bildung von Propanol und Propanal⁷⁾. Unter dem katalytischen Einfluß des Platinmohrs sowie des kolloidalen Platins wird Allylkohol durch gasförmigen Wasserstoff reduziert⁸⁾. Leitet man Allylkohol zusammen mit überschüssigem Wasserstoff über auf eine Temperatur von 130—170° erhitztes Nickel, so erfolgt glatte Bildung von Propylalkohol mit einer geringen Menge von Propylaldehyd. Bei Anwendung von Kupfer oberhalb 180° vollzieht sich die gleiche Umwandlung, jedoch weniger glatt und langsamer⁹⁾. Durch feinverteiltes Kupfer bei einer Temperatur von 180—300° wird der Allylkohol zu über 50% in Propylaldehyd, zum geringen Teil in Acrylaldehyd und Wasserstoff verwandelt¹⁰⁾. Beim Kochen mit konz. Lösung von saurem Kaliumsulfid entsteht γ -Oxypropansulfosäure¹¹⁾. Bei vorsichtiger Oxydation bildet sich Glycerin, bei stärkerer Acrolein. Bei Oxydation mit Chromsäurelösung entsteht außer Acrolein noch Ameisensäure¹²⁾; bei Oxydation mit verdünnter Salpetersäure bildet sich Ameisensäure; im Rückstand bleibt Oxalsäure¹³⁾. Durch Kaliumpermanganat wird der Allylkohol zu Glycerin, Acrolein und Ameisensäure oxydiert¹⁴⁾. Über elektrolytische Oxydation des Allylkohols vgl. Law¹⁵⁾. Bei längerem Erhitzen mit 50 proz. Kalilauge auf 100° wird Allylkohol nicht verändert¹⁶⁾. Beim Erhitzen des Allylkohols auf 450° bildet sich kein Acrolein¹⁷⁾. Durch Phosphorpentoxyd und Schwefelsäure erfolgt heftige Einwirkung; es wird dabei kein Allylen abgeschieden¹⁸⁾.

1) Denigès, Bulletin de la Soc. chim. [4] **5**, 878 [1909].

2) Linnemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **7**, 867 [1874].

3) Linnemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **7**, 865 [1874].

4) Tollens, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **159**, 92 [1871].

5) Gladstone u. Tribe, Journ. Chem. Soc. **39**, 9 [1881].

6) Speranski, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **31**, 423; Chem. Centralbl. **1899** II, 181.

7) Mailhe, Chem.-Ztg. **31**, 1096 [1907].

8) Fokin, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **40**, 276 [1907]; zit. nach Chem. Centralbl. **1908**, 1996.

9) Sabatier, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **144**, 879 [1907].

10) Sabatier u. Senderens, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **136**, 983 [1903].

11) Marckwald u. Frahne, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 1864 [1898].

12) Rinne u. Tollens, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **159**, 110 [1871].

13) Kekulé u. Rinne, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **6**, 387 [1873].

14) Wagner, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 3351 [1888].

15) Law, Proc. Chem. Soc. **22**, 197 [1906].

16) Nef, Annalen d. Chemie **335**, 247 [1904].

17) Nef, Annalen d. Chemie **335**, 191 [1904].

18) Beilstein u. Wiegand, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 482 [1885].

Bariumverbindung $2(\text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{CH}_2\text{OH})\text{BaO}$. Sehr leicht löslich in Allylkohol. Die Lösung trocknet über Schwefelsäure zu einer amorphen Masse ein, die oberhalb 100° verkohlt. Die allylkoholische Lösung löst Bariumhydroxyd¹⁾.

Verbindung mit schwefliger Säure $\text{C}_3\text{H}_6\text{O} + \text{SO}_2$ ²⁾.

Verbindung mit Ferrocyanwasserstoffsäure³⁾. Schöne Krystalle, die 4 Mol. Alkohol enthalten.

Derivate: Allyläther $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O} = (\text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{CH}_2)_2\text{O}$. Entsteht bei Einwirkung von Natriumallylkoholat auf Allyljodid⁴⁾. Flüssigkeit vom Siedep. $94,3^\circ$ und einem spez. Gewicht von 0,8046 bei 18° .

Methylallyläther $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$. I. $\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH}_2$. Siedep. 46° , spez. Gew. 0,77 bei 11° ⁵⁾.

II. **Methylisopropenyläther, 2-Methoxypropen** $(1) \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{OCH}_3) : \text{CH}_2$.

Äthylallyläther $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$. I. $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH}_2$. Siedet bei $62,5^\circ$ ⁶⁾. Bei 64° ⁴⁾; bei 66 — 67° bei $742,9$ mm Druck⁷⁾. Kritische Temperatur 245° ⁸⁾. Erhitzt man den Äther mit 2proz. Schwefelsäure, so zerfällt er zum größten Teil in seine Komponenten, Allylkohol und Äthylalkohol. Sättigt man den Äther mit Salzsäuregas und erhitzt, so erfolgt Spaltung in Äthylchlorid und Allylchlorid. Wendet man Bromwasserstoff an, so resultieren als Spaltprodukte die entsprechenden Bromide⁹⁾. Bei Behandlung mit unterchloriger Säure entsteht Äthylchlorhydrin $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}(\text{OH}) \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$ vom Siedep. 230° ¹⁰⁾.

II. **Äthylisopropenyläther, 2-Äthoxypropylen** $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$. Entsteht durch Erhitzen einer Lösung von symmetrischem oder asymmetrischem Allylen in abs. Alkohol mit festem Kalihydrat auf 170 — 180° ¹¹⁾ Entsteht ferner aus Propylenbromid bei Einwirkung von alkoholischem Kali bei 170° . Bildet sich ferner durch Kochen von Acetondiäthylacetal mit Phosphorsäureanhydrid und Chinolin in fast quantitativer Ausbeute¹²⁾. Flüssigkeit bei 62 — 63° siedend. Spez. Gew. bei 0° 0,790; bei 20° 0,769. Konz. Jodwasserstoffsäure wirkt verharzend. Bei Behandlung mit 1proz. Schwefelsäure erfolgt Spaltung in Aceton und Äthylalkohol.

Propylallyläther $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O} = \text{C}_3\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_3\text{H}_7$. I. **Normalpropylallyläther** $\text{CH}_3\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH}_2$. Flüssigkeit bei 90 — 91° siedend. Spez. Gew. bei 0° 0,8004; spez. Gew. bei 20° 0,787. Durch Jodwasserstoffgas wird der Normalpropylallyläther in Allyljodid und Propylalkohol zerlegt.

II. **Isopropylallyläther** $(\text{CH}_3)_2 : \text{CH} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH}_2$. Flüssigkeit, bei 730 mm Druck bei 82 — 83° siedend. Spez. Gew. bei 0° 0,7905; bei 20° 0,7764. Bromwasserstoffgas zerlegt in Allylbromid und Isopropylalkohol.

Allylisoamyläther $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O} = (\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH}_2$. Flüssigkeit, bei 120° siedend⁶⁾.

Verbindungen mit Säuren: Allylnitrit $\text{NO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH}_2$. Eiskalter Allylkohol wird allmählich mit der äquivalenten Menge Glycerintrinitrit übergossen; das gebildete Allylnitrit wird vorsichtig abdestilliert, das Destillat mit verdünnter Kalilauge gewaschen, über Calciumnitrat entwässert und bei möglichst niedriger Temperatur rektifiziert¹³⁾. Flüssigkeit, vom spez. Gew. 0,9546 bei 0° , bei $43,5$ — $44,5^\circ$ siedend, bei -20° noch nicht erstarrend. Beim Erhitzen auf 100° explodiert der Dampf. Ist unlöslich in Wasser. Die Verbindung hält sich nur in völlig reinem Zustande, zersetzt sich schon beim Schütteln mit Wasser. Bei Behandlung mit Äthylalkohol bildet sich Äthylnitrit.

Allylnitrat $\text{NO}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH}_2$. Entsteht bei Behandlung von Allylbromid mit Silbernitrat. Flüssigkeit bei 106° siedend, vom spez. Gew. 1,09 bei 10° ¹⁴⁾.

1) Vincent u. Delachanal, Liebigs Jahresber. **1880**, 606.

2) Slonina, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **30**, 841 [1899]; Ref. Chem. Centralbl. **1899**, I, 249.

3) Chrétien u. Guinchant, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **136**, 1673 [1903].

4) Cahours u. Hofmann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **102**, 290 [1857].

5) Henry, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **5**, 455 [1872].

6) Berthelot u. Luca, Annales de Chim. et de Phys. [3] **48**, 291 [1856].

7) Brühl, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **200**, 178 [1880].

8) Pawlewski, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 2634 [1883].

9) Kischner, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **22**, 29 [1890].

10) Henry, Liebigs Jahresber. **1872**, 331.

11) Faworsky, Journ. f. prakt. Chemie [2] **37**, 532 [1888]; **44**, 215 [1891].

12) Claisen, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 1021 [1898].

13) Bertoni, Gazzetta chimica ital. **15**, 364 [1885].

14) Henry, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **5**, 452 [1872].

Allylschwefelsäure $C_3H_6SO_4 = CH_2 : CH \cdot CH_2 \cdot O \cdot SO_2 \cdot OH$. Bildet sich bei tropfenweisem Zusatz von konz. Schwefelsäure zu ungefähr dem gleichen Volumen Allylalkohol¹⁾. Zur Darstellung vgl. Czymanski²⁾.

Salze: Vgl. Czymanski²⁾.

Allylunterschweflige Säure $C_3H_5O_3S_2 = CH_2 : CH \cdot CH_2 \cdot S \cdot SO_3H$. Das Natriumsalz mit 1 Mol. Krystallwasser, in Tafeln krystallisierend, bildet sich beim Kochen einer wässrigen Lösung von unterschwefligsaurem Natrium mit einer alkoholischen Lösung vom Allylchlorid³⁾. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Beim Kochen mit Wasser tritt Zersetzung ein.

Triallylborat $C_9H_{15}BO_3 = B(OCH_2 \cdot CH : CH_2)_3$. Bildet sich beim Erhitzen von 1 T. Bortrioxyd mit 3—4 T. Allylalkohol auf 130°⁴⁾. Siedep. 168—175°. Siedep. bei 758,3 mm 177,3—179,3° (korr.). Spez. Gew. bei 8,3°, bezogen auf Wasser von 4° 0,93392. Brechungskoeffizient 1,43327⁵⁾. Spez. Gew. bei 0°, bezogen auf Wasser von 4°, 0,94209⁶⁾. In Tetrachlorkohlenstoff gelöst, vermag die Verbindung sechs Atome Brom aufzunehmen und in einen Körper $(C_3H_5Br_2)_3BO_3$ überzugehen. Dicke Flüssigkeit, die sich bei 120° zersetzt und durch Wasser in Borsäure und Dibrompropylalkohol aufgespalten wird.

Allylphosphorsäure $C_3H_7PO_4 = CH_2 : CH \cdot CH_2 \cdot O \cdot PO \cdot (OH)_2$. Man trägt zur Darstellung Phosphorpentoxyd in eine abgekühlte Lösung der gleichen Volumina Allylalkohol und wasserfreiem Äther ein. Nach 24 Stunden wird der Äther verjagt, der Rückstand in Wasser gelöst, und die wässrige Lösung zuerst mit Bariumcarbonat, dann mit Barythydrat neutralisiert. Es wird vom Ungelösten abfiltriert; beim Einengen des Filtrates krystallisiert das Bariumsalz, aus dem durch Zerlegung die freie Säure gewonnen wird. Sirupöse Flüssigkeit⁷⁾. Über Neutralisationswärme vgl. Cavalier⁸⁾.

Diallylphosphorsäure $C_6H_{11}O_4P = PO(OC_3H_5)_2OH$. Bildet sich aus rohem Triallylphosphat, das aus Silberphosphat und Allyljodid hergestellt wird, durch Kochen mit der berechneten Menge Bariumhydrat⁹⁾. Über Neutralisationswärme vgl. Cavalier¹⁰⁾. Beim Erwärmen wird die wässrige Lösung verseift.

Allylformiat $C_4H_6O_2 = CHO_2 \cdot C_3H_5$. Entsteht als Nebenprodukt bei der Darstellung der Ameisensäure aus Glycerin und Oxalsäure bei zu starker Erhitzung¹¹⁾. Scharf senfartig riechend, siedet bei 768 mm bei 83,6°. Spez. Gew. bei 18° 0,948.

Allylacetat $C_5H_8O_2 = C_2H_3O_2 \cdot C_3H_5$. Entsteht aus Allyljodid und Silberacetat. Farblose Flüssigkeit von stechend aromatischem Geruch, zwischen 98° und 100° siedend. Wird durch Kochen mit Kali verseift¹²⁾. Siedep. 105°¹³⁾, 103—104° bei 733,9 mm¹⁴⁾. Spez. Gew. 0,9376 bei 0°¹⁵⁾. Siedep. 103—103,5° bei 753,3 mm; spez. Gew. 0,8220 bei 103°, bezogen auf Wasser von 4°¹⁶⁾. Verbrennungswärme 655,828 Cal.¹⁷⁾

Allylpropionat $C_6H_{10}O_2 = C_3H_5O_2 \cdot C_3H_5$. Bei 733,8 mm bei 124—124,5° siedend¹⁸⁾.

Allylbutyrat $C_7H_{12}O_2 = C_4H_7O_2 \cdot C_3H_5$. Aus Silberbutyrat mit Allyljodid und darauffolgende Destillation. Ölige Flüssigkeit, bei 142,5—143° bei 772 mm Druck siedend¹²⁾¹⁸⁾¹⁹⁾.

Allylisobutytrat $C_7H_{12}O_2 = C_4H_7O_2 \cdot C_3H_5$. Flüssigkeit bei 766,4 mm zwischen 133,5° und 134° siedend.

1) Cahours u. Hofmann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **102**, 293 [1857].

2) Czymanski, Annalen d. Chemie **230**, 44 [1885].

3) Purgotti, Gazzetta chimica ital. **22**, I, 417 [1892].

4) Counciler, Journ. f. prakt. Chemie [2] **18**, 376 [1878].

5) Ghira, Gazzetta chimica ital. **23**, I, 456 [1893].

6) Ghira, Gazzetta chimica ital. **23**, II, 9 [1893].

7) Cavalier, Bulletin de la Soc. chim. [3] **13**, 885 [1895].

8) Cavalier, Compt. rend. de l'Acad. d. Sc. **126**, I, 1142 [1898].

9) Cavalier, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **124**, 92 [1897].

10) Cavalier, Bulletin de la Soc. chim. [3] **19**, 958 [1898].

11) Tollens, Zeitschr. f. Chemie **1866**, 518; **1868**, 441.

12) Cahours u. Hofmann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **102**, 295 [1857].

13) Zinin, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **96**, 361 [1855].

14) Brühl, Annalen d. Chemie **200**, 179 [1880].

15) Přibram u. Handl, Monatshefte f. Chemie **2**, 661 [1881].

16) Schiff, Annalen d. Chemie **220**, 109 [1883].

17) Luginin, Annales de Chim. et de Phys. [6] **8**, 132 [1886].

18) Schiff, Zeitschr. f. physiol. Chemie **1**, 385ff. [1877].

19) Berthelot u. Luca, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **100**, 360 [1856].

Allylvalerat $C_8H_{14}O_2 = C_5H_9O_2 \cdot C_3H_5$. Aus Jodallyl und valeriansaurem Silber¹⁾. Farblose Flüssigkeit mit aromatischem Geruch, die bei 767,4 mm bei 154—155° siedet²⁾.

Allylcyanat $NCO \cdot C_3H_5$. Bei Einwirkung von cyansaurem Silber auf Jodallyl. Durchsichtige farblose Flüssigkeit mit stechendem, zu Tränen reizendem Geruch, bei 82° siedend¹⁾.

Allyloxalat $C_8H_{10}O_4 = (C_3H_5)_2C_2O_4$. Durch Einwirkung von oxalsaurem Silber auf Jodallyl in Gegenwart von getrocknetem Äther³⁾. Spez. Gew. 1,055 bei 15,5°. Siedepunkt 215,5°⁴⁾; 217° bei 758,7 mm²⁾.

Allylbenzoat $C_6H_5 \cdot CO_2(C_3H_5)$. Wird erhalten durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Allylalkohol oder aus arzenosaurem Silber mit Allyljodid. Bernsteinengelbe Flüssigkeit, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Methylalkohol und Äther. Siedep. 228°²⁾.

Allylglycin $C_5H_9NO_2 = CH_2 : CH \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2)COOH$. Rhomboedrische Blättchen von süßem Geschmack, bei 250—252° (korr.) unter lebhafter Gasentwicklung schmelzend; ziemlich löslich in Wasser, fast unlöslich in abs. Alkohol⁵⁾.

Allylmercaptan $C_3H_6S = CH_2 : CH \cdot CH_2 \cdot SH$. Bei Einwirkung von Jodallyl auf eine Lösung von Kaliumsulfhydrat³⁾. Flüssigkeit, bei 90° siedend. Bei Behandlung mit Quecksilberoxyd entsteht die Verbindung C_3H_5SHgCl . Perlmutterglänzende Schuppen aus kochendem abs. Alkohol. Unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol und Äther⁶⁾.

Halogensubstitutionsderivate: **Chlorallylalkohol** C_3H_5ClO . a) α -Chlorallylalkohol, 2-Chlor-1-hydroxypropylen $CH_2 : CCl \cdot CH_2 \cdot OH$. Entsteht bei längerem Kochen des entsprechenden Chlorids mit verdünnter Kalilauge⁷⁾. Ferner beim Erhitzen des Jodids mit verdünntem Alkali oder Silberoxyd⁸⁾. Flüssigkeit, bei 136—140° siedend, mit schwach aromatischem Geruch; spez. Gew. 1,164. In Vitriolöl löslich unter Entwicklung von Salzsäuregas. Bei Destillation der Lösung mit Wasser erhält man Acetylcarbinol $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot OH$. — b) β -Chlorallylalkohol, 3-Chlor-1-hydroxypropylen $CHCl : CH \cdot CH_2 \cdot OH$. Entsteht beim Erhitzen des entsprechenden Chlorids mit 1 Mol. Kalilauge auf 100°⁹⁾. Stechend riechende Flüssigkeit, die auf die Haut stark blasenziehend wirkt, in Wasser wenig löslich. Siedep. 153° (korr.); spez. Gew. bei 15° 1,162.

2-(α -)Chlorallylnitrat $C_3H_4ClNO_3 = NO_3 \cdot CH_2 \cdot CCl : CH_2$. Bildet sich aus Chlorallyljodid und Silbernitrat⁸⁾. Flüssigkeit unlöslich in Wasser, bei 140° siedend.

Chlorallylacetate $C_5H_7ClO_2$. a) α -Chlororderivat $C_2H_3O_2 \cdot CH_2 \cdot CCl : CH_2$. Bildet sich aus α -Epidichlorhydrin $C_3H_4Cl_2$ mit Kaliumacetat¹⁰⁾. Siedep. 145°. — b) β -Chlororderivat $C_2H_3O_2 \cdot CH_2 \cdot CH : CHCl$. Entsteht aus β -Epidichlorhydrin $C_3H_4Cl_2$ und Kaliumacetat¹¹⁾. Siedet bei 156—159°.

Bromallylalkohole C_3H_5BrO . a) α -Bromallylalkohol, 2-Brom-1-Hydroxypropylen $CH_2 : CBr \cdot CH_2 \cdot OH$. Entsteht beim Erhitzen des Bromides mit der 3fachen Menge Wasser auf 130°¹²⁾. Flüssigkeit, bei 152° siedend, bei Behandlung mit Kalilauge resultiert Propargylalkohol. Siedep. bei 755 mm 153—154°¹³⁾. — b) β -Bromallylalkohol, 3-Brom-1-Hydroxypropylen $CHBr : CH \cdot CH_2 \cdot OH$. Bildet sich aus dem Acetat durch Behandlung mit festem Natronhydrat¹⁴⁾. Siedep. 169—170°; spez. Gew. bei 0° 1,59¹³⁾. Bei Behandlung mit Phosphorpentachlorid entsteht die Verbindung $CHBrCl \cdot CH_2Cl$; bei Behandlung mit Ätzkali entsteht Propargylalkohol.

3-(β -)Bromallylnitrat $C_3H_4BrNO_3 = NO_3CH_2CH : CHBr$ ¹⁴⁾. Entsteht aus Bromallylbromid $CHBr : CH \cdot CH_2Br$ bei Behandlung mit alkoholischem Silbernitrat. Siedepunkt zwischen 140—150°; spez. Gew. 1,5 bei 13°¹⁴⁾.

1) Cahours u. Hofmann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **102**, 295 [1857].

2) Schiff, Zeitschr. f. physiol. Chemie **1**, 385 ff. [1877].

3) Cahours u. Hofmann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **102**, 288 ff. [1857].

4) Kekulé u. Rinne, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **6**, 387 [1873].

5) Sörensen, Compt. rend. des travaux du Lab. de Carlsberg-Kopenhagen **6**, 137—192 zit. nach Chem. Centralbl. **1905**, II, 400—401.

6) Gerlich, Annalen d. Chemie **178**, 88 [1875].

7) Henry, Bulletin de la Soc. chim. **39**, 526 [1883].

8) Romburgh, Recueil d. travaux chim. des Pays-Bas **1**, 238 [1882].

9) Romburgh, Bulletin de la Soc. chim. **36**, 557 [1881].

10) Henry, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **5**, 454 [1872].

11) Martynow, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **8**, 1318 [1875].

12) Henry, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 404 [1881].

13) Lespieau, Annales de Chim. et de Phys. [7] **11**, 245 [1897].

14) Henry, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **5**, 453 ff. [1872].

Bromallylacetat $C_5H_7O_2Br$. a) β -**Bromderivat** $C_2H_3O_2 \cdot CH_2 \cdot CH : CHBr$. Entsteht aus β -Epidibromhydrin $C_3H_4Br_2$ bei Behandlung mit alkoholischem Kaliumacetat¹⁾. Spez. Gew. 1,57 bei 12°. Siedep. bei 760 mm 175—177°²⁾. — b) α -**Bromderivat** $C_2H_3O_2 \cdot CH_2 \cdot CBr : CH_2$. Bildet sich bei Behandlung von α -Epidibromhydrin mit Kaliumacetat. Flüssigkeit, bei 765 mm Druck bei 157—158° siedend²⁾.

α, β -**Dibromallylacetat** $C_5H_6Br_2O_2 = C_2H_3O_2 \cdot CH_2 \cdot CBr : CHBr$. Flüssigkeit, die bei 20 mm zwischen 106° und 109° siedet³⁾.

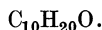
Jodallylalkohol $C_3H_5JO = CH_2 : CJ \cdot CH_2 \cdot OH$. Entsteht durch Erwärmen einer Lösung von Allylalkoholjodid $C_3H_5(OH)J_2$ in Chloroform⁴⁾. Nadeln vom Schmelzp. 160°, in Wasser unlöslich.

Alkohole aus Wollfett.⁵⁾

I.

Mol.-Gewicht 156,16.

Zusammensetzung: 76,84% C, 12,91% H, 10,25% O.



Vorkommen: Im Wollfett, in dessen alkalischen Abwässern bei der teilweisen Verseifung.

Darstellung: Die alkalischen Abwässer werden zum dicken Brei eingedampft und mit verdünntem Alkohol aufgenommen, wobei ein unlöslicher krystallinischer Rest zurückbleibt. Dieser wird erst mit verdünntem, dann mit starkem Alkohol ausgewaschen, mit Wasser aufgenommen und unter Zusatz von Schwefelsäure so lange gekocht, bis sich die ganze Masse an der Oberfläche in weichen grauen Krumen ansammelt. Die graue Masse wird abgehoben, in Wasser suspendiert und mit Äther gut ausgeschüttelt. Der im Äther unlösliche Teil wird aus abs. Alkohol wiederholt umkrystallisiert.

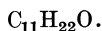
Physikalische und chemische Eigenschaften: Weißes, geschmack- und geruchloses Pulver, unlöslich in Wasser, Äther, Mineralsäuren und Alkalien, leicht löslich in kochendem mit Alkohol, Chloroform, Benzol, Benzin und ähnlichen Lösungsmitteln, beim Erkalten fast quantitativ wieder ausfallend. Leicht löslich in Eisessig, beim Erkalten in kleinen Nadeln ausfallend. Aus wässrigem Alkohol mikroskopisch derbblättriges Krystallpulver mit $\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser. Sehr hygroskopisch. Schmelzp. 105—109°. In konz. Schwefelsäure bei gelinder Wärme mit hellgelber Farbe löslich. Gibt weder Cholesterin- noch Isocholesterinreaktion. Bei der Oxydation mit Chromsäure wird eine noch nicht näher untersuchte Säure gebildet. Addiert Brom.

Derivate: Acetylderivat. Wird erhalten durch vorsichtigen Zusatz von konz. Schwefelsäure zur Lösung in Essigsäureanhydrid bei gelinder Wärme, bis die Lösung sich dunkel färbt. Durch Zusatz von verdünntem Alkohol wird die Verbindung gallertartig ausgefällt.

II. 5)

Mol.-Gewicht 170,18.

Zusammensetzung: 77,57% C, 13,03% H, 9,40% O.



Vorkommen: Im Wollfett wie I.

Darstellung: Der bei der Ausschüttelung der grauen Masse mit Äther (s. bei I) erhaltene ätherische Auszug wurde abdestilliert und der Rückstand 3 mal aus Alkohol umkrystallisiert.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Kleine, sternförmig zusammengefügte Nadeln, bei 82—87° unverändert schmelzend und bei 83—80° wieder krystallinisch erstarrend. Die im Vakuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz ist nicht hygroskopisch. Der Alkohol ist in seinem Verhalten dem unter I beschriebenen außerordentlich ähnlich und wie dieser als ungesättigter Alkohol der Reihe $C_nH_{2n}O$ aufzufassen, dessen nächsthöheres Glied der Lanolinalkohol ist.

1) Henry. Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **5**, 453 ff. [1872].

2) Lespieau, Annales de Chim. et de Phys. [7] **11**, 245 [1897].

3) Lespieau, Annales de Chim. et de Phys. [7] **11**, 261 [1897].

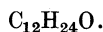
4) Hübner u. Lellmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 207 [1881].

5) Darmstaedter u. Lifschütz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 3133—3135 [1895].

Lanolinalkohol.¹⁾

Mol.-Gewicht 184,19.

Zusammensetzung: 78,18% C, 13,13% H, 8,69% O.

**Vorkommen:** Im Lanolin Liebreich.

Darstellung: Das Lanolin wird mit alkoholischer Natronlauge verseift, und nun durch Äther das Cholesterin, Isocholesterin usw. entfernt. Durch Zusatz von Schwefelsäure werden die Seifen zerlegt, und das Reaktionsprodukt mit Äther behandelt. Die Fettsäuren gehen hierbei in den Äther, der Lanolinalkohol bleibt im Rückstand und wird durch Filtration von den gelösten Bestandteilen getrennt.

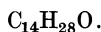
Physikalische und chemische Eigenschaften: Aus Chloroform weißes, geruchloses Krystallpulver. Löslich in warmem Alkohol, Benzin und Chloroform, wenig löslich in der Kälte, unlöslich in Äther. Schmelzp. 102—104°. Unlöslich in Pottasche. Gibt keine Reaktionen des Cholesterins und des Isocholesterins; hat keine Jodzahl.

Derivate: Benzoylderivat. Durch 2stündiges Behandeln des Lanolinalkohols mit einem Überschuß von Benzoesäureanhydrid während 2 Stunden auf 200° im geschlossenen Rohr, Lösen des Reaktionsproduktes in Alkohol und Fällern mit Äther. Weiße wachsartige Masse, löslich in Alkohol, unlöslich in Äther, bei 65—66° schmelzend. Durch Behandlung mit Natriumäthylat zerfällt der Ester in Benzoesäure und Lanolinalkohol.

Glutinol.²⁾

Mol.-Gewicht 212,22.

Zusammensetzung: 79,12% C, 13,13% H, 7,75% O.

**Vorkommen:** Im Blattwachs der Erle, *Alnus glutinosa*.

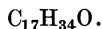
Darstellung: Der dünne Firniß, der die Blätter der Erle bedeckt, wird durch rasches Behandeln mit lauwarmem Benzol-Toluol abgewaschen. Nach Verdunsten des Lösungsmittels verbleibt ein harter, dunkelgrünlichgrauer Lack, der sich in warmem Benzol leicht löst. Durch Behandlung mit siedendem Petroläther geht das Harz zum Teil in Lösung; beim Verdunsten krystallisiert der Alkohol aus.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Aus Petroläther Krystalle, aus Alkohol voluminöse, feinblättrige Krystallflocken, bei 70—71° schmelzend. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol. Aus konz. Benzollösung fast kolloidal erstarrend. Gibt nicht Salkowskis Cholesterinreaktion.

Vitol.³⁾

Mol.-Gewicht 254,27.

Zusammensetzung: 80,23% C, 13,47% H, 6,30% O.

**Vorkommen:** In den Blättern des Weinstocks.

Darstellung: Im Juli gepflückte Weinblätter werden mit Schwefelkohlenstoff kalt erschöpft und der Abdampfrückstand solange mit kaltem Alkohol behandelt, bis dieser nicht mehr gefärbt wird. Der in kaltem Alkohol unlösliche Rückstand wird in Benzin gelöst, mit Tierkohle behandelt und diese Behandlung mehrere Male wiederholt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Aus Benzin weißer, krystallinischer Körper, der bei 74° schmilzt und bei 300° destilliert³⁾.

1) Marchetti, Gazzetta chimica ital. **25**, 45—47 [1895].

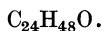
2) Euler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 1760—1763 [1907].

3) Etard, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **114**, 364—366 [1892].

Cerosin.

Mol.-Gewicht 352,39.

Zusammensetzung: 81,73% C, 13,73% H, 4,54% O.



Vorkommen: Findet sich auf der Oberfläche der Rinde des Zuckerrohres, besonders der violetten Varietät und bildet daselbst einen weißen oder graugrünen adhärierenden Staub¹⁾. Das Zuckerrohr von Otahiti und das kreolische Rohr enthalten nur sehr geringe Mengen²⁾. Ein gleicher Körper findet sich in der Cera de los Andaquies aus der Gegend des Amazonenstromes.

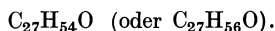
Darstellung: Der von der Rinde abgeschabte staubförmige Körper wird wiederholt mit kaltem Alkohol gewaschen, der verbleibende weiße Rückstand in kochendem Alkohol gelöst, und die beim Erkalten gewonnenen Krystalle mit Wasser gewaschen³⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Feine, perlmutterglänzende, sehr leichte Blättchen, nicht fettend und zwischen den Fingern nicht erweichend. Schmilzt bei 82°. Unlöslich in Wasser, fast unlöslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in siedendem Alkohol; unlöslich in kaltem, schwer löslich in heißem Äther. Kochen mit konz. Kalilauge ist unwirksam. Durch Erhitzen mit Natronkalk auf 250° bildet sich eine kristallisierte Säure, die Cerosinsäure, bei 93,5° schmelzend, sehr wenig löslich in Alkohol und Äther, deren Analysenzahlen auf die Formel $\text{C}_{24}\text{H}_{48}\text{O}_2$ stimmen.

Hippokoprosterin, Chortosterin.

Mol.-Gewicht 394,43.

Zusammensetzung: 82,14% C, 13,80% H, 4,06% O.



Vorkommen: In dem Kot der Pferde⁴⁾, sowie auch in dem anderer mit Gras gefütterter Herbivoren (Kuh, Schaf, Kaninchen)⁵⁾.

Darstellung: Die getrockneten Faeces der genannten Tiere werden 5—6 Tage lang mit Äther extrahiert, und das ätherische Extrakt sodann mit alkoholischem Natriumäthylat verseift, wobei darauf zu achten ist, daß die Alkoholmenge stets nur den 10.—12. Teil des Äthervolumens beträgt. Nach gutem Umschütteln wird 20 Stunden stehen gelassen. Die Seifen werden abfiltriert, mit Äther nachgewaschen und das Filtrat zunächst mit der gleichen Menge Wasser, darauf mit kaliumcarbonathaltigem Wasser geschüttelt; die ätherische Lösung wird abgehoben, getrocknet und abgedampft. Der Rückstand wird durch Tierkohle entfärbt, in Äther gelöst und durch Alkohol gefällt, endlich durch Umkrystallisieren aus Benzin oder Essigäther und aus Äther gereinigt. Die Ausbeute beträgt ca. 0,2%, bezogen auf das Gewicht der angewandten trockenen Faeces⁵⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Leichte, weiße Masse, die sich beim Pulvern zusammenballt, sich beim Sieden leicht in fast allen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Wasser löst. In Benzin von 16° löst sich 0,32%. Aus Alkohol, Methylalkohol, Essigäther, Eisessig, Essigsäureanhydrid fällt die Verbindung als eine weiße, gelatinöse Masse, aus Äther, Petroläther, Benzin, Chloroform als weißes Pulver. Aus konz. Lösungen scheiden sich mikroskopische, sternförmig gruppierte Nadeln oder Rosetten aus; beim langsamen Verdunsten der ätherischen Lösung große, durchscheinende Krystallmassen. Schmilzt bei 78,5—79,5°, erstarrt bei 77°. Ist als gesättigter Alkohol aufzufassen⁵⁾. Die Hydroxylgruppe ist nicht leicht durch Chlor ersetzbar: Phosphorpentachlorid wirkt in der Kälte nicht ein, ebensowenig Thionylchlorid. Absorbiert in Schwefelkohlenstoff gelöst kein Brom; Brom ist auch im geschlossenen Rohr bei 100° ohne Wirkung. Beim Erhitzen mit Brom auf 170° entstehen Substitutionsprodukte. Der Körper ist optisch inaktiv, er gibt auch keine Farbenreaktionen; die von Bondzynski und Humnicki angegebenen cholesterinartigen Reaktionen, ebenso die von denselben

1) Avequin, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **37**, 170—173 [1841].

2) Lewy, Annales de Chim. et de Phys. [3] **13**, 451—457 [1845].

3) Dumas, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **37**, 173—174 [1841].

4) Bondzynski u. Humnicki, Zeitschr. f. physiol. Chemie **22**, 409 [1896/97].

5) Dorée u. Gardner, Proc. Roy. Soc. **80** B, 212—226 [1908].

angegebene geringe Rechtsdrehung dürfte auf Verunreinigungen zurückzuführen sein. Der Alkohol hat mit dem Cholesterin keinerlei Verwandtschaft, ist vielmehr als ein Alkohol aus Gras aufzufassen, weshalb es empfehlenswert ist, den Namen Hippokoprosterin aufzugeben und dafür den von Dorée und Gardner vorgeschlagenen Namen Chortosterin zu benutzen.

Derivate: Acetat $C_{27}H_{53}O \cdot CO \cdot CH_3$ (oder $C_{27}H_{55}O \cdot COCH_3$). Wird erhalten durch $\frac{1}{2}$ stündiges Erhitzen von 2 T. geschmolzenem essigsäurem Natrium, 5–6 T. Essigsäureanhydrid und 1 T. Chortosterin. Durchscheinende, leicht zusammenballende Masse aus Essigäther, bei 61–62° schmelzend.

Benzoylderivat $C_{27}H_{53}O \cdot CO \cdot C_6H_5$ (oder $C_{27}H_{55}O \cdot COC_6H_5$). Entsteht durch 2 stündiges Erhitzen gleicher Teile Chortosterin und Benzoesäureanhydrid auf 60°. Aus Essigäther mikroskopische Nadeln, leicht löslich in Äther, Petroleum, Benzin, sehr wenig löslich in Alkohol und Essigäther. Schmelzp. 58,5–59,5°. Optisch inaktiv.

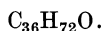
Cinnamoylderivat $C_{27}H_{53}O \cdot CO \cdot C_8H_7$ (oder $C_{27}H_{55}O \cdot COC_8H_7$). Entsteht durch 1 stündiges Erhitzen von 5 T. Chortosterin mit 3 T. Cinnamoylchlorid auf 240° und Auskochen des Reaktionsproduktes mit Alkohol. Nadelförmige Krystalle, bei 62° schmelzend, leicht löslich in Benzin, wenig löslich in Essigäther und Petroleum, sehr wenig löslich in Alkohol.

Alkohole? aus Cochenille.¹⁾

I.

Mol.-Gewicht 520,58.

Zusammensetzung: 82,98% C, 13,94% H, 3,08% O.



Vorkommen: Im Fett der Cochenille, das sich in dieser in einer Menge von 12–14% findet.

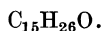
Darstellung: Das Fett wird mit Kaliumhydroxyd unter Zusatz von Alkohol verseift, und nach dem Abdampfen des Alkohols die Fettsäuren mit Schwefelsäure ausgeschieden. Diese werden nochmals mit Kaliumhydrat verseift und die Seifenlösung wiederholt mit Äther ausgeschüttelt. Beim Abdampfen hinterbleibt eine gelbe, wachsähnliche Masse von aromatischem Geruch, die wiederholt heiß mit verdünnter Kalilauge gewaschen wird.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Aus heißem Alkohol umgelöst lockere, weiße Masse, aus mikroskopisch kleinen Nadeln bestehend, mit eigentümlichem Geruch, vom Schmelzp. 66,6°.

II.

Mol.-Gewicht 222,21.

Zusammensetzung: 81,00% C, 11,80% H, 7,20% O.



Vorkommen: Im Fett der Cochenille.

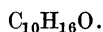
Darstellung: Aus der beim Umkrystallisieren von I bleibenden alkoholischen Mutterlauge wird nach Abdampfen des Alkohols und Zusatz von viel Wasser eine halb feste Masse abgeschieden, die beim Schütteln von Äther aufgenommen wird. Wird die ätherische Lösung zur Trockne abgedampft, so hinterbleibt ein trübes Öl, das beim Abkühlen zu einer durchscheinenden Masse erstarrt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Amorphe, durchscheinende Masse, schon bei Handwärme schmelzend.

Anthemol.

Mol.-Gewicht 152,13.

Zusammensetzung: 78,88% C, 10,60% H, 10,52% O.



Vorkommen: Im Römisch-Kamillenöl als Ester der Angelicasäure und der Tiglinsäure.

Darstellung: Es findet sich bei der fraktionierten Destillation des Kamillenöls in dem über 220° nicht ohne Zersetzung siedenden Teil. Die bei dieser Temperatur zurückgebliebene

¹⁾ Raimann, Sitzungsber. d. Wiener Akad. 92 II, 1128–1129 [1886].

dicke, dunkelbraune Flüssigkeit wird direkt in zugeschmolzenen Röhren mit Kalilauge verseift und die darin enthaltenen Säuren und Alkohole mit Wasserdampf abdestilliert. Das so abdestillierte Öl wird in einen kleineren, bei 152—153° siedenden Teil, der als ein Hexylalkohol identifiziert wurde und in einem größeren Teil, der gegen 214° nicht ohne Zersetzung siedet, zerlegt. Dieser Teil ist das Anthemol.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Dicke farblose Flüssigkeit von eigenlichem, campherartigem Geruch, mit dem Campher isomer. Siedet zwischen 213,5° und 214,5° bei 760 mm nicht ohne Zersetzung. Kommt im Kamillenöl als Angelica- oder Tiglinsäureester vor.

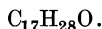
Derivate: Acetat $C_{10}H_{15}O \cdot C_2H_3O$. Durch Kochen des Anthemols während einiger Stunden mit überschüssigem Essigsäureanhydrid und Destillieren des Reaktionsproduktes. Dickflüssiges Öl, zwischen 234° und 236° siedend.

Durch eine Mischung von Kaliumbichromat und verdünnter Schwefelsäure wird das Anthemol vollständig zu Kohlensäure und Wasser verbrannt, durch verdünnte Salpetersäure wird es nur langsam angegriffen; neutralisiert man das destillierte Reaktionsprodukt und fällt mit Salzsäure aus, so scheidet sich eine schwer lösliche, noch gelb gefärbte Säure ab, die nach Behandlung mit etwas Zinn und Salzsäure und Umkrystallisieren aus siedendem Wasser als Paratoluylsäure, Schmelzp. 175—176°, identifiziert wurde. Außerdem wurde bei der Oxydation noch Terephthalsäure gebildet, wahrscheinlich auch noch Terebinsäure oder eine andere ähnliche¹⁾.

Ficocerylalkohol.

Mol.-Gewicht 248,22.

Zusammensetzung: 82,19% C, 11,37% H, 6,44% O.



Vorkommen: Findet sich im Gondangwachs (Cera Fici), das von dem Gondangbaum, einem wilden Feigenbaum, *Ficus ceriflua* Jungh. (*Ficus subracemosa* Bl.), gewonnen wird.

Darstellung: Das rohe Wachs wird zuerst mit Schwefelkohlenstoff behandelt, sodann mit verdünnter Pottaschelösung, wodurch Farbstoff entfernt wird. Das so gereinigte Harz wird ziemlich lange mit alkoholischer Kalilauge verseift. Beim Abkühlen scheidet sich der unreine Alkohol als krystallinische Masse ab. Durch Auspressen wird die Mutterlauge möglichst entfernt, und durch Kochen mit Wasser vorhandene Beimischungen entzogen. Der ungelöst bleibende Rückstand, der einen Schmelzp. von 190° zeigt, wird wiederholt aus heißem Alkohol umkrystallisiert, wobei der Schmelzpunkt sich erhöht.

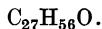
Physikalische und chemische Eigenschaften: Weiße, krystallinische Masse von sammetartigem Aussehen. Schmelzp. 198°²⁾.

Alkohole? aus *Ficus gummiflua*.

I.

Mol.-Gewicht 396,45.

Zusammensetzung: 81,73% C, 14,23% H, 4,04% O.



Vorkommen: Im Wachs (vielleicht der getrocknete Milchsaff) von *Ficus gummiflua* (Carnaubawachs).

Darstellung: Das Wachs wird durch Kochen mit Wasser vom Farbstoff befreit. Die erhaltene, fast weiße Masse wird mit kaltem Äther behandelt, und durch Zufügen von Alkohol bis zum bleibenden Niederschlag die Verbindung gewonnen.

Physikalische und chemische Eigenschaften: In kaltem Alkohol und Äther schwer löslich, leicht löslich in warmem Äther und beim Abkühlen hieraus krystallinisch erstarrend. Schmelzp. 62°. Bei Behandlung mit Phosphorpentachlorid wird unter gleichzeitiger Bildung von Salzsäure und Phosphoroxchlorid ein Chlorür gebildet. Bei Behandlung mit Acetylchlorid entsteht ein bei 57° schmelzendes, undeutlich krystallisierendes Acetat.

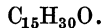
¹⁾ Köbig, *Annalen d. Chemie* **195**, 104—107 [1879].

²⁾ Greshoff u. Sack, *Recueil des travaux chim. des Pays-Bas et de la Belg.* **20**, 65—67 [1901].

II.

Mol.-Gewicht 226,24.

Zusammensetzung: 79,56% C, 13,37% H, 7,07% O.



Vorkommen: Im Wachs von *Ficus gummiflua*.

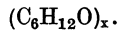
Darstellung: Fällt man die ätherische Lösung des Wachses mit Alkohol (s. oben) und engt das Filtrat vom Niederschlage ein, so erhält man ein Gemisch des unter I beschriebenen Alkohols und eines anderen leichter löslichen. Durch wiederholte Lösung in Äther und wiederholte Fällung mit Alkohol, endlich durch fraktionierte Krystallisation aus kaltem Äther; kann man den leichter löslichen Anteil rein erhalten.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Kleine, warzenförmige Krystalle aus einem Gemisch von Äther und Alkohol; in Alkohol leichter löslich als I. Schmelzp. 73°. Verhält sich gegen Acetylchlorid und Phosphorpentachlorid ebenso wie der unter I beschriebene Alkohol. Die Lösung des Acetats bleibt flüssig.

III.

Mol.-Gewicht 100,10 · x.

Zusammensetzung: 71,93% C, 12,09% H, 15,98% O.



Vorkommen: Im Wachs von *Ficus gummiflua* (Carnaubawachs).

Darstellung: Das vom Farbstoff befreite Wachs wird der trockenen Destillation unterworfen, wobei ein Gemenge eines krystallinischen und eines ölförmigen Körpers übergeht. Durch Abpressen zwischen Fließpapier und Umkrystallisieren aus Petroläther wird der krystallinische Körper rein erhalten.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Perlmutterglänzende Schuppen aus Petroläther, bei 62° schmelzend, fast unzersetzt bei 345—354° siedend. Das krystallinische Acetat schmilzt bei 57°. Bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure entsteht eine Säure vom Schmelzp. 62°, die aus Alkohol in Warzen krystallisiert. Das Barytsalz der Säure enthielt 15,9% Barium¹⁾.

¹⁾ Kessel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 2112—2115 [1878].

Zweiwertige Alkohole der aliphatischen Reihe.

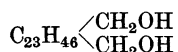
Von

Ludwig Pincussohn-Berlin.

Unbenannter Alkohol.

Mol.-Gewicht 384,42.

Zusammensetzung: 78,04% C, 13,64% H, 8,32% O.



Vorkommen: Im Carnaubawachs¹⁾.

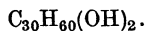
Darstellung: Durch Extraktion des Natronsalzes mit organischen Lösungsmitteln (Petroläther) und wiederholtes Umkrystallisieren der am höchsten schmelzenden Fraktion aus Petroläther.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Aus einem Gemisch von Benzol und Äther rein weißes, fein krystallinisches Pulver vom Schmelzp. 103,5—103,8°. Ziemlich schwer löslich in siedendem Petroläther, leichter in einem Gemisch von Benzol und Äther. Durch Erhitzen mit Natronkalk bildet sich die Dicarbonsäure $\text{C}_{23}\text{H}_{46}(\text{COOH})_2$. Das Bleisalz derselben ist unlöslich in siedendem Äther, Alkohol, Benzol; kaum löslich in siedendem Toluol; leicht löslich in siedendem Eisessig. Zersetzt sich beim Erhitzen auf 125°.

Coccerylalkohol.

Mol.-Gewicht 454,50.

Zusammensetzung: 79,21% C, 13,75% H, 7,04% O.



Vorkommen: In der Cochenille, gebunden an Coccerylsäure²⁾.

Darstellung: Cochenille wird wiederholt mit Benzol ausgekocht, um den Coccerylester zu extrahieren. Der auskrystallisierende Ester wird wiederholt aus Benzol oder Eisessig umkrystallisiert, das Produkt durch längeres Kochen mit konzentrierter, alkoholischer Kalilauge verseift, die erhaltene Lösung mit Wasser, versetzt und der Alkohol verdunstet. Der Rückstand wird mit Salzsäure behandelt, der gewaschene Niederschlag in Alkohol gelöst, mit Chlorcalciumlösung gefällt, und der erhaltene Niederschlag mit Alkohol ausgekocht. Aus Alkohol krystallisiert dabei fast reiner Coccerylalkohol.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Aus Alkohol Krystallpulver vom Schmelzp. 101—104°. Bei der Oxydation mit Chromsäure entsteht eine Pentadecylsäure $\text{C}_{15}\text{H}_{30}\text{O}_2$ vom Schmelzp. 59—60°.

Derivat: Coccerinsäurecoccerylester $(\text{C}_{28}\text{H}_{56}\text{COO})_2 \cdot \text{C}_{30}\text{H}_{60}$. Findet sich im Cochenillewachs²⁾. Aus Alkohol atlasglänzende, dünne Blättchen vom Schmelzp. 106°. Fast unlöslich in kaltem Alkohol und Äther, sehr schwer löslich in kaltem Benzol und Eisessig.

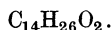
¹⁾ Stürck, Annalen d. Chemie **223**, 283 [1884].

²⁾ Liebermann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 1981 [1885].

Glutanol.

Mol.-Gewicht 226,21.

Zusammensetzung: 74,23% C, 11,60% H, 14,17% O.



Vorkommen: Im Blattwachs von *Alnus glutinosa*.

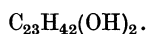
Darstellung: Das aus dem Blattwachs von *Alnus glutinosa* gewonnene Harz (vgl. Glutanol S. 490) wird in warmem Benzol gelöst; aus der konz. Lösung wird mit Äther der Alkohol als sandig-krystallinische Masse ausgefällt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Krystallmasse, bei 76° schmelzend, etwas weniger löslich als Glutanol, sonst aber diesem ähnlich. Gibt die Cholesterinreaktionen nicht¹⁾.

Vitoglykol.

Mol.-Gewicht 352,35.

Zusammensetzung: 78,33% C, 12,59% H, 9,08% O.



Vorkommen: Wie Vitol (S. 490) in Weinblättern.

Darstellung: Der bei der Vitoldarstellung in kaltem Alkohol lösliche Teil des Schwefelkohlenstoffextraktes wird abgedampft, und der Rückstand mit Alkali und Äther behandelt. Das Vitoglykol findet sich in der ätherischen Schicht.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Weißer, krystallinischer Körper²⁾.

¹⁾ Euler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 1760—1763 [1907].

²⁾ Etard, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **114**, 364—366 [1892].

Dreiwertige Alkohole der aliphatischen Reihe.

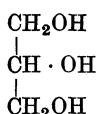
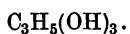
Von

Ludwig Pincussohn - Berlin.

Glycerin.

Mol.-Gewicht 92,06.

Zusammensetzung: 39,10% C, 8,76% H, 52,14% O.



Vorkommen: Es bildet, an Fettsäuren gebunden, einen Bestandteil aller Fette und Öle.

Bildung: Bei der alkoholischen Gärung der Kohlenhydrate¹⁾. Bei der Verseifung der Fette und Öle. Durch Oxydation von Allylalkohol mit Kaliumpermanganat²⁾. Synthetisch aus Glyceriltrichlorid durch Erhitzen mit Wasser auf 170°³⁾. Aus Hefe, auch bei Ausschluß einer alkoholischen Gärung⁴⁾. Aus Tribromhydrin (Beweis der Konstitutionsformel). Durch Einwirkung von Silberacetat findet Umsetzung in Bromsilber und Triacetin statt, das von Baryt in Bariumacetat und Glycerin zerlegt wird⁵⁾.

Darstellung: Diese erfolgt aus den in der Natur vorkommenden Fetten oder Ölen durch Verseifung⁶⁾. Nach dem alten Verfahren von Scheele werden gleiche Gewichtsteile Baumöl und Bleiglätte in einem Kessel mit etwas Wasser vermischt und unter Umrühren und Ersatz des verdampften Wassers so lange gekocht, bis die Bildung des Bleipflasters vollendet ist. Das Gemisch wird noch warm mit heißem Wasser übergossen, tüchtig umgerührt und stehen gelassen, damit sich das Glycerin möglichst vollständig von dem Bleipflaster trennen kann. Die abgossene Glycerinlösung, die noch erhebliche Mengen von Bleioxyd gelöst enthält, wird zur Entfernung dieser mit Schwefelwasserstoff behandelt, und die restierende Lösung zur Entfernung des Wassers eingedampft. Die Verseifung der Fette kann auch durch Natronlauge erfolgen; die gebildete Seife wird ausgesalzen, die untenstehende Flüssigkeit genau mit Salzsäure und Schwefelsäure neutralisiert. Aus dem Salzurückstand wird das gebildete Glycerin mit 90 proz. Alkohol extrahiert. Ferner durch Zerlegung der Fette mit heißem Wasser unter Anwendung von Druck. Im Großen wird Glycerin als Nebenprodukt bei der Seifen- und Stearinsäurefabrikation aus Fetten gewonnen. Die Fette werden mit 1—3 proz. Kalk oder besser Magnesia und Wasser im Autoklaven bei 8—10 Atm. verseift und das glycerinhaltige Wasser von den Fettsäuren getrennt, im Vakuum eingedampft und gereinigt. Nach Glaser⁷⁾ werden zur Gewinnung von Glycerin aus Seifenunterlaugen diese zunächst durch Zusatz von Kalkmilch von Seife befreit, von dem Niederschlag abgezogen, bis zur Sättigung mit Kochsalz eingedampft, genau mit Salzsäure neutralisiert, wobei sich noch eiweißartige Stoffe abscheiden, und dann, um die letzten Spuren von gelöst gebliebenen seifigen Stoffen auszufällen, mit Salzen und darauf Oxyden von Metallen (Eisen, Mangan, Chrom, Zink, Aluminium, Zinn, Kupfer) versetzt. Die von den Niederschlägen getrennte Lauge wird bis zur Krystallisation

1) Pasteur, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **106**, 388 [1858].

2) Wagner, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 3351 [1888].

3) Friedel u. Silva, Bulletin de la Soc. chim. (2) **20**, 98 [1873].

4) Udransky, Zeitschr. f. physiol. Chemie **13**, 549 [1889].

5) Würtz, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **102**, 339 [1857].

6) Burgemeister, Das Glycerin. Berlin 1871.

7) Glaser, Jahresber. üb. d. Fortschritte d. chem. Technologie **1890**.

des Kochsalzes eingedampft und schließlich auf Rohglycerin konzentriert. Das gewonnene Produkt wird mit überhitztem Wasserdampf destilliert und so gereinigt. — Durch Spaltung von Ölen und Fetten mittels eines in den Ricinussamen enthaltenen fettspaltenden Fermentes nach dem Verfahren von Connstein, Hoyer und Wartenberg¹⁾. Versetzt man Fette mit einer Emulsion von Preßkuchen der Ricinusölpresserei und Wasser bei schwach saurer Reaktion, so findet schon bei einer Temperatur von 15—20°, in den meisten Fällen zweckmäßiger und schneller bei einer solchen von 35—40°, eine Spaltung in Fettsäuren und Glycerin statt. Das hierbei gewonnene Glycerin hat eine Konzentration von 40—50% und enthält als Verunreinigung außer geringen Mengen von Salzen mäßige Quantitäten von Eiweißstoffen, die ohne Schwierigkeit entfernt werden können. Über Gewinnung des Glycerins aus den Rückständen der alkoholischen Gärung (vgl. 2) und 3). Auf die vielen Modifikationen der Glycerindarstellung kann hier nicht eingegangen werden. Siehe noch Verfahren zur Gewinnung von Glycerin aus Destillationsrückständen vergorener Massen⁴⁾. Gewinnung von Glycerin durch alkoholische Gärung⁵⁾. Über Gewinnung von Glycerin aus Seifenunterlaugen (vgl. Nagel⁶⁾). Über Extraktion des Glycerins bei der Fabrikation von Alizarinöl⁷⁾.

Bestimmung: Zum qualitativen Nachweis dient der beim raschen Erhitzen auftretende unangenehme, charakteristische Geruch nach Acrolein, der auch beim Erhitzen der Glyceride entsteht. Der Geruch tritt noch deutlicher auf, wenn man reines Glycerin vorher mit wasserentziehenden Substanzen, z. B. mit dem doppelten Gewichte sauren Kaliumsulfats mischt. Eine mit Glycerin oder mit glycerinhaltiger Flüssigkeit befeuchtete Boraxperle färbt die Flamme grün. Glycerin treibt Borsäure aus Boraxlösungen aus. Versetzt man die zu prüfende Flüssigkeit und eine Boraxlösung mit einigen Tropfen Lackmüstinktur und vermischt die beiden Flüssigkeiten, so tritt Rotfärbung auf. Die Flüssigkeit wird beim Erwärmen blau, beim Erkalten wieder rot. Kupferoxyd wird von Glycerin nicht gelöst; mit Glycerin in genügender Menge versetzte Kupfersalzlösungen geben mit Kalilauge eine dunkelblaue Färbung, aber keinen Niederschlag. Wird Glycerin mit Silbernitratlösung im kochenden Wasserbad erwärmt und mit einigen Tropfen Ammoniak versetzt, so wird Silber ausgeschieden; wird jedoch zuerst Ammoniak zugesetzt und dann erwärmt, so findet keine Reduktion statt; nach Zusatz von Kalihydrat oder Natronhydrat wird sofort Silber ausgeschieden. Beim Erwärmen von Glycerin mit Phenolen und Vitriolöl auf 120° bilden sich Farbstoffe (Glycerine). Erhitzt man nach Reichl in einem Reagensglas zwei Tropfen Glycerin, zwei Tropfen geschmolzenes Phenol und ebensoviel Schwefelsäure vorsichtig etwas über 120°, so bildet sich in der harzartigen Schmelze bald eine braune, feste Masse, die sich nach dem Abkühlen mit prachtvoll karmoisinroter Farbe in Ammoniak löst. Kocht man eine kleine Menge der auf Glycerin zu untersuchenden Substanz mit wenig Pyrogallol und mehreren Tropfen einer 50 volumproz. Schwefelsäure, so färbt sich die Flüssigkeit bei Gegenwart von Glycerin deutlich rot, nach Zusatz von Zinnchlorid violett. Kohlenhydrate und einige Alkohole geben ähnliche Färbungen.

Weitere Reaktionen zum Nachweis und zur Identifizierung des Glycerins (Denigès)⁸⁾. Man überführt das Glycerin zunächst in Dioxyceton. Hierzu bringt man höchstens 0,1 g Glycerin in ein größeres Reagensglas, setzt 10 ccm einer frisch bereiteten Lösung von 0,3 ccm Brom in 100 ccm Wasser hinzu, erhitzt 20 Minuten im siedenden Wasserbad, verjagt das überschüssige Brom durch Kochen, läßt erkalten und macht mit der Lösung die beschriebenen Reaktionen. 0,1 ccm einer 0,5proz. alkoholischen Kodein-, Resorcin- oder Thymollösung oder einer 2proz. alkoholischen β -Naphthollösung mit 0,4 ccm der zu untersuchenden Flüssigkeit und 2 ccm konz. Schwefelsäure gibt nach Erhitzen im siedenden Wasserbad verschiedene Färbungen. Kodein: grünlichblaue Färbung mit kräftigem Absorptionsband im Rot; β -Naphthol: smaragdgrüne Färbung mit gleicher Fluorescenz und einem Absorptionsband im Grün und im Rot; Resorcin: rotgelbe oder gelbe Färbung mit je einem Absorptionsband im Blau und Gelb; Thymol: eine weinrote bis rosarote Färbung. Gibt man 0,5 ccm Flüssigkeit und 0,5 ccm einer Lösung von 1 ccm Phenylhydrazin in 4 ccm Eisessig und 20 ccm 10proz. Natriumacetatlösung in ein Reagensglas, erhitzt 20 Minuten im Wasserbad und läßt dann

1) Connstein, Hoyer u. Wartenberg, Berichtet d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 3988 [1902].

2) Sudre, D. R. P. Kl. 23e, Nr. 141 703.

3) Sudre u. Thierry, D. R. P. Kl. 23e, Nr. 114 492.

4) Sudre u. Thierry, D. R. P. Kl. 23e, Nr. 129 578.

5) Rivière, Bulletin de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **26**, 1173 [1909].

6) Nagel, Österr. Chem.-Ztg. **3**, 207 [1900].

7) Syndicat intern. des prod. de Glycerine. Les Corps gras ind. **33**, 114 [1906].

8) Denigès, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **148**, 570 [1909].

erkalten, so hat sich nach einer Stunde ein reichlicher Niederschlag von gelbem, mikrokristallinischem Glycerosazon gebildet. Destilliert man von einem Gemisch aus 5 ccm Flüssigkeit und 1 ccm Schwefelsäure 1 ccm ab, und versetzt diesen mit der gleichen Menge des genannten Reagens, so entsteht augenblicklich eine gelblichweiße Trübung von Methyl-Glyoxalosazon, die mit der Zeit krystallinisch wird. Versetzt man 0,5 ccm Flüssigkeit mit 0,5 ccm Neßlers Reagens, gewöhnlicher oder ferrocyanidhaltiger Fehlingscher Lösung, so erhält man schon nach 2 Minuten einen schwarzen, rötlichen oder weißen Niederschlag von reduziertem Quecksilber bzw. Kupferoxydul oder Cuproferrocyanid. Am empfindlichsten ist die Kodein- und Salicylsäurereaktion, die bereits 0,002—0,003 mg Glycerin erkennen lassen.

Salicylsäure erzeugt eine himbeerrote bis rosa Färbung, das Spektrum zeigt ein Absorptionsband im Gelb und ein weniger deutliches, aber breiteres im Anfang des Blau. Gallussäure ruft eine weniger empfindliche Violettfärbung mit ähnlichem Spektrum hervor. Mit Guajacol erhält man eine purpurrote Färbung^{1) 2)}.

Gehaltsbestimmung wässriger Glycerinlösungen. 1. Aus dem spezifischen Gewichte. Die Messung geschieht nach den gewöhnlichen Methoden; wesentlich ist, daß im Meßgefäß keine Luftblasen vorhanden sind. Bei der Messung mit Hilfe des Pyknometers werden sie am besten durch Auspumpen entfernt. Beifolgende Tabelle, die dem Werke von Benedikt-Ulzer³⁾ entnommen ist, gibt die spezifischen Gewichte von Glycerinlösungen nach Lenz⁴⁾, Strohmeyer⁵⁾, Gerlach⁶⁾ und Nicol⁷⁾ an.

Glycerin in Gewichts- prozenten	Lenz	Strohmeyer	Gerlach		Nicol
	Spez. Gewicht bei 12—14° C. Wasser von 12° C=1	Spez. Gewicht bei 17,5° C. Wasser von 17,5° C=1	Spez. Gewicht bei 15° C. Wasser von 15° C=1	Spez. Gewicht bei 20° C. Wasser von 20° C=1	Spez. Gewicht bei 20° C. Wasser von 20° C=1
100	1,2691	1,262	1,2653	1,2620	1,26348
99	1,2664	1,259	1,2628	1,2594	1,26091
98	1,2637	1,257	1,2602	1,2568	1,25832
97	1,2610	1,254	1,2577	1,2542	1,25572
96	1,2584	1,252	1,2552	1,2516	1,25312
95	1,2557	1,249	1,2526	1,2490	1,25052
94	1,2531	1,246	1,2501	1,2464	1,24790
93	1,2504	1,244	1,2476	1,2438	1,24526
92	1,2478	1,241	1,2451	1,2412	1,24259
91	1,2451	1,239	1,2425	1,2386	1,23990
90	1,2425	1,236	1,2400	1,2360	1,23720
89	1,2398	1,233	1,2373	1,2333	1,23449
88	1,2372	1,231	1,2346	1,2306	1,23178
87	1,2345	1,228	1,2319	1,2279	1,22907
86	1,2318	1,226	1,2292	1,2259	1,22636
85	1,2292	1,223	1,2265	1,2225	1,22365
84	1,2265	1,220	1,2238	1,2198	1,22094
83	1,2238	1,218	1,2211	1,2171	1,21823
82	1,2212	1,215	1,2184	1,2144	1,21552
81	1,2185	1,213	1,2157	1,2117	1,21281
80	1,2159	1,210	1,2130	1,2090	1,21010
79	1,2122	1,207	1,2102	1,2063	1,20739
78	1,2106	1,204	1,2074	1,2036	1,20468
77	1,2079	1,202	1,2046	1,2009	1,20197
76	1,2042	1,199	1,2018	1,1982	1,19925
75	1,2016	1,196	1,1990	1,1955	1,19653
74	1,1999	1,193	1,1962	1,1928	1,19381

1) Denigès, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **148**, 282 [1909].

2) Denigès, Annales de Chim. et de Phys. [8] **18**, 149 [1909].

3) Benedikt-Ulzer, Analyse der Fette und Wachsarten. Berlin 1908.

4) Lenz, Zeitschr. f. analyt. Chemie **19**, 302 [1894].

5) Strohmeyer, Monatshefte f. Chemie **5**, 61 [1884].

6) Gerlach, Chem. Industrie **7**, 281 [1884].

7) Nicol, Pharm. Journ. and transact. **1887**, 279.

Glycerin in Gewichts- prozenten	Lenz	Strohmer	Gerlach		Nicol
	Spez. Gewicht bei 12–14° C. Wasser von 12° C=1	Spez. Gewicht bei 17,5° C. Wasser von 17,5° C=1	Spez. Gewicht bei 15° C. Wasser von 15° C=1	Spez. Gewicht bei 20° C. Wasser von 20° C=1	Spez. Gewicht bei 20° C. Wasser von 20° C=1
73	1,1973	1,190	1,1934	1,1901	1,19109
72	1,1945	1,188	1,1906	1,1874	1,18837
71	1,1918	1,185	1,1878	1,1847	1,18565
70	1,1889	1,182	1,1850	1,1820	1,18293
69	1,1858	1,179	—	—	1,18020
68	1,1826	1,176	—	—	1,17747
67	1,1795	1,173	—	—	1,17474
66	1,1764	1,170	—	—	1,17201
65	1,1733	1,167	1,1711	1,1685	1,16928
64	1,1702	1,163	—	—	1,16654
63	1,1671	1,160	—	—	1,16380
62	1,1640	1,157	—	—	1,16107
61	1,1610	1,154	—	—	1,15834
60	1,1582	1,151	1,1570	1,1550	1,15561
59	1,1556	1,149	—	—	1,15288
58	1,1530	1,146	—	—	1,15015
57	1,1505	1,144	—	—	1,14742
56	1,1480	1,142	—	—	1,14469
55	1,1455	1,140	1,1430	1,1415	1,14196
54	1,1430	1,137	—	—	1,13923
53	1,1403	1,135	—	—	1,13650
52	1,1375	1,133	—	—	1,13377
51	1,1348	1,130	—	—	1,13104
50	1,1320	1,128	1,1290	1,1280	1,12831
45	1,1183	—	1,1155	1,1145	1,11469
40	1,1045	—	1,1020	1,1010	1,10118
35	1,0907	—	1,0885	1,0875	1,08786
30	1,0771	—	1,0750	1,0740	1,07469
25	1,0635	—	1,0620	1,0610	1,06166
20	1,0498	—	1,0490	1,0480	1,04884
15	1,0374	—	—	—	1,03622
10	1,0245	—	1,0245	1,0235	1,02391
5	1,0123	—	—	—	1,01184
0	1,0000	—	1,0000	1,0000	1,00000

Die Berechnung des spez. Gewichtes von Glycerinlösungen für eine den Normaltemperaturen von Gerlach naheliegende Temperatur berechnet sich nach folgenden Formeln: Ist s_1 das spez. Gewicht der Glycerinlösung bei 15°, bezogen auf Wasser von 15°, und s_2 das spez. Gewicht bei 20°, bezogen auf Wasser von 20°, so gilt für s_t , das spez. Gewicht bei t °, bezogen auf Wasser von t °, die Formel: $s_t = s_1 + \frac{t-15}{5} (s_2 - s_1)$. Die Ermittlung des Glyceringehaltes mit Hilfe des spez. Gewichtes gibt natürlich nur dann genaue Resultate, wenn die Probe neben Wasser höchstens minimale Verunreinigungen organischer und anorganischer Natur enthält. Zur Berechnung des Glyceringehaltes in aschehaltigem Rohglycerin gilt nach A. Smetham¹⁾ die Formel: $\text{Glycerin} = \frac{(G-1,000) - A \cdot 8,8}{2,66}$, in der G das spez. Gewicht bei 60° F. und A den Aschegehalt des Glycerins bedeutet.

Nach van Italie²⁾ ist die von Smetham zur Glycerinberechnung aufgestellte Formel nicht allgemein gültig. Bei mehreren Handelssorten von Glycerin wurden ganz abweichende Werte gefunden.

¹⁾ Smetham, Journ. Soc. Chem. Ind. **18**, 331 [1899].

²⁾ Van Italie, Pharmac. Weekblad **42**, 269 [1905].

Über Bestimmung des Glyceringehaltes in Glycerinlösungen auf Grund des spez. Gewichtes vgl. auch Stiepel¹⁾.

2. Aus der Bestimmung des Brechungsindex. Diese erfolgt mit Hilfe des Refraktometers von Abbé; sie bietet den Vorteil sehr schneller Ausführung und sehr geringer zur Probe benötigter Mengen. Die Werte stimmen nach Lenz²⁾ bei großen Instrumenten bis auf wenige Einheiten der vierten Dezimale überein. Sehr bequem ist die Anwendung des Zeißschen Eintauchrefraktometers, das nach Henkel und Roth³⁾ sehr genaue Werte liefert. Um von kleinen Schwankungen in der Justierung des Index unabhängig zu sein, und den Einfluß der Temperatur möglichst auszuschalten, wird direkt hintereinander die Refraktion der betreffenden Lösung und die reinen Wassers gemessen. Für die erhaltenen Differenzen hat Lenz die entsprechenden Gewichtsprocente der Lösung an Glycerin berechnet, wie aus nachstehender Tabelle zu ersehen ist.

D_n Glycerin — D_n Wasser	Glycerin in Gewichts- prozenten	D_n Glycerin — D_n Wasser	Glycerin in Gewichts- prozenten	D_n Glycerin — D_n Wasser	Glycerin in Gewichts- prozenten	D_n Glycerin — D_n Wasser	Glycerin in Gewichts- prozenten
0,1424	100	0,1061	75	0,0673	50	0,0318	25
0,1410	99	0,1046	74	0,0659	49	0,0305	24
0,1395	98	0,1032	73	0,0645	48	0,0292	23
0,1381	97	0,1018	72	0,0630	47	0,0278	22
0,1366	96	0,1003	71	0,0616	46	0,0265	21
0,1352	95	0,0987	70	0,0601	45	0,0251	20
0,1337	94	0,0970	69	0,0587	44	0,0238	19
0,1323	93	0,0952	68	0,0572	43	0,0225	18
0,1308	92	0,0933	67	0,0556	42	0,0212	17
0,1294	91	0,0915	66	0,0541	41	0,0199	16
0,1279	90	0,0897	65	0,0526	40	0,0186	15
0,1264	89	0,0879	64	0,0510	39	0,0173	14
0,1250	88	0,0861	63	0,0495	38	0,0160	13
0,1235	87	0,0842	62	0,0479	37	0,0146	12
0,1221	86	0,0824	61	0,0464	36	0,0133	11
0,1206	85	0,0806	60	0,0451	35	0,0120	10
0,1191	84	0,0792	59	0,0438	34	0,0108	9
0,1177	83	0,0780	58	0,0424	33	0,0096	8
0,1162	82	0,0768	57	0,0411	32	0,0083	7
0,1148	81	0,0757	56	0,0398	31	0,0071	6
0,1133	80	0,0745	55	0,0385	30	0,0058	5
0,1119	79	0,0731	54	0,0372	29	0,0046	4
0,1104	78	0,0717	53	0,0358	28	0,0033	3
0,1090	77	0,0702	52	0,0345	27	0,0021	2
0,1075	76	0,0688	51	0,0332	26	0,0008	1
						0,0000	0

Über das Refraktometer und seine Verwendung bei der Untersuchung von Fetten, Ölen, Wachsen und Glycerin vgl. die Zusammenstellung von Utz⁴⁾.

3. Durch Überführung in Glycerinmonoplumbat nach Morawski⁵⁾. In einen geräumigen Porzellantiegel wird ein kurzes Glasstäbchen eingesetzt und 50—60 g Bleioxyd eingefüllt, ungefähr 2 g Glycerin eingewogen und so viel Alkohol zugefügt, daß sich das Gemenge unter Bildung einer feuchten, lockeren Masse gut mischen läßt. Der Tiegel wird zunächst im Vakuum, dann im Luftbad bei 120—130° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, mit einem gut passenden Uhrglas bedeckt und gewogen. Die Gewichtszunahme multipliziert mit 1,2432 gibt die Menge des in der untersuchten Glycerinlösung enthaltenen Reinglycerins.

1) Stiepel, Seifensieder-Ztg. **31**, 818 [1904].

2) Lenz, Zeitschr. f. analyt. Chemie **19**, 302 [1894].

3) Henkel u. Roth, Zeitschr. f. angew. Chemie **18**, 1936 [1905].

4) Utz, Seifensieder-Ztg. **31**, 453, 875 [1904].

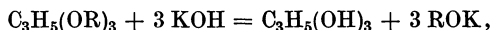
5) Morawski, Journ. f. prakt. Chemie **22**, 416 [1880].

4. Aus dem Lösungsvermögen für Kupferoxyd nach Muter¹⁾. In einem graduierten Glaszylinder von 100 ccm Inhalt wird 1 g Glycerin mit 50 ccm 33 proz. Kalilauge übergossen und unter Umschütteln so lange mit schwacher Kupfervitriollösung versetzt, bis sich ein ziemlich beträchtlicher blauer, bleibender Niederschlag gebildet hat. Es wird dann auf 100 ccm aufgefüllt, durchgeschüttelt, und nach Absitzen des Niederschlages ein aliquoter Teil der Flüssigkeit auf die Menge des darin enthaltenen Kupferoxyds, z. B. durch Titration mit Cyankalium, untersucht. Der Wirkungswert des Glycerins wird mit reinen Glycerinlösungen festgestellt.

Quantitative Glycerinbestimmungen. 1. Extraktionsverfahren nach Shukoff und Schestakoff²⁾. Dieses beruht darauf, daß Glycerin mit pulverförmigem, geglühtem Natriumsulfat gemischt wird, und aus dieser Masse durch Behandlung mit kochendem Aceton das Glycerin entzogen wird. Zur Ausführung werden etwa vorhandene Fettsäuren unter Vermeidung eines größeren Überschusses von Mineralsäuren aus der zu untersuchenden Probe abgeschieden, die saure Glycerinlösung mit Kaliumcarbonat schwach alkalisch gemacht, bei höchstens 80° zur Sirupdicke eingedampft, und der Rückstand mit 20 g geglühtem Natriumsulfat gemischt. Die Extraktion erfolgt in einem Soxhletapparat mit Schlißverbindungen während 6 Stunden. Das Aceton wird abdestilliert, eventuell auf der Oberfläche des Glycerins schwimmende Fetttropfen mit siedendem Petroläther entfernt, und das Glycerin im Extraktionskölbchen im Luftbad bei 75—80° getrocknet. Die zur Anwendung kommende Probe soll höchstens 1 g reines Glycerin enthalten. Über Glycerinbestimmungsmethoden nach Shukoff und Schestakoff vgl. auch ³⁾.

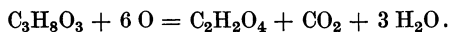
2. Acetinverfahren nach Benedikt und Cantor⁴⁾. Es beruht auf der Überführung des Glycerins in Triacetin durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und Bestimmung des gebildeten Triacetins mit Hilfe der Verseifungszahl. Zur Ausführung werden bei der Bestimmung von Glycerin in Fett 20 g Fett mit alkoholischem Kali verseift, der Alkohol vollständig aus dem Wasserbad abgedunstet, die mit Wasser aufgenommene Seife mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, die Fettsäuren abfiltriert, das Filtrat mit einem geringen Überschuß von Bariumcarbonat neutralisiert und auf dem Wasserbad bis fast zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird wiederholt mit Äther-Alkohol extrahiert, das Lösungsmittel vertrieben und das so gewonnene Rohglycerin mit 8—10 ccm Essigsäureanhydrid und ca. 4 g wasserfreiem Natriumacetat ungefähr 1½ Stunden lang am Rückflußkühler acetyliert. Das Reaktionsprodukt wird in warmem Wasser gelöst, von Verunreinigungen abfiltriert, und nach Erkalten im Filtrat die freie Essigsäure mit Natronlauge sorgfältig neutralisiert. Die Lösung wird dann mit 25 ccm 10 proz. Natronlauge ¼ Stunde am Rückflußkühler verseift und das freie Alkali durch ½ n-Salzsäure zurücktitriert; zugleich wird die gleiche Menge der angewandten Natronlauge mit ½ n-Säure titriert und aus der Differenz der Werte die für die Verseifung des Triacetins erforderliche Menge Alkali berechnet. 1 ccm Normalsalzsäure entspricht $\frac{0,092}{3} = 0,03067$ g Glycerin.

3. Bestimmung durch Titration mit Ätzkali. Die Verseifung der Glyceride durch Kali erfolgt nach der Gleichung



worin R ein beliebiges Fettsäureradikal bezeichnet. Es entsprechen, da 3 Mol. Kalihydrat 1 Mol. Glycerin äquivalent sind, 56,16 · 3 = 168,48 g Kalihydrat 92,06 g Glycerin; 1 g Kalihydrat entspricht 0,54642 g Glycerin. Ist die Ätherzahl, d. h. die Differenz der Verseifungszahl und der Säurezahl bestimmt, so berechnet sich daraus der Glyceringehalt in 100 g Fett durch Multiplikation mit 0,054642. Die Methode gibt nur gute Resultate, wenn die Ätherzahl reinen Triglyceriden allein zukommt. Sie ist nicht anwendbar für ranzige Fette und geblasene Öle.

4. Bestimmung durch Oxydation mit Kaliumpermanganat⁵⁾. Oxydiert man Glycerin in stark alkalischer Lösung in der Kälte mit Permanganat, so liefert 1 Mol. Glycerin genau je 1 Mol. Oxalsäure und Kohlensäure nach der Gleichung



1) Muter, nach Zeitschr. f. analyt. Chemie **21**, 130 [1896].

2) Shukoff u. Schestakoff, Zeitschr. f. angew. Chemie **18**, 294—295 [1905].

3) Dynamitfabrik Schlebusch, Zeitschr. f. angew. Chemie **18**, 1656 [1905].

4) Benedikt u. Cantor, Zeitschr. f. angew. Chemie **10**, 460 [1888].

5) Benedikt u. Zsigmondy, Chem.-Ztg. **1885**, 975.

Alkalische Permanganatlösung verbrennt Glycerin glatt zu einem Mol. Oxalsäure und Kohlensäure¹⁾.

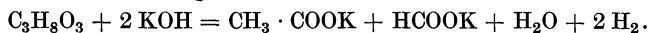
Zur Ausführung werden 2—3 g Fett mit Kalihydrat und reinem Methylalkohol verseift, nach Verdampfen des Alkohols die Fettsäuren aus der in Wasser gelösten Seife mit Salzsäure abgeschieden, die abfiltrierte Lösung mit Kalilauge neutralisiert, sodann in der Kälte²⁾ weitere 10 g Kalihydrat und so viel einer 5proz. Permanganatlösung zugefügt, bis die Flüssigkeit blau oder schwärzlich erscheint. Zur Zersetzung überschüssigen Permanganats wird unter Vermeidung eines größeren Überschusses Wasserstoffsperoxyd zugesetzt, bis die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit farblos geworden ist³⁾. Sodann wird auf 1 l aufgefüllt, filtriert und 500 ccm des Filtrates heiß mit 5 ccm 10proz. Chlorcalciumlösung ausgefällt. Der Niederschlag wird abfiltriert und ausgewaschen, die Oxalsäure durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure in Freiheit gesetzt, und in schwach schwefelsaurer Lösung die vorhandene Oxalsäure bei ungefähre 60° titrimetrisch bestimmt. 2 Mol. Permanganat entsprechen 5 Mol. Glycerin. Das Verfahren kann natürlich nur dann angewendet werden, wenn die Gegenwart anderer Substanzen, die bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung Oxalsäure liefern, ausgeschlossen ist. Vgl. Donath und Dietz⁹⁾.

5. Bestimmung durch Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure. Glycerin verbrennt beim Erhitzen mit Kaliumbichromat in saurer Lösung glatt zu Kohlensäure und Wasser nach der Gleichung

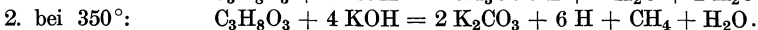
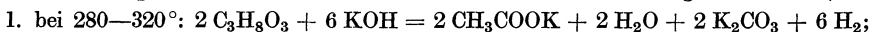


Es wird entweder das unverbrauchte Bichromat gemessen oder die gebildete Kohlensäure bestimmt. a) Für die erstere Methode werden 3—4 g Fett mit alkoholischem Kali verseift, nach Abdampfen des Alkohols mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, das erhaltene Filtrat auf die Hälfte eingedampft und 25 ccm konz. Schwefelsäure und 50 g Normal-Kaliumbichromatlösung zugefügt. Nach 2stündigem Erhitzen wird mit einer Eisenammoniumsulfatlösung, die 240 g im Liter enthält und auf die Bichromatlösung eingestellt ist, unter Zugabe eines kleinen Überschusses zurücktitriert, und dieser mit einer $\frac{1}{10}$ n-Bichromatlösung unter Anwendung von Ferrocyankalium als Indicator zurückgemessen⁴⁾. b) Nach den Verfahren von Gantter⁵⁾, Henkel und Roth⁶⁾ wird die aus Glycerin gebildete Kohlensäure auf gasvolumetrischem Wege bestimmt.

6. Bestimmung durch Schmelzen mit Ätzkali. Nach einer Beobachtung von Dumas spaltet Kali oder besser Kalikalk bei mäßigem Erhitzen Glycerin in Acetat, Formiat und Wasserstoff nach der Gleichung:

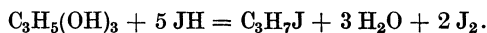


Bei höheren Temperaturen verläuft die Reaktion nach Buisine folgendermaßen⁷⁾:

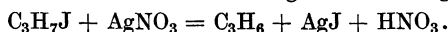


Zur Ausführung werden $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ g der glycerinhaltigen Flüssigkeit mit 5 g gepulvertem Kalihydrat und 15—20 g Kalikalk gemischt, eine Stunde lang im Quecksilberbad auf 320—350° erhitzt, und das entwickelte Gas gemessen; das Volumen wird auf 0° und 760 mm reduziert. Bei 320° C entspricht 1 mg Glycerin 0,733 ccm, bei einer Arbeitstemperatur von 350° entspricht 1 mg Glycerin 0,976 ccm.

7. Bestimmung nach dem Verfahren von Zeisel-Fanto⁸⁾. Beim Kochen mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure wird Glycerin vollständig in Isopropyljodid übergeführt nach der Gleichung:



Dieses setzt sich beim Einleiten in Silbernitratlösung unter Bildung von Jodsilber um:



1) Van Italie, *Pharmac. Weekblad.* **42**, 269 [1905].

2) Herbig, *Chem. Revue üb. d. Fett- u. Harzind.* **9**, 275—278 [1902].

3) Mangold, *Zeitschr. f. angew. Chemie* **4**, 400 [1891].

4) Hehner, *Journ. Soc. Chem. Ind.* **1889**, 4.

5) Gantter, *Zeitschr. f. analyt. Chemie* **34**, 421 [1895].

6) Henkel u. Roth, *Zeitschr. f. angew. Chemie* **18**, 1936 [1905].

7) Buisine, *Compt. rend. de l'Acad. des Sc.* **136**, 1204—1205 [1903].

8) Zeisel u. Fanto, *Zeitschr. f. landw. Versuchswesen in Oesterreich* **5**, 729—745.

9) Donath u. Dietz, *Journ. f. prakt. Chemie* [2] **60**, 566 [1899].

20 g Fett werden mit alkoholischer Lauge verseift, die in Wasser aufgenommene Seife in üblicher Weise mit Essigsäure zersetzt, ein Teil der so erhaltenen Glycerinlösung in das Kochkölbchen des speziell konstruierten Apparates eingewogen, und ein Stückchen Bimsstein und 15 ccm wässrige Jodwasserstoffsäure vom spez. Gewicht 1,9 zugefügt. Durch das Ansatzrohr des Kölbchens wird langsam Kohlensäure durchgeleitet und bei mäßigem Sieden im Glycerinbad destilliert. Das Destillat passiert eine Aufschlammung von rotem Phosphor in Wasser, wodurch Jod und Jodwasserstoffdämpfe aus dem Destillat entfernt werden. Das so gereinigte Isopropyljodid gelangt nun in einen mit 45 ccm alkoholischer Silberlösung beschickten Erlenmeyerkolben; zur Bestimmung des gebildeten Jodsilbers wird der Inhalt der Vorlage in ein Becherglas gespült, auf ungefähr 450 ccm verdünnt, mit 10—15 Tropfen verdünnter Salpetersäure versetzt und wie üblich weiter behandelt. Das Gewicht des gefundenen Jodsilbers multipliziert mit 0,39191 ergibt die Glycerinmenge. Die Silberlösung wird bereitet, indem 40 g geschmolzenes Silbernitrat in 100 ccm Wasser gelöst werden; es wird auf einen Liter mit abs. Alkohol aufgefüllt; nach 24 Stunden wird die Lösung filtriert und zu weiterer Verwendung im Dunkeln aufbewahrt. Zu dieser Methode vgl. Fanto¹⁾, Zeisel u. Fanto²⁾, Fanto³⁾, Stritar⁴⁾. Nach Herrmann⁵⁾ ist das Verfahren unter sinngemäßer Abänderung für Harn gut anwendbar.

8. Zur Bestimmung von Glycerin in Wein werden 50—100 ccm in einer Schale auf 10 ccm eingedampft, der Rückstand mit 1 g Quarzsand und ca. 2 ccm Kalkmilch auf je 1 g Extrakt versetzt und fast zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird wiederholt mit geringen Mengen 96proz. Alkohol auf dem Wasserbad extrahiert, die trübe Flüssigkeit filtriert und auf 100 ccm aufgefüllt. 90 ccm davon werden in einer Porzellanschale auf dem Wasserbad eingedampft, der Rückstand mit wenig Alkohol aufgenommen, die Lösung in einen geteilten Meßzylinder gegossen, auf 15 ccm aufgefüllt und 3 mal mit je 7,5 ccm Äther unter Umschütteln versetzt. Wenn die Lösung vollständig klar geworden ist, wird sie in ein Wägegöläschen getan, mit Äther und Alkohol nachgespült, auf einem nicht siedenden Wasserbade eingedampft, und der Rückstand im Wassertrockenschrank getrocknet. Ist die Menge des Glycerins x g, so enthalten 100 ccm $1,111 \cdot x$ g Glycerin. Über Glycerinbestimmung in alkoholischen Flüssigkeiten vgl. Schindler und Svoboda⁶⁾, Laborde⁷⁾, Roques⁸⁾, Trillat⁹⁾¹⁰⁾, Lojodice¹¹⁾, Ripper¹²⁾, Laborde¹³⁾, Lojodice¹⁴⁾, Zetsche¹⁵⁾, Schindler und Svoboda⁶⁾, Guglielmetti und Copetti¹⁶⁾.

9. Bestimmung des Glycerins in Bier. 50 ccm Bier werden mit etwa 3 g Kalkhydrat versetzt, zum Sirup verdampft und dann mit etwa 10 g grob gepulvertem Marmor oder Seesand vermischt zur Trockne gebracht. Der ganze Trockenrückstand wird zerrieben und in einer Papierkapsel im Soxhletischen Extraktionsapparat 6—8 Stunden lang mit höchstens 50 ccm starkem Alkohol extrahiert. Zu dem gewonnenen Auszug wird mindestens das gleiche Volumen wasserfreien Äthers zugefügt, die Lösung nach einigem Stehen filtriert, und das Filter gut nachgewaschen. Nach Abdunsten des Ätheralkohols wird der Rückstand im Trockenschrank bei 100—110° zur Gewichtskonstanz getrocknet und gewogen. Bei sehr extraktreichen Bieren wird noch der Aschegehalt bestimmt und in Abzug gebracht.

10. Bestimmung des Glycerins als Tribenzoat. Man löst 0,1—0,2 g des zu bestimmenden Glycerins in 10—20 ccm Wasser, schüttelt die Lösung 10 Minuten lang mit 35 ccm

-
- 1) Fanto, Zeitschr. f. angew. Chemie **16**, 413—414 [1903].
 2) Zeisel u. Fanto, Zeitschr. f. analyt. Chemie **42**, 549—578 [1903].
 3) Fanto, Zeitschr. f. angew. Chemie **17**, 420—421 [1904].
 4) Stritar, Zeitschr. f. analyt. Chemie **42**, 579—590 [1903].
 5) August Herrmann, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **5**, 422—431 [1904].
 6) Schindler u. Svoboda, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **17**, 735—741 [1909].
 7) Laborde, Annales de Chim. analyt. appl. **10**, 340—344 [1905].
 8) Roques, Annales de Chim. analyt. appl. **10**, 306—309 [1905].
 9) Trillat, Annales de Chim. analyt. appl. **8**, 4—6 [1903].
 10) Trillat, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **135**, 903—905 [1902].
 11) Lojodice, Le Staz. sperim.-agr. ital. **40**, 237 [1907].
 12) Ripper, Zeitschr. f. landw. Versuchswesen in Osterreich **2**, 12—23 [1899].
 13) Laborde, Annales de Chim. analyt. appl. **4**, 110—114 [1899].
 14) Lojodice, Le Staz. sperim.-agr. ital. **40**, 593—605 [1907].
 15) Zetsche, Pharmaz. Centralhalle **48**, 797—803, 847—853 [1907].
 16) Guglielmetti u. Copetti, Annales de Chim. analyt. appl. **9**, 11 [1904].

Natronlauge und sammelt das gebildete Glycerinbenzoat auf ein bei 100° getrocknetes Filter, trocknet und wägt. 0,385 g des Niederschlages entsprechen 0,1 g Glycerin¹⁾.

11. Zur Bestimmung in Fetten werden nach einer anderen Methode 100 T. zum Schmelzen erhitzt und 65 g krystallisiertes Barythydrat zugegeben. Zu der gut durchgeriebenen Masse werden unter fortwährendem Umrühren 80 ccm 95 proz. Alkohol zugefügt, das festgewordene Gemenge mit Wasser wiederholt ausgekocht, das Extrakt mit Schwefelsäure angesäuert, eingedampft und die Schwefelsäure durch Bariumcarbonat entfernt. Das Filtrat wird bis auf etwa 50 ccm verdampft, und nach dem spez. Gewicht der Glyceringealt bestimmt²⁾.

12. Bestimmung mit Jodsäure. Jodsäure reagiert in Gegenwart von Schwefelsäure auf Glycerin glatt im Sinne der Gleichung: $5 C_3H_8O_3 + 7 J_2O_5 = 15 CO_2 + 20 H_2O + 7 J_2$. 1 g Jod entspricht 0,2587 g Glycerin. Ist das Volumen der zur Bindung des freigemachten Jods verbrauchten $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfatlösung bekannt, so erhält man die Menge des gesuchten Glycerins durch Multiplikation mit 0,2587 (Chaumeil³⁾). Finden sich in der zu untersuchenden Flüssigkeit keine Substanzen, die auf Jodsäure wirken könnten, bringt man 10 ccm der zu untersuchenden etwa 1 proz. Glycerinlösung in einen Mohrschen Zersetzungskolben, setzt nacheinander 25 ccm 20 proz. Jodsäurelösung, 50 ccm Schwefelsäure und ein Stückchen Marmor hinzu und destilliert das Jod in eine 20 proz. Jodkalilösung ab. Sobald der Kolbeninhalt nur noch schwach gelb gefärbt ist, läßt man etwas abkühlen, fügt 25 ccm Wasser hinzu, wodurch die Glycerinschwefelsäureester gespalten werden, und treibt das nun frei werdende Jod in die frisch beschickte Vorlage. Der Wasserzusatz wird noch ohne Wechsel der Vorlage 1—2mal wiederholt, bis eine neuerliche Jodausscheidung nicht mehr eintritt und titriert. Wenn das Glycerin Chloride enthält, bestimmt man zunächst diese in 10 ccm der Lösung mit $\frac{1}{10}$ Silberlösung und führt in anderen 10 ccm die Destillation in der angegebenen Weise aus. Nach Bernard⁴⁾ werden bei Verwendung reinen Glycerins zu niedrige Werte erhalten, da die Glycerinschwefelsäureester auch durch eine mehrmalige Behandlung mit Wasser nicht vollständig verseift werden.

Über Glycerinbestimmung in pharmazeutischen Präparaten vgl. Weiß⁵⁾ und Naylor und Chappel⁶⁾, im Rohglycerin⁷⁾.

Von weiteren Verfahren zur Bestimmung des Glycerins sei noch erwähnt die Bestimmung durch Oxydation mit Kaliumpermanganat und Schwefelsäure nach Herbig⁸⁾ und Suhr⁹⁾; die Verkohlung des Glycerins mit konz. Schwefelsäure nach Laborde¹⁰⁾, die jedoch nach Lewkowitsch¹¹⁾ durchaus unbrauchbar ist, während sie nach Jean¹²⁾ sehr gute Resultate gibt. Braun¹³⁾ oxydiert Glycerin mit Kaliumbichromat und bestimmt den Überschuß jodometrisch zurück.

Methoden zur Glycerinbestimmung im Wein vgl. Billon¹⁴⁾. Zur quantitativen Bestimmung des Glycerins in Unterlaugen vgl. auch Strauß¹⁵⁾.

Über den Wert der einzelnen Verfahren vgl. noch Schuch¹⁶⁾, Schulze¹⁷⁾, Schmatolla¹⁸⁾, Lewkowitsch¹⁹⁾ Landsberger²⁰⁾ (besonders für Bestimmung in den fermentativen Glycerinwässern), Schulze²¹⁾.

1) Dietz, Zeitschr. f. physiol. Chemie **11**, 479 [1887].

2) David, Zeitschr. f. analyt. Chemie **22**, 271 [1883].

3) Chaumeil, Bulletin de la Soc. chim. [3] **27**, 629 [1902].

4) Bernard, Pharmaz. Centralhalle **43**, 541 [1902].

5) Weiß, Zeitschr. d. allg. österr. Apoth.-Vereins **44**, 267—270 [1906].

6) Naylor u. Chappel, Pharm. Journ. [4] **29**, 139—141 [1909].

7) Smetham, Journ. Soc. Chem. Ind. **18**, 331 [1899].

8) Herbig, Inaug.-Diss. 1890.

9) Suhr, Inaug.-Diss. 1892.

10) Laborde, Annales de Chim. analyt. appl. **4**, 76—80 [1899].

11) Lewkowitsch, The Analyst **26**, 35—36 [1901].

12) Jean, Annales de Chim. analyt. appl. **5**, 211—213 [1900].

13) Braun, Chem.-Ztg. **29**, 763—765 [1905].

14) Billon, Revue intern. des Falsifications **19**, 57 [1906].

15) Strauß, Chem.-Ztg. **29**, 1099 [1905].

16) Schuch, Zeitschr. f. landw. Versicherungswesen in Österreich **7**, 11—14 [1904].

17) Schulze, Zeitschr. f. landw. Versuchswesen in Österreich **8**, 155—172 [1905].

18) Schmatolla, Pharm. Ztg. **51**, 363 [1906].

19) Lewkowitsch, The Analyst **28**, 104—109 [1903].

20) Landsberger, Chem. Revue üb. d. Fett- u. Harzind. **12**, 150—152 [1905].

21) Schulze, Chem.-Ztg. **29**, 976 [1905].

Zur Bestimmung sehr kleiner Mengen Glycerin werden nach Nicloux¹⁾ 5 ccm der zu untersuchenden Flüssigkeit in einem Reagensglas mit 5—7 ccm konz. Schwefelsäure gemischt; aus einer Bürette läßt man, indem man nach jedem Zusatz zum Sieden erhitzt, so viel Kaliumbichromatlösung (19 g Kaliumbichromat auf 1 l) zufließen, bis die Farbe von Blaugrün in Gelbgrün umschlägt. Lösungen, die über 0,1% Glycerin enthalten, müssen verdünnt werden, solche, die weniger als 0,05% Glycerin enthalten, müssen mit einer Bichromatlösung von der halben Stärke titriert werden. Das durch Titration ermittelte Resultat kann durch die Bestimmung der entwickelten Kohlensäure kontrolliert werden.

Mit Wasserdämpfen destillieren aus dem Blut Körper über, die Kaliumbichromat reduzieren und in Äther löslich sind, während Glycerin unter den gleichen Bedingungen in Äther ganz unlöslich ist. Bei der Methode gehen ferner unter anderem das Lecithin des Blutes über; ferner werden die Alkaliglycerophosphate des Blutes bei diesem Verfahren gespalten. Aus diesen Gründen gibt das Verfahren keine einwandfreie Bestimmung des freien Glycerins im Blute (Mouneyrat)²⁾.

Zur Bestimmung des Glycerins im Blut werden nach Nicloux³⁾ zunächst durch kochendes angesäuertes Wasser (100 T. eines mit $2\frac{1}{2}\%$ 1proz. Essigsäure angesäuerten Wassers auf 10 T. Blut) die Eiweißsubstanzen ausgefällt; das Filtrat wird im Vakuum unter Benutzung einer Quecksilberpumpe zur Trockne gedampft, aus dem Rückstand das Glycerin im Vakuum mit Wasserdampf überdestilliert, das Destillat auf ein bestimmtes Volumen eingeeengt und das Glycerin durch Kaliumbichromat und Schwefelsäure bestimmt. Bei Anwendung von 10 ccm Blut ist der Fehler kleiner als 10%.

Nach Tangl und Weiser⁴⁾ eignet sich das Verfahren von Zeisel und Fanto⁵⁾ auch zur Bestimmung des Glycerins im Blute. Vorher müssen die Eiweißkörper, Fette, Lecithine, Cholesterine, Sulfate und Chloride aus dem Blut völlig entfernt werden. Hierzu wird etwa 1 kg Blut in 2—3 l 96proz. Alkohol unter fortwährendem Schütteln aufgefangen. Nach längerem Stehen wird abfiltriert, der Niederschlag mit frischem Alkohol verrieben, nochmals filtriert, und der Niederschlag in der hydraulischen Presse ausgepreßt. Die vereinigten alkoholischen Auszüge werden filtriert und abdestilliert, die letzten Spuren Alkohol auf dem Wasserbad verjagt, und der mit Wasser aufgenommene Rückstand zur völligen Entfernung der Eiweißkörper mit wenig Essigsäure und Phosphorwolframsäure versetzt. Das Filtrat, einschließlich der Waschwässer, wird mit Petroläther ausgeschüttelt, die bleibende Lösung eingeeengt und, nachdem die überschüssige Phosphorwolframsäure entfernt ist, in die 4—5fache Menge Alkohol eingegossen. Das Filtrat von dem entstehenden Chlorniederschlag wird unter allmählichem Zusatz von Wasser auf 50 ccm eingeeengt, und 20 ccm dieser Lösung dem Zeisel-Fantoschen Verfahren unterworfen. Da nach unseren heutigen Kenntnissen Glycerin die einzige im normalen Blut vorkommende Substanz ist, die ein sekundäres Jodid liefern kann, ergibt die Methode direkte Glycerinwerte. Die erhaltenen Resultate sind quantitativ.

Zum Nachweis des Glycerins im Harn empfiehlt Leo⁶⁾ das von Partheil modifizierte v. Türningsche Verfahren der Glycerinbestimmung in Wein und Bier unter sinnemäßiger Abänderung. Der Harn wird zunächst eingedampft, der Rückstand mit 96proz. Alkohol extrahiert, der alkoholische Auszug mit Äther versetzt, und die filtrierte Flüssigkeit zur Trockne eingedampft. Die wässrige Lösung des Rückstandes wird zur Ausfällung des Harnstoffs usw. abwechselnd mit einer Lösung von Mercurinitrat und Natriumbicarbonat in Substanz versetzt, bis der Niederschlag bleibende gelbbraune Farbe annimmt. Das Filtrat wird genau mit Salpetersäure neutralisiert, abgedampft, der Rückstand in Alkohol gelöst, die alkoholische Lösung mit Äther versetzt, filtriert und nach Verjagen des Alkohols und Äthers der zurückbleibende Sirup in wenig Wasser gelöst. Die Flüssigkeit wird filtriert und dann dem Partheilschen Verfahren unterworfen.

Physiologische Eigenschaften: Glycerin beschleunigt die pankreatische Spaltung von Ölen und Fetten wahrscheinlich durch Oberflächenvergrößerung⁷⁾. Nach Berthelot wird wässrige Glycerinlösung bei Gegenwart von Sauerstoff durch Hodengewebe in einen redu-

1) Nicloux, Bulletin de la Soc. chim. [3] **29**, 245—249 [1903].

2) Mouneyrat, Bulletin de la Soc. chim. [3] **31**, 409 [1904].

3) Nicloux, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **136**, 559—561 [1903].

4) Tangl u. Weiser, Archiv f. d. ges. Physiol. **115**, 152—174 [1906].

5) Zeisel u. Fanto, Zeitschr. f. landw. Versuchswesen in Österreich **5**, 729—745 [1902].

6) Leo, Archiv f. d. ges. Physiol. **93**, 269—276 [1902].

7) Kalabukow u. Terroine, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **147**, 712 [1908].

zierenden Zucker übergeführt. Diese Wirkung beruht nach Bertrand¹⁾ auf Bakterienwirkung. Über experimentelle Hemmung einer Fermentwirkung des lebenden Tieres vgl. Luchsinger²⁾. Nach Levy und Krencker³⁾ werden Schimmelpilze erst bei einem Glyceringehalt von 30—35% in ihrer Entwicklung gehindert, Tuberkelbacillen in 80 proz. Glycerin bei 37° in 49 Stunden abgetötet. Die Einwirkung nimmt mit höherer Temperatur zu. 10 proz. Glycerinlösungen töten bei 37° Staphylokokken nach 1 Tag, Typhusbacillen nach 13 Tagen, Diphtheriebacillen nach 3 Tagen. Nach Rosenau⁴⁾ ist Glycerin ein besonders starkes Gift für den Diphtheriebacillus, der stets schneller abgetötet wurde als alle anderen Krankheitserreger, während der Typhusbacillus sehr resistent ist. Innerhalb 2 Wochen zerstört Glycerin gewöhnliche Eiterkokken. Im Eisschrank halten sich diese bei Glycerinzusatz monatelang. Die größte keimtötende Eigenschaft zeigt Glycerin in den ersten 24 Stunden; die dann unverändert gebliebenen Mikroorganismen werden sehr langsam beeinflusst. Auf Sporen (Milzbrand) ist Glycerin ohne Einfluß; Tetanussporen in Reinkultur verlieren ihre Virulenz bei 30 tägigem Aufenthalt in Glycerin bei Körpertemperatur, während sie sich im Eisschrank monatelang halten. Auf Tetanustoxin ist Glycerin ohne Wirkung.

Tuberkelbacillen verbrauchen bei ihrem Wachstum auf Glycerinbouillon erhebliche Mengen Glycerin, so daß sie als Glycerinfresser bezeichnet werden können⁵⁾.

Ein günstiger eiweißfreier Nährboden für Tuberkelbacillen ist nach Löwenstein und Pick⁶⁾ ein Gemisch von 6 g Asparagin, 6 g Ammoniumlactat, 3 g neutralem Natriumphosphat, 6 g Kochsalz und 40 g Glycerin.

Glycerinhaltige Raulinsche Lösung ist nach Mazé⁷⁾ für Eurozyopsis Gayoni eine geeignete Nährflüssigkeit; für die Neubildung der gleichen Gewichtsmenge Pilze wird jedoch mehr Glycerin verbraucht als an dessen Stelle der Lösung zugesetzter Alkohol. Die Zusammensetzung des Pilzmycels ist bei der Glycerinernährung ganz ähnlich wie bei dem Wachstum auf Zucker oder Alkohol.

Sehr verdünntes Glycerin geht in Berührung mit Hefe nach einigen Monaten in Propionsäure über, während reines Glycerin dieses Verhalten nicht zeigt⁸⁾. Bei der Gärung von wässrigem Glycerin mit Kreide und Fleisch entstehen nach Béchamp⁹⁾ Äthylalkohol und höhere Alkohole, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Valeriansäure, Capronsäure, Kohlensäure, Wasserstoff und Stickstoff. Bei Schizomycetengärung in wässriger Lösung mit kohlen-saurem Kalk fand Fitz¹⁰⁾ Normalbutylalkohol, wenig Alkohol, Capronsäure, Milchsäure, Essigsäure, Kohlensäure und Wasserstoff, wenig Buttersäure. Nach Freund¹¹⁾ bildet sich hierbei auch Trimethylenglykol. Bei der Gärung durch den Buttersäurebacillus in Gegenwart von Calciumcarbonat entstehen Trimethylenglykol, Milchsäure, viel Buttersäure und Butylalkohol¹²⁾, nach Morin Äthylalkohol, Normalpropylalkohol und Normalbutylalkohol¹³⁾. Emmerling¹⁴⁾ erhielt etwas geringere Ausbeute an Butylalkohol; derselbe fand bei der Gärung durch den Bacillus bovocopricus Holzgeist, Essigsäure und Buttersäure¹⁵⁾. Das Sorbosebacterium oxydiert Glycerin zu Dioxyaceton¹⁶⁾. Durch im schwedischen Güterkäse gefundene aerobe Stäbchen wird Glycerin unter Gasbildung vergoren¹⁷⁾. Bei Einwirkung des Bacillus butylicus von Fitz auf Glycerin und Glucose in anorganischer Nährlösung wurden qualitativ die gleichen Produkte: n-Butylalkohol, Äthylalkohol, Buttersäure, Essigsäure, Ameisensäure, Milchsäure, Kohlensäure und Wasserstoff erhalten; bei der Glyceringärung bilden sich mehr

1) Bertrand, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **133**, 887 [1901].

2) Luchsinger, Archiv f. d. ges. Physiol. **11**, 502 [1875].

3) Levy u. Krencker, Hyg. Rundschau **18**, 323 [1908].

4) Rosenau, The antiseptic and germicidal properties of glycerin. Washington 1903.

5) Siebert, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenkde. **51**, I, 305 [1909].

6) Löwenstein u. Pick, Biochem. Zeitschr. **31**, 142 [1911].

7) Mazé, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **134**, 240 [1902].

8) Roos, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **9**, 509 [1876].

9) Béchamp, Zeitschr. f. Chemie **1869**, 664.

10) Fitz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **9**, 1348 [1876]; **10**, 266 [1877]; **11**, 42 [1878]; **13**, 1311 [1880].

11) Freund, Monatshefte f. Chemie **2**, 636 [1881].

12) Fitz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 1876 [1882].

13) Morin, Bulletin de la Soc. chim. (2) **48**, 803 [1887].

14) Emmerling, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 452 [1897].

15) Emmerling, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 2727 [1896].

16) Bertrand, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **126**, 842 [1898].

17) Troili-Petersson, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenkde. [2] **24**, 333 [1909].

Alkohole, bei der der Glucose mehr Säuren¹⁾. Glycerin bildet sich nach Buchner und Meisenheimer^{2) 3)} bei der alkoholischen zellfreien Hefegärung des Traubenzuckers. Nach Seifert und Reisch⁴⁾ stellt Glycerin lediglich ein Stoffwechselprodukt der Hefe dar. Seine Bildung ist zur Zeit der intensivsten Gärung und Hefevermehrung, sonach in den ersten Stadien der Gärung, am größten und sinkt gegen Schluß der Gärung nahezu auf 0 herab. Die Glycerinbildung steht mit der Alkoholproduktion in keinem Zusammenhang^{5) 6)}. Nach Laborde⁷⁾ scheint die Produktion an Glycerin im umgekehrten Verhältnis zur Aktivität der Hefe zu stehen. Die Menge des gebildeten Glycerins (aus Traubenmost) wächst mit der Konzentration der Zuckerlösung, mit der Zunahme der natürlichen Acidität und mit der Temperatur.

Der schädigende Einfluß von Glycerin auf die Zellteilung von Seegeleiern und die weitere Entwicklung scheint nach Fühner⁸⁾ hauptsächlich eine Funktion des osmotischen Druckes zu sein. Jedoch ist die durch Glycerin hervorgerufene Schädigung noch größer, als dem osmotischen Drucke der Lösungen entspricht⁹⁾.

Glycerin kann nach Fischer¹⁰⁾ in Glycerose übergeführt werden. Diese ist möglicherweise das erste Assimilationsprodukt der Kohlensäure durch die chlorophyllhaltige Pflanzenzelle. Von entstärkten Spirogyren wird nach Bokorny¹¹⁾ bei Sauerstoffausschluß Glycerin im Lichte lebhaft unter Stärkebildung assimiliert. Nach Mazé und Perrier¹²⁾ scheint Glycerin auf das Pflanzenwachstum einen schädigenden Einfluß auszuüben.

Das Glycerin des Tierkörpers stammt hauptsächlich aus den Fetten. An die Kohlenhydrate als Quelle des Glycerins denkt Schmid¹³⁾. Über die physiologische Bedeutung und das Verhalten des Glycerins im Tierkörper im allgemeinen vgl. Munk¹⁴⁾. Eine Übersicht der einschlägigen Verhältnisse bis 1904 gibt Heffter in seinem Sammelbericht¹⁵⁾.

Eingeführtes Glycerin wird nach Levites¹⁶⁾ fast nicht vom Magen, jedoch vom Darm schnell und vollständig resorbiert. Führt man Glycerin per os oder subcutan Kaninchen oder Menschen in größeren Mengen zu, so geht es in den Harn über¹⁷⁾. Ustemowitsch¹⁸⁾ fand nach Einführung größerer Mengen im Harn von Hunden und Pferden eine stark reduzierende, inaktive, vergärbare Substanz. Nach Plosz¹⁹⁾ ist diese Substanz mit Hefe nicht vergärbar. Nach Einnahme von 9 g Glycerin wurde im Harn unverändertes Glycerin nicht ausgeschieden; nach Eingabe von 20 g waren Spuren, nach Zufuhr von ungefähr 27 g bis zu 1 g unverändertes Glycerin nachweisbar²⁰⁾. Nach Nicloux enthält das normale Blut Glycerin²¹⁾. Im Hundeblood fand Nicloux²²⁾ auf 100 ccm 1,9—2,5 mg Glycerin, im Kaninchenblut 4,2—4,9 mg. Nach demselben Autor²³⁾ nimmt nach Einspritzung von Glycerin in den Blutkreislauf von Kaninchen und Hunden der Glyceringehalt des Blutes vorübergehend zu. Er sinkt jedoch sehr schnell wieder ab und ist nach 2 Stunden zur Norm zurückgekehrt. Im Harn finden sich nach Injektion von Glycerin erhebliche Mengen davon; der prozentische Glyceringehalt des Harns ist erheblich höher als der des Blutes. Die Niere besitzt demnach ein ausgesprochenes

1) Buchner u. Meisenheimer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 1410 [1908].

2) Buchner u. Meisenheimer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 3201 [1906].

3) Buchner u. Meisenheimer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **43**, 1782 [1910].

4) Seifert u. Reisch, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenkde. [2] **12**, 574 [1904].

5) Reisch, zit. nach Chem. Centralbl. **1907**, II, 260 (aus Central. Vers. u. Hefereinzucht-Labor.

K. K. höhere Lehranstalt f. Wein- u. Obstbau).

6) Reisch, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenkde. [2] **18**, 396 [1907].

7) Laborde, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **129**, 344 [1899].

8) Fühner, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **51**, 1 [1904].

9) Fühner, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **52**, 69 [1904].

10) Emil Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 2114 [1890].

11) Bokorny, Archiv f. d. ges. Physiol. **125**, 467 [1908].

12) Mazé u. Perrier, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **139**, 470 [1904].

13) Schmid, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **53**, 429 [1905].

14) I. Munk, Virchows Archiv **76**, 119 [1879].

15) Heffter, Ergebnisse d. Physiol. **4** [1905].

16) Levites, Zeitschr. f. physiol. Chemie **57**, 46 [1908].

17) Luchsinger, Diss. Zürich 1875.

18) Ustemowitsch, Archiv f. d. ges. Physiol. **13**, 453 [1876].

19) Plosz, Archiv f. d. ges. Physiol. **16**, 153 [1878].

20) Leo, Archiv f. d. ges. Physiol. **93**, 269 [1902].

21) Nicloux, Bulletin de la Soc. chim. [3] **31**, 653 [1904].

22) Nicloux, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **136**, 764 [1903].

23) Nicloux, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **137**, 70 [1903].

Selektionsvermögen für Glycerin. Diese Angaben werden von Mouneyrat¹⁾ bestritten, da die Methodik nicht einwandfrei sei, und möglicherweise die Anwesenheit von freiem Glycerin durch Stoffe vorgetäuscht werden könne, welche bei der Hydrolyse Glycerin liefern. Nach Tangl und Weiser²⁾ enthalten 100 g Pferdeblut durchschnittlich 0,076 g, 100 g Rinderblut 0,070 g, 100 g Pferdeplasma 0,095 g Glycerin. Das freie Glycerin findet sich im Plasma. Nach Glyceringabe findet sich ein Sinken der Blutalkalescenz³⁾. Daß Glycerin im Körper so gut wie vollständig ausgenutzt wird, folgert Munk⁴⁾ aus dem respiratorischen Gaswechsel.

Aus Seifen und Glycerin bildet sich unter Zusatz von überlebender Darmschleimhaut nach Ewald⁵⁾ Fett. Hamsik⁶⁾ stellte aus der Dünndarmschleimhaut von Schwein, Schaf und Pferd Lipasen her, welche die Fähigkeit besaßen, aus Ölsäure und Glycerin Fett zu synthetisieren, während die auf gleiche Weise aus der Dünndarmschleimhaut des Hundes und des Rindes dargestellten Präparate keine derartige Wirkung zeigten. Reach⁷⁾ beobachtete bei Zusammenbringen von Organextrakten mit Glycerin und Seife ein Verschwinden des Glycerins.

Über Glycerin und dessen Verhalten im Tierkörper vgl. die Übersichten von Cremer⁸⁾ und Pflüger⁹⁾. Die Leber vermag synthetisch nur in geringem Ausmaß aus Glycerin Acetessigsäure zu bilden¹⁰⁾. Glycerin ist ein Zuckerbildner. Beim schweren Diabetes findet nach Külz¹¹⁾ Zuckerbildung aus Glycerin statt. Beim mit Phlorizin vergifteten Hund beobachtete Cremer¹²⁾ Zuckerbildung aus Glycerin. Zur Zuckersynthese vgl. ferner die Versuche von Lüthje¹³⁾ am pankreaslosen Hund, sowie die Untersuchungen von Mohr¹⁴⁾ und Luchsinger¹⁵⁾. Glycerin vermag im Organismus eine fettsparende Wirkung auszuüben¹⁶⁾. Nach Knapp¹⁷⁾ kommt ihm auch eine Sparwirkung auf den Eiweißumsatz des gesunden Organismus zu, so daß ihm ein Nährwert zugesprochen werden muß. Über den eiweißsparenden Einfluß des Glycerins und seine Wirksamkeit auf die Zersetzung des Eiweißes im Organismus vgl. Tschirwinsky¹⁸⁾, L. Lewin¹⁹⁾ und Arnschink²⁰⁾. Glycerin hat eine antiketogene Wirkung [Hirschfeld²¹⁾, Satta²²⁾]. Dies wird durch die von Reach¹⁰⁾ gemachte Beobachtung, daß Glycerin Acetessigsäure zu bilden vermag, nicht tangiert, da diese Ketonbildung nur in sehr geringem Ausmaße stattfindet. Eine Glucuronsäurepaarung wurde nach Glycerineingabe bei Kaninchen nicht beobachtet²³⁾. Nach Horbaczewski und Kanéra²⁴⁾ findet auf Glyceringaben eine Steigerung der Harnsäureausscheidung statt.

Der Einfluß des Glycerins auf die Zuckungskurve funktionell verschiedener Muskeln, auf Contractur und Zuckungshöhe des Musculus dorsalis scapulae und des Musculus triceps brachii vom Frosch wurde von Gregor²⁵⁾ untersucht.

Pharmakologisch wird Glycerin in Dosen von 2—3 g als Klysma oder Suppositorium appliziert, wodurch in einigen Minuten eine kräftige Peristaltik des Mastdarmes ausgelöst wird. Es ist daher besonders bei Verstopfung, welche auf einer Trägheit des Dickdarms beruht, indiziert. In gleicher Weise bewirkt die Applikation von Glycerin in den Cervicalkanal Uterus-

1) Mouneyrat, Bulletin de la Soc. chim. [3] **31**, 409 [1904].

2) Tangl u. Weiser, Archiv f. d. ges. Physiol. **115**, 152 [1906].

3) Kose, Centralbl. f. inn. Med. **1904**, 980.

4) I. Munk, Archiv f. d. ges. Physiol. **46**, 303 [1890].

5) Ewald, Archiv f. Anat. u. Physiol. **1883**, Suppl. S. 302.

6) Hamsik, Zeitschr. f. physiol. Chemie **59**, 1 [1909].

7) Reach, Centralbl. f. d. ges. Physiol. u. Pathol. d. Stoffw. **1907**, Nr. 20.

8) Cremer, Ergebnisse d. Physiol. **1**, 889 [1902].

9) Pflüger, Das Glykogen.

10) Reach, Biochem. Zeitschr. **14**, 279 [1909].

11) Külz, Beiträge z. Pathol. u. Ther. des Diabetes **2**, 181 [1875].

12) Cremer, Münch. med. Wochenschr. **1902**, 944; Sitzungsber. d. Gesellschaft z. Morphol. u. Physiol. München, 27. Mai 1902.

13) Lüthje, Deutsches Archiv f. klin. Medizin **79**, 498 [1904]; **80**, 101 [1905].

14) Mohr, Zeitschr. f. klin. Medizin **52**, 337 [1904].

15) Luchsinger, Archiv f. d. ges. Physiol. **8**, 289 [1874].

16) Testa, Arch. di Farmacol. sperim. **5**, 260 [1906].

17) Knapp, Deutsches Archiv f. klin. Medizin **87**, 340 [1906].

18) Tschirwinsky, Zeitschr. f. Biol. **15**, 252 [1879].

19) L. Lewin, Zeitschr. f. Biol. **15**, 243 [1879].

20) Arnschink, Zeitschr. f. Biol. **23**, 413 [1887].

21) Hirschfeld, Zeitschr. f. klin. Medizin **28**, 176 [1895].

22) Satta, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **6**, 1 [1905].

23) Neubauer, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **46**, 133 [1901].

24) Horbaczewski u. Kanéra, Monatshefte f. Chemie **7**, 105 [1886].

25) Gregor, Archiv f. d. ges. Physiol. **101**, 71 [1904].

kontraktionen und kann deshalb zur Einleitung der künstlichen Frühgeburt bzw. Fehlgeburt benutzt werden.

Glycerin findet in der pharmazeutischen Technik Anwendung, z. B. zur Darstellung von Fluidextrakten¹⁾, ferner zur Extraktion bei Darstellung von Immunisierungspräparaten²⁾.

Glycerin ist durch seine Fähigkeit, stark Wasser anzuziehen, ausgezeichnet. Aus diesem Grunde werden Wunden, Schleimhäute durch Aufbringen reinen Glycerins sehr erheblich gereizt. Durch seine Wasseranziehungskraft wirkt es stark fäulniswidrig. Dieser Eigenschaft dankt es seine Anwendung als Konservierungsmittel für Präparate, Blutfibrin usw. Glycerin dient zur Extraktion von Fermenten; angeblich gelingt es durch Verabreichung von Glycerin unter Umständen Fermente aus den Organen auszuschwemmen, so daß sie im Harn erscheinen. Glycerin hat deutlich nachweisbare, aber verhältnismäßig geringe antiseptische und bactericide Eigenschaften. Nach Rosenau³⁾ gilt das nicht für alle Glycerinsorten gleichmäßig. Sie sind bei 10proz. Lösungen nur für einige Bakterienformen vorhanden, 50proz. Glycerin dagegen ist erst in stärke, sämtliche Bakterien abzutöten. Daher ist für Konservierung von Vaccinen und Organpräparaten mindestens diese Konzentration notwendig.

Glycerin wirkt stark hämolytisch. Aus diesem Grunde ist auch die Verwendung größerer Mengen zu vermeiden.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Glycerin bildet bei gewöhnlicher Temperatur eine sirupöse, stark süß und etwas brennend schmeckende Flüssigkeit. Stark unterkühlt kristallisiert es und bildet rhombische, sehr leicht zerfließliche Krystalle⁴⁾, die bei 17° (Henninger)⁵⁾, nach Nitsche⁶⁾ bei 20° schmelzen. Durch Einwerfen von Krystallen läßt sich Glycerin schon bei 0° in die krystallinische Form überführen. In dicken Schichten hat Glycerin eine blaue Farbe, die dunkler ist als die des Wassers und des Alkohols in gleich dicken Schichten⁷⁾. Diese Färbung ist durch die OH-Gruppen bedingt. Siedep. 290° (korr.)⁸⁾. Siedep. 179,5° bei 12,5 mm, 210° bei 50 mm⁹⁾, Siedep. 162—163° bei 10 mm¹⁰⁾, Siedep. 143° bei 0,25 mm¹¹⁾, Siedep. 115—116° bei 0,056 mm¹²⁾. Dampftension 0,24 mm bei 118,5°; 6,53 mm bei 161,3°; 20,46 mm bei 183,3°; 45,61 mm bei 201,3°; 100,81 mm bei 220,3°; 201,23 mm bei 241,8°. Dampftensionen wässriger Glycerinlösungen bei 100° siehe Tabelle nach Gerlach¹³⁾¹⁴⁾.

Über eine wenig beachtete Fehlerquelle bei Siedepunktsbestimmungen unter vermindertem Druck vgl. Rechenberg¹⁵⁾. Spez. Gewicht $D_4^{20} = 1,2604$; $D_4^{15} = 1,2471$; $D_4^{60} = 1,2339$; $D_4^{80} = 1,2207$; $n_D^{20} = 1,47289$; $n_D^{40} = 1,46866$; $n_D^{60} = 1,4632$; $n_D^{80} = 1,45830$ ¹⁶⁾. Erhitzt man Glycerin auf 150°, so brennt es mit ruhiger blauer, nicht leuchtender Flamme¹⁷⁾. Darauf beruht seine Anwendung für die Glycerinlampe¹⁸⁾. Glycerin destilliert in reinem Zustande unzersetzt. Aus wässrigen alkoholischen Lösungen verflüchtigt es sich erst, wenn Alkohol und Wasser vollständig verdampft sind. Die Verflüchtigung des Glycerins ist kein eigentlicher Destillationsvorgang, sondern eher einer Sublimation zu vergleichen¹⁹⁾. Über die Flüchtigkeit des Glycerins mit Wasserdampf vgl. Nicloux²⁰⁾. Bei Destillation von Glycerin verflüchtigen sich sogleich mit Wasserdämpfen kleine Quantitäten Glycerin²¹⁾, was mit den Angaben von Gantter²²⁾ in Widerspruch steht.

1) Beringer, Amer. Journ. of Pharmacy **80**, 525 [1908].

2) Chem. Fabrik auf Aktien vorm. Schering, D. R. P. Kl. 30h, Nr. 197 887.

3) Rosenau, The antiseptic and germicidal properties of glycerin. Washington 1903.

4) Lang, Liebigs Jahresber. **1874**, 338.

5) Henninger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **8**, 643 [1875].

6) Nitsche, Liebigs Jahresber. **1873**, 323.

7) Spring, Rec. d. trav. chim. d. Pays-Bas **27**, 110 [1908]; Bull. de la Soc. chim. de Belg. **22**, 10 [1908].

8) Mendelejeff, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **114**, 167 [1860].

9) Bolas, Zeitschr. f. Chemie **1871**, 218.

10) Richardson, Journ. Chem. Soc. **49**, 764 [1886].

11) E. Fischer u. Harries, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 2158 [1902].

12) Erdmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 3456 [1903].

13) Gerlach, Chem. Industrie **7**, 277 [1884].

14) Nebenstehend S. 511.

15) Rechenberg, Journ. f. prakt. Chemie [2] **79**, 475 [1909].

16) Scheij, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **18**, 169 [1899].

17) Godeffroy, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **7**, 1566 [1874].

18) Schering, Liebigs Jahresber. **1875**, 1152.

19) Benz, Zeitschr. f. analyt. Chemie **38**, 437 [1899].

20) Nicloux, Bulletin de la Soc. chim. [3] **29**, 283 [1903].

21) Struva, Zeitschr. f. analyt. Chemie **39**, 95 [1900].

22) Gantter, Zeitschr. f. analyt. Chemie **34**, 423 [1895].

Gewichtsteile Glycerin in 100 T. der Lösung	Spez. Gewicht der Glycerinlösungen		Siedetemperatur bei 760 mm Barometerstand	Spannkraft der Dämpfe von Glycerinlösungen bei 100° C und bei 760 mm Barometerstand
	bei 15° C. Wasser von 15° C=1	bei 20° C. Wasser von 20° C=1		
100	1,2653	1,2620	290	64
99	1,2628	1,2594	239	87
98	1,2602	1,2568	208	107
97	1,2577	1,2542	188	126
96	1,2552	1,2516	175	144
95	1,2526	1,2490	164	162
94	1,2501	1,2464	156	180
93	1,2476	1,2438	150	198
92	1,2451	1,2412	145	215
91	1,2425	1,2386	141	231
90	1,2400	1,2360	138	247
89	1,2373	1,2333	135	263
88	1,2346	1,2306	132,5	279
87	1,2319	1,2279	130,5	295
86	1,2292	1,2252	129	311
85	1,2265	1,2225	127,5	326
84	1,2238	1,2198	126	340
83	1,2211	1,2171	124,5	355
82	1,2184	1,2144	123	370
81	1,2157	1,2117	122	384
80	1,2130	1,2090	121	396
79	1,2102	1,2063	120	408
78	1,2074	1,2036	119	419
77	1,2046	1,2009	118,2	430
76	1,2018	1,1982	117,4	440
75	1,1990	1,1955	116,7	450
74	1,1962	1,1928	116	460
73	1,1934	1,1901	115,4	470
72	1,1906	1,1874	114,8	480
71	1,1878	1,1847	114,2	489
70	1,1850	1,1820	113,6	496
65	1,1710	1,1685	111,3	553
60	1,1570	1,1550	109	565
55	1,1430	1,1415	107,5	593
50	1,1290	1,1280	106	618
45	1,1155	1,1145	105	639
40	1,1020	1,1010	104	657
35	1,0885	1,0875	103,4	675
30	1,0750	1,0740	102,8	690
25	1,0620	1,0610	102,3	704
20	1,0490	1,0480	101,8	717
10	1,0245	1,0235	100,9	740
0	1,0000	1,0000	100	760

Glycerin ist sehr stark hygroskopisch, weshalb es außerordentlich schwer ist, ein ganz wasserfreies Glycerin zu erhalten. Nach Clausnitzer¹⁾ läßt sich Glycerin im Vakuum über Schwefelsäure trocknen, während nach den Angaben von Struve 1,52% Wasser zurückgehalten werden. Glycerin läßt sich in allen Verhältnissen mit Wasser mischen; es tritt dabei gleichzeitig Kontraktion und Temperaturerhöhung auf. Beim Vermischen von 58 T. Glycerin mit 42 T. Wasser tritt eine Temperaturerhöhung um 5° ein (Gerlach)²⁾. Über spezifische Gewichte der wässerigen Glycerinlösungen vgl. die Tabelle bei den Gehaltsbestimmungen wässriger Glycerinlösungen (S. 499). Glycerin ist mischbar mit Alkohol, ebenso mit einem

¹⁾ Clausnitzer, Zeitschr. f. analyt. Chemie **20**, 65 [1881].

²⁾ Gerlach, Zeitschr. f. analyt. Chemie **24**, 110 [1885].

Gemisch von Alkohol und Äther, schwer löslich dagegen in Äther. Es ist unlöslich in Chloroform, Petroläther, Schwefelkohlenstoff, ferner in Ölen und Fetten (Lewkowitsch). 100 T. Glycerin lösen (Klever)¹⁾ 98 T. krystallisiertes Natriumcarbonat, 60 T. Borax, 60 T. Chlorzink, 40 T. Alaun, 40 T. Jodkalium, 30 T. Kupfersulfat, 25 T. Eisenoxydulsulfat, 25 T. Bromkalium, 25 T. Bleiacetat, 20 T. Ammoniumcarbonat, 20 T. arsenige Säure, 20 T. Ammoniumchlorid, 10 T. Bariumchlorid, 10 T. Kupferacetat, 7,5 T. Quecksilberchlorid, 1,9 T. Jod, 0,2 T. Phosphor, 0,1 T. Schwefel, sowie geringe Mengen von Alkaloiden. Ferner löst Glycerin etwas Gips, sowie einige Ölsäureseifen²⁾.

Volumenveränderung des Glycerins (Gerlach)³⁾.

Ist das Volumen bei 0° = 10 000, so beträgt dasselbe bei

10° = 10 045	70° = 10 350	120° = 10 655	180° = 11 080	240° = 11 585
30° = 10 140	90° = 10 470	140° = 10 790	200° = 11 245	260° = 11 755
50° = 10 240	100° = 10 530	160° = 10 930	220° = 11 415	280° = 11 925

Ausdehnung wässriger Glycerinlösungen durch die Wärme, wenn das Volumen bei 0° = 10000 gesetzt wird (nach Gerlach).

Wassergehalt	10%	20%	30%	50%	70%	90%
10°	10 010	10 020	10 025	10 034	10 042	10 045
20°	10 030	10 045	10 058	10 076	10 091	10 095
40°	10 095	10 117	10 143	10 175	10 195	10 192
60°	10 188	10 214	10 247	10 285	10 304	10 311
80°	10 307	10 335	10 365	10 404	10 421	10 424

Über Brechungsindex des Glycerins und dessen wässrige Lösungen im Vergleich mit dem spez. Gewicht siehe Tabelle nach Lenz⁴⁾.

Andere Tabellen stammen von Stohmer⁵⁾ und Skalweit⁶⁾. Vgl. hierzu Benedikt-Ulzer⁷⁾.

Über Beeinflussung des Absorptionsspektrums siehe Pflüger⁸⁾, von Kazay⁹⁾. Über Änderung des Brechungsindex siehe Getman und Wilson¹⁰⁾. Molekulare Verbrennungswärme 396,8 Cal. (Stohmann und Langbein)¹¹⁾. Wärmeleitfähigkeit: Untersuchung von Zylindern von 8 cm Höhe und 2 cm Durchmesser, elektrisch durch einen Platindraht erwärmt. Wärmeleitfähigkeit in CGS-Einheiten, Temperatur in absoluter Zählung für

120°	180°	240°
0,00078	0,00082	0,00076 12).

Nach Thörner¹³⁾ beträgt die Ausdehnung des Glycerins zwischen 0° und 100° 5 ccm; das spez. Gewicht bezogen auf Wasser = 1 ist gleich 1,2343.

Dielektrizitätskonstante bei tiefen Temperaturen vgl. Dewar und Fleming¹⁴⁾; Dielektrizitätskonstante und elektrische Absorption vgl. Drude¹⁵⁾. Über Verschiebungselastizität¹⁶⁾. Dämpfung von Quecksilberwellen mit Glycerin¹⁷⁾. Zersetzung durch elektrische Schwingungen¹⁸⁾. Spezifische Wärme von glycerinhaltigen Laugen und rohem Glycerin¹⁹⁾.

1) Klever, Bulletin de la Soc. chim. [2] 18, 372 [1872].

2) Asselin, Liebigs Jahresber. 1873, 1063.

3) Gerlach, Zeitschr. f. analyt. Chemie 24, 110 [1885].

4) Lenz, Zeitschr. f. analyt. Chemie 19, 302 [1894].

5) Stohmer, Monatshefte f. Chemie 5, 61 [1884].

6) Skalweit, Repertorium d. analyt. Chemie 5, 18 [1885].

7) Benedikt-Ulzer, Analyse der Fett- und Wachsarten. Berlin 1908.

8) Pflüger, Physikal. Zeitschr. 5, 215 [1904].

9) v. Kazay, Pharmaz. Post 40, 531 [1907].

10) Getman u. Wilson, Amer. Chem. Journ. 40, 468 [1908].

11) Stohmann u. Langbein, Journ. f. prakt. Chemie [2] 45, 305 [1892].

12) Lees, Proc. Roy. Soc. 74, 337 [1905].

13) Thörner, Zeitschr. f. chem. Appar.-Kunde 3, 165 [1908].

14) Dewar u. Fleming, Chem. Centralbl. 1898, I, 546.

15) Drude, Zeitschr. f. physikal. Chemie 23, 309 [1897].

16) Lauer u. Tammann, Zeitschr. f. physikal. Chemie 63, 141 [1908].

17) Wood, Physikal. Zeitschr. 10, 429 [1909].

18) v. Hemptinne, Zeitschr. f. physikal. Chemie 25, 296 [1898].

19) Gill u. Miller, Journ. Soc. Chem. Ind. 21, 833 [1902].

Wasserfreies Glycerin	Spez. Gewicht bei 12–14° C	Brechungsindex bei 12,5–12,8° C	Wasserfreies Glycerin	Spez. Gewicht bei 12–14° C	Brechungsindex bei 12,5–12,8° C
100	1,2691	1,4758	50	1,1320	1,4007
99	1,2664	1,4744	49	1,1293	1,3993
98	1,2637	1,4729	48	1,1265	1,3979
97	1,2610	1,4715	47	1,1238	1,3964
96	1,2584	1,4700	46	1,1210	1,3950
95	1,2557	1,4686	45	1,1183	1,3935
94	1,2531	1,4671	44	1,1155	1,3921
93	1,2504	1,4657	43	1,1127	1,3906
92	1,2478	1,4642	42	1,1100	1,3890
91	1,2451	1,4628	41	1,1072	1,3875
90	1,2425	1,4613	40	1,1045	1,3860
89	1,2398	1,4598	39	1,1017	1,3844
88	1,2372	1,4584	38	1,0989	1,3829
87	1,2345	1,4569	37	1,0962	1,3813
86	1,2318	1,4555	36	1,0934	1,3798
85	1,2292	1,4540	35	1,0907	1,3785
84	1,2265	1,4525	34	1,0880	1,3772
83	1,2238	1,4511	33	1,0852	1,3758
82	1,2212	1,4496	32	1,0825	1,3745
81	1,2185	1,4482	31	1,0798	1,3732
80	1,2159	1,4467	30	1,0771	1,3719
79	1,2122	1,4453	29	1,0744	1,3706
78	1,2106	1,4438	28	1,0716	1,3692
77	1,2079	1,4424	27	1,0689	1,3679
76	1,2042	1,4409	26	1,0663	1,3666
75	1,2016	1,4395	25	1,0635	1,3653
74	1,1999	1,4380	24	1,0608	1,3639
73	1,1972	1,4366	23	1,0580	1,3626
72	1,1945	1,4352	22	1,0553	1,3612
71	1,1918	1,4337	21	1,0525	1,3599
70	1,1889	1,4321	20	1,0498	1,3585
69	1,1858	1,4304	19	1,0471	1,3572
68	1,1826	1,4286	18	1,0446	1,3559
67	1,1795	1,4267	17	1,0422	1,3546
66	1,1764	1,4249	16	1,0398	1,3533
65	1,1733	1,4231	15	1,0374	1,3520
64	1,1702	1,4213	14	1,0349	1,3507
63	1,1671	1,4195	13	1,0322	1,3494
62	1,1640	1,4176	12	1,0297	1,3480
61	1,1610	1,4158	11	1,0271	1,3467
60	1,1582	1,4140	10	1,0245	1,3454
59	1,1556	1,4126	9	1,0221	1,3442
58	1,1530	1,4114	8	1,0196	1,3430
57	1,1505	1,4102	7	1,0172	1,3417
56	1,1480	1,4091	6	1,0147	1,3405
55	1,1455	1,4079	5	1,0123	1,3392
54	1,1430	1,4065	4	1,0098	1,3380
53	1,1403	1,4051	3	1,0074	1,3367
52	1,1375	1,4036	2	1,0049	1,3355
51	1,1348	1,4022	1	1,0025	1,3342

Durch Kohlenoberflächen wird die Oxydation von Glycerin beschleunigt; diese Beschleunigung ist wahrscheinlich durch Adsorption bedingt (Freundlich)¹⁾. Glycerin zeigt be-

¹⁾ Freundlich, Zeitschr. f. physikal. Chemie **57**, 385 [1907].

sonders ausgesprochenes Vermögen, Hydrate zu bilden. Die Vereinigung mit Wasser geschieht ungefähr in gleichem Umfange wie bei den ternären Elektrolyten¹⁾. Glycerin bildet mit Wasser und Methyl- oder Äthylalkohol binäre Mischungen, deren Eigenschaften nicht additiv sind²⁾.

Über Glycerinatlösungen von Metallhydroxyden vgl. Müller³⁾. Über glycerinalkalische Kobaltoxydullösungen⁴⁾. Über Glycerin als Medium für kolloidale Metallsulfide vgl. Müller⁵⁾. Glycerin erhöht die Lichtempfindlichkeit von Methylenblau um das 500—1000fache; auch die verhältnismäßig hohe Lichtechtheit von mit anderen reinen Farbstoffen angefarbten Gelatinen wird durch Glycerin erheblich geschädigt⁶⁾.

Über Herstellung kolloidaler Lösungen von Bariumsulfat mit Glycerin siehe Recoura⁷⁾. Glycerin wirkt stark beizhindernd (Hermann)⁸⁾. Über Gleichgewichte bei der Esterbildung und über die wechselseitige Verdrängung zwischen dem Glycerin und den anderen Alkoholen siehe Berthelot⁹⁾. Glycerin beschleunigt die Zuckerinversion in volumennormaler Lösung, indem Wassermolekeln verdrängt werden; in gewichtsprozentiger Lösung verzögert Glycerin die Zuckerinversion (Caldwell)¹⁰⁾. Beeinflussung von Anion und Kation¹¹⁾. Dissoziationsvorgänge¹²⁾.

Eine colorimetrische Methode zur Bestimmung der Molekulargrößen von Kohlenhydraten, beruhend auf Bildung intensiv roter, leicht löslicher Farbstoffe durch Zusammenbringen von aliphatischen Alkoholen in alkalischer Lösung bei Luftzutritt mit p-Phenylhydrazinsulfosäure ist von Wacker¹³⁾ angegeben. Der bei Verwendung von Glycerin erhaltene Farbstoff bildet in unreinem Zustande ein violettes Pulver, das sich in Wasser mit gelbroter Farbe löst; durch Salzsäurezusatz wird die Lösung dunkelrot, durch Lauge rot mit einem Stich ins Blaue. — Bindung von Kohlensäure durch Glycerin: der Quotient $\frac{\text{CO}_2}{\text{S}}$, der das Verhältnis der molekularen Menge Kohlensäure zur molekularen Menge der betreffenden Substanz anzeigt, ist für Glycerin 1,025¹⁴⁾.

Bei der Dissoziation des Glycerins bei 450° bilden sich zunächst¹⁵⁾ Acetol und Acrolein in etwa gleicher Menge; das Acetol zersetzt sich zum Teil weiter in Acetaldehyd und Formaldehyd, während sich die gebildeten Aldehyde zum Teil bei der Dissoziation und nachträglich bei der Aufarbeitung der Reaktionsprodukte mit dem unverändert vorhandenen Glycerin vereinigen: Bei Leiten von Glycerin über Zinkstaub bei 300—320° entstehen dieselben Produkte wie bei der direkten Dissoziation des Glycerins. Mit gefällter und entwässerter Tonerde als Katalysator entsteht aus Glycerin bei gelindem Erhitzen Acrolein, während ein Rückstand von Polyglycerinen bleibt (Senderens)¹⁶⁾. Durch wasserentziehende Mittel, wie Chlorcalcium und Kaliumbisulfat, wird Glycerin in Acrolein übergeführt. Ozon oxydiert Glycerin bei Gegenwart von Alkali zu Kohlensäure, Ameisensäure und Propionsäure¹⁷⁾. Oxydation mit Wasserstoffsperoxyd bei Gegenwart einer Spur Eisenoxydsulfat liefert Glycerinaldehyd¹⁸⁾. Eine alkalische Kaliumpermanganatlösung wirkt unter Bildung von Kohlensäure, Oxalsäure, Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure und Tartronsäure ein¹⁹⁾. Bei Überschuß von Alkali wird nach Fox und Wanklyn²⁰⁾ Glycerin durch Kaliumpermanganat in Oxalsäure, Kohlen-

1) Jones u. Getman, Amer. Chem. Journ. **32**, 308 [1904].

2) Schmidt u. Jones, Amer. Chem. Journ. **42**, 37 [1909].

3) Müller, Zeitschr. f. anorgan. Chemie **43**, 320 [1905].

4) Tubandt, Zeitschr. f. anorgan. Chemie **45**, 368 [1905].

5) Müller, Chem.-Ztg. **28**, 357 [1904].

6) Limmer, Zeitschr. f. angew. Chemie **22**, 1715 [1909].

7) Recoura, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **146**, 1274 [1908].

8) Herrmann, Färber-Ztg. **17**, 343 [1906].

9) Berthelot, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **143**, 717 [1906].

10) Caldwell, Proc. Roy. Soc. **78**, A, 272 [1906].

11) Chanoz, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **149**, 598 [1909].

12) Nef, Annalen d. Chemie **335**, 247 [1904].

13) Wacker, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 266 [1908].

14) Siegfried u. Howwjanz, Zeitschr. f. physiol. Chemie **59**, 376 [1909].

15) Nef, Annalen d. Chemie **335**, 191 [1904].

16) Senderens, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **146**, 1211 [1908].

17) Gorup, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **125**, 211 [1863].

18) Fenton u. Jackson, Chem. News **78**, 187 [1898].

19) Campani u. Bizzari, Gazzetta chimica ital. **12**, 1 [1882].

20) Fox u. Wanklyn, Zeitschr. f. analyt. Chemie **25**, 587 [1886].

säure und Wasser glatt aufgespalten nach der Gleichung $C_3H_8O_3 + O_6 = C_2O_4H_2 + CO_2 + 3 H_2O$. Beim Zusammenbringen von Glycerin mit trockenem Kaliumpermanganat tritt unter Entzündung eine explosionsartige Verbrennung auf¹⁾. Durch Braunstein und Schwefelsäure wird Glycerin zu Ameisensäure und Kohlensäure verbrannt. Bei Oxydation mit Ozon entsteht nach Harries²⁾ Glycerinaldehyd bzw. Dioxyaceton. Beim Erhitzen von Glycerin mit Bleisuperoxyd bei Gegenwart von Alkalien entsteht Wasserstoff und Ameisensäure³⁾. Bei der Oxydation mit Salpetersäure bilden sich nach Heintz⁴⁾ Oxalsäure, Glycerinsäure, Ameisensäure, Glykolsäure, Glyoxylsäure und Traubensäure; nach Przibytek⁵⁾ Blausäure, Zuckersäure, Mesoweinsäure und Glycerinaldehyd. Durch Kaliumbichromat und Schwefelsäure wird Glycerin vollständig zu Kohlensäure und Wasser verbrannt. Bei der Elektrolyse des mit Schwefelsäure angesäuerten Glycerins erhielt Renard⁶⁾ Ameisensäure, Essigsäure, Oxalsäure, Glycerinsäure, Trioxymethylen und dessen Polymerisationsprodukt. Bartoli und Papasogli⁷⁾ erhielten Acrolein, Ameisensäure, Glycerinsäure und Trioxymethylen. Bei Behandlung mit Bleisuperoxyd und Schwefelsäure entsteht eine Pentose⁸⁾. Bei Einwirkung des Lichtes bildet sich aus Glycerin unter Zugabe von Uranverbindungen Glycerose und Glycerinaldehyd (Neuberg)⁹⁾; Dioxyaceton bildet sich nicht. Die Umwandlung des Glycerins erfolgte nach 6stündiger Einwirkung im Hochsommer zu 42%. Nach verschiedenen Angaben soll die durch Einwirkung verschiedener Oxydationsmittel auf Glycerin entstehende Glycerose gärfähig sein. Dieses konnte Emmerling¹⁰⁾ nicht bestätigen. Die Gärfähigkeit, die sich nach längerem Erwärmen der glycerosehaltigen Flüssigkeit auf 60° oder wiederholtes Eindampfen im Vakuum beobachten ließ, scheint auf Bildung eines gärfähigen Zuckers mit 6 Atom Kohlenstoff aus der Glycerose zu beruhen. Durch Einwirkung von Silberoxyd und Kalk bildet sich Ameisensäure und Glykolsäure¹¹⁾. Über Verhalten gegenüber Metalloxyden vgl. Bullheimer¹²⁾. Mit Ätznatron versetzte alkalische Glycerinlösung reduziert Platin-, Palladium-, Rhodium-, Gold- und Quecksilbersalzlösungen unter Metallabscheidung. Silberlösungen werden durch Glycerin unter Ammoniakzusatz unter bestimmten Bedingungen reduziert¹³⁾. Fehlingsche Lösung wird durch konz. Glycerin nach längerem Kochen reduziert; nach 1 bis 2 Tage langem Stehen bildet sich gelber bis roter Niederschlag. Stark verdünnte Glycerinlösungen geben die Reaktion nicht. Setzt man eine Mischung von Sublimatlösung und reinem, keine reduzierende Substanz enthaltendem Glycerin dem direkten Sonnenlichte aus, so schlägt sich schon nach 2 Stunden Kalomel nieder. Die Flüssigkeit reagiert sauer und reduziert das Crimersche Aldehydagens. Vermutlich findet eine Verwandlung des Glycerins in Glycerol statt nach der Formel $C_3H_8O_3 + 2 HgCl_2 = CH_2OH \cdot CHOH \cdot CHO + Hg_2Cl_2 + 2 HCl$. Bei weiterer Lichteinwirkung geht die Reduktion bis zur Bildung metallischen Quecksilbers. Ebenso tritt Reduktion ein zwischen Glycerin und Eisenchlorid. Nach solchen Umwandlungen erhält das Glycerin die Fähigkeit, das durch Kalilauge gefällte Eisenchlorid bei Zusatz überflüssiger Lauge zu lösen; es scheint demnach in ein Kohlenhydrat überzugehen (Archetti)¹⁴⁾. Bei Erwärmen von Glycerin mit Zinkstaub entsteht Acrolein, Allylalkohol, Propylen, ein Alkohol $C_6H_{10}O$, Siedep. 140° (Jodid C_6H_9J , Siedep. 130—135°; Acetat, Siedep. 126—128°) und eine Verbindung $C_{12}H_{20}O_2$ vom Siedep. 200°¹⁵⁾.

Beim Erhitzen von Glycerin mit Schwefel auf 300° entsteht nach Keutgen¹⁶⁾ Schwefelwasserstoff, Kohlensäure, Äthylen, Allylmercaptan und Diallylhexasulfid ($C_3H_5S_3$)₂.

-
- 1) Dvorak, Chem.-Ztg. **1902**, 903.
 - 2) Harries, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 1933 [1904].
 - 3) Gläser u. Morawsky, Monatshefte f. Chemie **10**, 582 [1889].
 - 4) Heintz, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **152**, 325 [1869].
 - 5) Przibytek, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **13**, 330 [1881].
 - 6) Renard, Annales de Chim. et de Phys. [5] **17**, 303 [1879].
 - 7) Bartoli u. Papasogli, Gazzetta chimica ital. **13**, 287 [1883].
 - 8) Loeb u. Pulvermacher, Biochem. Zeitschr. **17**, 343 [1909].
 - 9) Neuberg, Biochem. Zeitschr. **15**, 305 [1908].
 - 10) Emmerling, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 542 [1899].
 - 11) Kiliani, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 2415 [1883].
 - 12) Bullheimer, Forschungsber. über Lebensmittel **1897**, 12; Handbuch d. Chemie d. Fette u. Öle. Leipzig 1908.
 - 13) Jaffé, Chem.-Ztg. **14**, 1493 [1890].
 - 14) Archetti, Chem.-Ztg. **26**, 555 [1901].
 - 15) Westphal, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 2931 [1885].
 - 16) Keutgen, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 201 [1890].

Über die Einwirkung von Schwefelsäure auf das aus Allylmethyltertiärbutylcarbinol zu gewinnende Glycerin vgl. Petschnikoff¹⁾ und Wagner, Ljwoff und Boening²⁾. Über Verhalten des Glycerins gegen Weinsäure, Bernsteinsäure und Apfelsäure, über die Einwirkung von Glycerin auf Malein- und Fumarsäure, Citronensäure, Ameisensäure, Essigsäure, Monochloressigsäure, Glyoxylsäure, Glykolsäure, Oxalsäure, Gallussäure vgl. Böttinger³⁾. Erhitzt man Glycerin und phosphorige Säure in molekularen Mengen, so entsteht zum Teil glycerinphosphorige Säure⁴⁾. Unter Einwirkung von Jodwasserstoff werden Allyljodid und Propylen gebildet; bei überschüssigem Jodwasserstoff Isopropyljodid. Aus Jodphosphor oder Jodaluminium mit Glycerin entsteht Allyljodid, Propylen und Propylenjodid⁵⁾ 6). Bei längerem Kochen mit Eisessig wird Glycerin in ein Gemenge von Triacetin, Diacetin und Monacetin umgewandelt (Geitel⁷⁾). Beim Erhitzen von Glycerin mit Oxalsäure auf 100° wird diese in Kohlensäure und Ameisensäure zerlegt; bei einer Temperatur von 195—250° wird der zuerst gebildete Ameisensäureglycerinester in Allylalkohol, Kohlensäure und Wasser gespalten⁸⁾. Beim Erwärmen von Glycerin mit Vitriolöl und konz. Bromwasserstoffsäure entstehen α - α - β -Tribrompropionaldehyd, α - α - β -Tribrompropionsäure und CH_2 : CBr_2 . Beim Einleiten von Chlor in wässriges Glycerin entsteht Glycerinsäure und ein in Äther lösliches chlorhaltiges Produkt⁹⁾. Bei anhaltendem Einleiten von Chlor in jodhaltiges Glycerin entsteht Trichlormilchsäure, Chlorhydrin, Dichlorhydrin, Hexachloracetone, Oxalsäure und andere Produkte¹⁰⁾. Erhitzt man Glycerin mit Brom und Wasser auf 100°, so bildet sich Glycerinsäure, Bromoform und Kohlensäure. Wasserfreies Brom liefert Dibromhydrin, Bromessigsäure, daneben Bromwasserstoff und Acrolein¹¹⁾. Auch bei Oxydation von Glycerinblei durch Bromdampf entsteht Glycerinaldehyd und Dioxyacetone. Durch Erhitzen des Glycerinacetats mit einer bei 0° gesättigten Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig auf 150° entsteht fast quantitativ Tribrompropan. Bei Einwirkung von Phosphortrichlorid auf wasserfreies Glycerin entsteht keine glycerophosphorige Säure; dieselbe kann sich nur dann bilden, wenn das Glycerin wasserhaltig ist, indem zunächst aus dem Phosphortrichlorid mit Wasser phosphorige Säure entsteht, die unter Bildung von glycerophosphoriger Säure mit Glycerin reagiert¹²⁾. Über Einwirkung von Phosphortrichlorid auf die aromatischen Äther des Glycerins vgl. Boyd¹³⁾. Beim Erhitzen von Glycerin mit Quecksilberchlorid auf 160° wird Glycerinaldehyd gebildet¹⁴⁾.

Nach Dumas und Stas¹⁵⁾ spaltet schmelzendes Alkali (Kaliumhydrat, besser Kalikalk) Glycerin bei mäßiger Hitze in Acetat, Formiat, Wasser und Wasserstoff; eine Reaktion, bei der als Zwischenprodukt Acrylsäure nach Herter¹⁶⁾ auch Gärungsmilchsäure auftreten kann. Nach Buisine¹⁷⁾ spielen sich, je nachdem man das Gemisch auf 230—250, 250—280°, 280—320° erhitzt, verschiedene Reaktionen ab, von denen die erste dem von Dumas festgestellten Verlauf entspricht, während sich bei höheren Temperaturen Oxalsäure, bei den höchsten noch Kohlensäure bildet. Die Bildung von Kohlensäure dient zur Bestimmung des Glycerins (s. oben).

Bei Destillation von Glycerin mit Ammoniumsalzen bilden sich Pyridin- und Pyrazinbasen¹⁸⁾ 19) 20) 21). Erwärmt man Glycerin mit einer Lösung von Wismutnitrat, so bildet sich

1) Petschnikoff, Journ. f. prakt. Chemie [2] **65**, 168 [1902].

2) Wagner, Ljwoff u. Boening, Journ. f. prakt. Chemie [2] **71**, 417 [1905].

3) Böttinger, Chem.-Ztg. **25**, 795 [1901].

4) Carré, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **133**, 882 [1901].

5) Berthelot u. Luca, Annales de Chim. et de Phys. [3] **44**, 350 [1855].

6) Malbot, Annales de Chim. et de Phys. [6] **19**, 347 [1890].

7) Geitel, Journ. f. prakt. Chemie [2] **55**, 418 [1897].

8) Beilstein, **1**, 273.

9) Hlasiwetz u. Habermann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **155**, 131 [1870].

10) Zaharia, Bulletinul societatii de science fizice din Bucuresti **4**, 133; nach Beilstein, Ergänzungsband I.

11) Barth, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **124**, 341 [1862].

12) Carré, Bulletin de la Soc. chim. [3] **27**, 264 [1902].

13) Boyd, Journ. Chem. Soc. **83**, 1135 [1903].

14) Fonze - Diacon, Bulletin de la Soc. chim. [3] **13**, 863 [1895].

15) Dumas u. Stas, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **35**, 158 [1840].

16) Herter, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 1167 [1878].

17) Buisine, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **136**, 1082 [1903].

18) Etard, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **92**, 460, 795 [1881].

19) Stöhr, Journ. f. prakt. Chemie [2] **43**, 156 [1891]; **47**, 439 [1893].

20) Storch, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 2456 [1886].

21) Dennstedt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 259 [1892].

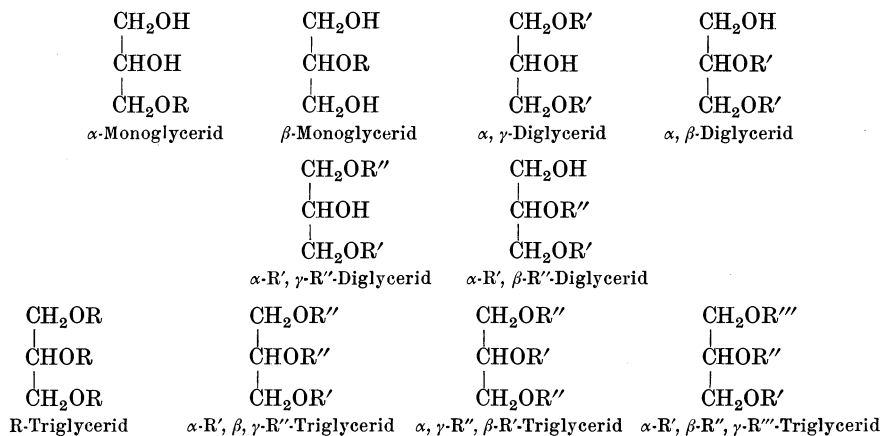
Wismutoxalat. Nach Erhitzen von trockenem Anilinsalz mit entwässertem Glycerin auf 215° kann eine neue Base aus der Schmelze isoliert werden; leicht löslich in Säuren, flockig weiß gefällt durch Alkali, mit chinolinähnlichem Geruch, diazotierbar und kombinierbar mit Phenolen¹⁾. Bei längerem Kochen von Glycerin mit Cholesterin wird ein doppeltbrechender Körper erhalten²⁾. Über Verhalten des Glycerins zu Diazomethan³⁾. Ringester aus Glycerin vgl. Bischoff⁴⁾. Über Reaktionen der mehrwertigen Alkohole unter besonderer Berücksichtigung des Glycerins vgl. Denigès⁵⁾.

Durch Einwirkung von in flüssigem Ammoniak gelöstem Glycerin auf Kalium-, Natrium-, Ammoniumlösungen entstehen augenblicklich die kristallisierten Monometallverbindungen des Glycerins⁶⁾.

Über Einwirkung gemischter Organomagnesiumverbindungen auf die Halogenderivate des Glycerins vgl. Grignard⁷⁾.

Bei Destillation von Glycerin mit Salmiak entstehen Glykolin C₆H₁₀N₂ und andere Körper. Beim Einwirken von Chlorschwefel auf Glycerin wird im wesentlichen Dichlorhydrin C₃H₆Cl₂O gebildet. Beim Destillieren von Glycerin mit 2 T. Schwefelnatrium entsteht ein zwiebelartig riechendes Öl vom Siedep. 58°, spez. Gewicht 0,825 bei 15°. Mit Quecksilberoxyd gibt es eine Verbindung, die aus Alkohol in Nadeln vom Schmelzp. 35° kristallisiert⁸⁾. Über weitere Reaktionen vergleiche oben: Über qualitative Glycerinbestimmung.

Glycerin bildet drei Reihen von Estern, und zwar Monoglyceride, Diglyceride und Triglyceride. Glycerin verestert sich, mit Säuren erhitzt, sehr leicht, besonders wenn man durch das Reaktionsgemisch während des Erhitzens auf 100° einen Kohlensäurestrom hindurchleitet. Am leichtesten erfolgt dieser Prozeß bei Gegenwart von wasserentziehenden, flüssigen Säuren. Je nachdem die eintretenden Säureradikale gleich oder verschieden sind, unterscheidet man einfache und gemischte Glyceride. Es ergeben sich somit eine ganze Reihe verschiedener Kombinationen, deren Mannigfaltigkeit noch durch die verschiedene Stellung der Säureradikale im Molekül vermehrt wird. Es ergeben sich folgende Kombinationsmöglichkeiten:



Als weitere Modifikationen kommen hierzu noch die Isomerien, welche dadurch entstehen, daß die Säureradikale ihre Plätze wechseln.

Zur Theorie der Verseifung der Glycerinester vgl. Wegscheider⁹⁾.

Über die Verseifung der Glycerinacetate in verdünnter salzsaurer Lösung bei 25° und 18° zum Nachweis des stufenförmigen Verlaufes siehe Meyer¹⁰⁾. Es ergab sich angenähert

1) Paul, Chem.-Ztg. **28**, 702 [1904].

2) Gaubert, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **145**, 722 [1907].

3) Meyer u. Hönigschmid, Monatshefte f. Chemie **26**, 379 [1905].

4) Bischoff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 2803 [1907].

5) Denigès, Bulletin de la Soc. chim. [4] **5**, 421 [1909].

6) Chablay, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **140**, 1396 [1905].

7) Grignard, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **141**, 44 [1905].

8) Schlagdenhauffen, Liebigs Jahresber. **1873**, 323.

9) Wegscheider, Monatshefte f. Chemie **29**, 83 [1908].

10) Meyer, Zeitschr. f. Elektrochemie **13**, 485 [1907].

das erwartete Verhältnis 3 : 2 : 1, wodurch die Theorie von Abel und Annahme eines stufenweisen Zerfalles des Triacetats bestätigt wird.

Durch Erhitzen von Glycerin im Überschuß mit der betreffenden Fettsäure oder, wenn gemischte Diacylate hergestellt werden sollen, mit dem Gemisch der Fettsäuren im Vakuum bis zum Sieden des Glycerins und Erhalten des Gemisches während einiger Zeit auf dieser Temperatur, gelangt man leicht zu Diacylaten der höheren Fettsäuren, welche nur geringe Mengen von Monacylaten enthalten¹⁾.

Verbindungen des Glycerins mit Basen: Mononatriumglycerat $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2\text{ONa}$. Wird dargestellt durch Lösen von Natrium in abs. Alkohol und Zufügen von Glycerin. Es bildet sich hierbei ein Niederschlag von der Zusammensetzung $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2\text{ONa} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Äußerst zerfließliche, rhombische Krystalle²⁾. Die Verbindung gibt ihren Krystallalkohol bei 100° ab; es bleibt Mononatriumglycerat als ein weißes, sehr hygroskopisches Pulver zurück, das durch Wasser verseift wird. Es verliert erst bei $174\text{--}180^\circ$ im Wasserstoffstrome allen Alkohol³⁾. Zersetzt sich oberhalb 245° , ohne zu schmelzen⁴⁾, unter Bildung von Acrolein, Propylenglykol⁵⁾, Methylalkohol und geringen Mengen Äthylalkohol und Allylalkohol⁶⁾ 7). Fast die gleichen Produkte werden durch Erhitzen von Natriumglycerat im Kohlenoxydstrome auf $185\text{--}190^\circ$ erhalten³⁾. Versetzt man Glycerin mit einer Lösung von Natrium in Methylalkohol, so scheidet sich eine Verbindung von der Zusammensetzung $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2\text{ONa} + \text{CH}_3\text{OH}$ aus, die beim Erhitzen auf 120° Mononatriumglycerat zurückläßt⁸⁾. Ferner wurden von demselben Autor die Verbindungen des Mononatriumglycerats mit den höheren Alkoholen derselben Reihe dargestellt; $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2\text{ONa} + \text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$; $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2\text{ONa} + \text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$; $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2\text{ONa} + \text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$. Mit Schwefelkohlenstoff verbindet sich Natriumglycerat zu dem Salze $\text{Na} \cdot \text{C}_4\text{H}_7\text{S}_2\text{O}_3$.

Dinatriumglycerat $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3\text{Na}_2$. Zur Darstellung verreibt man das Mononatriumsalz in abs. Alkohol, gibt ein Mol. Natriumalkoholat dazu, kocht mehrere Stunden lang, dampft ab und erhitzt den Rückstand im Wasserstrom auf 180° ³⁾. Das Salz bildet eine krystallinische, sehr stark hygroskopische Masse, die bei 220° unter Zersetzung schmilzt.

Monokaliumglycerat $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3\text{K} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Entsteht beim Eintragen von wasserfreiem Glycerin in eine konz. warme Lösung von Kalium in abs. Alkohol. Große Krystalle, bei deren Erhitzung auf 120° das alkoholfreie Glycerat bleibt. Von Forchand⁸⁾ wurden ferner dargestellt, auf identische Weise wie die entsprechenden Natriumverbindungen die Salze: $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3\text{K} + \text{CH}_3\text{OH}$; $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3\text{K} + \text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$; $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3\text{K} + \text{C}_5\text{H}_{12}\text{OH}$.

Dikaliumglycerat $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3\text{K}_2$. Bildet ein feinkrystallinisches Pulver.

Calciumglycerat $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3\text{Ca}$. Zur Darstellung werden 14 T. Calciumoxyd mit 23 T. wasserfreien Glycerins auf 100° erhitzt und abgekühlt, sobald heftige Reaktion auftritt⁹⁾. Es bildet ein Krystallpulver, das durch Wasser verseift wird. Bei der Trockendestillation entstehen Acetaldehyd, Aceton, Diäthylketon, ein Keton der Formel $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, Mesityloxyd, Phoron, Methylalkohol, Äthylalkohol, $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OH}$, Hexenylalkohol und viel Wasserstoff.

Bariumglycerat $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3\text{Ba}$. 67,1 T. wasserfreies Glycerin und 100 T. Bariumoxyd werden auf 70° erwärmt, und die Mischung beim Eintreten einer heftigen Reaktion abgekühlt⁹⁾. Zerfließliches Pulver, das durch kaltes Wasser langsam, durch heißes Wasser schnell verseift wird. Es zerfällt bei der Trockendestillation heftig in Bariumcarbonat, Wasserstoff, Propylen und wenig Methan.

Plumboglycerat $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3\text{Pb}$. Zur Darstellung werden 22 g Bleizucker in 250 ccm Wasser gelöst, und der heißen Mischung 20 g Glycerin mit 15 g Kalihydrat zugefügt. Aus der filtrierten Lösung scheiden sich nach einigen Tagen feine Nadeln des Glycerats ab. Bei Anwendung von Bleiessig statt Bleizucker entstehen basische Glycerinate: $\text{Pb}_3(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_2$ und $4(\text{Pb} \cdot \text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3) \cdot \text{PbO}$ ¹⁰⁾. Plumboglycerat entsteht ferner nach Fischer und Tafel¹¹⁾ durch Eintragen von

1) Ulzer, Batik u. Sommer, D. R. P. Kl. 120, Nr. 189 839.

2) Blaas, Monatshefte f. Chemie **2**, 785 [1881].

3) Löbisch u. Loos, Monatshefte f. Chemie **2**, 784 [1881].

4) Letts, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **5**, 159 [1872].

5) Belohoubek, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 1872 [1879].

6) Fernbach, Bulletin de la Soc. chim. (2) **34**, 146 [1880].

7) Raissonnier, Bulletin de la Soc. chim. [3] **7**, 554 [1892].

8) Forchand, Annales de Chim. et de Phys. [6] **11**, 490 [1887].

9) Destrem, Annales de Chim. et de Phys. [5] **27**, 20 [1882].

10) Morawski, Journ. f. prakt. Chemie [2] **22**, 406 [1880].

11) E. Fischer u. Tafel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 2635 [1888].

500 g bei 100° getrocknetem Bleihydroxyd (dargestellt durch Eingießen von warmer Bleinitratlösung in eine stark überschüssige wässrige Ammoniaklösung) in 1000 g siedendes 85 proz. Glycerin unter ständigem Umrühren; Abkühlen durch Eiswasser und Zufügen von 2 $\frac{1}{2}$ l eiskaltem Alkohol. Wenn das angewandte Bleihydroxyd noch etwas salpeterhaltig ist, entsteht wahrscheinlich eine Verbindung der Zusammensetzung $2 \text{Pb} \cdot \text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3 \cdot \text{PbNO}_3 + (\text{HO})\text{Pb}(\text{NO}_3)$.

Dinatriummanganoglycerat $\text{Na}_2 \cdot (\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_2\text{Mn}$. Ein Teil Glycerin vom spez. Gewicht 1,26 wird mit 1,1 T. Natronlauge vom spez. Gewicht 1,38 gekocht und 4 T. frisch gefälltes Mangansuperoxyd, eventuell auch Kaliumpermanganat zugegeben¹⁾. Die Umsetzung erfolgt nach der Formel $2 \text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3 + 2 \text{NaOH} + \text{MnO}_2 = \text{Na}_2(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_2\text{Mn} + 4 \text{H}_2\text{O}$. In feuchtem Zustande eine lebhaft scharlachrote, in trockenem Zustand gelbrote Masse. Unlöslich in Alkohol und Äther, leicht löslich in einem Gemisch von gleichen Teilen Alkohol und Glycerin mit intensiv blutroter Farbe, leicht löslich in Wasser. Beim Kochen scheidet die wässrige Lösung leicht Braunstein ab.

Strontiummanganoglycerat $\text{Sr}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_2\text{Mn}$. Darstellung durch Kochen von Glycerin mit Strontiumhydroxyd und Mangansuperoxydhydrat. Hellockergelbes Pulver, mikroskopische Krystalle¹⁾.

Kupferlithiumglycerat $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3\text{CuLi} + 6 \text{H}_2\text{O}$. Darstellung ähnlich wie die des Natriumsalzes²⁾. Blaue, sechseckige Blättchen, nach dem Trocknen ultramarinblaues Krystallpulver, das sich in Wasser langsam löst.

Kupfernatriumglycerat $(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3\text{CuNa})_2 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 9 \text{H}_2\text{O}$. Entsteht durch Zusammenbringen von Kupferoxydhydrat, Glycerin und Ätznatron und Behandeln des Reaktionsproduktes mit Alkohol. Lazurblaue Nadeln, die beim Erhitzen zu einem graublauen Pulver zerfallen, das sich bei höherer Temperatur zersetzt. Beim Trocknen im Vakuum bei 100° über Ätznatron geht es in eine seidenglänzende, violettblaue Verbindung $(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3\text{CuNa})_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$ unter Abgabe des Alkohols und des größten Teiles des Krystallwassers über. Der Körper ist leicht löslich in Wasser, unlöslich in verdünntem Alkohol. Bei Gegenwart von etwas Salpeter entsteht eine Verbindung $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3\text{CuNa} + 3 \text{H}_2\text{O}$, sechseckige, lazurblaue Täfelchen.

Ester des Glycerins mit anorganischen Säuren: Glycerinnitrit $\text{CH}_2(\text{ONO}) \cdot \text{CH}(\text{ONO}) \cdot \text{CH}_2(\text{ONO})$. Wird erhalten, wenn man gasförmige, trockne, salpetrige Säure in Glycerin einleitet³⁾. Bisher nicht völlig rein erhalten. Gelbe Flüssigkeit, an der Luft unter geringer Zersetzung bei 150°, im Wasserstoffstrom unzersetzt bei 150—154° siedend. Löslich in Äther, Chloroform und Benzol; unlöslich in Schwefelkohlenstoff. Spez. Gewicht 1,291. An der Luft zersetzt es sich unter Abgabe von Stickoxydul und Bildung von Oxalsäure. Durch Wasser wird der Ester besonders beim Erwärmen stark zersetzt, bei Verwendung von viel Wasser in der Hauptsache in die Komponenten, durch wenig Wasser entstehen Glycerinsäure und Oxalsäure.

Glycerinnitrate. Glycerin liefert mit Salpetersäure drei Reihen von Estern. Von diesen ist bekannt

Glycerinmononitrat $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NO}_3$. Entsteht durch Lösen von Glycerin in verdünnter Salpetersäure⁴⁾. Flüssigkeit, die in Wasser und Alkohol sehr leicht, in Äther schwer löslich ist. Durch Schlag nicht explodierend.

Glycerintrinitrat, Nitroglycerin $\text{CH}_2 \cdot \text{NO}_3 \cdot \text{CH}(\text{NO}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NO}_3$. Bildet sich bei Einwirken von Salpeterschwefelsäure auf Glycerin⁵⁾ ⁶⁾. Die Darstellung des Nitroglycerins erfolgt derart, daß etwa 100 T. Glycerin in 3 T. Schwefelsäure von 66° B \acute{e} gelöst werden, und diese Lösung in ein gekühltes Gemisch von 300 T. Schwefelsäure von 66° und 280 T. Salpetersäure von 48° eingetragen wird. Nach 24 Stunden wird das Nitroglycerin abgehoben, mit Wasser und Soda gewaschen und über Schwefelsäure oder bei 30—40° getrocknet⁷⁾. Das Verhältnis der Salpetersäure wird in der Fabrikation stets höher genommen, weil in der großen Menge des Säuregemisches die Salpetersäure nicht augenblicklich mit Glycerin in Berührung

1) Schottländer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **155**, 230 [1870].

2) Bullnheimer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 1453 [1901].

3) Masson, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 1697 [1883].

4) Hanriot, Annales de Chim. et de Phys. [5] **17**, 62 ff. [1879].

5) Sobrero, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **64**, 398 [1847].

6) Williamson, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **92**, 305 [1855].

7) Boutmy u. Faucher, Bulletin de la Soc. chim. (2) **27**, 383 [1877].

treten kann. Die Ausbeute an Nitroglycerin beträgt in großen Fabriken ungefähr 88%. Ferner kann man zur Darstellung Glycerin tropfenweise in ein gut gekühltes Gemisch gleicher Teile Salpetersäure und Schwefelsäure so lange eintropfen, bis das Glycerin nicht mehr gelöst wird, gießt sodann die Mischung in kaltes Wasser ein, wobei das Nitroglycerin als schweres Öl zu Boden sinkt, und wäscht und trocknet, wie oben angegeben. Das Nitroglycerin stellt eine ölige, blaßgelbe Flüssigkeit dar, vom spez. Gewicht 1,6144 bei 4°; 1,6009 bei 15°; 1,5910 bei 25°¹⁾. Es krystallisiert bei -20° in langen Nadeln. Bei 160° unter 15 mm Druck verflüchtigt es sich²⁾. Explodiert heftig durch Stoß oder Schlag³⁾, sowie beim Erhitzen auf 257°⁴⁾. Krystallisiertes Nitroglycerin explodiert durch Schlag leichter als flüssiges. In abs. Alkohol oder Holzgeist gelöstes Nitroglycerin explodiert nicht; beim langsamen Erhitzen verbrennt es ohne Explosion. Nitroglycerin hat zuckerigen, brennend gewürzhaften Geschmack; es ist giftig, der Dampf erzeugt heftige Kopfschmerzen. In reinem Zustande ist es beständig. Löst sich in ungefähr 800 T. Wasser, 4 T. abs. Alkohol, 18 T. Methylalkohol, 120 T. Schwefelkohlenstoff, kaum in Glycerin⁵⁾. In warmem Alkohol leichter löslich als in kaltem. Mischbar mit Äther, Chloroform, Eisessig und Phenol. Konz. Kalilauge zerlegt Nitroglycerin in Salpeter und Glycerin. Durch alkoholisches Kali entsteht nach Ha y⁶⁾ kein Glycerin. Jodwasserstoff zerlegt es in Glycerin und Stickoxyd⁶⁾.

Nitroglycerin wird zur Darstellung von Sprengstoffen und rauchlosem Pulver verwendet. Die hauptsächlichste Anwendung erfolgt als Dynamit, in dem 3 T. Nitroglycerin in 1 T. geglähtem Kieselgur aufgesaugt sind, unter Zusatz von 1/2% calcinierter Soda, um etwaige während der Aufbewahrung sich entwickelnde Säurespuren zu neutralisieren. In Verbindung mit Gelatine bildet es die Sprenggelatine. In der Medizin wird es in Dosen von 0,5—1 mg in Pastillen oder Weingeist bei Zuständen gegeben, als deren Ursache krampfartige Verengung der Gefäße der oberen Körperhälfte angesehen werden kann, besonders bei Asthma, Angina pectoris, Hemicrania spastica, an Stelle von Amylnitrit, dem gegenüber es den Vorzug anhaltender Wirkung hat. Es ist ferner empfohlen gegen Brightsche Krankheit⁷⁾. Ferner soll intravenöse Injektion von 0,5—1 mg als Rettungsmittel bei Vergiftungen mit Kohlenoxyd und Leuchtgas günstige Erfolge zeitigen.

Über Analyse des Nitroglycerins siehe Ador und Sauer⁸⁾, Ha y und Masson⁹⁾.

Glycerinsulfate: **Glycerinmonosulfat** $\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{H} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$. Entsteht durch Lösen von 1 T. Glycerin in 2 T. konz. Schwefelsäure¹⁰⁾. Die freie Säure ist sehr unbeständig; sie zersetzt sich schon beim Konzentrieren der Lösung. Die Salze sind in Wasser leicht löslich und leicht zersetzbar.

Glycerindisulfat $\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{H} \cdot \text{CHOSO}_3\text{H} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$. Entsteht beim Lösen von Glycerin im großen Überschuß von Vitriolöl; ferner aus Glycerintrischwefelsäure und Wasser in der Wärme¹¹⁾. Beim Erwärmen mit Wasser zerfällt es vollständig in Glycerin und Schwefelsäure.

Glycerintrischwefelsäure $\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{H} \cdot \text{CHOSO}_3\text{H} \cdot \text{CH}_2\text{OSO}_3\text{H}$. Bildet sich, wenn man Schwefelsäuremonochlorid $\text{SO}_3(\text{OH})\text{Cl}$ bei 0° auf Glycerin einwirken läßt¹¹⁾. Sehr hygroskopische Krystalle, die sehr wenig beständig sind. Beim Erwärmen mit Wasser zerfällt die Glycerintrischwefelsäure in Glycerin und Schwefelsäure. Mit Wasser mischt sie sich unter Erhitzung, wobei sofort freie Schwefelsäure abgeschieden wird. Die Salze werden aus der wässrigen Lösung durch Alkohol öllartig gefällt, sie werden beim Trocknen amorph.

Glycerinphosphit $(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{P}_2\text{O}_6$ (?). 137 g Phosphortrichlorid werden allmählich unter Kühlung mit Wasser und 100 g Glycerin versetzt, die nach dem Abkühlen des Reaktionsproduktes dargestellte Lösung des entstandenen Sirups in Wasser wird durch Schütteln mit Silberoxyd von der Salzsäure befreit, das Filtrat mit Kalk neutralisiert, und das Calciumglycerophosphit mit Alkohol gefällt. Die freie Säure zersetzt sich beim Stehen in wässriger

1) Perkin, Journ. Chem. Soc. **55**, 685 [1889].

2) Lobry de Bruyn, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **14**, 131 [1895].

3) De Vry, Liebigs Jahresber. **1855**, 626.

4) Champion, Zeitschr. f. Chemie **1871**, 351.

5) Ha y, Liebigs Jahresber. **1885**, 1173.

6) Mills, Liebigs Jahresber. **1864**, 494.

7) Roßbach, Berl. klin. Wochenschr. **1885**, Nr. 3.

8) Ador u. Sauer, Zeitschr. f. analyt. Chemie **17**, 153 [1878].

9) Ha y u. Masson, Transact. of the Soc. of Edinburgh **32**, 87; nach Beilstein, **1**, 326.

10) Pelouze, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **19**, 211 [1836].

11) Claesson, Journ. f. prakt. Chemie [2] **20**, 1 ff. [1879].

Lösung¹⁾. Carré²⁾ ließ Phosphortrichlorid in Äther gelöst auf die äquimolekulare Menge wasserfreien Glycerins einwirken und erhitzte das Reaktionsprodukt im Vakuum in Gegenwart von Alkali so lange auf 100°, bis keine Salzsäure mehr nachweisbar war. Die Reaktion verläuft im Sinne folgender Gleichungen: 1. $2 \text{PCl}_3 + 2 \text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3 = 6 \text{HCl} + \text{P}_2\text{O}_6(\text{C}_3\text{H}_5)_2$; 2. $\text{PCl}_3 + \text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3 = 2 \text{HCl} + \text{POH} \cdot \text{O}_2\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}$.

Calciumglycerophosphit. Weißes, zerfließliches Krystallpulver. Sehr leicht löslich in Wasser. Das Natrium- oder Ammoniumsalz gibt mit den Salzen der Schwermetalle keine Niederschläge. Silbersalz: Weißer, sich schnell schwärzender Niederschlag.

Glycerinphosphate. Nach Carré³⁾ kann die Phosphorsäure mit dem Glycerin unter normalem und vermindertem Druck drei Ester bilden, und zwar erstens einen Monoester, die gewöhnliche Glycerophosphorsäure, einsäurig gegenüber Helianthin, zweisäurig gegenüber Phenolphthalein; zweitens einen Diester, einsäurig gegenüber Helianthin und Phenolphthalein; drittens einen Triester, welcher diesen Indicatoren gegenüber neutral reagiert. Die Esterifizierungsgrenze tritt um so mehr zurück, je höher die Temperatur, und vor allem je niedriger der Druck ist.

Glycerinmonophosphat = Glycerinphosphorsäure siehe Bd. III, S. 234.

Diglycerinphosphorsäure $\text{PO}[\text{O} \cdot \text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_2]_2 \cdot \text{OH}$. Entsteht bei lange fortgesetztem Erhitzen von Phosphorsäure mit Glycerin⁴⁾. Liefert beim Erhitzen mit Wasser oder Alkohol Phosphorsäure und Glycerinphosphorsäure. Durch Alkalicarbonate wird in der Kälte langsam Glycerinphosphorsäure abgespalten.

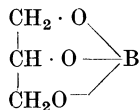
Triglycerinphosphorsäure zerfällt ziemlich rasch unter Bildung von Glycerinphosphorsäure⁵⁾.

Glycerinarsenit $\text{C}_3\text{H}_5 \cdot \text{AsO}_3$. $\begin{array}{l} \text{CH}_2 \cdot \text{O} \\ | \\ \text{CH} \cdot \text{O} \\ | \\ \text{CH}_2\text{O} \end{array} \rightarrow \text{As}$. Entsteht beim Erhitzen von 1 Mol. Arsen-

trioxyd mit 2 Mol. Glycerin auf 250°⁶⁾. Bildet eine farblose Flüssigkeit vom Siedep. 150° bei 30 mm, die beim Abkühlen zu einer glasigen Masse erstarrt⁷⁾.

Glycerinarseniat. Das Calciumglyceroarseniat wird nach Pagel⁸⁾ analog dem Calciumglycerophosphat dargestellt. Glycerin wird mehrere Tage lang mit arseniger Säure erhitzt, die Flüssigkeit mit Kalk neutralisiert, filtriert, abgedampft und mit 95proz. Alkohol behandelt. Der dabei entstehende Niederschlag wird mit Alkohol und Äther gewaschen. Das Salz ist in Wasser und Alkohol unlöslich, leicht löslich in Mineralsäuren und organischen Säuren. $\text{O} : \text{AsOCa} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_3\text{H}_5 \cdot (\text{OH})_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$. Die tödliche Dosis bei subcutaner Injektion ist für Frösche 1,23 g, für Meerschweinchen 3,1 g pro Kilogramm Körpergewicht. Auger⁹⁾ hat den Körper nach dem genannten Verfahren nicht darstellen können, da er, wie die anderen Arsenester, sofort durch Wasser hydrolysiert wird.

Glycerinborat $\text{C}_3\text{H}_5\text{BO}_3$



Entsteht nach Schiff und Bechi¹⁰⁾ beim Erhitzen von Glycerin mit Borsäureanhydrid. Glasige, gelbe, hygroskopische Masse, welche durch warmes Wasser leicht in Borsäure und Glycerin zerlegt wird, bei Gegenwart von Alkohol aber beständig ist. Über saure Ester der Borsäure vgl. Wohl und Neuberger¹¹⁾.

Glycerinborat ($\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3\text{B}$) wird auch erhalten durch Behandeln von Glycerin mit Essigsäureanhydrid¹²⁾.

1) Lumière, Lumière u. Preein, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **133**, 643 [1901].

2) Carré, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **136**, 1456 [1903].

3) Carré, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **137**, 1070 [1903].

4) Adrian u. Trillat, Bulletin de la Soc. chim. [3] **19**, 269 [1898].

5) Carré, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **138**, 47 [1904].

6) Jackson, Liebigs Jahresber. **1884**, 931.

7) Pictet u. Bon, Bulletin de la Soc. chim. [3] **33**, 1139 [1905].

8) Pagel, Journ. de Pharm. et de Chim. [6] **13**, 449 [1901].

9) Auger, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **134**, 238 [1901].

10) Schiff u. Bechi, Zeitschr. f. Chemie **1866**, 147.

11) Wohl u. Neuberger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 3488 [1899].

12) Pictet u. Geleznoff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 2219 [1903].

Thioglycerine: Monothioglycerin $C_3H_5O_2S = OH \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot SH$. Entsteht aus Monochlorhydrin mit Kaliumsulphydrat und Alkohol. Zähflüssigkeit, die sich bei 125° unter Abgabe von Schwefelwasserstoff zersetzt (Carius¹).

Dithioglycerin $C_3H_5OS_2 = CH_2(SH) \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot SH$. Entsteht aus Dichlorhydrin und Kaliumsulphydrat. Zähflüssigkeit. Bei 130° zerfallend.

Trithioglycerin $C_3H_5S_3 = CH_2SH \cdot CHSH \cdot CH_2SH$. Aus Trichlorhydrin und alko-holischem Kaliumsulphydrat. Zerfällt bei 140° in Schwefelwasserstoff und Dithioglycid.

Glycerintrisulfonsäure (1, 2, 3-Propantrisulfonsäure) $C_3H_5S_3O_2$. Entsteht beim Kochen von Trichlorhydrin mit Kaliumsulfitlösung²).

Pyroglycerintrisulfonsäure $C_6H_{12}S_3O_{10}$. Zerfließliche Masse; bei der Oxydation von Dithioglycerin mit verdünnter Salpetersäure entstehend¹).

Organische Ester: a) Monoglyceride: **Monoformin** $CH_2OH \cdot CH \cdot O \cdot CHO \cdot CH_2OH$. Erhitzt man Glycerin mit Oxalsäure auf $100-110^\circ$, so zerfällt letztere in Kohlensäure und Ameisensäure, die sich mit dem Glycerin zum Monoformin vereinigt³). Ölige, in Wasser lösliche, leicht verseifbare Flüssigkeit. Die Verseifung tritt beim Hinzufügen von Oxalsäure durch deren Krystallwasser ein. Unter Kohlensäureabspaltung bildet die Oxalsäure wieder Ameisensäure, die sich mit dem Glycerin von neuem zu Monoformin vereinigt. Dieser Prozeß, durch den sich beträchtliche Mengen Oxalsäure mit wenig Glycerin in Ameisensäure überführen lassen, dient zur technischen Herstellung der Ameisensäure.

Monoacetin $CH_2OH \cdot CHOH \cdot CH_2O \cdot C_2H_3O$. Entsteht durch Erhitzen gleicher Volumina Eisessig und Glycerin. Farblose, dicke Flüssigkeit. Siedep. $130-132^\circ$ bei 2—3 mm.

Glycerinmonobutyryn $C_3H_5(OH)_2(C_4H_7O_2)$. Entsteht aus Buttersäure mit überschüssigem Glycerin bei 200° . Flüssigkeit vom spez. Gewicht 1,088 bei 17° .

Glycerinmonoisovalerin $C_3H_5 \cdot (OH)_2(C_5H_9O_2)$. Flüssigkeit vom spez. Gewicht 1,100 bei 16° .

Glycerin- α -monolaurin $C_3H_5(OH)_2 \cdot C_{12}H_{23}O_2$. Schmelzpt. 59° . Siedep. 162° .

α -Monomyristin $C_3H_5(OH)_2C_{14}H_{27}O_2$. Schmelzpt. 68° . Siedep. 162° .

Monopalmitin $C_3H_5(OH)_2 \cdot C_{16}H_{31}O_2$. Zur Darstellung wird entwässertes Glycerin mit Palmitinsäure auf $180-200^\circ$ erhitzt, das mit Wasser gewaschene Produkt mit Äther extrahiert und der Verdunstungsrückstand fraktioniert aus Alkohol krystallisiert. Hierbei krystallisiert zuerst Tripalmitin, zuletzt Monopalmitin⁴). Tafeln vom Schmelzpt. $72^\circ, 63^\circ$ ⁴).

Monostearin $C_3H_5(OH)_2 \cdot (C_{18}H_{35}O_2)$. Durch Erhitzen von 1 T. Stearinsäure mit $2\frac{1}{2}$ T. Glycerin auf 220° während 50 Stunden⁵). Kleine Nadeln vom Schmelzpt. $78^\circ; 61^\circ$ ⁵).

Monoarachin $C_3H_5(OH)_2(C_{20}H_{39}O_2)$. Körner. Schmelzpt. $78-79^\circ$.

Monocerotin $C_3H_5(OH)_2 \cdot C_{26}H_{51}O_2$. Entsteht aus Monochlorhydrin und cerotinsäurem Silber bei 180° . Lange, feine Nadeln vom Schmelzpt. $78,8^\circ$ ⁶).

Monomelissin $C_3H_5(OH)_2 \cdot C_{30}H_{59}O_2$. Schmelzpt. $91-92^\circ$.

Monoolein $C_3H_5(OH)_2 \cdot C_{18}H_{33}O_2$. Entsteht bei Erhitzen von Ölsäure mit überschüssigem Glycerin auf 200° . Erstarrt langsam bei $15-20^\circ$. Schmelzpt. 35° .

Literatur über Monoglyceride vgl. Berthelot⁷).

Monobenzoin $C_3H_5(OH)_2 \cdot C_7H_5O_2$. Durch Erhitzen von Benzoesäure mit Glycerin⁸). Zähes Öl. In Alkohol und Äther sehr leicht löslich.

b) Diglyceride: **Diformin** $C_3H_5(OH)(CHO)_2$. Flüssigkeit vom Siedep. $163-166^\circ$ bei 20—30 mm. Bei Destillation unter gewöhnlichem Druck zerfällt die Verbindung in Kohlensäure, Wasser und Allylformiat.

Diacetin $CH_2 \cdot C_2H_3O_2 \cdot CH \cdot OH \cdot CH_2 \cdot C_2H_3O_2$. Aus Glycerin mit der 5fachen Menge Eisessig⁹). Farblose, wenig hygroskopische Flüssigkeit. Siedep. $259-261; 172-174^\circ$ bei 40 mm. Durch konz. Salpetersäure entsteht Mesoxalsäure. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr wenig löslich in Benzol, unlöslich in Schwefelkohlenstoff und Ligroin.

¹) Carius, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **124**, 221 [1862].

²) Schäuffelen, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **148**, 117 [1861].

³) Tollens u. Henninger, Bulletin de la Soc. chim. (2) **11**, 395 [1869].

⁴) Chittenden u. Smith, Amer. Chem. Journ. **6**, 225 [1884/5].

⁵) Hundeshagen, Journ. f. prakt. Chemie [2] **28**, 225 [1883].

⁶) Marie, Annales de Chim. et de Phys. [7] **7**, 181 [1896].

⁷) Berthelot, Chim. organ. synth. — Les corps gras d'origine animal. Paris 1815.

⁸) Berthelot, Chim. organ. synth.

⁹) Seelig, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 3466 [1891].

α -Dibutyryn $\text{CH}_2(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2) \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2)$. Siedep. 173—176° bei 19 mm, 279—280° bei 760 mm.

β -Dibutyryn. Siedep. 166—168° bei 19 mm, 273—275° bei 760 mm.

Diisovalerin $\text{C}_3\text{H}_5 \cdot (\text{OH}) \cdot (\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2)_2$. Spez. Gewicht 1,059 bei 16°. Flüssigkeit.

Dipalmitin $\text{C}_3\text{H}_5 \cdot (\text{OH})(\text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{O}_2)_2$. Lange Nadeln aus Alkohol vom Schmelzp. 61°, 69°¹⁾.

β -Dipalmitin. Schmelzp. 67°.

Distearin $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})(\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{O}_2)_2$. Durch Erhitzen äquivalenter Mengen von Mono-stearin und Stearinsäure. Aus Alkohol Nadelbüschel²⁾, Schmelzp. 76,5°. Löslich in heißem Alkohol, leicht löslich in warmem Äther, Ligroin, Chloroform und Benzol.

β -Distearin. Schmelzp. 74,5°.

Diarachin $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})(\text{C}_{20}\text{H}_{39}\text{O}_2)_2$. Feine Körner vom Schmelzp. 75°. Fast unlöslich in Äther, löslich in Schwefelkohlenstoff.

Dicerotin $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})(\text{C}_{26}\text{H}_{51}\text{O}_2)_2$. Entsteht durch Erhitzen gleicher Mengen Cerotinsäure und Glycerin. Nadeln vom Schmelzp. 79,5°³⁾.

Dimelissin $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})(\text{C}_{30}\text{H}_{59}\text{O}_2)_2$. Schmelzp. 90°; 93°³⁾.

Diolein $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})(\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_2)_2$. Erstarrungsp. 0°.

Dierucin $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})(\text{C}_{22}\text{H}_{41}\text{O}_2)_2$. Im Rüböl als Absatz aufgefunden⁴⁾. Aus Ätheralkohol seidenglänzende Krystalle vom Schmelzp. 31°; 47°.

Dibrassidin $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})(\text{C}_{22}\text{H}_{41}\text{O}_2)_2$. Durch Eintragen von Natriumnitrit in mit Salpetersäure emulgiertes Dierucin⁵⁾. Krystalle vom Schmelzp. 65°. In Äther schwer löslich.

Dibenzoin $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_2$. Durch Schütteln von Glycerin mit Benzoylchlorid und verdünnter Natronlauge⁵⁾. Nadeln, unlöslich in Wasser, leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. Schmelzp. 70°.

c) Triglyceride: **Triacetin** $\text{C}_3\text{H}_5(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$. Wurde von Chevreul in verschiedenen Fetten entdeckt, später von Schweizer⁶⁾ im Öle des Spindelbaumes nachgewiesen (Evonymus europaeus). Synthetisch von Würtz⁷⁾ aus Tribromhydrin und Silberacetat dargestellt. Zur Darstellung wird Glycerin mit einer überschüssigen Menge Essigsäureanhydrid unter gleichzeitiger Verwendung eines wasserentziehenden Mittels, wie Kaliumbisulfat oder Natriumacetat, mehrere Stunden am Rückflußkühler erhitzt⁸⁾. Farblose Flüssigkeit. $D_{15}^{15} = 1,1606$. Siedep. 172—172,5° bei 40 mm. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol; wird durch Wasser leicht verseift.

Tributyryn $\text{C}_3\text{H}_5(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2)_3$. Findet sich im Butterfett (Chevreul). Nach Berthelot wird zur Darstellung Dibutyryn mit Buttersäure 20 Stunden lang erhitzt; nach Lebedew⁹⁾ wird Glycerin ca. 60 Stunden mit 3 Mol. Buttersäure erhitzt. Butterartige Masse, die unzersetzt bei 760 mm bei 285°, bei 27 mm bei 182—184° siedet. Nicht erstarrend bei —70°. $D_8 = 1,056$; $D_{22} = 1,052$; $D_{20}^{20} = 1,0324$. Besitzt bitteren Geschmack.

Triisovalerin $\text{C}_3\text{H}_5(\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2)_3$. Im Delphintran (Chevreul), im Meerschweinchen tran. Von Berthelot synthetisch dargestellt durch Erhitzen von Diisovalerin mit Isovaleriansäure auf 220°. Flüssigkeit.

Tricaproin $\text{C}_3\text{H}_5(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2)_3$. Durch Erhitzen von Glycerin mit überschüssiger Capronsäure im Vakuum unter gleichzeitigem Durchleiten eines schwachen Stromes heißer Luft. Geruch- und farblose Flüssigkeit¹⁰⁾. Bei —25° schmelzend, bei —60° erstarrend. $D^{20} = 0,9817$; $D^{40} = 0,9651$. In der Kuhbutter, im Cocosöl vorkommend.

Tri-caprylin $\text{C}_3\text{H}_5(\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_2)_3$. Flüssigkeit ohne Geruch und Geschmack, bei 8° schmelzend, bei —15° erstarrend. $D^{20} = 0,9540$; $D^{40} = 0,9382$; in der Kuhbutter und im Cocosöl vorkommend.

Tri-caprin $\text{C}_3\text{H}_5(\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{O}_2)_3$. In der Kuhbutter und im Cocosöl. Darstellung wie die beiden vorigen Verbindungen¹⁰⁾. Krystalle vom Schmelzp. 31,1°. Leicht löslich in den organischen Lösungsmitteln. $D^{40} = 0,9205$; $D^{60} = 0,9057$.

1) Chittenden u. Smith, Amer. Chem. Journ. **6**, 225 [1884/85].

2) Hundeshagen, Journ. f. prakt. Chemie [2] **28**, 225 [1883].

3) Marie, Annales de Chim. et de Phys. [7] **7**, 181 [1896].

4) Reimer u. Will, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 3320 [1886].

5) Baumann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 3221 [1886].

6) Schweizer, Liebigs Jahresber. **1851**, 444.

7) Würtz, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **102**, 339 [1857].

8) Seelig, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 3466 [1891].

9) Lebedew, Zeitschr. f. physiol. Chemie **6**, 150 [1882].

10) Scheij, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **18**, 193 [1889].

Trilaurin $C_3H_5(C_{12}H_{23}O_2)_3$. Ist ein wichtiger Bestandteil des Lorbeeröles¹⁾. Findet sich ferner in reichlicher Menge im Cocosfett²⁾, ferner im Fett der Pichurimbohnen³⁾. Gewinnung aus Lorbeer- oder Pichurimbohnen durch Auskochen mit Alkohol. Synthetisch aus Glycerin und Laurinsäure⁴⁾, aus Silberlaurat und Tribromhydrin⁵⁾. Nadeln vom Schmelzp. 46,4°. Siedep. 260—275°. $D^{60} = 0,8944$.

Trimyristin $C_3H_5(C_{14}H_{27}O_2)_3$. In der Muskatbutter⁶⁾ und in der Cochenille⁷⁾. Von Krafft durch Destillation von Muskatbutter im Kathodenvakuum rein dargestellt⁸⁾. Darstellung durch Extraktion gepulverter Muskatnüsse mit Benzol oder Äther. Synthetisch aus Glycerin und Laurinsäure⁴⁾. Schmelzp. 55°⁹⁾; 56,6°. Erhitzt man geschmolzenes Trimyristin auf 57—58°, so erstarrt es porzellanartig und schmilzt wieder bei 49°. Wird es jetzt 1/2 Minute auf 50° erhitzt, so wird es wieder fest und zeigt den ursprünglichen Schmelzpunkt¹⁰⁾. Siedep. im abs. Vakuum 290—300°⁸⁾. $D^{60} = 0,8944$.

Tripalmitin $C_3H_5(C_{16}H_{33}O_2)_3$. Findet sich in den meisten Tier- und Pflanzenfetten; in sehr beträchtlicher Menge im Japanwachs und Myrtenwachs. Von Stenhouse¹¹⁾ aus Palmöl gewonnen. Synthetisch nach Berthelot durch Erhitzen von Dipalmitin und Palmitinsäure auf 250°. Nach Guth aus Tribromhydrin und palmitinsäurem Natrium, nach Partheil und Velsen⁵⁾ aus Tribromhydrin und palmitinsäurem Silber, nach Scheij⁴⁾ aus Glycerin und Palmitinsäure. Undeutliche Krystalle vom Schmelzp. 62°¹²⁾; 65,1°. Geschmolzenes Tripalmitin schmilzt, nachdem es erstarrt ist, schon bei 45—47°, wird dann wieder fest, um beim gewöhnlichen Schmelzpunkt wieder flüssig zu werden. $D^{80} = 0,8657$. Leichter löslich in heißem als in kaltem Alkohol, leicht löslich in heißem Chloroform und den anderen Fettlösungsmitteln.

Tristearin $C_3H_5(C_{18}H_{35}O_2)_3$. Findet sich in den meisten Tier- und Pflanzenfetten, jedoch kann das aus Fetten isolierte Tristearin nur schwierig in reinem Zustande gewonnen werden¹³⁾. Darstellung durch Erhitzen von Distearin mit Stearinsäure (Berthelot), aus Glycerin und Stearinsäure (Scheij⁴⁾), aus Dibromhydrin und Stearinsäure (Guth). Schmelzp. 71,6°; schmilzt nach dem Erstarren schon vorübergehend bei 55°, dauernd bei 71,6°. Leicht löslich in heißem Alkohol, schwer löslich in kaltem. Krystallisiert beim Abkühlen aus warmen Lösungen von Schwefelkohlenstoff und Chloroform aus. $D^{80} = 0,8621$.

Triarachin $C_3H_5(C_{26}H_{53}O_2)_3$. Kommt im Erdnußöl vor. In Äther sehr wenig löslich (Berthelot).

Tricerotin $C_3H_5(C_{26}H_{51}O_2)_3$. Feine Nadeln vom Schmelzp. 76,5—77°¹⁴⁾.

Trimelissin $C_3H_5(C_{30}H_{59}O_2)_3$. Schmelzp. 89°¹⁴⁾.

Triolein $C_3H_5(C_{18}H_{33}O_2)_3$. Hauptbestandteil der fetten Öle; in kleinerer Menge in den festen Fetten. Synthetisch aus Glycerin und Ölsäure bei 240° (Berthelot); aus Tribromhydrin und ölsäurem Natrium (Guth). Bei Einwirkung von Pankreasextrakt auf eine Lösung von Monoolein und der 15fachen Menge Ölsäure entsteht bei 36° Triolein (Pottevin)¹⁵⁾. Kühlt man feines Olivenöl ab und befreit es durch Filtration von den in der Kälte ausgefallenen festen Anteilen, so bleibt im Filtrat ziemlich reines Triolein. Siedet unzersetzt im Vakuum. Erstarrungsp. 4—5°. In Alkohol wenig löslich, leichter löslich in Äther. $D^{15} = 0,900$. Wird vom Bleioxyd und Wasser sehr langsam verseift. Mit Schwefelsäure bildet es einen neutralen Ester, der sich mit Wasser in ein Oxytristearin und Schwefelsäure spaltet¹⁶⁾.

Trielaidin $C_3H_5(C_{18}H_{33}O_2)_3$. Entsteht durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Olivenöl; ferner durch Einwirkung salpetriger Säure auf alle nicht trocknenden Öle, deren

1) Marsson, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **41**, 330 [1842].

2) Görgey, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **66**, 290 [1848].

3) Stahmer, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **53**, 390 [1845].

4) Scheij, *Recueil des travaux chim. des Pays-Bas* **18**, 193 [1899].

5) Partheil u. van Velsen, *Archiv d. Pharmazie* **238**, 265 ff. [1900].

6) Playfair, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **37**, 153 [1841].

7) Liebermann, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **18**, 1892 [1885].

8) Krafft, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **36**, 4343 [1903].

9) Masino, *Annalen d. Chemie* **202**, 173 [1880].

10) Reimer u. Will, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **18**, 2013 [1885].

11) Stenhouse, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **36**, 54 [1840].

12) Chittenden u. Smith, *Amer. Chem. Journ.* **6**, 225 [1834/85].

13) Heintz, *Liebigs Jahresber.* **1854**, 447.

14) Marie, *Annales de Chim. et de Phys.* [7] **7**, 181 [1896].

15) Pottevin, *Compt. rend. de l'Acad. des Sc.* **138**, 378 [1904].

16) Geitel, *Journ. f. prakt. Chemie* [2] **37**, 68 [1888].

Hauptbestandteil Ölsäure bildet. In Alkohol fast ganz unlöslich, in Äther leicht lösliche Krystallwarzen vom Schmelzp. 32° ¹⁾; vom Schmelzp. 38° ²⁾.

Trierucin $C_3H_5(C_{22}H_{41}O_2)_3$. Findet sich im Öl der Kapuzinerkresse, das fast reines Trierucin enthält³⁾. Synthetisch aus Dierucin und Eruucasäure durch Erhitzen auf 300° ⁴⁾. Krystalle vom Schmelzp. 31° . Sehr wenig in Alkohol, sehr leicht in Äther, Benzol und Ligroin löslich.

Tribrassidin $C_3H_5(C_{22}H_{41}O_2)_3$. Entsteht durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Trierucin, mit dem es stereoisomer ist. Schmelzp. $54-54,5^{\circ}$; 47° . Erhitzt man die Substanz über ihren Schmelzpunkt, so schmilzt sie schon bei 36° . In Alkohol fast unlöslich, leicht löslich in Chloroform und Äther.

Tricinolein $C_3H_5(C_{18}H_{33}O_2)_3$. Im Ricinusöl. Synthetisch aus Glycerin und Ricinolsäure durch Erhitzen auf 130° von Juillard⁵⁾ gewonnen. Ferner von H. Meyer⁶⁾ durch Erhitzen von Ricinolsäure mit Glycerin auf $280-300^{\circ}$ im Kohlensäurestrom dargestellt. Das synthetische Produkt konnte bei Behandeln mit salpetriger Säure nicht in Ricinelaidin übergeführt werden. Farbloses, neutrales, abführend wirkendes Öl („künstliches Ricinusöl“). Optisch aktiv. $[\alpha]_D = 5,16^{\circ}$. Spez. Gewicht $0,959-0,984$. Mischbar mit abs. Alkohol und Eisessig, sehr wenig löslich in Ligroin. Läßt sich leicht verestern. Verbindungen mit Ameisensäure, Essigsäure, Milchsäure, Stearinsäure und Phthalsäure vgl. Lidoff⁷⁾. Polymerisiert sich beim Aufbewahren, indem spez. Gewicht und Jodzahl zunehmen.

Tricinelaidin $C_3H_5(C_{18}H_{33}O_2)_3$. Entsteht nach Playfair⁸⁾ durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Ricinusöl. Wenig in kaltem Alkohol lösliche Warzen. Schmelzp. 43° ; 45° ⁹⁾.

Tribenzoin $C_3H_5(C_7H_5O_2)_3$. Aus Monobenzoin mit Benzoesäure beim Erhitzen auf 250° . Beim Erhitzen von Epichlorhydrin mit Benzoesäureanhydrid¹⁰⁾. Aus Tribromhydrin und Kaliumbenzoat bei 200° ¹¹⁾. Nadeln, vom Schmelzp. $76-76,5^{\circ}$ ¹²⁾; $70,5^{\circ}$ ¹³⁾. Zersetzt sich beim Destillieren. Ziemlich schwer löslich in Ligroin, leicht in den anderen organischen Lösungsmitteln.

Phthalsäureester $(C_3H_5)_2[C_6H_4(CO_2)_2]_3$. Entsteht durch Einwirken von Phthalsäureanhydrid auf Glycerin. Glasartige Masse, die sich beim Erhitzen ohne scharfen Schmelzpunkt zersetzt. Unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, etwas löslich in kaltem Aceton¹⁴⁾.

Nach Grün¹⁵⁾ werden Glyceride der höheren Fettsäuren dargestellt, indem man auf die Schwefelsäureester des Glycerins bzw. der Glycerinchlorhydrine Lösungen der Fettsäuren in konz. Schwefelsäure einwirken läßt. Da die Esterifizierung des Glycerins durch Schwefelsäure auch bei Anwendung von großen Überschüssen an Säure bei der quantitativen Bildung von Glycerindischwefelsäure stehen bleibt, treten dementsprechend auch bei der Einwirkung der organischen Säuren auf diese Verbindung nur zwei Acyle in das Glycerinmolekül, und man gelangt zu Diglyceriden. Die Reaktion verläuft bei relativ niedriger Temperatur sehr schnell und gibt gute Ausbeuten. Bildung von Mono- und Triglyceriden wurde bei richtiger Versuchsanordnung nicht konstatiert, ebensowenig die Bildung anderer Nebenprodukte. Es werden bei der Reaktion anscheinend nur die beiden primären Hydroxylgruppen des Glycerins verestert, während im α -Chlorhydrin die primäre und die sekundäre Gruppe gleich leicht in Reaktion treten (Grün). Grün und Skopnik¹⁶⁾ haben sodann auch für die Synthese der komplizierteren Verbindungen eine allgemein anwendbare Methode ausgearbeitet, indem sie, vom Glycerin- α -monochlorhydrin ausgehend, in diesem die primäre Hydroxylgruppe, das Chlor-

1) Meyer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **35**, 177 [1840].

2) Duffy, Liebigs Jahresber. **1852**, 511.

3) Gadamer, Archiv d. Pharmazie **237**, 472 [1899].

4) Reimer u. Will, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 2386 [1887].

5) Juillard, Bulletin de la Soc. chim. [3] **13**, 240 [1895].

6) Meyer, Archiv d. Pharmazie **235**, 184 [1897].

7) Lidoff, Chem. Revue üb. d. Fett- u. Harzind. **1900**, 127.

8) Playfair, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **60**, 322 [1846].

9) Bouis, Liebigs Jahresber. **1855**, 523.

10) Romburgh, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **1**, 46 [1882].

11) Romburgh, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **1**, 143 [1882].

12) Skraup, Monatshefte f. Chemie **10**, 393 [1889].

13) Fritsch, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 779 [1891].

14) Smith, Journ. Soc. Chem. Ind. **20**, 1075 [1901].

15) Grün, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **38**, 2284 [1905].

16) Grün u. Skopnik, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 3750 [1909].

atom, und zuletzt das sekundäre Hydroxyl nacheinander durch die Radikale verschiedener Fettsäuren substituierten. Ein Verfahren zur Darstellung gemischter Ester des Glycerins besteht darin, daß noch freie Hydroxylgruppen besitzende Glycerin- und Polyglycerinester der aliphatischen Säuren, besonders Acetine und Formine, mit Salpeter-Schwefelsäuremischungen, die mehr Salpetersäure als Schwefelsäure enthalten, nitriert werden¹⁾.

Mehrsäurige Triglyceride.

Zweisäurige Triglyceride.

Stearodipalmitin $C_3H_5 \left\langle \begin{matrix} C_{18}H_{35}O_2 \\ C_{16}H_{31}O_2 \end{matrix} \right\rangle_2$. Von Hansen²⁾ durch fraktionierte Krystallisation aus Kalk erhalten. Glänzende Schüppchen vom Schmelzpt. 55°. Von Guth³⁾ wurden die beiden Isomeren dargestellt: α -Stearodipalmitin $CH_2(C_{18}H_{35}O_2)CH(C_{16}H_{31}O_2) \cdot CH_2(C_{16}H_{31}O_2)$ aus α -Monostearin und Palmitinsäure; langgestreckte, rhombische Tafeln vom Schmelzpt. 60°, Refraktometerzahl 27, bei 75°; β -Stearodipalmitin $CH_2 \cdot (C_{16}H_{31}O_2)CH(C_{18}H_{35}O_2) \cdot CH_2(C_{16}H_{31}O_2)$. Blättchen vom Schmelzpt. 60°, Refraktometerzahl 24 bei 75°, dargestellt aus α -Dipalmitin und Stearinsäure.

Palmitodistearin $C_3H_5 \left\langle \begin{matrix} C_{18}H_{35}O_2 \\ C_{16}H_{31}O_2 \end{matrix} \right\rangle_2$. Von Hansen²⁾ aus Hammel- und Rindertalg durch häufiges Umkrystallisieren erhalten. Schmelzpt. 62,5°. Die Verbindung ist nach Kreis und Hafner⁴⁾ nicht einheitlich. Von denselben Autoren wurde durch sehr sorgfältige Reinigung ein Produkt gewonnen, das in glänzenden Blättchen krystallisierte. Doppelter Schmelzpunkt 51,8° und 66°. Von Guth³⁾ aus α -Monopalmitin und Stearinsäure synthetisch dargestellt, ebenso von Kreis und Hafner durch Erhitzen von Dipalmitin mit Stearinsäure unter vermindertem Druck.

Daturadistearin $C_3H_5 \left\langle \begin{matrix} C_{18}H_{35}O_2 \\ C_{17}H_{33}O_2 \end{matrix} \right\rangle_2$. Von Kreis und Hafner⁴⁾ durch fraktionierte Krystallisation des Schweinefettes aus Äther isoliert. Synthetisch dargestellt aus der isolierten Daturinsäure und α -Distearin. Schmelzpt. 66,2°.

Oleodipalmitin $C_3H_5 \left\langle \begin{matrix} C_{18}H_{33}O_2 \\ C_{16}H_{31}O_2 \end{matrix} \right\rangle_2$. Von Hansen wurde aus Talg durch fraktionierte Krystallisation eine Verbindung vom Schmelzpt. 42° isoliert. Von Klimont⁵⁾ wurde dieses Glycerid durch fraktionierte Krystallisation aus dem Kakaofett, dem Borneotalg und dem Oleum stillingae vom Schmelzpt. 37–38° gewonnen.

Dioleostearin $C_3H_5 \left\langle \begin{matrix} C_{18}H_{33}O_2 \\ C_{18}H_{35}O_2 \end{matrix} \right\rangle_2$. Wurde von Partheil und Ferié⁶⁾ im Menschenfett gefunden.

Oleodistearin $C_3H_5 \left\langle \begin{matrix} C_{18}H_{33}O_2 \\ C_{18}H_{35}O_2 \end{matrix} \right\rangle_2$. Von Heise⁷⁾ aus dem Samenfett von Stearodendron Stuhlmanni (Mkanyfett) und aus der Cocosbutter (Samenfett von *Garcinia indica*) dargestellt. Ferner erhalten aus der Kakaobutter von Fritzweiler⁸⁾, aus Borneotalg und chinesischem Talg von Klimont⁹⁾. Schmelzpt. 44–44,5°, Erstarrungsp. 40,9°. Nach schnellem Abkühlen verändert sich der Schmelzpunkt. Von Kreis und Hafner⁴⁾ wurde synthetisch ein Oleodipalmitin vom Schmelzpt. 42° aus α -Distearin und Ölsäure dargestellt.

Eläodistearin $C_3H_5 \left\langle \begin{matrix} C_{18}H_{33}O_2 \\ C_{18}H_{35}O_2 \end{matrix} \right\rangle_2$. Von Henriques und Künne¹⁰⁾ durch Einwirken von salpetriger Säure auf Oleodistearin erhalten. Schmelzpt. 61°.

α -Lauro- α' -myristin $CH_2(C_{12}H_{23}O_2) \cdot CHOH \cdot CH_2(C_{14}H_{27}O_2)$ beim Erhitzen von α -Lauro- α' -chlorhydrin mit Kaliummyristinat auf 140°. Kleine glänzendweiße Krystalle, die sich in allen Fettlösungsmitteln leicht lösen, doppelter Schmelzpt. 40–42°; 34–35° (Grün und Skopnik)¹¹⁾.

1) Vender, D. R. P. Kl. 78 c, Nr. 209 943.

2) Hansen, Archiv f. Hyg. **1902**, 1.

3) Guth, Zeitschr. f. Biol. **44** [N. F.], 26, 98 [1902].

4) Kreis u. Hafner, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 2766 [1903].

5) Klimont, Monatshefte f. Chemie **25**, 929 [1904]; **26**, 565 [1905].

6) Partheil u. Ferié, Archiv d. Pharmazie **241**, 545 [1903].

7) Heise, Arbeiten a. d. Kaiserl. Gesundheitsamt **12**, 540 [1896]; **13**, 302 [1897].

8) Fritzweiler, Arbeiten a. d. Kaiserl. Gesundheitsamt **18**, 371 [1902].

9) Klimont, Monatshefte f. Chemie **1904**, 557; **1905**, 565.

10) Henriques u. Künne, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 387 [1899].

11) Grün u. Skopnik, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 3750 [1909].

α -Stearo- α' -laurin $\text{CH}_2(\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{O}_2) \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2(\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{O}_2)$ durch Erhitzen von α -Stearo- α' -chlorhydrin mit einem Überschuß von scharf getrocknetem Kaliumlaurinat während 10 Stunden in Wasserstoffatmosphäre auf 120° . Dichte, körnige, weiße Krystalle. Leicht löslich in Benzol, Chloroform und Äther; schwer löslich in kaltem Ligroin und Alkohol. Doppelter Schmelzp. $52-53^\circ$; nach dem Erstarren 45° ¹⁾.

α -Stearo- α' -myristin $\text{CH}_2(\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{O}_2) \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2(\text{C}_{14}\text{H}_{27}\text{O}_2)$. Zur Darstellung werden 10 g Stearochlorhydrin mit 9 g myristinsaurem Kalium innig gemengt und unter Durchleiten von Wasserstoff 10 Stunden lang auf 140° erhitzt. Rein weiße, körnige Krystalle, bei 47° erweichend, bei 52° und 53° schmelzend, nach dem Erstarren wieder bei 44° schmelzend:

Dreisäurige Triglyceride.

Palmitooleostearin $\text{C}_3\text{H}_5(\text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{O}_2)(\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_2)(\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{O}_2)$ ist von Hansen ²⁾ aus Talg isoliert worden. Kommt nach Klimont ³⁾ im Kakaofett vor. Schmelzp. 42° .

Oleopalmitobutyryn $\text{C}_3\text{H}_5(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2)(\text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{O}_2)(\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_2)$ wurde von Blyth und Robertson ⁴⁾ aus der Butter isoliert.

Myristopalmitoolein $\text{C}_3\text{H}_5(\text{C}_{14}\text{H}_{27}\text{O}_2)(\text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{O}_2)(\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_2)$ findet sich nach Klimont ³⁾ im Kakaofett. Schmelzp. $25-27^\circ$.

α -Lauro- β -stearo- α' -myristin $\text{CH}_2(\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{O}_2) \cdot \text{CH}(\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{O}_2) \cdot \text{CH}_2(\text{C}_{14}\text{H}_{27}\text{O}_2)$. Zur Darstellung wird α -Lauro- α' -myristin mit der berechneten Menge Stearinsäurechlorid eine Stunde auf dem Wasserbad erwärmt, das Reaktionsprodukt längere Zeit über feuchte Kalistangen gestellt und in ätherischer Lösung mit Wasser gewaschen. Das Triglycerid wird mit Alkohol gefällt, mit Tierkohle gereinigt und bis zur Schmelzpunktskonstanz aus Alkohol-Äther krystallisiert. Weiße, sehr weiche Kryställchen. Fast gar nicht löslich in Alkohol, spielend leicht in anderen gewöhnlichen Fettlösungsmitteln. Schmelzp. $37-38^\circ$; 35° ¹⁾.

α -Stearo- β -myristo- α' -laurin $\text{CH}_2(\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{O}_2) \cdot \text{CH}(\text{C}_{14}\text{H}_{27}\text{O}_2) \cdot \text{CH}_2(\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{O}_2)$. Darstellung analog der des Laurostearomyristins. Mattweiße, weiche Krystallkörner. Schmelzp. $48-49^\circ$, nach dem Erstarren $44-45^\circ$ ¹⁾.

α -Stearo- β -lauro- α' -myristin $\text{CH}_2(\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{O}_2) \cdot \text{CH}(\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{O}_2) \cdot \text{CH}_2(\text{C}_{14}\text{H}_{27}\text{O}_2)$ durch Einwirkung der berechneten Menge Laurinsäurechlorid auf α -Stearo- α' -myristin bei 100° während 3 Stunden. Undeutliche Krystalle, in den meisten Lösungsmitteln leicht, in Alkohol, wie beinahe alle Triglyceride, fast gar nicht löslich. Schmelzp. 42° , nach dem Erstarren schon bei 32° ¹⁾.

Äther: Glycid (Oxypropylenoxyd) $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2 = \text{O} \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH} \end{array}$. Flüssigkeit, die nicht ganz unzersetzt bei $74-75^\circ$ bei 15 mm siedet. Verbindet sich sehr rasch mit Wasser zu Glycerin, langsamer mit Alkohol, sehr rasch mit Glycerin zu Polyglycerinen. Reduziert bei gewöhnlicher Temperatur ammoniakalische Silberlösung ⁵⁾.

Glycerinäther $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3 = \text{CH}_2\text{OCH}_2 \cdot \text{CHOCH} \cdot \text{CH}_2\text{OCH}_2$ ⁶⁾. Siedep. $171-172^\circ$. In jedem Verhältnis mischbar mit Wasser, Alkohol, Äther. Verbindet sich mit Wasser bei 100° zu Glycerin. Beim Behandeln mit Wasserstoffgas bei 0° zerfällt er in Glycerin und Isopropyljodid.

Polyglycerine: Diglycerin (Pyroglycerin) $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_5$. Zähflüssig; wenig löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser; unlöslich in Äther. Siedep. $220-230^\circ$ bei 10 mm ⁷⁾.

Triglycerin $(\text{C}_3\text{H}_5)_3(\text{OH})_5\text{O}_2$. Siedep. $275-285^\circ$ bei 10 mm. Zähflüssig ⁷⁾.

Verbindungen mit Aminosäuren. ⁸⁾

Bis-Bromisovaleryl-glycerin $\text{CH}_2\text{O}(\text{OC} \cdot \text{C}_4\text{H}_9\text{Br}) \cdot \text{HC} \cdot \text{OH} \cdot \text{CH}_2\text{O}(\text{OC} \cdot \text{C}_4\text{H}_9\text{Br})$. Zur Darstellung werden 18,2 g Bromisovaleriansäure in 27 ccm konz. Schwefelsäure gelöst, in eine Lösung von 4,5 g Glycerin in 18,4 g Schwefelsäure eingegossen und auf $70-80^\circ$ erwärmt. Das Reaktionsprodukt wird in Äther aufgenommen und auf gepulverte

1) Grün u. Skopnik, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 3750 [1909].

2) Hansen, Archiv f. Hyg. **1902**, 1.

3) Klimont, Monatshefte f. Chemie **23**, 51 [1902].

4) Blyth u. Robertson, Chem.-Ztg. **1899**, 128.

5) Breslau, Journ. f. prakt. Chemie [2] **20**, 192 [1879]. — Hanriot, Annales de Chim. et de Phys. [5] **17**, 112 [1879]. — Bigot, Annales de Chim. et de Phys. [6] **22**, 482 [1891].

6) Tollens u. Loe, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 1947 [1881]. — Zotta, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **174**, 90 [1874].

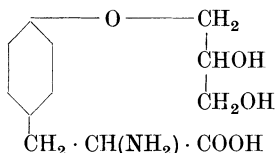
7) Lourenço, Annales de Chim. et de Phys. [3] **67**, 299 [1875].

8) Abderhalden u. Guggenheim, Zeitschr. f. physiol. Chemie **65**, 53 [1910].

Soda gegossen, und die gewaschene ätherische Lösung getrocknet und eingedampft. Das erhaltene Öl wird bei 0,3 mm Druck und 185—200° destilliert. Farbloses, zähflüssiges Öl von bitterem Geschmack, leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, unlöslich in Wasser, verdünnter Schwefelsäure, kalter Lauge, löslich in erwärmter Kalilauge. Eine Amidierung der Bromverbindung gelang nicht.

Dipalmityl-bromisovalerylglycerin $(C_{15}H_{31}CO)OCH_2 \cdot CHO(OC \cdot C_{10}H_9Br) \cdot CH_2O \cdot (COC_{15}H_{31})$. Entsteht durch Erwärmen von Dipalmitin mit überschüssigem Bromisovalerylbromid auf dem Wasserbad bis zum Aufhören der Salzsäureentwicklung, Aufnehmen des Reaktionsproduktes in Äther und Umkrystallisieren des aus der gewaschenen und getrockneten Lösung erhaltenen Rückstandes aus heißem Alkohol. Drusen mikroskopischer Nadelchen, die bei 51° zu einer trüben Flüssigkeit schmelzen, die bei 60° klar wird. Wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in heißem Alkohol, Äther und Essigäther.

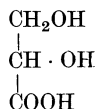
Glycerinmonotyrosin $C_9H_{10}O_3N \cdot CH_2 \cdot CH \cdot OH \cdot CH_2OH$



In eine Lösung von 2,3 g Natrium in abs. Alkohol werden 9 g feingepulvertes Tyrosin unter Erwärmen eingetragen, und nach dem Erkalten die Lösung in Äther gegossen, wobei sich das Natriumtyrosinat als pulverige hygroskopische Masse abscheidet. Diese wird schnell abfiltriert und dann in 150 ccm Alkohol mit 15 g α -Monochlorhydrin 2 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Der beim Eindampfen der vom ausgefallenen Kochsalz befreiten Lösung resultierende Sirup erstarrt beim Ansäuern mit verdünnter Essigsäure zu einem Kristallbrei. Die aus heißem Wasser umgelösten Krystalle stellen farblose Nadeln dar, die sich bei 235° bräunen und bei 245° unter Zersetzung schmelzen. Ziemlich löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in heißem Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien, unlöslich in Alkohol und Äther. Gibt Millons Reaktion. In wässriger Lösung ist die Substanz optisch inaktiv. Durch Kochen mit rauchender Salzsäure wird sie nicht zerstört. Tyrosinase greift das Glycerinmonotyrosin an; die Reaktion erfolgt viel langsamer als bei Verwendung von Tyrosin. Ricinuslipase und Hefepreßsaft spalten nicht.

Glycerinmonotyrosinäthylesterchlorhydrat. Nicht näher untersuchtes Produkt, das beim Verestern von Glycerinmonotyrosinäther als dicker, nicht festwerdender Sirup erhalten wurde.

α - β -i-Glycerinsäure.



Sie entsteht aus Glycerin durch vorsichtige Oxydation: durch Oxydation wässriger Glycerinlösungen mit Salpetersäure¹⁾²⁾. Ferner beim Erhitzen einer wässrigen Glycerinlösung mit Brom auf 100°³⁾.

Zur Darstellung werden 50 T. Glycerin mit 50 T. Wasser gemischt und 50 ccm rauchende Salpetersäure zugefügt. Das Gemisch bleibt 3—4 Tage stehen, wird sodann im Wasserbad zur Sirupkonsistenz eingedampft, nach mehrtägigem Stehen mit ca. 700 ccm Wasser versetzt und durch Erwärmen mit 133,3 g Bleiweiß das Bleisalz gewonnen; dieses wird in heißem Wasser gelöst und durch Zersetzen mit Schwefelwasserstoff die freie Säure dargestellt⁴⁾. Nach Cazeneuve⁵⁾ werden 46 g reines Glycerin mit 80 g Natronhydrat, 25 ccm Wasser und so viel Silberchlorid, als aus 170 g Nitrat gewonnen wird, gekocht, die Lösung zur Sirupkonsistenz eingedampft, zum Rückstand 120 g Kaliumbisulfat gegeben und die Masse mit Aceton

1) Debus, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **106**, 79 [1858].

2) Sokolow, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **106**, 95 [1858].

3) Barth, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **124**, 341 [1862].

4) Mulder, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **9**, 1902 [1876].

5) Cazeneuve, Bulletin de la Soc. chim. [3] **15**, 763 [1896].

ausgezogen. Die abfiltrierte Lösung wird im Vakuum verdunstet und der Rückstand wiederholt auf die gleiche Weise behandelt; es wird auf diese Weise Glycerinsäure erhalten, die frei von Glycerin und Salzen ist.

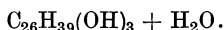
Sirupöse Flüssigkeit, mischbar mit Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. Bei 10stündigem Erhitzen auf 105° entsteht das Anhydrid. Die Glycerinsäure ist optisch inaktiv. Bei der trocknen Destillation liefert die Glycerinsäure Ameisensäure, Essigsäure, Brenztraubensäure, Brenzweinsäure und eine Säure der Formel $C_6H_{10}O_6$ 1). Bei der Gärung von glycerinsaurem Kalk entsteht nach Fitz²⁾ besonders Essigsäure, wenig Alkohol und Bernsteinsäure, auch Ameisensäure. Durch *Penicillium glaucum* entsteht aus glycerinsaurem Ammoniak linksdrehende Glycerinsäure³⁾. Bei Gärung von glycerinsaurem Kalk durch den *Bacillus aetheticus* entsteht nach Frankland und Frew⁴⁾ Rechts-Glycerinsäure. Über Spaltung von Glycerinsäure in die aktiven Komponenten vgl. 5). Über die Bildung aktiver Glycerinsäure aus d-Glucuronsäure und Kalk vgl. 6). Über Konfiguration der aktiven Glycerinsäure vgl. 7). Über Spaltung der inaktiven Glycerinsäure durch Gärung und Brucin vgl. 8).

Glycerinsäureanhydrid entsteht bei längerem Aufbewahren von Glycerinsäure⁹⁾, ferner beim 10stündigem Erhitzen von Glycerinsäure auf 105°. Aus Wasser dünne Nadeln, die sich bei 250° zersetzen, ohne zu schmelzen. Schwer löslich in Wasser, unlöslich in kaltem Alkohol und siedenden Äther. Es wird langsam in wässriger Lösung, schneller durch Alkalien, am besten Kalkmilch, wieder in Glycerinsäure verwandelt.

Oenocarpol.

Mol.-Gewicht (mit Krystallwasser) 420,35.

Zusammensetzung: 74,22% C, 10,55% H, 15,23% O.



Vorkommen: In den Fruchtschalen der Weintrauben¹⁰⁾.

Darstellung: Der Schwefelkohlenstoffauszug der Weintraubenfruchtschalen wird mit alkoholischer Kalilauge behandelt, und das Reaktionsprodukt mit Wasser verdünnt. Hierbei bleiben Fettsäuren und Chlorophyll in Lösung, während der Alkohol als weiße Masse ausfällt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Aus Äther lange Nadeln, die bei 304° schmelzen. Dreht die Ebene des polarisierten Lichtes nach rechts. In ätherischer Lösung wurde gefunden: $[\alpha]_D = +60,8^\circ$. Durch Oxydation mit Chromsäure entsteht eine amorphe Säure $C_{26}H_{42}O_5$.

Derivate: Acetylverbindung. Entsteht durch Erhitzen des Oenocarpols mit Essigsäureanhydrid im geschlossenen Rohr auf 130°. Schmelzp. 215°.

Kaliumverbindung $C_{26}H_{39}(OH)_3 \cdot KOH \cdot H_2O$. Glänzende, wenig lösliche Nadeln. Oenocarpol bildet ferner ein Silber- und ein Bleisalz.

Anmerkung. Die mehr als dreiwertigen Alkohole vgl. bei den Kohlehydraten, Bd. III dieses Werkes.

- 1) Böttinger, Annalen d. Chemie **196**, 92 [1879].
- 2) Fitz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 874 [1879]; **16**, 844 [1883].
- 3) Lewkowitsch, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 2720 [1883].
- 4) Frankland u. Frew, Journ. Chem. Soc. **59**, 96 [1891].
- 5) Neuberg u. Silbermann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 339 [1904].
- 6) Neuberg u. Neimann, Zeitschr. f. physiol. Chemie **44**, 97 [1905].
- 7) Neuberg u. Neimann, Zeitschr. f. physiol. Chemie **44**, 134 [1905].
- 8) Frankland u. Done, Proc. Chem. Soc. **21**, 132 [1905]; Journ. Chem. Soc. **87**, 618 [1905].
- 9) Sokolow, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 697 [1878].
- 10) Etard, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **114**, 231 [1892].

Die Phenole.

Von

H. Einbeck.

Phenole sind ein- oder mehrkernige rein aromatische Verbindungen, in denen ein oder mehrere Kernwasserstoffatome durch Hydroxylgruppen ersetzt sind. Diese Hydroxylgruppen geben den Phenolen ihren spezifischen Charakter, sie bedingen die Alkalilöslichkeit, die leichte Substituierbarkeit der anderen Kernwasserstoffatome, die leichte Oxydierbarkeit zu Chinonen, hauptsächlich aber ermöglichen sie die leichte Kuppelung der Phenole mit Schwefel- und Gukuronsäure, mit Zucker- oder hochmolekularen Säuren.

Im Tierkörper sind die Bedingungen für die Entstehung von Phenolen infolge der vielfachen Oxydationsmöglichkeiten im tierischen Organismus sehr günstige. Namentlich die im Darm neben dem fortwährenden Abbau der Eiweißstoffe einhergehenden, auf Bakterienwirkung beruhenden Fäulnisprozesse lassen Phenole in verhältnismäßig großer Menge entstehen. Man findet daher unter den Stoffwechselendprodukten aller Tiergattungen Phenole, welche in der Form ihrer unschädlichen Schwefel- oder Glucuronsäurepaarlinge durch den Harn ausgeschieden werden. So verbreitet dieses Vorkommen der Phenole im Tierreich auch ist, so sind es doch nur einige wenige Formen einfachster Konstitution, welche sich aus tierischen Produkten isolieren lassen.

Im Gegensatz dazu finden wir im Pflanzenreich mannigfaltige Formen der Phenole vertreten. Es sind besonders die ätherischen Öle, welche die verschiedenartigsten Phenole in freier Form enthalten. An verschiedene Vertreter der Kohlehydratgruppe gekuppelt finden wir verschiedene Phenole in den Glucosiden. Sehr mannigfaltig sind auch die Phenole, welche sich aus den Spaltungsprodukten diverser pflanzlicher Stoffe, so der Ligninsubstanzen, der Braun- und Steinkohle, isolieren lassen. Liefert die Destillation dieser Produkte hauptsächlich einwertige Phenole, d. h. aromatische Verbindungen mit nur einer Hydroxylgruppe, so erhält man andererseits bei der Spaltung der Gerbstoffe, der Flechten- und der Farnsäuren mehr-, d. h. zwei-, drei- und vierwertige Phenole.

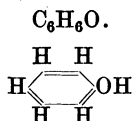
In der nachstehenden Aufstellung sind alle Phenole mit den wichtigsten ihrer Derivate aufgenommen, soweit sie entweder in freier Form resp. als Paarlinge in der Natur vorkommen oder aber bei der Spaltung organischer Produkte entstehen.

1. Einwertige Phenole und deren Äther.

Phenol¹⁾, Carbonsäure.

Mol.-Gewicht 94,05.

Zusammensetzung: 76,54% C, 6,43% H.



Vorkommen: Das Phenol findet sich frei in sehr kleiner Menge im Bibergeil (Castoreum)²⁾, im Stamm, Nadeln und Zapfen von *Pinus silvestris*³⁾, ferner im Tierharn nach Vergiftung

¹⁾ Soweit biochemische Literatur in Betracht kommt, wird häufig unter Phenol nicht die chemische Verbindung als solche verstanden, sondern das Phenolgemisch (Phenol + Kresole), wie es bei der Fäulnis resultiert.

²⁾ Wöhler, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **67**, 360 [1848].

³⁾ Griffiths, *Chem. News* **49**, 95—96 [1884]; *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **17**, Ref. 171 [1884].

mit sehr großen Mengen Phenol¹⁾, im Herzblut nach Einführung von 1—3proz. Phenol-lösung in das Rectum noch nach 4 Stunden²⁾, im Blut bei Einführung kleiner Mengen nur rasch nach derselben oder sonst nach Vergiftung mittels sehr großer Mengen von Phenol³⁾.

Mit Schwefel- und Glucuronsäure gepaart findet sich Phenol im Menschen- und Tierharn weit verbreitet. So im Kuhharn⁴⁾, im Harn von Rindern und Pferden⁵⁾, im Menschenharn⁶⁾. Die Beweise, daß das Phenol im Harn an Schwefelsäure gekuppelt ist, erbrachte E. Baumann⁷⁾.

Daß Phenol im Harn auch an Glucuronsäure gebunden vorkommt, ist erst später einwandfrei bewiesen worden. Baumann und Preuße⁸⁾ haben allerdings schon 1879 darauf hingewiesen, daß der Harn von Hunden nach größeren Phenoleingaben Linksdrehung zeigt. Schmiedeberg⁹⁾ hatte die Phenylglucuronsäure schon, allerdings nicht in reinem Zustande, aus dem Harn eines Hundes, der innerhalb 48 Stunden 24 g Benzol erhalten hatte, isoliert. Külz¹⁰⁾ gelang schließlich die Reindarstellung von Phenylglucuronsäure aus dem Harn von Kaninchen, die täglich je 0,5 g Phenol per os erhalten hatten. Desgleichen aus Hammelharn nach profuser Phenolfütterung¹¹⁾.

Phenol wurde unter anderem ferner gefunden im Darm und Harn von Neugeborenen¹²⁾, im menschlichen Foetus und im Foetus eines Meerschweinchens¹³⁾, im jauchigen Eiter des Menschen¹⁴⁾, in den menschlichen Faeces¹⁵⁾.

Die Angaben über die Mengen des im Harn ausgeschiedenen Phenols sind sehr schwankende. Munk gibt für den normalen Menschenharn 0,0165¹⁶⁾ bis 0,051¹⁷⁾ g Tribromphenol pro Tag an; Brieger¹⁸⁾ 0,015 g Phenol pro Tag; Neuberg¹⁹⁾ 0,0332 g. Bei Ileus fand Salkowski²⁰⁾ starke Erhöhung der Phenolausscheidung. Er gibt 1,5575 g Tribromphenol pro Liter an. Auch von ihm ausgeführte Darmunterbindungen führten bei Hunden und Katzen zu stark gesteigerter Phenolausscheidung²¹⁾. Den Einfluß verschiedener Krankheiten auf die Menge der Phenolausscheidung studierten ferner Brieger²²⁾, Salkowski²³⁾, Nencki²⁴⁾, Straßer²⁵⁾ u. a.

1) Reale, *Gazzetta delle cliniche* **1890**; *Centralbl. f. klin. Medizin* **12**, 487 [1890].

2) Minozzi et Viviani, *Il Cesalpino* **1905**, 6; *Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie* **35**, 438 [1905].

3) Filippi, *Arch. di farm. sperim. e scienze affini* **4**, 261 [1906]; *Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie* **36**, 156 [1906]; *Chem. Centralbl.* **1910**, I, 1981. — Modica, *Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie* **38**, 1218 [1908].

4) Städeler, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **77**, 18 [1851].

5) Bugilinsky, *Med.-chem. Untersuchungen*, herausgeg. von Hoppe-Seyler, Tübingen 1867, S. 234. — Lieben, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie*, Suppl. **7**, 240 [1870]. — Hoppe-Seyler, *Archiv f. d. ges. Physiol.* **5**, 470 [1872].

6) Landolt, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **4**, 770 [1871]. — Munk, *Archiv f. d. ges. Physiol.* **12**, 144 [1876]. — Salkowski, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **9**, 1596 [1876]. — Brieger, *Zeitschr. f. physiol. Chemie* **2**, 241 ff. [1878/79].

7) Baumann, *Archiv f. d. ges. Physiol.* **12**, 69 [1876]; *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **9**, 54, 1389, 1715 [1876].

8) Baumann u. C. Preuße, *Zeitschr. f. physiol. Chemie* **3**, 159 [1879].

9) Schmiedeberg, *Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol.* **14**, 288 306 [1881].

10) Külz, *Archiv f. d. ges. Physiol.* **30**, 484 [1883]; *Zeitschr. f. Biol.* **27**, 246 [1890].

11) Salkowski u. C. Neuberg, *Biochem. Zeitschr.* **2**, 307 [1907].

12) Senator, *Zeitschr. f. physiol. Chemie* **4**, 2 [1880].

13) Demant, *Zeitschr. f. physiol. Chemie* **4**, 388 [1880].

14) Brieger, *Zeitschr. f. physiol. Chemie* **5**, 366 [1881].

15) Brieger, *Journ. f. prakt. Chemie* [2] **17**, 124 [1878].

16) Munk, *Archiv f. d. ges. Physiol.* **12**, 144 [1876].

17) Munk, *Archiv f. anat. u. physiol. Chemie*, Supplementheft **26** [1880].

18) Brieger, *Zeitschr. f. physiol. Chemie* **2**, 241 [1878/79].

19) Neuberg, *Zeitschr. f. physiol. Chemie* **27**, 133 [1899].

20) Salkowski, *Centralbl. f. d. med. Wissensch.* **1876**, 819; *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **10**, 842—844 [1877]; *Archiv f. Anat. u. Physiol., physiol. Abt.* **1877**, 476.

21) E. Salkowski, *Virchows Archiv* **73**, 409 [1878].

22) Brieger, *Centralbl. f. d. med. Wissensch.* **1878**, 545; *Zeitschr. f. physiol. Chemie* **2**, 241 [1878/79].

23) Salkowski, *Centralbl. f. d. med. Wissensch.* **1878**, 563, 753.

24) Nencki, *Centralbl. f. d. med. Wissensch.* **1878**, 609.

25) Straßer, *Zeitschr. f. klin. Medizin* **24**, 547 [1894].

Nach W. Mooser erscheint das Auftreten des Phenols als normaler Bestandteil jedes tierischen Urins zweifelhaft. Er selbst hat Phenol nur im Harn eines Vegetarianers nachzuweisen vermocht. Für den normalen Kuhharn hält er die Abwesenheit von Phenol für erwiesen¹⁾.

Bildung: Durch Oxydation bildet sich im Organismus Phenol nach Benzoleingabe²⁾. Die Hauptbildungsquelle bieten die Fäulnisvorgänge. So bildet sich Phenol bei der Fäulnis von Eiweiß³⁾, neben Kresolen⁴⁾, von Fibrin und Leberamyloid⁵⁾, von p-Hydrocumarsäure⁶⁾, von Tyrosin⁷⁾. Auch nach der Verfütterung von Tyrosin findet sich im Harn vermehrtes Phenol⁸⁾. Ebenso steigert sich die Phenolmenge im Harn nach Verfütterung von Parakresol und der daraus im Organismus entstehenden Paraoxybenzoesäure⁹⁾. Über die Bildungsstätten des Phenols im Darmkanal der Pflanzenfresser s. Tappeiner¹⁰⁾. Über die Bildungstätte des Phenols beim Menschen s. C. A. Ewald¹¹⁾. C. Fedeli¹²⁾ berichtet, daß unter der Einwirkung der Wasser von Tettuccio der Phenolgehalt der Harn zurückgeht. C. Lewin¹³⁾ führt die stark vermehrte Phenolausscheidung bei kachektischen Krebskranken auf den toxischen Eiweißzerfall in den Geweben zurück. Die nach Phlorrhizininjektion bei Kaninchen und Menschen von Karl Lewin¹⁴⁾ beobachtete vermehrte Phenolausscheidung scheint ebenfalls auf den durch das verabreichte Glucosid herbeigeführten Eiweißzerfall der Gewebe zurückzuführen sein. Daß nicht alle Nahrungsmittel gleichmäßig durch die Fäulnisbakterien des Darmes angegriffen werden, zeigten die Angaben von Ludwig F. Meyer¹⁵⁾, der im Säuglingsharn bei künstlicher Ernährung 0,01328 g und bei Brustkindern nur 0,00419 g Phenol fand. Über phenolerzeugende Bakterien¹⁶⁾.

Nur bildet sich ferner bei der trocknen Destillation von Holz, Steinkohlen, Knochen¹⁷⁾, Cellulose¹⁸⁾; bei der Kalischmelze von Eiweißstoffen¹⁹⁾, von Benzolsulfonsäure²⁰⁾, bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Anilin²¹⁾, beim Einleiten von Luft in mit AlCl₃ versetztes kochendes Benzol²²⁾, beim Schütteln von Benzol mit Palladiumwasserstoff und Wasser unter Luftzutritt²³⁾, bei der Oxydation von Benzol durch Wasserstoffsperoxyd²⁴⁾, durch Ein-

1) Mooser, Zeitschr. f. physiol. Chemie **63**, 200 [1909].

2) Schultzen u. Naunyn, Archiv f. Anat. u. Physiol. **1867**, 349—357. — Munk, Archiv f. d. ges. Physiol. **12**, 148 [1876].

3) Baumann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 685 [1877]; Zeitschr. f. physiol. Chemie **1**, 60 [1877/78]. — Brieger, Zeitschr. f. physiol. Chemie **3**, 135 [1879]. — Odermatt, Journ. f. prakt. Chemie [2] **18**, 249 [1878]; Inaug.-Diss. Bern 1878.

4) Baumann u. E. Brieger, Zeitschr. f. physiol. Chemie **3**, 149 [1879].

5) Weyl, Zeitschr. f. physiol. Chemie **1**, 339 [1877/78].

6) Baumann, Zeitschr. f. physiol. Chemie **4**, 304—321 [1880]. — E. u. H. Salkowski, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **13**, 189 [1880].

7) Weyl, Zeitschr. f. physiol. Chemie **3**, 312 [1879].

8) Brieger, Zeitschr. f. physiol. Chemie **2**, 241 [1878/79]. — H. Blendermann, Zeitschr. f. physiol. Chemie **6**, 243—262 [1882].

9) Baumann, Zeitschr. f. physiol. Chemie **3**, 250 [1879].

10) Tappeiner, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 2382 [1881].

11) Ewald, Virchows Archiv **75**, 409 [1879].

12) Moleschotts Untersuchungen zur Naturlehre **15**, 563; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **1895**, 244.

13) C. Lewin, Salkowski-Festschrift S. 225—237 [1904].

14) Karl Lewin, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **1**, 472 [1902].

15) Meyer, Monatsschr. f. Kinderheilk. **4**, 344—351 [1906]; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **1906**, 633.

16) de Giacomo, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **67**, 720 [1909]; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **1909**, 848. — Dobrowotski, Annales de l'Inst. Pasteur **24**, 598 [1910].

17) Reichenbach, Schweigger Journ. **66**, 301, 345; **67**, 157; **68**, 352. — Duclos, Annales d. Chemie u. Pharmazie **109**, 136 [1859]. — Runge, Poggend. Annalen d. Phys. u. Chemie. **31**, 69; **32**, 308. — Laurent, Journ. f. prakt. Chemie **25**, 401; Annales de Chim. et de Phys. [3] **3**, 195.

18) Wichelhaus, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **43**, 2922 [1910].

19) Nencki, Journ. f. prakt. Chemie [2] **17**, 134 [1878].

20) Dusart, Zeitschr. f. Chemie **1867**, 299.

21) Hunt, Jahresber. über d. Fortschritte d. Chemie **1859**, 391.

22) Friedel u. Crafts, Annales de Chim. et de Phys. [6] **14**, 435 [1888].

23) Hoppe-Seyler, Zeitschr. f. physiol. Chemie **1**, 396; **2**, 22 [1877/78]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 1552 [1879].

24) Leeds, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 976 [1881].

wirkung von Wasserstoffsperoxyd auf Benzol in Gegenwart von Ferrosulfat neben Brenzcatechin und etwas Hydrochinon¹⁾. Bildung aus Schieferöl (Grünnaphthakreosot)²⁾. Aus den Halogensubstitutionsprodukten aromatischer Kohlenwasserstoffe über die Organomagnesiumverbindung³⁾. Bildung von Phenol aus Hexahydrophenol durch Dehydrogenierung mittels Chlor und Brom⁴⁾.

Darstellung: Aus Steinkohlenteeröl⁵⁾, Harn⁶⁾ und Fäulnisgemischen⁷⁾. Um die frei in letzterem vorhandenen Phenole zu isolieren, destilliert man, bis eine Probe des Destillats sich nicht mehr mit Millons Reagens rötet. Will man das in Form gepaarter Säuren vorliegende Phenol gewinnen, so destilliert man mindestens 200 ccm der zu untersuchenden Flüssigkeit mit 50 ccm rauchender Salzsäure, bis ungefähr die Hälfte des Destillats übergegangen ist. Die in beiden Fällen erhaltenen Destillate übersättigt man stark mit Alkali und destilliert wiederum. Es entweichen dabei Ammoniak, Indol und Skatol. Nach dem Erkalten der zurückbleibenden Flüssigkeit zerlegt man die gebildeten Phenolnatriumverbindungen durch Übersättigen mit Kohlensäure und destilliert abermals. Das so erhaltene Phenol stellt gewöhnlich ein Gemisch von Phenol und p-Kresol dar (s. ferner unter Bestimmung).

Trennung des Phenolgemisches, welches man aus Harn oder aus Fäulnisgemischen erhält⁶⁾: Die Destillate werden alkalisch gemacht, eingedampft, mit wenig Wasser aufgenommen, angesäuert und mit Äther erschöpft. Nach dem Verdampfen des über Chlorcalcium getrockneten Äthers destilliert man den Rückstand. Das Destillat wird mit dem gleichen Gewicht konz. Schwefelsäure eine Stunde auf dem Wasserbade erhitzt, mit Wasser verdünnt, mit Baryt neutralisiert und filtriert. Das Filtrat dampft man nahe bis zur Krystallisation ein und versetzt es mit überschüssigem konz. Barytwasser. Es scheidet sich das basische parakresolsulfosaure Barium aus, das nach 12stündigem Stehen abfiltriert wird. In das Filtrat leitet man zur Entfernung des überschüssigen Baryts Kohlensäure, filtriert vom ausgeschiedenen Bariumcarbonat, dampft auf ein kleines Volumen ein, fällt wiederum mit konz. Barytwasser und filtriert nach 12stündigem Stehen das etwa noch weiter abgeschiedene basische parakresolsulfosaure Barium. Durch das Filtrat leitet man Kohlensäure, filtriert, verdampft zur Trockene und wägt den Rückstand, der aus phenolsulfo- und eventuell vorhandenem o-kresolsulfosaurem Barium besteht. Das basisch parakresolsulfosaure Barium schlemmt man in Wasser auf und leitet Kohlensäure ein. Nachdem das Bariumcarbonat abfiltriert ist, dampft man das Filtrat ein und erhält so das parakresolsulfosaure Barium.

Eine Trennung des phenolsulfo- und o-kresolsulfosauren Bariums ist nie durchgeführt worden. Die Ansichten, ob überhaupt das o-Kresol im Pferdeharn enthalten ist, sind geteilt, einwandfreie Beweise für das Vorhandensein sind nicht vorhanden.

Farbreaktionen des Phenols: Mit Eisenchlorid entsteht eine violette Färbung. Diese Färbung bleibt aus in sehr verdünnten wässrigen Lösungen⁸⁾ oder in Lösungen, welche freie Mineralsäure oder Neutralsalze enthalten⁹⁾, oder in denen mehr als 2,53 Gewichtsprozent Alkohol vorhanden ist¹⁰⁾. Mechanismus dieser Reaktion¹¹⁾. An Stelle einer wässrigen Eisenchloridlösung kann man zu der Reaktion eine 1proz. Lösung von Kaliumferricyanid in 10 bis 20proz. Ammoniak anwenden¹²⁾. Die Färbung verschwindet nach Zugabe von Äther oder Essigester¹³⁾. Auf Grund der spektroskopischen Untersuchung der mit Eisenchlorid entstehenden gefärbten Lösung ist eine quantitative Methode ausgearbeitet worden¹⁴⁾. Versetzt man die wässrige Phenollösung mit $\frac{1}{4}$ Volumen Ammoniak, dann mit einigen Tropfen

1) Cross, Bevan u. Heiberg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 2018 [1900].

2) Gray, Journ. Soc. Chem. Ind. **21**, 845 [1902].

3) Bodroux, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **136**, 158 [1903].

4) Kötze u. Götz, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **358**, 194 [1907].

5) D. R. P. 147 999.

6) Baumann, Zeitschr. f. physiol. Chemie **6**, 183 [1882].

7) E. Salkowski, Zeitschr. f. physiol. Chemie. **8**, 428 [1883/84].

8) Saraw, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 46 [1887].

9) Klimmer, Journ. f. prakt. Chemie [2] **60**, 284 Anm. [1899].

10) Hesse, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **182**, 161 [1876]. — Peters, Zeitschr. f. angew. Chemie **1898**, 1078.

11) Raschig, Zeitschr. f. angew. Chemie **20**, 2065 [1907].

12) Candussio, Chem.-Ztg. **24**, 299 [1900].

13) Desmoulière, Journ. de Pharm. et de Chim. [6] **16**, 241 [1902].

14) Bonanni, Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **1900**, 122.

Chlorkalklösung und erwärmt gelinde, so tritt nach einigen Minuten Blaufärbung ein¹⁾. Eine blaue Färbung entsteht ebenfalls, wenn eine mit NH_3 versetzte alkoholische Phenollösung längere Zeit mit Luft in Berührung bleibt²⁾. Die ammoniakalische Phenollösung färbt sich mit H_2O_2 nach einiger Zeit grün³⁾. Löst man reine Carbolsäure in wenig Alkohol, gibt einige Tropfen Ammoniak und schließlich Jod in alkoholischer Lösung hinzu, so verschwindet das Jod anfangs sehr rasch, später schwieriger und schließlich zeigt die Lösung eine wassergrüne Färbung, die auch beim Erwärmen oder bei Zugabe von Salzsäure bestehen bleibt. Salpetersäure und Schwefelsäure zerstören die Färbung⁴⁾. Phenollösungen färben sich auf Zugabe von salpetrige Säure enthaltender Schwefelsäure rot. Colorimetrisch ist diese Färbung zu einer quantitativen Bestimmung des Phenols im Harn benutzt worden⁵⁾. Beim Erwärmen mit Millons Reagens, einer salpetrige Säure enthaltenden salpetersauren Lösung von Quecksilbernitrat, entsteht eine rote Färbung, resp. ein roter Niederschlag⁶⁾. Auch diese Färbung ist als quantitative colorimetrische Bestimmung des Phenols ausgearbeitet worden⁷⁾. Gleichfalls auf colorimetrischer Grundlage ist die quantitative Bestimmung des Phenols als Pikrinsäure ausgearbeitet^{5) 8)}. Eine 1 proz. wässrige Phenollösung färbt sich beim Zusatz von zwei Tropfen konz. Salpetersäure weingelb, beim Unterschichten dieser Lösung mit konz. Schwefelsäure unter Trübung rotbraun⁹⁾. Farbreaktionen der Phenole gegen Formolösung und konz. Schwefelsäure¹⁰⁾, Farbenreaktionen der Phenole mit Aldehyden¹¹⁾. Flüssiges Phenol gibt mit Pfefferminzöl nach einiger Zeit eine grünlichblaue Färbung¹²⁾. Phenol gibt mit Natriumhypobromitlösung eine grüne Färbung¹³⁾. Zur Erkennung von Phenol neben Kresolen wird das nachfolgende Verfahren empfohlen: Man vermischt 10 ccm einer etwa 1,5 bis 2 proz. wässrigen Lösung der Reihe nach mit 1 Tropfen Anilin, 3—4 ccm Natronlauge, nach dem Schütteln mit 5—6 Tropfen H_2O_2 und nach nochmaligem Schütteln mit ca. 15 Tropfen Natriumhypochloridlösung. Die Kresole färben sich auf diese Weise blau, Phenol dagegen rot¹⁴⁾.

Zum qualitativen Nachweis des Phenols im Harn eignet sich die folgende Methode: 50 ccm Harn werden mit 2 ccm Chloroform ausgeschüttelt, das Chloroform wird abgetrennt und leicht mit Kaliumhydrat erwärmt. Eine auftretende Rosafärbung zeigt Phenol an¹⁵⁾. Auf derselben Grundlage beruht eine Methode, die gestattet, Phenol neben Kresol in den Sera zu bestimmen¹⁶⁾.

Bestimmung: Man versetzt die verdünnte wässrige Phenollösung mit überschüssigem Bromwasser¹⁷⁾, schüttelt kräftig durch, läßt im Eisschrank absitzen, filtriert und wägt das über H_2SO_4 im Vakuum zur Konstanz getrocknete Tribromphenolbrom¹⁷⁾. Autenrieth¹⁸⁾. Mechanismus der Reaktion¹⁸⁾.

1) Lex, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **3**, 458 [1870]. — Salkowski, Zeitschr. f. analyt. Chemie **11**, 316 [1872].

2) Phipson, Jahresber. d. Chemie **1873**, 722.

3) Kühl, Pharmaz. Zeitschr. **50**, 1001 [1905]; Chem. Centralbl. **1906**, I, 345.

4) Maseau, Bulletin de la Soc. de Pharm. de Bordeaux **41**, 117 [1901]; Chem. Centralbl. **1901**, II, 60.

5) Bordas u. Robin, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **50**, 87 [1898]; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **1898**, 283.

6) Vaubel, Zeitschr. f. angew. Chemie **1900**, 1125.

7) Kiesel, Monatshefte f. prakt. Tierheilk. **15**, 84 [1904]; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **1904**, 104.

8) Carré, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **113**, 139 [1888].

9) Sperling, Zeitschr. d. österr. Apoth.-Vereins **44**, 51—52 [1906]; Chem. Centralbl. **1906**, I, 1118.

10) Pougnet, Bulletin des Sc. Pharmacol. **16**, 142 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, I, 1508.

11) Fleig, Bulletin de la Soc. chim. [4] **3**, 1038 [1908].

12) Fiora, Bolletino Chim. Farm. **40**, 76 [1901]; Chem. Centralbl. **1901**, I, 843.

13) Dehn u. Scott, Journ. Amer. Chem. Soc. **30**, 1419 [1908].

14) Arnold u. Mentzel, Apoth.-Ztg. **18**, 134 [1903].

15) Desesquelle, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **42**, 101 [1890]; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **1890**, 180.

16) Daels u. Deleuze, Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **1909**, 90.

17) Landolt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **4**, 770 [1871]. — Mascarelli, Gazzetta chimica ital. **39**, I, 180 [1909]. — Olivier, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **29**, 293 [1910].

18) Benedikt, Sitzungsber. d. Wiener Akad. **1879**, II, Maiheft. — Weinreb u. Bondi, Monatshefte f. Chemie **6**, 506 [1885]. — Autenrieth u. Beuttel, Archiv d. Pharmazie **248**, 118 [1910].

Koppeschar arbeitete die erste titrimetrische Methode aus. Danach versetzt man die Phenollösung mit einer Normallösung von Brom (9 g NaBrO_3 + 5 g NaBr im Liter) im Überschuß, säuert an, fügt Jodkalium hinzu und titriert das ausgeschiedene Jod mit Natriumthiosulfat zurück¹). Giacosa ändert das Verfahren dahin ab, daß man die zu analysierende Phenollösung, die ca. 0,05 Proz. sein soll, Tropfen für Tropfen in eine Bromwasserlösung von bekanntem Gehalt fließen läßt, bis das gesamte Brom als Tribromphenol ausgefällt ist. Den Endpunkt erkennt man an der Entfärbung der Lösung und an dem Ausbleiben der Blaufärbung von Jodkaliumstärkepapier²). Bei alten Phenollösungen empfiehlt es sich, gegen Ende der Reaktion 1 ccm Chloroform zuzusetzen³). Anstatt Bromwasser empfiehlt sich eine Hypobromidlösung, dargestellt durch Auflösen von 9 ccm Br_2 in 2 l Wasser, die 28 g Kalilauge enthalten⁴). Neuerdings wird diese Vorschrift als Verschlechterung verworfen und statt dessen die Vorschrift von Koppeschar erneut empfohlen⁵). F. Telle titriert Phenol nicht mittels Bromjodkalium, sondern er benutzt die Umsetzung einer Natriumhypochlorid-lösung mit KBr ⁶).

Außer Brom läßt sich auch Jod zur Titration von Phenol benutzen. Die erste Methode arbeiteten Messinger und Vortmann aus⁷). Die nachfolgend eingehend geschilderten Verbesserungen dieser Methode liefern die biochemisch brauchbarsten Resultate⁸). 500 ccm Harn oder mehr werden bei schwach alkalischer Reaktion auf etwa 100 ccm eingedampft, der konz. Harn in ein passendes Destillationskölbchen übergeführt, mit so viel Schwefelsäure versetzt, daß die Flüssigkeit ca. 5% der ursprünglichen Harnmenge davon enthält, und der Destillation unterworfen. Wenn der Kölbcheninhalt so weit abdestilliert ist, daß die Flüssigkeit heftig zu stoßen beginnt, und dadurch die Gefahr des Überspritzens in die Vorlage eintritt, verdünnt man den Rückstand im Kölbchen mit nicht zu wenig Wasser und setzt die Destillation fort. Die ersten 2—3 Destillate können gemeinsam aufgefangen und weiter verarbeitet werden, die folgenden werden zweckmäßig gesondert voneinander untersucht. Die einzelnen Portionen des Destillates werden mit etwas Calciumcarbonat versetzt, ordentlich durchgeschüttelt, bis die saure Reaktion verschwunden ist und abermals abdestilliert. Das jetzt erhaltene Destillat ist für die Titration mit Jod geeignet, d. h. frei von Aceton und etwa vorhanden gewesenen Säuren. Der bei der Destillation mit Calciumcarbonat bleibende Rückstand sollte zur vollständigen Gewinnung des Phenols noch einmal mit Wasser destilliert werden. Das kann man sich sparen, wenn man diesen Rückstand mit den späteren Harndestillaten behandelt, nötigenfalls unter nochmaligem Zusatz von Calciumcarbonat. Das Destillat kann in offenen Gefäßen aufgefangen werden. Die ganze Flüssigkeit, welche durch Vereinigung der ersten Destillate erhalten wurde, oder ein aliquoter Teil derselben wird in eine mit einem gut eingeschliffenen Glasstöpsel verschließbare Flasche gebracht und mit $\frac{1}{10}$ n-nitritfreier Natronlauge bis zur ziemlich stark alkalischen Reaktion versetzt, hierauf die Flasche für längere Zeit in ein heißes Wasserbad getaucht. Zur heißen Flüssigkeit läßt man dann $\frac{1}{10}$ n-Jodlösung zufließen, und zwar 15—25 ccm mehr von der $\frac{1}{10}$ n-Jodlösung, als man vorher $\frac{1}{10}$ n-Natronlauge zugesetzt hat, verschließt das Gefäß sofort und schüttelt um. Nach dem Erkalten wird angesäuert und das freigewordene Jod in der Flasche selbst mit $\frac{1}{10}$ n-Natriumthiosulfatlösung zurücktitriert. Ebenso wird bei allen folgenden Portionen des Destillats verfahren, solange dieselben noch Jod binden. Die gefundenen Jodmengen werden addiert. Was die Mengen des nötigen Alkalis und Jods betrifft, so kommt man für normale Harnen bei den ersten Destillaten mit 20 ccm $\frac{1}{10}$ n-NaOH und 40 ccm $\frac{1}{10}$ n-Jodlösung aus. Nach Koßler und Penny braucht man etwas über 3 Mol. NaJO und etwas freies Jod⁸). Für alle Fälle empfiehlt es sich, von den vereinigten ersten Destillaten nur einen Teil zur Titration zu benutzen, um eventuell die Titration wiederholen zu können. Von der verbrauchten $\frac{1}{10}$ n-Jodlösung zeigt 1 ccm 1,567 mg Phenol oder

¹) Koppeschar, Zeitschr. f. analyt. Chemie **15**, 233 [1876]. — Beckurts, Archiv d. Pharmazie **1886**, 561. — Seubert, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, Ref. 1581 [1881].

²) Giacosa, Zeitschr. f. physiol. Chemie **6**, 43 [1882]. — Fedeli, Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **1895**, 246.

³) Moerk, Amer. Journ. of Pharmacy **76**, 475 [1904]; Chem. Centralbl. **1904**, II, 1764.

⁴) Lloyd, Journ. Amer. Chem. Soc. **27**, 19 [1904].

⁵) Olivier, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **28**, 354—367 [1909].

⁶) Telle, Journ. de Pharm. et de Chim. [6] **13**, 49 [1901]; Chem. Centralbl. **1901**, I, 423.

⁷) Messinger u. Vortmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 2313 [1889]; **23**, 2753 [1890]; Journ. f. prakt. Chemie [2] **61**, 246 [1900].

⁸) Koßler u. Penny, Zeitschr. f. physiol. Chemie **17**, 126 [1892].

1,8018 mg Kresol an. Eine Verbesserung dieser Methode geben Liechti und Mooser dahin an, daß statt Schwefelsäure bei der ersten Destillation sirupöse, chemisch reine Phosphorsäure zur Anwendung kommt, und daß man die zweite Destillation über Calciumcarbonat im Kohlensäurestrom ausführt¹⁾.

Für Harn, welche Zucker oder Substanzen enthalten, die bei der Destillation mit verdünnten Säuren Körper keton- oder aldehydartiger Natur geben, also mit Jodlösung unter Bildung von Jodoform reagieren könnten, z. B. bei Diabetes mellitus, hat Neuberg²⁾ folgende Abänderung ausgearbeitet. Der Harn wird nach Kossler und Penny nach dem Einengen über Schwefelsäure destilliert und das Destillat nochmals über Calciumcarbonat destilliert. Das so erhaltene Phenolgemenge wird in einem Zweiliterkolben mit einer Auflösung von 1 g Natriumhydrat und 6 g festem Bleizucker versetzt und 15 Minuten auf dem lebhaft siedenden Wasserbad erhitzt. Hierbei entweichen die leicht flüchtigen Substanzen, die aus etwa im Harn vorhanden gewesenen Kohlehydraten entstanden sind. Eventuell erhitzt man noch den Kolbeninhalt am absteigenden Kühler 5 Minuten lang auf freier Flamme. Gibt das Destillat alsdann keine Aldehydreaktion mehr, so säuert man an und destilliert unter zweimaliger Ergänzung der Flüssigkeit die Phenole durch Wasser ab. Das Destillat wird weiter nach Kossler und Penny behandelt. Abänderung der Methode dahin, daß anstatt Lauge Na_2CO_3 zur Anwendung gelangt³⁾.

Neuestens ist eine Methode ausgearbeitet worden, die gestattet, Phenol und Parakresol nebeneinander im Harn quantitativ zu bestimmen. Danach führt man in einem aliquoten Teile des Harnes zunächst alles Phenol in Tribromphenol und alles Kresol in Tribromkresol über. Zu einem zweiten aliquoten Teil gibt man nur so viel Brom hinzu, daß das Phenol gleichfalls in Tribromphenol, das Parakresol dagegen nur in Dibromkresol übergeführt wird. Aus der Differenz des verbrauchten Broms läßt sich der Gehalt der Lösung an Parakresol und Phenol berechnen⁴⁾.

Die Phenolbestimmung in Abwässern⁵⁾ wird ausgeführt nach Kossler und Penny mit der Vorsicht, daß einmal H_2S und Sulfide durch Zusatz von Zinkacetat entfernt werden, und daß andererseits die Flüssigkeit beim Eindampfen stark alkalisch bleibt. Phenolbestimmung in Gaswässern⁶⁾. Phenolbestimmung durch die Abtötungsbestimmungen bei Testbakterien⁷⁾. Darstellung der Urethane aus Diphenylharnstoffchlorid und Phenolen als quantitative Bestimmung⁸⁾. Phenolbestimmung durch Veresterung bei Gegenwart von Pyridin⁹⁾. Auch die Oxydation mittels überschüssigen Permanganats und Zurücktitrieren mit Oxalsäure ist empfohlen worden¹⁰⁾. Um in Medikamenten befindliche freie Phenole zu bestimmen, empfiehlt Barral mehrfache Destillation¹¹⁾.

Physiologische Eigenschaften: Das Phenol findet sich im Harn zumeist an Schwefelsäure oder Glucuronsäure gekuppelt vor (siehe unter Vorkommen S. 531, Arbeiten von Schmiedeberg, Kältz usw.). Als Hauptbildungsstätte der gepaarten Phenole im Organismus dürfte die Leber anzusehen sein¹²⁾. Baumann und Preuß¹³⁾ erkannten zuerst, daß ein Teil des Phenols im Organismus zunächst zu Hydrochinon und zum geringen Teil auch zu Brenzcatechin oxydiert wird. Diese werden gleichfalls im Organismus gepaart und durch den Harn ausgeschieden. Wahrscheinlich stammen aus diesen Paarlingen oder aus deren Zersetzungsprodukten die grünschwarzen Stoffe her, welche sich im

1) Liechti u. Mooser, Landwirtsch. Jahrb. d. Schweiz **11**, 580 [1907]; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **1907**, 683. — Mooser, Zeitschr. f. physiol. Chemie **63**, 155 [1909].

2) Neuberg, Zeitschr. f. physiol. Chemie **27**, 123 [1899]. — Neuberg u. Hildesheimer, Biochem. Zeitschr. **28**, 525 [1910].

3) Bougault, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **146**, 1403 [1908].

4) Siegfried u. Zimmermann, Biochem. Zeitschr. **29**, 368 [1909].

5) Korn, Zeitschr. f. analyt. Chemie **45**, 552 [1906].

6) Skirrow, Journ. Soc. Chem. Ind. **27**, 58 [1908]; Chem. Centralbl. **1908**, I, 1093.

7) Blyth u. Goodban, The Analyst **32**, 154 [1907]; Chem. Centralbl. **1907**, I, 1446; **1908**, I, 661.

8) Herzog u. Hancu, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 638 [1908].

9) Verley u. Bölsing, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 3354 [1901].

10) Tocher, Pharm. Journ. **1901**, 360; Chem. Centralbl. **1901**, II, 60.

11) Barral, Journ. de Pharm. et de Chim. [6] **17**, 98 [1903].

12) Christiani u. Baumann, Zeitschr. f. physiol. Chemie **2**, 350 [1878/79]. — Embden u. Glässner, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **1**, 310—327 [1901]. — Satta, Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **38**, 587 [1908].

13) Baumann u. Preuß, Zeitschr. f. physiol. Chemie **3**, 156—160 [1879].

Carbolharn beim Stehen an der Luft bilden. Die Menge des im Harn ausgeschiedenen Phenols hängt ab von der Größe der Eiweißfäulnis (abhängig von der zugeführten Eiweißmenge), ferner von der Verweildauer des Inhalts im Darm — je länger dieser im Darm bleibt, desto günstiger sind die Bedingungen für die Resorption der Fäulnisprodukte. Daher ist die Ätherschwefelsäuremenge bei Durchfall in der Regel vermindert. Schließlich ist auch der Zustand der Darmschleimhaut bezüglich deren Resorptionsfähigkeit von Einfluß. Um die ganze im Darm gebildete Phenolmenge kennen zu lernen, muß letztere außer im Harn auch in den Faeces bestimmt werden.

Den Einfluß verschiedener Krankheiten auf die Menge des ausgeschiedenen Phenols studierte im besondern Straßer. Er findet vermehrte Phenolausscheidung bei akuten Infektionskrankheiten (Typhus in der ersten und zweiten Woche, Pleuropneumonie), bei allen Fällen von lokalen Eiterungen und Jauchungen (Gangrän, Peritonitis). Normale Mengen bei Cystitis, Leukämie. Verringerte Mengen bei chronischer Anämie, akuter Phosphorvergiftung, hypertrophischer Lebercirrhose¹⁾. Bei Epileptikern tritt nach Eingabe einer bestimmten Menge von Benzol in anfallfreien Perioden mehr Phenol im Harn auf als beim Normalen. Das vermehrte Oxydationsvermögen des Epileptikers ist während der Anfallperiode vermindert²⁾. Bei Pferdekolik fand J. Tereg keine Vermehrung, sondern im Gegenteil eine Verminderung bis zur Hälfte der normalen Phenolausscheidung³⁾. In neuester Zeit haben Liechti und Mooser das im Kuhharn ausgeschiedene Phenol bestimmt zu 12,6 g pro Tag bei Winterfütterung und 7,54 g bei Sommerfütterung. Dieselben bestimmten im Harn eines 28jährigen Vegetariers das p-kresolfreie Phenol zu 0,0248—0,0309 g pro Tag⁴⁾.

Bei Vergiftungen mit sehr großen Mengen von Phenol findet man sowohl im Harn wie im Blut nur an Alkali gebundenes und auch freies Phenol. Dasselbe läßt sich aus den neutralen resp. nur mit Essigsäure angesäuerten Harnen mit Wasserdampf abblasen (s. unter Vorkommen S. 531)⁵⁾. Freies Phenol fand ferner Pugliese nach Phenolfütterung an hungernde Hunde⁶⁾.

Versuche, durch Eingabe von schwefelsauren Salzen eine vermehrte Paarung der Phenole mit Schwefelsäure herbeizuführen, hatten keinen Erfolg⁷⁾, dagegen gelang es Tauber, durch rechtzeitige Injektion von Natriumsulfidlösung per 10 kg Tierkörper 1 g Carbonsäure unwirksam zu machen⁸⁾.

Giftwirkung des Phenols:⁹⁾ Das Phenol wirkt auf Eiweißkörper koagulierend und dadurch abtötend. Es wirkt noch in 20—33facher Verdünnung irritativ und nekrotisierend, z. B. treten bei festen Verbänden mit 2—3proz. Carbonsäurelösung häufig Nekrosen ein¹⁰⁾. Die Carbonsäure muß bei äußerer Anwendung als Ätzmittel von bedeutender Stärke betrachtet werden. Daneben steht die resorptive Wirkung auf das Zentralnervensystem und das Rückenmark. Die Resorption findet statt durch die äußere Haut¹¹⁾, vom Magendarmkanal, von Wunden und von den Respirationswegen aus, so z. B. durch Benetzung der Hände und Inhalation des Carbonsprays¹²⁾. Das in toxischen Dosen eingeführte Phenol wird ausgeschieden, abgesehen von den schon erwähnten gekuppelten Phenolschwefelsäure und Phenolglucuron-

1) Straßer, Zeitschr. f. klin. Medizin **24**, 547 [1894].

2) Florence u. Clément, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **149**, 368—370 [1909].

3) Tereg, Archiv f. wissensch. u. prakt. Tierheilk. **1880**, 278; Jahresber. über d. Fortschritt d. Tierchemie **1880**, 290. — Munk, Archiv f. Anat. u. Physiol. **1880**, Physiol. Suppl. Fol. 1.

4) Liechti u. Mooser, Landw. Jahrb. der Schweiz **11**, 580; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **1907**, 683.

5) Lesser, Vierteljahresber. f. gerichtl. Medizin **14/16** [1897/98]; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **1898**, 684.

6) Pugliese, Annali di Chim. et Farmacol. **20**, 1. Juli 1894; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **24**, 546 [1894].

7) Sonnenburg, Deutsche Zeitschr. f. Chirurgie **9**, 356 [1875]. — Cerna, Philadelphia med. Times **1879**, 592. — Cafrany, Thèse de Paris **1881**.

8) Tauber, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **36**, 202 [1895].

9) Laubenheimer, Habilitationsschrift Gießen 1909.

10) Silbermann, Deutsche med. Wochenschr. **1895**, Nr. 41. — Leusser, Münch. med. Wochenschr. **1896**, 338. — Drews, Therap. Monatshefte **1898**, 524. — Sheldon, Med. Rec. **1902**, Nr. 4.

11) Schwenkenbecher, Archiv f. Anat. u. Physiol. **1904**, 121.

12) Müller, Virchows Archiv **85**, 244 [1881]. — Czerny, Deutsche med. Wochenschr. **1882**, Nr. 6. — Küster, Archiv f. klin. Chirurgie **23**, 117 [1880].

säure, als freies Phenol auch durch die Lungen und kann auf diese Weise nach innerlicher Eingabe in den Luftwegen Entzündungen hervorrufen¹⁾. Nach Vergiftung mit Carbolsäure zeigen die Einführungsstellen starke Verätzung, die Niere zeigt hämorrhagische Nephritis, das Blut kann hämolytisch verändert sein, es wurde mehrmals Hämoglobinurie beobachtet²⁾. Cianci berichtet, daß man nach Phenolgaben auf endovenösem und hypodermischem Wege zunächst eine vorübergehende und rapide Hypoleukocytose erhält, die bald, besonders bei Wiederholung der Injektion, in eine bedeutende dauernde Hyperleukocytose übergeht³⁾. „Carbol“ wirkt auf das Nervensystem und zwar zunächst auf das verlängerte Mark (erregend und dann lähmend) und später auf Gehirn und Rückenmark⁴⁾.

Über die Verteilung der Carbolsäure auf die einzelnen Organe des menschlichen Körpers nach Vergiftung mit 15 g Carbolsäure berichtet C. Bischoff⁵⁾.

242 g Magen und Darminhalt	enthielten	0,171 g Phenol,
112 „ Blut	„	0,026 „ „
1480 „ Leber	„	0,637 „ „
322 „ Niere	„	0,203 „ „
508 „ Herzmuskel	„	0,187 „ „
1445 „ Gehirn	„	0,314 „ „
420 „ Glutäalmuskeln	„	Spuren „
12,5 „ Harn	„	0,001 g „

Als letale Dosen für Tiere finden sich zahlreiche Angaben in der Literatur. So geben Duplay und Cazin an: bei subcutaner Injektion waren ohne deutliche Wirkung 0,043 g pro Kilogramm bei Mäusen, 0,077 g bei Ratten, 0,088 g bei Meerschweinchen, 0,106 g bei Hunden, 0,139 g bei Kaninchen. Konvulsionen traten ein nach 0,125 g bei Mäusen, 0,217 g bei Ratten, 0,266 g bei Hunden, 0,445 g bei Meerschweinchen. Tödlich waren 0,296 g bei Mäusen, 0,514 g bei Kaninchen, 0,657 g bei Ratten, 0,680 g bei Meerschweinchen⁶⁾. P. Marfori gibt als Dosen, die von kleineren Tieren noch vertragen werden, 0,11 bis 0,24 g pro Kilogramm Körpergewicht an. Gibt man gleichzeitig Schwefelsäure, so erhöht sich die Dosis auf 0,33—0,57 g⁷⁾. Chassevant und M. Garnier geben als letale Dosis an pro Kilogramm 0,30 g bei 10proz. wässriger Lösung und intraperitonealer Einverleibung. Wird das Phenol in Öl gelöst injiziert, so erhöht sich die Dosis auf 0,40 g pro Kilogramm⁸⁾. Karl Tollens gibt folgende Zahlen als letale Dosen: für Frösche pro 1 g Körpergewicht 0,1 mg, für Mäuse 0,35 mg und für Katzen 0,09 g⁹⁾. Letale Dosen beim Menschen werden sehr verschieden angegeben.

Als Grenzwerte für die störende Einwirkung auf die Lupinenwurzel werden angegeben: $\frac{1}{400}$ Mol. pro Liter Wasser für reines Phenol, $\frac{1}{400}$ Mol. für Phenol + 1 Mol. NaOH, $\frac{1}{400}$ Mol. für Phenol + 1 NaCl, $\frac{1}{400}$ Mol. für Phenol + 2 NaCl, $\frac{1}{400}$ — $\frac{1}{800}$ Mol. für Phenol + 3 NaCl¹⁰⁾. Die desinfizierende Kraft der Carbolsäure untersuchten Marcus und Pinet und fanden, daß eine 0,50proz. Lösung die Entwicklung von Bakterien hindert, eine 4,25proz. Lösung die entwickelten Bakterien tötet¹¹⁾. Die letale Dosis für 10 g frische Hefe von 30% Trockensubstanz fand Bokorny zwischen 0,05 und 0,1 g bei Anwendung 1proz. Lösung¹²⁾. Die Gärkraft des Hefepreßsaftes wird durch 0,5% Phenol um höchstens $\frac{1}{3}$, durch 1% Phenol

1) Langerhans, Deutsche med. Wochenschr. **1893**, Nr. 12 u. Nr. 38. — Wacholz, Deutsche med. Wochenschr. **1895**, Nr. 9.

2) Zur Nieden, Berl. klin. Wochenschr. **1881**, 705.

3) Cianci, Arch. di farmaocol. sper. e di scienze affini **5**, 328, 351 [1906]; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **36**, 97 [1906].

4) Schmiedeberg, Grundriß d. Pharmakologie **1902**.

5) Bischoff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 1341 [1883].

6) Duplay u. Cazin, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **112**, 627 [1891]; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **21**, 47 [1891].

7) Marfori, Archivio di Farmacol. e Terapia **2**, Heft 17 [1894]; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **24**, 98 [1894].

8) Chassevant u. Garnier, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **55**, 1584; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **1903**, 161 [1903].

9) Tollens, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **52**, 239 [1905].

10) True u. Hunkel, Botan. Centralbl. **76**, 289 [1898].

11) Marcus u. Pinet, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **1882**, 718; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **1882**, 515.

12) Bokorny, Chem.-Ztg. **30**, 554 [1906].

um $1/2$ — $2/3$ vermindert¹⁾). Lebende Hefe wird durch derartige Zusätze getötet²⁾). Versuche, die entgiftende Wirkung des Alkohols auf Carbolsäure auf chemische Ursachen zurückzuführen, gelangen nicht. Dieselbe scheint vielmehr auf physikalischer Basis zu beruhen³⁾). H. Reichel untersucht die Desinfektionswirkung des Phenols und die Veränderung der Wirkung durch die Gegenwart von Kochsalz⁴⁾). Durch Zusatz von Säuren, namentlich Oxalsäure, wird die Desinfektionskraft des Phenols sehr gesteigert⁵⁾). Phenol wirkt aktivierend auf die fibrinbildende Wirkung von Staphylokokken⁶⁾). Phenol zeigt in isomolekularer Lösung sehr schwache Wirkung gegenüber Staphylokokken⁶⁾). Phenol besitzt stark hämolytinbindende Eigenschaften⁷⁾).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Große rhombische, farblose Nadeln von charakteristischem Geruch, die sich an der Luft und am Licht leicht rotfärben, infolge von Bildung von Chinon⁸⁾). Die Phenolkrystalle sind instabil⁹⁾). Schmelzpt. 43° , Siedep.₇₇₀ = 183° ¹⁰⁾, $178,5^\circ$ ¹¹⁾, 180 — $180,5^\circ$ ¹²⁾, Schmelzpt. $40,7^\circ$, Siedep. 183° ¹³⁾, Siedep.₄₀ = 102° ¹⁴⁾, Siedep. $181,3^\circ$ ¹⁵⁾. $D_{32,9} = 1,0597$, $D_{46} = 1,0561$, $D_{56} = 1,0469$ ¹⁶⁾, $D_{40} = 1,05433$, $D_{50} = 1,04663$, $D_{60} = 1,03804$, $D_{70} = 1,02890$, $D_{80} = 1,01950$, $D_{90} = 1,01015$, $D_{100} = 1,00116$. Siedep. $183,3$ — $184,1^\circ$ ¹⁷⁾, $182,9^\circ$. $D_{58,5} = 1,0387$, D_0 (flüssig) = $1,0906$ ¹⁸⁾. Siedep. $182,6$, $D_{35}^{35} = 1,0677$, $D_{50}^{50} = 1,0616$, $D_{75}^{75} = 1,053$, $D_{100}^{100} = 1,0479$. Magnetisches Drehungsvermögen $12,07$ bei 39° ¹⁹⁾). Schmelzpt. $40,0^\circ$. $D_4^{99} = 1,0046$ ²⁰⁾. Latente Schmelzwärme $24,93$ Cal.²¹⁾. Verbrennungswärme $734,2$ Cal.²²⁾, $731,9$ Cal. bei konstantem Volumen²³⁾. Neutralisationswärme durch NaOH $7,660$ Cal.²⁴⁾. Neutralisationswärme des Phenols = 7605 — $6,5$ t cal. Die Dissoziationswärme = -7095 + $43,5$ t cal.²⁵⁾. Molekulare Lösungswärme²⁶⁾. Schmelzpt. 40° , $D_{54,8^\circ} = 1,0452$; $D_{108,2^\circ} = 0,9972$; $D_{150^\circ} = 0,9891$; Oberflächenspannung $\gamma_{54,8^\circ} = 36,53$; $\gamma_{108,2^\circ} = 30,93$; $\gamma_{150^\circ} = 27,34$ ²⁷⁾. Capillaritätskonstante²⁸⁾. Umwandlungspunkt (Phenol Schmelzpt. $42,5^\circ$) schwankt zwischen -2 und -6° ²⁹⁾. Ausdehnungsunterschied zwischen 100° und 0° $8,6$ ccm. $D_{100}^{100} = 1,0532$ ³⁰⁾. Molekulares Brechungsvermögen $45,58$ ³¹⁾. Das spezifische Brechungsvermögen des Phenols

1) Buchner u. Hoffmann, Biochem. Zeitschr. **4**, 215 [1907]. — Ducháček, Biochem. Zeitschr. **18**, 226 [1909].

2) Knoesel, Centralbl. f. Bakt. II. Abt. **8**, 304 [1902].

3) Taylor, Journ. of biol. Chemistry **5**, 319 [1908]; Chem. Centralbl. **1909**, I, 567.

4) Reichel, Biochem. Zeitschr. **22**, 149, 200 [1909]; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **1909**, 912.

5) Hailer, Arbeiten a. d. Kaiserl. Gesundheitsamt **33**, 500 [1910].

6) Kleinschmidt, Zeitschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Ther. [1] **3**, 516—524 [1909].

7) Walbum, Zeitschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Ther. [1] **7**, 544—577 [1910].

8) Gibbs, The Philippine Journ. of Sc. **3**, Sect. A, 361—370 [1908]; **4**, Sect. A, 133—151 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, I, 1093; II, 598.

9) Tammann, Zeitschr. f. physikal. Chemie **69**, 571 [1909].

10) Schoorl, Pharmac. Weekblad **40**, 570 [1903]; Chem. Centralbl. **1903**, II, 459.

11) Béhal u. Choay, Bulletin de la Soc. chim. [3] **11**, 603 [1894].

12) Hamberg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **4**, 751 [1871].

13) Mascarelli u. Pestalozza, Chem. Centralbl. **1908**, I, 794.

14) Körner, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **137**, 202 [1866].

15) Wuyts, Bulletin de la Soc. chim. [4] **5**, 409 [1909].

16) Ladenburg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **7**, 1687 [1874].

17) Andrieenz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **6**, 441 [1873].

18) Pinette, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **243**, 33 [1888].

19) Perkin, Journ. Chem. Soc. **69**, 1239 [1896].

20) Scheuer, Zeitschr. f. physikal. Chemie **72**, 523 [1910].

21) Pettersson, Journ. f. prakt. Chemie [2] **24**, 161 [1881].

22) Berthelot u. Luginin, Annales de Chim. et de Phys. [6] **13**, 329 [1888].

23) Stohmann u. Langbein, Journ. f. prakt. Chemie [2] **45**, 305 [1892].

24) Werner, Journ. d. russ. physikal. chem. Gesellschaft **18**, 27 [1886].

25) Lundén, Chem. Centralbl. **1910**, I, 1136.

26) Timofejew, Iswiestja d. Kiewer Polyt. Institut. **1905**, 1; Chem. Centralbl. **1905**, II, 436.

27) Bolle u. Guye, Journ. de Chim. Phys. **3**, 38 [1905].

28) Feustel, Annalen d. Physik [4] **16**, 82 [1905].

29) Beck u. Ebbinghaus, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 3872 [1906].

30) Thörner, Zeitschr. f. chem. Apparatenkunde **3**, 165—168 [1908]; Chem. Centralbl. **1908**, I, 2002.

31) Eykman, Recueil de travaux chim. des Pays-Bas **12**, 177 [1893].

in verschiedenen Lösungsmitteln (Alkohol, Essigsäure) = 0,4854¹⁾. Brechungsindex (40°) 1,5409²⁾. Elektrisches Leitvermögen³⁾, $K_{25} = 5,0 \times 10^{-7}$ ⁴⁾. Dielektrizitätskonstante⁵⁾. Kryoskopisches Verhalten⁶⁾. Ebullioskopisches Verhalten in Benzollösung⁷⁾. Feste Lösung mit Benzol⁸⁾. Molekulare Siedepunktserhöhung für 100 ccm Phenol 34,3°, für 100 g Phenol 33,0°⁹⁾. Das Zustandsdiagramm des Phenols¹⁰⁾. Schmelzpunktserniedrigung durch Wasser¹¹⁾. Änderung des Schmelzpunktes durch Druck¹²⁾. Verteilung zwischen Wasser und Amylalkohol und aromatischen Kohlenwasserstoffen¹³⁾. Verteilung in Lösungsmittelgemischen¹⁴⁾. Mischbarkeit der alkalischen Phenollösungen mit wasserunlöslichen Verbindungen¹⁵⁾. Gegenseitige Löslichkeitsbeeinflussung wässriger Lösungen von Phenol durch Äther, Chloroform, Benzol¹⁶⁾. Binäre Lösungsgleichgewichte mit Aminen (p-Toluidin, o-Toluidin, m-Xylidin und β -Naphthylamin)¹⁷⁾. Die Dichten der Lösungen von Phenol und Trimethylcarbinol¹⁸⁾. Isomorphie und feste Lösung zwischen Phenol und Zyklohexanol¹⁹⁾. Das ultraviolette Absorptionsspektrum²⁰⁾. Phenol in 0,005 n-alkoholischer Lösung zeigt starke ultraviolette Fluoreszenz²¹⁾. Vergleichende Studien über Basizität und Stärke der Phenole²²⁾. Bei einer H-Konzentration 10^{-7} ist das Verhältnis von HA zu $HA + NaA = 99,9$ ²³⁾. Affinitätsgröße des Phenols 0,0126 gegen 0,49 für H_2SO_4 bezogen auf NaOH²⁴⁾. Hydrolyse des Natriumphenolates²⁵⁾. Verhält sich gegen Helianthin und Phenolphthalein neutral, gegen Poirrierblau aber einbasisch²⁶⁾. Gegenseitige Löslichkeit von Phenol und Wasser²⁷⁾. 1 T. Phenol löst sich bei 16—17° in 15 T. Wasser und bei 40° in 2 Vol. NH_3 (D. 0,96)²⁸⁾. 8,2 T. lösen sich in 100 T. H_2O bei 15° und 100 T. Phenol lösen bei 15° 37,4 T. H_2O ²⁹⁾. Viscosität der Lösungen von Wasser und Phenol³⁰⁾. Kolloidale Lösung in Wasser³¹⁾. Kritische

- 1) Bedson u. Williams, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 2551 [1881].
- 2) Holleman u. Rinke, Chem. Centralbl. **1910**, II, 305.
- 3) Bartoli, Gazzetta chimica ital. **15**, 401 [1885]. — Walker u. Cormack, Journ. Chem. Soc. **77**, 20 [1900].
- 4) Hantzsch, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 3066 [1899].
- 5) Dewar u. Fleming, Proc. Roy. Soc. **61**, 358 [1897]; Chem. Centralbl. **1897**, II, 564. — Drude, Zeitschr. f. physikal. Chemie **23**, 310 [1897]. — Philip u. Haynes, Journ. Chem. Soc. **87**, 998 [1905].
- 6) Bruni, Gazzetta chimica ital. **28**, I, 249 [1898]. — Ampola u. Rimatori, Gazzetta chimica ital. **27**, I, 45, 65 [1897].
- 7) Mameli, Gazzetta chimica ital. **33**, I, 468 [1903].
- 8) Robertson, Proc. Chem. Soc. **22**, 82 [1906]; Chem. Centralbl. **1906**, II, 5.
- 9) Beckmann, Zeitschr. f. physikal. Chemie **53**, 141 [1905].
- 10) Tammann, Annalen d. Physik [4] **9**, 249—270 [1902].
- 11) Paternò u. Ampola, Gazzetta chimica ital. **27**, I, 523 [1897].
- 12) Hulett, Zeitschr. f. physikal. Chemie **28**, 663 [1899].
- 13) Herz u. Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 4747 [1904]; **38**, 1143 [1905].
- 14) Herz u. Lewy, Jahresber. d. Schles. Gesellschaft f. vaterländ. Kultur **1906**; Chem. Centralbl. **1906**, I, 1728.
- 15) Scheuble, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **351**, 473 [1907].
- 16) Fühner, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 887 [1909].
- 17) Kremann, Monatshefte d. Chemie **27**, 93 [1906].
- 18) Paternò u. Mieli, Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **17**, I, 396 [1908]; Chem. Centralbl. **1908**, I, 1930.
- 19) Mascarelli u. Pestalozza, Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **17**, I, 601 [1908]; Chem. Centralbl. **1908**, II, 794.
- 20) Baly u. Ewbank, Proc. Chem. Soc. **21**, 203 [1905].
- 21) Ley u. von Engelhardt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 2990 [1908].
- 22) Thiel u. Römer, Zeitschr. f. physikal. Chemie **63**, 732 [1908].
- 23) Henderson, Journ. Amer. Chem. Soc. **30**, 958 [1908].
- 24) Plotnikow, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **33**, 51—61 [1901]; Chem. Centralbl. **1901**, I, 1003.
- 25) Naumann, Müller u. Lautelme, Journ. f. prakt. Chemie [2] **75**, 65 [1907].
- 26) Imbert u. Astruc, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **130**, 36 [1900].
- 27) Rothmund, Zeitschr. f. physikal. Chemie **26**, 452 [1898].
- 28) Hamberg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **4**, 751 [1871]. — Alexejew, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 410 [1877].
- 29) Schoorl, Pharm. Weekblad **40**, 570 [1903]; Chem. Centralbl. **1903**, II, 459.
- 30) Scarpa, Journ. de Chim. Phys. **2**, 447 [1904].
- 31) Benedicks, Zeitschr. f. physikal. Chemie **52**, 735 [1905].

Lösungstemperatur mit Wasser¹⁾. Wasserlösliches Phenol²⁾. Innere Energie von Phenol-wasserlösungen³⁾. Bei der Destillation bei 100° ist die Konzentration des Phenols im Destillat der jeweiligen Konzentration des Phenols in der zum Sieden erhitzten Flüssigkeit proportional, und zwar ist sie doppelt so groß als diese⁴⁾. Adsorption durch Hautpulver⁵⁾.

Es ist leicht löslich in verdünnter Kali- und Natronlauge, schwerer in wässrigem Ammoniak. Mischt sich in jedem Verhältnis mit Alkohol und Äther. Bei der Oxydation mit Wasserstoffsperoxyd entstehen Hydrochinon und Chinon neben Brenzcatechin⁶⁾. Oxydation mit Permanganatlösung liefert p-Diphenol, Oxalsäure und Salicylsäure⁷⁾, Permanganat in alkalischer Lösung inaktive Weinsäure und Kohlensäure⁸⁾. Beim Einleiten von Chlor in eine verdünnt natronalkalische Phenollösung entstehen Trichlorphenol und Trichlordioxyhexolsäure. Mit Brom und Natronlauge entsteht nur symm. Tribromphenol. Beim Schmelzen von Phenol mit Kali entstehen Salicylsäure, m-Oxybenzoesäure und zwei isomere Diphenole⁹⁾. Beim Schmelzen mit Natron werden Brenzcatechin, Resorcin und Phloroglucin (?) gebildet¹⁰⁾. Bei 700—800° wird das Phenol vollständig zersetzt unter Entstehung von Kohlenoxyd, Wasserstoff und Kohle¹¹⁾. In Gegenwart von Nickel und Wasserstoff entsteht bei 200° aus Phenol Hexahydrophenol¹²⁾. Dasselbe Produkt entsteht bei der Hydrogenisation mit Nickeloxyd¹³⁾. Leitet man Phenol mit überschüssigem Wasserstoff über 250—300° heißes Nickel, so entsteht Benzol¹⁴⁾. Phenol wird durch Tyrosinase oxydiert¹⁵⁾. Ebenso wird es oxydiert durch die Eisentannatoxydase¹⁶⁾. Beim Erhitzen mit rotem Phosphor entstehen stark riechende phosphorhaltige Verbindungen, die nach Liebreich für Kaninchen ungiftig sind, aber beim Menschen Blutdruckstörungen und Kopfschmerzen verursachen¹⁷⁾. Beim Erhitzen von Phenol mit Formaldehyd entstehen je nach der Art des Erhitzens und des Kondensationsmittels verschiedene Harze, wie Novolack, Bakelit¹⁸⁾, Resenit¹⁹⁾.

Salze des Phenols: (NaO)C₆H₅. Wird dargestellt durch Auflösen von 1 Atom Natrium in einem Gemisch von je 1 T. Phenol und abs. Alkohol und Verdunsten der Lösung im Wasserstoffstrom²⁰⁾. Aus siedendem Aceton Nadeln mit 1½ Mol. Aceton²¹⁾.

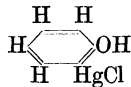
(KO)C₆H₅. Entsteht durch Auflösen von Kalium in Phenol²²⁾ oder beim Kochen von Phenol mit Kaliumcarbonatlösung²³⁾.

Es ist bis jetzt noch nicht gelungen, ein **Ammoniumphenolat** zu isolieren infolge der starken hydrolytischen Dissoziation in ammoniakalischen Lösungen von Phenol. Hydrolysenkonstanten²⁴⁾.

- 1) Timmermans, Zeitschr. f. physikal. Chemie **58**, 186 [1907].
- 2) Friedländer, D. R. P. 181 288; Chem. Centralbl. **1907**, I, 1650.
- 3) Schükarew, Zeitschr. f. physikal. Chemie **62**, 601 [1908].
- 4) Naumann u. Müller, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 224 [1901].
- 5) Herzog u. Adler, Zeitschr. f. Chemie u. Industrie d. Kolloide **2**, Supplementheft 2, 3—11 [1908].
- 6) Martinon, Bulletin de la Soc. chim. **43**, 156 [1885]. — Henderson u. Boyd, Journ. Chem. Soc. **97**, 1660 [1910].
- 7) Henriques, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 1620 [1888].
- 8) Döbner, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 1755 [1891]. — Kempf, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 3718 [1906].
- 9) Barth u. Schreder, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 1332 [1878]. — Graebe u. Kraft, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 801 [1906].
- 10) Barth u. Schreder, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 417 [1879].
- 11) Müller, Journ. f. prakt. Chemie [2] **58**, 27 [1898].
- 12) Ipatjew, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **38**, 75 [1906]; Chem. Centralbl. **1906**, II, 87.
- 13) Ipatjew, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 128, 1286 [1907].
- 14) Sabatier u. Senderens, Chem. Centralbl. **1905**, I, 1005.
- 15) Bertrand, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **145**, 1353 [1907].
- 16) de Stoecklin, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **147**, 1489 [1908].
- 17) Wichelhaus, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **38**, 1727 [1905].
- 18) Baekeland, Chem.-Ztg. **33**, 317, 326, 347, 358, 857 [1909].
- 19) Lebach, Zeitschr. f. angew. Chemie **22**, 1598, 2006 [1909].
- 20) Forcrand, Annales de Chim. et de Phys. [6] **30**, 60 [1893].
- 21) Moll van Charante, Chem. Weekblad **4**, 324 [1907]; Chem. Centralbl. **1907**, II, 48.
- 22) Hartmann, Journ. f. prakt. Chemie [2] **16**, 36 [1877].
- 23) Baumann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 686 [1877].
- 24) Buch, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 692 [1908]; Chem. Centralbl. **1910**, I, 1091. — Lundén, Chem. Centralbl. **1910**, I, 1136.

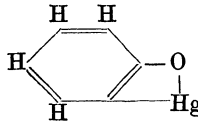
$\text{Ba}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$. Löslich in 0,4 T. Wasser von 100° 1).

o-Oxyphenyl-quecksilberchlorid $\text{C}_6\text{H}_5\text{OHgCl}$



Aus HgO und Phenol in verdünnter Essigsäure. Lanzettförmige Krystalle aus Wasser. Schmelzp. $152,5^\circ$ 2).

o-Phenylen-quecksilberoxyd $\text{C}_6\text{H}_4\text{OHg}$

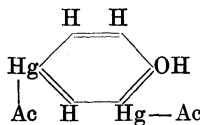


Entsteht aus der alkalischen Lösung des oberen durch CO_2 . Krystalle aus Phenol. Mol.-Gew. 288 (ber.), 297, 268, 277 (gef.) 2).

p-Oxyphenyl-quecksilberchlorid $\text{C}_6\text{H}_5\text{OHgCl} = \text{HgClC}_6\text{H}_4(\text{OH})$. Entstehung wie die o-Verbindung. Glänzende Blättchen aus Aceton. Schmelzp. $224-225^\circ$ 2).

p-Oxyphenyl-quecksilberoxyd $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{Hg}_2 = (\text{HO}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Hg})_2\text{O})$. Entsteht aus der alkalischen Lösung des Parachlorids durch Kohlensäure. Krystallinisches Pulver aus Phenol. Zersetzung bei 180° 2).

Oxyphenylendi-quecksilberacetat $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_5\text{Hg}_2$



Entsteht bei der Einwirkung von Mercuriacetat auf Phenol. Feine sägeartige Krystalle aus verdünnter Essigsäure. Schmelzp. $264-265^\circ$ 2).

Oxyphenylendi-quecksilberchlorid $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})(\text{HgCl})_2$. Aus dem Acetat durch Kochsalz in verdünnter Essigsäure. Weißes körniges Pulver. Zersetzung bei 258° 2).

$\text{Al}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$. Behandelt man 2 g fein zerschnittenes Aluminiumblech mit 1 g Jod und 20 ccm Phenol, so erhält man $\text{Al}_2(\text{OC}_6\text{H}_5)_3\text{J}_3$. Destilliert man die Verbindung im Vakuum, so erhält man die Aluminiumverbindung 3). Schmelzp. ca. 265° . $D = 1,23^4$). Zerfällt bei der Destillation in Tonerde, Phenol und Phenyläther 5).

$(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})\text{AlCl}_2$. Kleine Krystalle. Schmelzp. $181-183^\circ$. Wird durch Wasser heftig zersetzt 6). — $\text{Al}_2\text{Cl}_3(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$. Gelbes Pulver. Wird von Wasser lebhaft zersetzt 7). — $\text{Al}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3\text{AlBr}_3$. Amorph. Unlöslich. Wird durch Wasser heftig zersetzt 8).

$(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_4\text{TiHCl}$. Es bildet aus Benzol dunkelrote Krystalle. Es zersetzt sich an feuchter Luft rasch 9).

$\text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_5)_5$. Krystalle, schwer löslich in kaltem Wasser 10).

$2 \text{C}_6\text{H}_5(\text{OH}) + \text{TeCl}_4$. Gelbe, krystallinische Masse. Bräunt sich bei $182-183^\circ$, ohne zu schmelzen. Leicht löslich in Wasser 11).

$(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH})\text{PbO}$. Entsteht durch Lösen von Bleioxyd in Phenol 12). — $4 \text{C}_6\text{H}_5(\text{OH})_3\text{PbO}$. (?) Erhält man beim Fällen von Phenol mit Bleiessig 12).

1) Riehm, D. R. P. 53 307.

2) Dimroth, Habilitationsschrift Tübingen 1900; Chem. Centralbl. **1901**, I, 451—452. — Desesquelle, Bulletin de la Soc. chim. [3] **11**, 267 [1894].

3) Gladstone u. Tribe, Journ. Chem. Soc. **39**, 9 [1881].

4) Cook, Journ. Amer. Chem. Soc. **28**, 610 [1906].

5) Gladstone u. Tribe, Journ. Chem. Soc. **41**, 7 [1882].

6) Perrier, Bulletin de la Soc. chim. [3] **15**, 1181 [1896].

7) Claus u. Mercklin, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 2933 [1885].

8) Gustavson, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **16**, 242 [1884].

9) Schumann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 1079 [1888].

10) Kuhlmann, Jahresber. über d. Fortschritte d. Chemie **1864**, 254.

11) Rust, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 2832 [1897].

12) Runge u. Calvert, Zeitschr. f. Chemie **1865**, 531.

SnCl₂(C₆H₅O)₂HCl. Weiße Krystalle¹⁾.

Phenol-methylamin C₆H₅(OH) · H₂NCH₃ + CH₃NH₂. Farblose Nadeln. Schmelzp. + 8,5—9,0°²⁾.

Phenol-piperazin 2 C₆H₅(OH) · C₄H₈(NH)₂. Dicke, glasglänzende Prismen (aus Alkohol). Schmelzp. 99—101°³⁾.

Phenol-hexamethylentetramin 3 C₆H₅(OH) · C₆H₁₂N₄. Aus Wasser Krystalle. Zersetzt sich bei 115—124°⁴⁾.

Phenol-harnstoff CO(NH₂)₂ + 2 C₆H₅(OH). Glänzende Blättchen. Schmelzp. 61°⁵⁾.

Phenol-anilin C₆H₅(NH₂) + C₆H₅(OH). Glänzende Tafeln aus Alkohol⁶⁾. Schmelzp. 32°⁷⁾, 30,8°, Siedep. 181°⁸⁾, Schmelzp. 36—37°⁹⁾. Aus Ligroin Blättchen. Schmelzp. 32°, Siedep. 181—184°¹⁰⁾.

Phenol-nitrosodimethylanilin 2 C₆H₄(NO)N(CH₃)₂ + C₆H₅(OH). Feine braune Nadeln aus siedendem Wasser¹¹⁾.

Phenol-nitrosodimethylanilinhydrocyanid 2 N(CH₃)₂ · C₆H₄(NO) + HCN + C₆H₅(OH). Glänzende Krystalle¹²⁾.

Phenol-p-toluidin C₇H₇(NH₂) + C₆H₅(OH). Aus Ligroin Nadeln. Schmelzp. 31,1°⁸⁾. Bestandsgrenzen¹³⁾.

Phenol-α-naphthylamin C₁₀H₇(NH₂) + C₆H₅(OH). Aus Ligroin Nadeln. Schmelzp. 30,1°⁸⁾. Bestandsgrenzen¹³⁾.

Phenol-succinimid C₄H₅O₂N + C₆H₅(OH). Monokline Krystalle. Schmelzp. 58—64°. Leicht löslich in Wasser und Aceton, unlöslich in CS₂ und Petroläther¹⁴⁾.

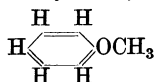
Phenol-alloxan $\text{CO} \begin{array}{l} \text{NH} \cdot \text{CO} \\ \text{NH} \quad \text{CO} \end{array} \text{C} \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{OC}_6\text{H}_5 \end{array} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Aus Alloxan und Phenol durch Salzsäure. Derbe Krystalle, bei 200° Gelbfärbung. Schmelzp. 256—257° unter Gasentwicklung¹⁵⁾.

Phenol-hydrazin C₆H₅(OH) · H₂NNH₂ · (OH)C₆H₅. Weiße Blättchen. Schmelzp. 63—64°¹⁶⁾.

Phenol-phenylhydrazin C₆H₅(OH) · H₂NNHC₆H₅. Aus Petroläther weiße Krystalle. Schmelzp. 42°¹⁷⁾.

Phenol-pikrat C₆H₅(OH) · 2 C₆H₂(NO₂)₃(OH). Hellgelbe Nadeln. Schmelzp. 53°¹⁸⁾.

Derivate des Phenols. Phenol-methyläther, Anisol C₇H₈O



Bildung: Bei der Destillation von Anissäure oder Gaultheriaöl (salicylsaurer Methyl-ester) mit Baryt¹⁹⁾. Aus Phenol und Jodmethyl in alkalischer Lösung¹⁹⁾. Aus Phenol durch Erhitzen mit Methylalkohol und Kaliumbisulfat auf 150—160°²⁰⁾. Aus Phenol und Methylalkohol bei Gegenwart von Thorerde und einer Temperatur von 390—420°²¹⁾. Angenehm

1) Rosenheim u. Schnabel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **38**, 2779 [1905].

2) Gibbs, Journ. Amer. Chem. Soc. **28**, 1395 [1906].

3) Schmidt u. Wichmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 3242 [1891].

4) Moschatos u. Tollens, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **272**, 280 [1892].

5) Kremann u. Rodinis, Monatshefte f. Chemie **27**, 138 [1906].

6) Dale u. Schorlemmer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **217**, 388 [1883].

7) Hübner, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **210**, 342 [1881].

8) Dyson, Journ. Chem. Soc. **43**, 466 [1883].

9) Mylius, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 1002 [1886].

10) Bischoff u. Fröhlich, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 3966 [1906].

11) Schraube, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **8**, 620 [1875].

12) Lippmann u. Fleißner, Monatshefte f. Chemie **6**, 544 [1885].

13) Beck, Treitschke u. Ebbinghaus, Zeitschr. f. physikal. Chemie **58**, 436 [1907].

14) van Breukeleveen, Recueil d. travaux chim. des Pays-Bas **19**, 33 [1900].

15) Böhringer & Söhne, D. R. P. 107 720; Chem. Centralbl. **1900**, I, 1113.

16) Caseneuve u. Moreau, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **129**, 1255 [1899].

17) Ciusa u. Bernardi, Chem. Centralbl. **1909**, II, 695; **1910**, II, 1896.

18) v. Gödicke, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 3043 [1893].

19) Cahours, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **41**, 69 [1842]; **48**, 65 [1843]; **52**, 327 [1844];

74, 298 [1850].

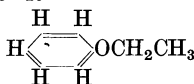
20) Akt.-Ges. f. Anilin. D. R. P. 23 775.

21) Sabatier u. Mailhe, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **151**, 361 [1910].

ätherisch riechende Flüssigkeit. Schmelzpt. $-37,8^{\circ}$ (korr.)¹⁾. Siedep. $154,3^{\circ}$, $D_0 = 1,0110$ ²⁾. Siedep._{762,30} = $155,0-155,5^{\circ}$. $D_{40}^{150} = 0,86075$ ³⁾. Siedep. $155,0-155,8^{\circ}$, $D_{40}^{210} = 0,98784$. Siedep. $153,9^{\circ}$ (korr.), $D_1^4 = 1,0077$, $D_{15}^{15} = 0,9988$, $D_{25}^{25} = 0,9915$. Magnetisches Drehungsvermögen $13,941$ bei $21,1^{\circ}$ ⁴⁾, $D^9 = 1,0022$ und Capillaritätskonstante⁵⁾. Molekulares Brechungsvermögen $53,45$ ⁶⁾. Molekulare Verbrennungswärme $905,5$ Cal.⁷⁾.

Physiologische Eigenschaften: Das Anisol verursacht beim Hunde langanhaltende Krampfanfälle, die auf zentraler Reizung beruhen. Es verläßt den Körper ähnlich wie Phenetol, nachdem es zur Hydrochinonstufe oxydiert und teils mit Schwefelsäure, teils mit Glucuronsäure gekuppelt ist⁸⁾.

Phenol-äthyläther, Phenetol $C_8H_{10}O$



Bildung: Aus Salicylsäureäthylester und Baryt⁹⁾. Aus Phenol und Äthyljodid in alkalischer Lösung¹⁰⁾. Schmelzpt. $-33,5^{\circ}$ (korr.)¹¹⁾, Siedep._{762,4} = $171,5-172,5^{\circ}$, $D_4^{171,5} = 0,8197$ ¹²⁾. Siedep. $170,3^{\circ}$, $D_0 = 0,9822$ ¹³⁾. Siedep.₁₂ = 60° , Siedep._{31,14} = $77,5^{\circ}$, Siedep._{61,42} = $92,5^{\circ}$, Siedep.₇₆₀ = 172° ⁶⁾. $D_1^4 = 0,9792$, $D_{15}^{15} = 0,9702$, $D_{25}^{25} = 0,9629$. Magnetisches Drehungsvermögen $15,11$ bei $20,5^{\circ}$ ⁴⁾. $D^{19,2} = 0,9672$ und Capillaritätskonstante⁵⁾. Molekulares Brechungsvermögen $61,08$ ¹⁵⁾. Verbrennungswärme $1057,225$ Cal.⁷⁾.

Physiologische Eigenschaften: Das Phenetol wirkt weniger giftig als das Anisol, aber sonst gleichartig¹⁶⁾. Das Phenetol selbst wird im Organismus zum Äthylhydrochinon oxydiert und dann teils mit Glucuronsäure, teils mit Schwefelsäure gekuppelt durch den Harn ausgeschieden¹⁷⁾. Der Glucuronsäurepaarling heißt Chinäthonsäure und bildet mit den Salzen der gepaarten Schwefelsäure schwer lösliche Doppelsalze¹⁸⁾.

Phenol-propyläther $C_9H_{12}O = C_6H_5(OCH_2CH_2CH_3)$. Siedep. $190-191^{\circ}$, $D_{20} = 0,9686$ ¹⁹⁾, Siedep. $190,5^{\circ}$, $D_0 = 0,9639$ ¹³⁾. Siedep._{i.D.} = $183,9^{\circ}$, $D_1^4 = 0,9617$, $D_{15}^{15} = 0,953$, $D_{25}^{25} = 0,9459$. Magnetisches Drehungsvermögen $16,18$ bei $17,9^{\circ}$ ⁴⁾. Molekulare Verbrennungswärme $1213,425$ Cal.⁷⁾.

Phenol-isopropyläther $C_9H_{12}O = C_6H_5 \cdot OCH \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{array}$. Siedep._{i.D.} = $177,2^{\circ}$. $D_1^4 = 0,9558$, $D_{15}^{15} = 0,9464$, $D_{25}^{25} = 0,9389$. Magnetisches Drehungsvermögen $16,19$ bei $18,3^{\circ}$ ¹³⁾.

Phenol-normalbutyläther $C_{10}H_{14}O = C_6H_5(OCH_2CH_2CH_2CH_3)$. Siedep. $210,3^{\circ}$. $D_0 = 0,9500$ ¹³⁾.

Phenol-isobutyläther $C_{10}H_{14}O = C_6H_5 \cdot OCH \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_2\text{CH}_3 \end{array}$. Siedep. 198° . $D_{16} = 0,9388$ ²⁰⁾. Siedep._{i.D.} = $199,9^{\circ}$, $D_{15}^{15} = 0,9331$, $D_{25}^{25} = 0,9262$. Magnetisches Drehungsvermögen $17,31$ bei $22,2^{\circ}$ ⁷⁾.

1) Schneider, Zeitschr. f. physikal. Chemie **19**, 158 [1896].

2) Pinette, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **243**, 34 [1888].

3) R. Schiff, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **220**, 105 [1883]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 561 [1886].

4) Perkin, Journ. Chem. Soc. **69**, 1240 [1896].

5) Guye u. Baud, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **132**, 1482 [1901].

6) Eykman, Recueil d. travaux chim. des Pays-Bas **12**, 182 [1893].

7) Stohmann, Zeitschr. f. physikal. Chemie **10**, 415 [1892].

8) Kossel, Zeitschr. f. physiol. Chemie **4**, 296 [1880].

9) Baly, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **70**, 269 [1849]. — Cahours, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **74**, 314 [1850].

10) Cahours, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **78**, 226 [1851].

11) Schneider, Zeitschr. f. physikal. Chemie **22**, 233 [1897].

12) Schiff, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **220**, 105 [1883].

13) Pinette, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **243**, 35 [1888].

14) Kahlbaum, Siedetemperatur und Druck, S. 87.

15) Eykman, Recueil d. travaux chim. des Pays-Bas **12**, 182 [1893]; **14**, 188 [1895].

16) Surmont u. Vermersch, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **47**, 595 [1895]; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **25**, 69 [1895].

17) Kossel, Zeitschr. f. physiol. Chemie **4**, 296 [1880]. — Kühling, Inaug.-Diss. Berlin 1887.

18) Lehmann, Zeitschr. f. physiol. Chemie **13**, 181 [1888].

19) Cahours, Bulletin de la Soc. chim. **21**, 78 [1874]. — Sabatier u. Mailhe, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **151**, 362 [1910].

20) Riess, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **3**, 780 [1870].

Phenol-isoamyläther $C_{11}H_{16}O = C_6H_5 \cdot OCH_2CH_2CH \begin{matrix} \langle CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}$. Siedep. 215—220°¹⁾. $D_4^{21,1} = 0,9198$. Mol. Brechungsvermögen 83,92²⁾. $D_{17} = 0,9331$, $n_D^{17} = 1,4985$, $[\alpha]_D^{17} = +4,01^\circ$ ³⁾.

Phenol-normalheptyläther $C_{13}H_{20}O = C_6H_5(OC_7H_{15})$. Siedep. 266,8°, $D_0 = 0,9319$ ⁴⁾.

Phenol-normaloetyläther $C_{14}H_{22}O = C_6H_5(OC_8H_{17})$. Siedep. 282,8°. $D_0 = 0,9221$ ⁴⁾. Schmelzp. +8°, Siedep._{i.D.} = 285,2°, $D_4^4 = 0,9217$, $D_{15}^{15} = 0,9139$, $D_{25}^{25} = 0,9081$. Magnetisches Drehungsvermögen 21,44 bei 15,5°⁵⁾.

Phenol-cetyläther $C_{22}H_{38}O = C_6H_5(OC_{16}H_{33})$. Blättchen aus Alkohol. Schmelzp. 41,8°, Siedep.₁ = 200°, $D_4^{82,4} = 0,8434$. Molekulares Brechungsvermögen 167,03²⁾.

Phenol-vinyläther $C_8H_8O = C_6H_5(OCH:CH_2)$. Entsteht aus ω -Bromphenetol durch Erhitzen mit gepulvertem Kalihydrat, Siedep. 155—156°⁶⁾.

Phenol- α -allyläther $C_9H_{10}O = C_6H_5(OCH_2CH=CH_2)$. Aus Allylbromid und Natriumphenylnat⁷⁾. Aus 1,3-Dibrompropen und Phenolnatrium⁸⁾. Siedep. 192—195°⁷⁾, 188 bei 193°⁸⁾, 191,7° (korr.), $D_{15}^{15} = 0,9856$, $D_{25}^{25} = 0,9777$, $D_{50}^{50} = 0,9638$, $D_{100}^{100} = 0,9446$. Magnetisches Drehungsvermögen 17,14 bei 14,1°⁹⁾; mit Wasserdämpfen flüchtig.

Phenol- β -allyläther $C_9H_{10}O = C_6H_5[OC(CH_3)=CH_2]$. Entsteht bei der Destillation von β -Phenoxyisocrotonsäure; flüssig. Siedep. 160—162°¹⁰⁾.

Phenol- α -camphyläther $C_{16}H_{22}O = C_6H_5(OC_{10}H_{17})$. Bildet sich aus α -Camphylchlorid und Phenolnatrium. Siedep.₂₀ = 178—180°¹¹⁾.

Diphenyläther $C_{12}H_{10}O = C_6H_5 \cdot O \cdot C_6H_5$. Entsteht bei der trocknen Destillation von benzoesaurem Kupfer¹²⁾, von Aluminiumphenylat $Al(OC_6H_5)_3$ ¹³⁾. Andere Darstellungen¹⁴⁾. Scheidet sich aus den Lösungen ölig aus, erstarrt im Kältegemisch zu Nadeln oder vierseitigen Säulen. Schmelzp. 28°¹⁵⁾. Siedep. 252—253°¹⁶⁾, 257°¹³⁾. Riecht nach Geranium. Fast unlöslich in Wasser; leicht löslich in Alkohol. Sehr beständig.

Phenol-äthylenglykoläther $C_8H_{10}O_2 = (C_6H_5O)CH_2CH_2(OH)$. Entsteht bei 10stündigem Erhitzen von 1 Mol. Äthylenoxyd mit 1 Mol. Phenol¹⁷⁾. Bei 6stündigem Erhitzen von Phenolnatrium mit Chloräthylalkohol¹⁷⁾. Siedep. 237°, Siedep.₈₀ = 165°¹⁸⁾.

Monophenol-glycerinäther $C_9H_{12}O_3 = (C_6H_5O)CH_2CH(OH)CH_2(OH)$. Entsteht bei 12 stündigem Erhitzen von Phenolglycidäther mit Wasser¹⁹⁾. Entsteht ferner durch 12 bis 20stündiges Erhitzen von 1 T. Phenol, 2 T. Glycerin und 1 T. geschmolzenem Natriumacetat im siedenden Äthylbenzoatbad. Lange, farblose Nadeln (aus Benzol, Petroläther), Schmelzp. 69—70°²⁰⁾. Aus Benzol Nadeln oder Blättchen, Schmelzp. 69°, Siedep.₂₂ = 200°²¹⁾.

1) Orndorff u. Hopkins, Amer. Chem. Journ. **15**, 521 [1893]. — Sabatier u. Mailhe, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **151**, 362 [1910].

2) Eykman, Recueil d. travaux chim. des Pays-Bas **12**, 182 [1893].

3) Welt, Annales de Chim. et de Phys. [7] **6**, 138 [1895].

4) Pinette, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **243**, 35 [1888].

5) Perkin, Journ. Chem. Soc. **69**, 1240 [1896].

6) Wohl u. Berthold, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **43**, 2180 [1910].

7) Henry, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **5**, 455 [1872]. — Funk, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 2570 [1893].

8) Solonina, Journ.d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **30**, 826 [1899]; Chem. Centralbl. **1899**, I, 248.

9) Perkin, Journ. Chem. Soc. **69**, 1247 [1896].

10) Autenrieth, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **254**, 242 [1889].

11) Solonina, Berichte d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **30**, 446 [1898]; Chem. Centralbl. **1898**, II, 888.

12) Limpricht u. List, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **90**, 209 [1854].

13) Gladstone u. Tribe, Journ. Chem. Soc. **41**, 8 [1882].

14) Niederhäusern, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 1124 [1882]. — Klepl, Journ. f. prakt. Chemie [2] **28**, 201 [1883]. — R. Richter, Journ. f. prakt. Chemie [2] **28**, 306 [1883]. — Hirsch, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 3705 [1890]. — Sabatier u. Mailhe, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **151**, 492—494 [1910].

15) Hoffmeister, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **159**, 191 [1871].

16) Merz u. Weith, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 189 [1881].

17) Roithner, Monatshefte f. Chemie **15**, 674 [1894].

18) Perkin, Journ. Chem. Soc. **69**, 164 [1896].

19) Lindeman, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 2147 [1891].

20) Živković, Monatshefte f. Chemie **29**, 952 [1908].

21) Fourneau, Journ. de Pharm. et de Chim. [7] **1**, 58 [1910].

Phenol-glycidäther $C_9H_{10}O_2 = C_6H_5[OCH_2CHCH_2-O]$. Entsteht bei Zusatz von 92,5 g Epichlorhydrin zu einer kalten Lösung von 94 g Phenol und 50 g NaOH in 600 ccm Wasser¹⁾. Öl. Siedep. 234°, unter geringer Zersetzung²⁾. Siedep. 243—244°, Siedep.₂₃ = 133°¹⁾. Siedep.₇₅₅ = 242,5°³⁾. Zwischenprodukt γ -Chlor- β -oxy- α -phenoxypropan $C_6H_5[OCH_2CH(OH)CH_2Cl]$. Siedep.₁₆ = 156°³⁾ 4).

Diphenol-glycerinäther $C_{15}H_{16}O_3 = (C_6H_5O)CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2(OC_6H_5)$. Entsteht bei 4stündigem Erhitzen von Natriumalkoholat mit 94 g Phenol und 45 g Epichlorhydrin auf dem Wasserbad. Aus Alkohol Krystalle. Schmelzp. 81—82°¹⁾, 80—81°⁵⁾ 6), 82°²⁾ 3). Siedep. 287—288° (?⁷⁾), 343—345°⁸⁾.

β -Phenol-glykosid $C_{12}H_{16}O_6 = C_6H_5O(C_6H_{11}O)$. Lange Nadeln aus Wasser. Schmelzp. 171 bis 172°. Rechtsdrehend. Schmeckt sehr bitter. Wird durch Emulsin gespalten in Glykose und Phenol⁹⁾. Schmelzp. 172°¹⁰⁾, 174—175° (korr.)¹¹⁾.

β -Phenol-galaktosid $C_{12}H_{16}O_6$. Aus wenig Wasser fadenartig gruppierte Nadeln. Schmelzp. 139—141° (korr.), $[\alpha]_D^{20}$ in wässriger Lösung —39,83°¹²⁾.

β -Phenol-maltosid $C_{12}H_{20}O_{10} \cdot OC_6H_5$. Aus Wasser kleine Prismen. Schmelzp. 96°. $[\alpha]_D^{20} = +34°$ ¹³⁾.

Phenyl-sulfit $SO_2 + 4(5?)C_6H_5OH$. Rhombische Tafeln. Schmelzp. 25—30°, Siedep. 140°¹⁴⁾.

Phenyl-borat $C_6H_5BO_2$. Bei 20° eine terpentinartige Substanz. Zersetzt sich nicht bei 250°, zerfällt aber bei 350° in Triborat und Tetraphenylborat¹⁵⁾.

Phenyl-triborat $C_6H_5B_3O_5$. Orangefarbene glasige Masse¹⁵⁾.

Phenyl-phosphorigsäuredichlorid $P(OC_6H_5)Cl_2$. Entsteht aus Phenol und Phosphor-trichlorid. Stark lichtbrechende, an der Luft rauchende Flüssigkeit. Siedep. 216° unter Zersetzung. $D_{18} = 1,348$ ¹⁶⁾. Siedep.₁₁ = 90°, $D_4^{20} = 1,3543$ ¹⁷⁾. Zerfällt beim Destillieren. Wird von Wasser heftig zersetzt. Sehr unbeständig gegen Spuren von Feuchtigkeit.

Diphenyl-phosphorigsäurechlorid $C_{12}H_{10}PClO_2 = P(OC_6H_5)_2Cl$. Entsteht aus überschüssigem Phenol und PCl_3 . Stark lichtbrechende Flüssigkeit. Siedep.₇₃₁ = 295°, Siedep.₂₂₁ = 265—270°, $D_{18} = 1,221$ ¹⁶⁾. Siedep.₁₁ = 172°¹⁷⁾.

Triphenyl-phosphit $C_{18}H_{15}PO_3 = P(OC_6H_5)_3$. Aus 3 Mol. Phenol und 1 Mol. PCl_3 . Stark lichtbrechende Flüssigkeit. Siedepunkt oberhalb 360° unter Zersetzung. $D_{180} = 1,184$ ¹⁶⁾. Siedep.₁₁ = 220°¹⁷⁾.

Phenyl-phosphat (Phenylphosphorsäure) $C_6H_7PO_4 = (C_6H_5O)PO(OH)_2$. Entsteht aus Phenol und Phosphorpentoxyd¹⁸⁾. Derbe Nadeln. Schmelzp. 97—98°, 89°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther und Benzol, weniger in Chloroform¹⁹⁾. Zerfällt bei der Destillation²⁰⁾.

Diphenyl-phosphat (Diphenylphosphorsäure) $C_{12}H_{11}PO_4 = (C_6H_5O)_2PO(OH)$. Vorkommen: Im Harn von Hunden nach Verfütterung von Triphenylphosphat²¹⁾. Bildung:

-
- 1) Boyd u. Marle, Journ. Chem. Soc. **93**, 840 [1908].
 - 2) Lindemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 2147 [1891].
 - 3) Fourneau, Journ. de Pharm. et de Chim. [7] **1**, 58 [1910].
 - 4) Boyd u. Marle, Journ. Chem. Soc. **97**, 1789 [1910].
 - 5) Živković, Monatshefte f. Chemie **29**, 952 [1908].
 - 6) Rössing, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 64 [1886].
 - 7) Zunino, Chem. Centralbl. **1909**, I, 1556.
 - 8) Boyd u. Marle, Journ. Chem. Soc. **95**, 1807 [1909].
 - 9) Michael, Amer. Chem. Journ. **1**, 306 [1879].
 - 10) Koenigs u. Knorr, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 964 [1901].
 - 11) Fischer u. Armstrong, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 2898 [1901].
 - 12) Fischer u. Armstrong, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 839 [1902].
 - 13) Fischer u. Armstrong, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 3154 [1902].
 - 14) Hölzer, Journ. f. prakt. Chemie [2] **25**, 463 [1882].
 - 15) Schiff, Annalen d. Chemie u. Pharmazie, Suppl. **5**, 202 [1867].
 - 16) Noack, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **218**, 85 [1883].
 - 17) Anschütz u. Emery, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **239**, 310 [1887].
 - 18) Rembold, Zeitschr. f. Chemie **1866**, 652. — Genvresse, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **127**, 522 [1898].
 - 19) Rapp, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **224**, 157 [1884].
 - 20) Jacobsen, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **8**, 1521 [1875].
 - 21) Autenrieth u. v. Vamossy, Zeitschr. f. physiol. Chemie **25**, 440 [1898].

Aus Phenol und Phosphorpentoxyd¹⁾. Aus Triphenylphosphat mittels Alkali²⁾. Aus Phenol und POCl_3 und Zersetzen des entstandenen Chlorids mit Wasser³⁾⁴⁾. Beim Schütteln von alkalischer Phenollösung mit POCl_3 ⁵⁾. Schmelzp. 56° ³⁾. Perlmutterglänzende Blättchen, Schmelzp. $61\text{--}62^\circ$. Leicht löslich in heißem Wasser⁵⁾.

Triphenyl-phosphat-dichlorid $\text{PCl}_2(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$. Entsteht als erstes Einwirkungsprodukt von 1 Mol. PCl_5 auf 3 Mol. Phenol. Leicht bewegliches, gelbes bis gelbbraunes Öl. Gibt mit Eiswasser Triphenylphosphat⁶⁾.

Triphenyl-phosphat $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{PO}_4 = \text{PO}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$. Entsteht aus Phenol und Phosphor-pentachlorid⁷⁾, aus Phenol und POCl_3 unter Zusatz von ZnCl_2 ⁸⁾. Feine Nadeln. Schmelzp. 45° ⁹⁾, $48\text{--}50^\circ$ ⁵⁾, Siedep.₁₁ = 245° ¹⁰⁾. Leicht löslich in Äther, Chloroform und Benzol, schwerer in Alkohol, unlöslich in Wasser³⁾.

Das Triphenylphosphat ist ungiftig. Bei der Verfütterung an Hunde wird es nur teilweise resorbiert, der größte Teil kann aus den Faeces durch Extraktion mit Äther zurückgewonnen werden. Der resorbierte Teil wird im Organismus in Diphenylphosphorsäure und Phenol gespalten⁴⁾.

Triphenyl-arseniat $\text{As}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$. Gelbes Öl. Siedep.₃₀ = 305° , Schmelzp. $\text{--}31^\circ$ ¹¹⁾.

Ameisensäurer Phenylester, Phenylformiat $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2 = \text{C}_6\text{H}_5(\text{O}_2\text{CH})$. Flüssig. Siedep. $179\text{--}180^\circ$ unter starker Zersetzung¹²⁾.

Chlorameisensäurer Phenylester $\text{C}_7\text{H}_5\text{ClO}_2 = \text{C}_6\text{H}_5(\text{O}_2\text{CCl})$. Flüssig. Siedep.₂₀ = 95° , Siedep.₂₅ = 97° , unzersetzt. Riecht stechend aromatisch. Reizt die Schleimhäute heftig¹³⁾.

Essigsaurer Phenylester, Phenyl-acetat $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_2 = \text{C}_6\text{H}_5(\text{O}_2\text{C}_2\text{H}_3)$. Bildung: Aus Phenol und Acetylchlorid¹⁴⁾. Flüssig. Siedep. 193° ¹⁵⁾, Siedep._{737 i. D.} = 195° , $D_4^0 = 1,0927$ ¹⁶⁾. Siedep._{i. D.} = $196,7^\circ$, $D_4^{15} = 1,0906$, $D_{15}^{25} = 1,0809$, $D_{25}^{25} = 1,0734$, $D_{50}^{50} = 1,0584$, $D_{95}^{95} = 1,0412$. Magnetisches Drehungsvermögen $12,95$ bei $15,9^\circ$ ¹⁷⁾. Dargestellt mittels Camphersulfosäure als Katalysator. Siedep. $195\text{--}197^\circ$ ¹⁸⁾.

Chloressigsaurer Phenylester $\text{C}_8\text{H}_7\text{ClO}_2 = \text{C}_6\text{H}_5(\text{O}_2\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl})$. Bildung: Aus Phenol und Chloracetylchlorid. Nadeln. Schmelzp. 44° , Siedep. $230\text{--}235^\circ$ ¹⁹⁾. Schmelzp. 43° , Siedep.₆₅ = 155° ²⁰⁾.

Trichloressigsaurer Phenylester $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_2\text{Cl}_3 = \text{C}_6\text{H}_5(\text{OOCCL}_3)$. Siedep. $254\text{--}255^\circ$ unter Zersetzung. Ziemlich unbeständig²¹⁾.

Propionsaurer Phenylester $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2 = \text{C}_6\text{H}_5(\text{O}_2\text{C}_3\text{H}_5)$. Große Prismen. Schmelzp. 20° . Siedep. 211° (korr.), $D_4 = 1,06427$, $D_{15} = 1,05418$ ²²⁾, $D_{25}^{25} = 1,0467$. Magnetisches Drehungsvermögen $13,67$ bei $15,6^\circ$ ¹⁷⁾.

1) Rembold, Zeitschr. f. Chemie **1866**, 652. — Genvresse, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **127**, 522 [1898].

2) Glutz, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **143**, 193 [1867].

3) Rapp, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **224**, 157 [1884].

4) Autenrieth u. v. Vamossy, Zeitschr. f. physiol. Chemie **25**, 440 [1898].

5) Autenrieth, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 2373 [1897].

6) Autenrieth u. Geyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 146 [1908].

7) Scrugham, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **92**, 317 [1854].

8) Schiaparelli, Gazzetta chimica ital. **11**, 69 [1881]. — Heim, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 1765 [1883].

9) Jacobsen, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **8**, 1521 [1875].

10) Anschütz u. Emery, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **253**, 110 [1889].

11) Lang, Mackey u. Gortner, Journ. Chem. Soc. **93**, 1369 [1908].

12) Seifert, Journ. f. prakt. Chemie [2] **31**, 467 [1885].

13) Hentschel, Journ. f. prakt. Chemie [2] **36**, 316 [1887]. — Barral u. Morel, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **128**, 1579 [1899]; Bulletin de la Soc. chim. [3] **21**, 725 [1899].

14) Cahours, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **92**, 316 [1854].

15) Hodgkinson u. Perkin, Journ. Chem. Soc. **37**, 481 [1880].

16) Orndorff, Amer. Chem. Journ. **10**, 370 [1888].

17) Perkin, Journ. Chem. Soc. **69**, 1238 [1896].

18) Reyckler, Bull. Soc. Chim. Belg. **21**, 428 [1907]; Chem. Centralbl. **1908**, I, 1042.

19) Prevost, Journ. f. prakt. Chemie [2] **4**, 379 [1871]. — Bakunin, Gazzetta chimica ital. **30**, II, 358 [1900]. — Kuncell u. Johannsen, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 1714 [1897]. — Morel, Bulletin de la Soc. chim. [3] **21**, 958 [1899].

20) Fries u. Pfaffendorf, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **43**, 214 [1910].

21) Anselmino, Berichte d. Deutsch. pharmaz. Gesellschaft **16**, 390 [1906]; Chem. Centralbl. **1907** I, 339.

22) Perkin, Journ. Chem. Soc. **55**, 546 [1889].

β -Chlorpropionsäure-phenylester $C_9H_9ClO_2 = C_6H_5(O_2C_3H_4Cl)$. Flüssig. Siedep.₃₀ = 154—157°¹⁾, $D_0 = 1,223$ ²⁾.

Buttersäure-phenylester $C_{10}H_{12}O_2 = C_6H_5(O_2C_4H_7)$. Flüssig. Siedep. 227—228° (korr.), $D_0 = 1,03644$, $D_{15} = 1,02685$ ³⁾, $D_4^4 = 1,0363$, $D_{15}^{15} = 1,0267$, $D_{25}^{25} = 1,0197$. Magnetisches Drehungsvermögen 14,76 bei 15,7°⁴⁾.

Önanthylsaurer Phenylester $C_{13}H_{18}O_2 = C_6H_5(O_2C_7H_{13})$. Siedep. 275—280°⁵⁾, 282,3°. $D_4^4 = 0,9905$, $D_{15}^{15} = 0,9819$, $D_{25}^{25} = 0,9756$, $D_{50}^{50} = 0,9638$, $D_{95}^{95} = 0,9510$. Magnetisches Drehungsvermögen 17,93 bei 13,1°⁴⁾.

Caprylsaurer Phenylester $C_{14}H_{20}O_2 = C_6H_5(O_2C_8H_{15})$. Siedep. 300°⁵⁾.

Laurinsaurer Phenylester $C_{18}H_{28}O_2 = C_6H_5(O_2C_{12}H_{23})$. Aus Alkohol perlmutterglänzende Blättchen. Schmelzp. 24,5°, Siedep.₁₅ = 210°⁶⁾.

Myristinsaurer Phenylester $C_{20}H_{32}O_2 = C_6H_5(O_2C_{14}H_{27})$. Schmelzp. 36°, Siedep.₁₅ = 230°⁶⁾.

Palmitinsaurer Phenylester $C_{22}H_{36}O_2 = C_6H_5(O_2C_{16}H_{31})$. Schmelzp. 45°, Siedep.₄₅ = 249,5°⁶⁾.

Stearinsaurer Phenylester $C_{24}H_{40}O_2 = C_6H_5(O_2C_{18}H_{35})$. Schmelzp. 52°, Siedep.₁₅ = 267°⁶⁾.

Campholsäure-phenylester $C_{16}H_{22}O_2 = C_6H_5(O_2C_{10}H_{17})$. Erstarrt im Kältegemisch. Schmelzp. 22°, Siedep. 305°⁷⁾, Schmelzp. 20°⁹⁾.

Phenyl-kohlensäure, Phenyl-carbonat $C_7H_6O_3 = C_6H_5(OCOOH)$ ⁹⁾. Das Natriumsalz entsteht beim Überleiten von völlig trockener Kohlensäure über absolut trockenes Phenylnatrium¹⁰⁾. Das Na-Salz trockenes Pulver, sehr empfindlich gegen Wasser.

Phenylkohlensäure-methylester $C_8H_8O_3 = C_6H_5(OCOOCH_3)$. Farblose, angenehm riechende Flüssigkeit. Siedep.₇₅₄ = 190—200°, Siedep.₁₄ = 123°, $D_0 = 1,1607$. Unlöslich in Wasser¹¹⁾, $n_D^{16,1} = 1,50221$ ¹²⁾.

Phenylkohlensäure-äthylester $C_9H_{10}O_3 = C_6H_5(OCOO_2C_2H_5)$. Fruchtartig riechende Flüssigkeit. Siedep. 200—210°, $D^0 = 1,1134$ ¹³⁾. Siedep. 234°, $D^0 = 1,117$ ¹⁴⁾. Siedep.₃₀ = 123°, Siedep.₇₅₅ = 202—210°, $D^0 = 1,1228$ ¹¹⁾. Siedep._{762,5} = 227,5—229,5°¹⁵⁾, $n_D^{16,1} = 1,49093$ ¹²⁾.

Phenyl-kohlensäure-phenylester, Diphenyl-carbonat $C_{13}H_{10}O_3 = C_6H_5(OCOO_2C_6H_5)$. Entsteht aus Phenol und Phosgen. Aus Alkohol seideglänzende Nadeln. Schmelzp. 78°, Siedep. 301—302°¹⁶⁾.

Phenyl-phenylurethan $C_{13}H_{11}O_2N = (C_6H_5NHCOO)C_6H_5$. Entsteht aus Phenol und Phenylisocyanat. Schmelzp. 125,5°¹⁷⁾.

Phenyl-diphenylurethan $C_{19}H_{15}O_2N = [(C_6H_5)_2NCOO]C_6H_5$. Schmelzp. 104—105°¹⁸⁾.

Phenyl- α -naphthylurethan $(C_{10}H_7NHCOO)C_6H_5$. Entsteht aus Phenol und Naphthylisocyanat. Schmelzp. 136—137°¹⁹⁾.

Diphenyl-oxalester, Phenostal $C_{14}H_{14}O_6 = [C_2H_2O_4 + 2 C_6H_5(OH)]$. Bildet sich beim Erhitzen von 2 Mol. Phenol und 1 Mol. wasserfreier Oxalsäure. Dünne Tafeln. Schmelzp.

1) Moureu, Bulletin de la Soc. chim. [3] **9**, 417 [1893].

2) Moureu, Annales de Chim. et de Phys. [7] **2**, 73 [1894].

3) Perkin, Journ. Chem. Soc. **55**, 546 [1889].

4) Perkin, Journ. Chem. Soc. **69**, 1238 [1896].

5) Cahours, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **39**, 257 [1854].

6) Krafft u. Bürger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 1378 [1884].

7) Guerbet, Bulletin de la Soc. chim. [3] **11**, 496 [1894].

8) Guerbet, Annales de Chim. et de Phys. [7] **4**, 320 [1895].

9) Chemische Fabrik von Heyden, D. R. P. 117 346; Chem. Centralbl. **1901**, I, 429.

10) Schmitt, Journ. f. prakt. Chemie [2] **31**, 405 [1885].

11) Cazeneuve u. Morel, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **127**, 112 [1898].

12) Morel, Bulletin de la Soc. chim. [3] **21**, 822 [1899].

13) Pawlewski, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 1205 [1884].

14) Cazeneuve u. Morel, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **126**, 1871 [1898].

15) Peratoner, Gazzetta chimica ital. **28**, I, 236 [1898].

16) Kempf, Journ. f. prakt. Chemie [2] **1**, 404 [1870]. — Hentschel, Journ. f. prakt. Chemie [2] **27**, 41 [1883]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 1287 [1884]; D. R. P. 24151; Journ. f. prakt. Chemie [2] **36**, 316 [1887]. — Richter, Journ. f. prakt. Chemie [2] **27**, 41 [1883].

17) Hantzsch u. Mai, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 980 [1895].

18) Herzog, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 1833 [1907].

19) Neuberg u. Hirschberg, Biochem. Zeitschr. **27**, 342 [1910].

126—127°¹⁾ 2), 122—124°³⁾ 4), 126°⁵⁾. Gutes Desinfektionsmittel²⁾ 3) 4). Nach neuesten Untersuchungen ist Phenostal eine Oxalsäure mit 2 Mol. Krystallphenol, die dauernd Phenol abgibt⁴⁾.

Bernsteinsäure-diphenylester $C_{16}H_{14}O_4 = C_4H_4O_2(OC_6H_5)_2$. Bildet sich aus Succinylchlorid und Phenol. Aus Alkohol perlmutterglänzende Blättchen. Schmelzp. 118°, Siedep. 330°⁶⁾.

Fumarsäure-diphenylester $C_{16}H_{12}O_4 = C_4H_2O_2(OC_6H_5)_2$. Bildet sich aus Fumarsäurechlorid und Phenol. Nadeln. Schmelzp. 161—162°. Schwer löslich in Alkohol⁷⁾.

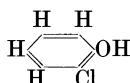
Weinsäure-diphenylester $C_{16}H_{14}O_6 = [(OH)CHCO]_2(OC_6H_5)_2$. Aus weinsaurem Kalium und Phenol mittels $POCl_3$. Nadeln. Schmelzp. 101—102°⁸⁾.

Citronensäure-triphenylester $C_{24}H_{20}O_7 = C_6H_5O_4(OC_6H_5)_3$. Aus Trinatriumcitrat, Phenol und $POCl_3$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp. 124,5°. Unlöslich in Wasser⁹⁾.

Camphersäure-monophenylester $C_{16}H_{20}O_4 = C_6H_5(OCOC_8H_{14}COOH)$. Aus Natriumphenolat und Camphersäureanhydrid in Xylol bei 90°. Nadeln aus Chloroform-Petroläther. Schmelzp. 100°¹⁰⁾.

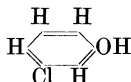
Phenyl-glucuronsäure $C_{12}H_{14}O_7 = C_6H_5(OC_5H_8O_4COOH)$. Vorkommen: Im Harn von Kaninchen nach Benzoleingabe. Schmelzp. 148° unter Zersetzung¹¹⁾, s. Bd. II, S. 523.

o-Chlor-phenol C_6H_5ClO



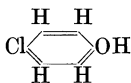
Entsteht beim Chlorieren von Phenol unter Abkühlen neben p-Chlorphenol¹²⁾. Durch Einleiten von Chlor in Phenol bei 150—180°¹³⁾. Erstarrt im Kältegemisch. Schmelzp. +7°, Siedep._{i. d.} = 175—176°¹⁴⁾. Erstarrungsp. 8,8°¹⁵⁾. Brechungsindex (40°) 1,5473¹²⁾. Riecht unangenehm, anhaftend. Wird nach Verfütterung an Schwefelsäure und Glucuronsäure gekuppelt zu 85% unverändert wieder ausgeschieden¹⁶⁾.

m-Chlor-phenol C_6H_5ClO



Entsteht aus m-Chloranilin und salpetriger Säure¹⁷⁾. Krystalle. Schmelzp. 28,5°¹⁸⁾, Siedep._{i. d.} = 214°¹⁷⁾. Erstarrungsp. 32,8°¹⁵⁾. Brechungsindex (40°) 1,5565¹²⁾.

p-Chlor-phenol C_6H_5ClO



Entsteht bei der Einwirkung von SO_2Cl_2 auf Phenol¹⁹⁾. Beim Chlorieren von Phenol neben der o-Verbindung¹²⁾. Aus p-Chloranilin mit salpetriger Säure¹⁷⁾. Krystalle. Schmelzp.

1) Claparède u. Smith, Journ. Chem. Soc. **43**, 360 [1883]. — Staub u. Smith, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 1740 [1884].

2) Küster, Desinfektion **3**, 505 [1910].

3) Schneider, Hyg. Centralbl. **4**, 201 [1908]. — Croner u. Schindler, Desinfektion **1**, 47 [1908]. — Erb, Desinfektion **2**, 110 (1909).

4) Hailer, Arbeiten a. d. Kaiserl. Gesundheitsamt **33**, 500 [1910].

5) Schülke u. Mayr, D. R. P. 226 231; Chem. Centralbl. **1910**, II, 1174.

6) Weselsky, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **2**, 519 [1869]. — Rasinski, Journ. f. prakt. Chemie [2] **26**, 23 [1882]. — Bakunin, Gazzetta chimica ital. **30**, II, 358 [1900].

7) Anschütz u. Wirtz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 1948 [1885].

8) Kreis, D. R. P. 101 860; Chem. Centralbl. **1899**, I, 1175.

9) Seifert, Journ. f. prakt. Chemie [2] **31**, 470 [1885].

10) Schryver, Journ. Chem. Soc. London **75**, 663 [1899].

11) Külz, Zeitschr. f. Biol. **27**, 246 [1890].

12) Faust u. Müller, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **173**, 303 [1874]. — Varnholt, Journ. f. prakt. Chemie [2] **36**, 22 [1887]. — Holleman u. Rinkes, Chem. Centralbl. **1910**, II, 304.

13) Merck, D. R. P. 76 597.

14) Kramers, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **173**, 331 [1874].

15) Holleman u. Rinkes, Chem. Centralbl. **1910**, I, 1502.

16) Külz, Archiv f. d. ges. Physiol. **30**, 484 [1883]. — Karpow, Inaug.-Diss. Dorpat 1893.

17) Beilstein u. Kurbatow, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **176**, 39 [1875].

18) Uhlemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 1161 [1878].

19) Dubois, Zeitschr. f. Chemie **1866**, 705; **1867**, 205. — Peratoner u. Condorelli, Gazzetta chimica ital. **28**, I, 210 [1898].

37°, Siedep. 217°. Erstarrungsp. 42,9°¹⁾. Brechungsindex (40°) 1,5579²⁾. Verhält sich im Organismus wie die Orthoverbindung¹⁾.

2, 6-Dichlor-phenol $C_6H_4Cl_2O = C_6H_3Cl_2(OH)$. Entsteht beim Behandeln einer wässrigen Phenollösung mit wässriger Chlorkalklösung. Feine Nadeln. Schmelzp. 65°, Siedep. 218—220°³⁾ 4).

2, 4-Dichlor-phenol $C_6H_4Cl_2O = C_6H_3Cl_2(OH)$. Entsteht beim Einleiten von Chlor in Phenol⁵⁾. Ferner bei der Chlorierung von Salicylsäure⁴⁾. Lange sechsseitige Nadeln. Schmelzp. 43°, Siedep. 209—210°.

2, 4, 6-Trichlor-phenol $C_6H_3Cl_3O = C_6H_2Cl_3(OH)$. Entsteht beim Einleiten von Chlor in Phenol⁶⁾, in mit Wasser angerührten Indigo⁷⁾, in Saligeninlösung⁸⁾. Nadeln oder gerade rhombische Säulen. Schmelzp. 67—68°, Siedep. 243,5—244,5°.

2, 3, 5-Trichlor-phenol (?). Lange seideglänzende Nadeln. Schmelzp. 53—54°, Siedep. 252—253°⁹⁾.

2, 3, 4, 6-Tetrachlor-phenol $C_6H_2Cl_4O = C_6HCl_4(OH)$. Nadeln aus Ligroin. Schmelzp. 65,5°¹⁰⁾. Schmelzp. 69—70°¹¹⁾.

2, 3, 4, 5-Tetrachlor-phenol $C_6H_2Cl_4O = C_6HCl_4(OH)$. Entsteht durch Einleiten von Chlor in Phenol während 14 Tagen bei 80° und Gegenwart eines Chlorüberträgers. Aus Petroläther weiße geruchlose Nadeln. Schmelzp. 67,5°¹²⁾.

Pentachlor-phenol $C_6H_2Cl_5O = C_6Cl_5(OH)$. Entsteht bei der Einwirkung von Chlor auf Isatin¹³⁾, auf Phenol¹⁴⁾: Rhombische Säulen. Schmelzp. 186—187°, Siedep._{754,3} = 309—310° unter Zersetzung. Aus Benzol monoklin. Schmelzp. 190—191°, $D^{22} = 1,978$ ¹⁵⁾. Schmelzp. 190—191°, Siedep.₁₆ = 195°¹¹⁾.

o-Brom-phenol $C_6H_5BrO = C_6H_4Br(OH)$. Entsteht neben der p-Verbindung beim Bromieren von Phenol¹⁶⁾. Aus o-Bromanisol durch Verseifung¹⁷⁾. Unangenehm, sehr anhaftend riechendes Öl. Siedep. 194—195°, 194°¹⁸⁾. Erstarrungsp. 5,6°¹⁹⁾.

m-Brom-phenol $C_6H_5BrO = C_6H_4Br(OH)$. Entsteht aus m-Bromanilin und salpetriger Säure. Blättrig kristallinisch. Schmelzp. 32—33°, Siedep. 236—236,5°²⁰⁾, Siedep.₁₂ = 135 bis 140°²¹⁾.

p-Brom-phenol $C_6H_5BrO = C_6H_4Br(OH)$. Entsteht beim Bromieren von Phenol in der Kälte²²⁾, in eisessigsaurer Lösung¹⁸⁾, in CS_2 ²³⁾, neben der o-Verbindung¹⁶⁾. Durch Ver-

1) Holleman u. Rinkes, Chem. Centralbl. **1910**, I, 1502.

2) Holleman u. Rinkes, Chem. Centralbl. **1910**, II, 304.

3) Chandelon, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 1752 [1883].

4) Tarugi, Gazzetta chimica ital. **30**, II, 488 [1900].

5) Laurent, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **23**, 60 [1837].

6) Laurent, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **43**, 209 [1842]. — Chandelon, Bulletin de la Soc. chim. **38**, 123 [1882].

7) Erdmann, Journ. f. prakt. Chemie [2] **19**, 332 [1879]; **22**, 276 [1880]; **25**, 472 [1882].

8) Piria, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **56**, 47 [1845].

9) Hirsch, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **13**, 1908 [1880]. — Lampert, Journ. f. prakt. Chemie [2] **33**, 376 [1886].

10) Zincke, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **261**, 246 [1891]. — Zincke u. Schaum, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 549 [1894].

11) Biltz u. Giese, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 4013 [1904].

12) Barral u. Grosfillex, Bulletin de la Soc. chim. [3] **27**, 1174 [1902].

13) Erdmann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **37**, 343 [1841]; **48**, 309 [1843]. — Laurent, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **48**, 313 [1843].

14) Benedikt u. Schmidt, Monatshefte f. Chemie **4**, 606 [1883]. — Barral u. Jambon, Bulletin de la Soc. chim. [3] **23**, 822 [1900].

15) Fels, Zeitschr. f. Krystallographie **32**, 369 [1900].

16) Hübner u. Brenken, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **6**, 171 [1873]. — Meldola u. Streatfield, Journ. Chem. Soc. **73**, 681 [1898]. — Holleman u. Rinkes, Chem. Centralbl. **1910**, II, 304.

17) Stoermer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 324 [1908].

18) Wohlleben, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 4373 [1909].

19) Holleman u. Rinkes, Chem. Centralbl. **1910**, I, 1502.

20) Wurster u. Nölting, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **7**, 905, 1777 [1874]. — Fittig u. Mager, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **8**, 364 [1875].

21) Diels u. Bunzl, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **38**, 1495 [1905].

22) Körner, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **137**, 200 [1866].

23) Hantzsch u. Mai, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 978 [1895].

seifung von m-Bromanisol¹⁾. Große tetragonale Krystalle aus Chloroform²⁾. Schmelzp. 63—64°, Siedep. 235—236°^{1) 3)}, 238°⁴⁾.

2, 4-Dibrom-phenol $C_6H_4Br_2O = C_6H_3Br_2(OH)$. Entsteht beim Bromieren von Phenol in der Kälte^{5) 6)}, aus 3, 5-Dibromsalicylsäure⁷⁾. Widerlich und anhaftend riechende Krystalle. Schmelzp. 40°⁵⁾, 35—36°, Siedep. 238—239° (korr.)⁶⁾, Siedep.₁₁ = 154°⁸⁾.

2, 6-Dibrom-phenol $C_6H_4Br_2O = C_6H_3Br_2(OH)$. Bildungen⁹⁾: Aus Wasser lange, dünne, verfilzte Nadeln. Sublimiert bei gewöhnlicher Temperatur. Schmelzp. 55—56°.

3, 4-Dibrom-phenol $C_6H_4Br_2O = C_6H_3Br_2(OH)$. Aus 3, 4-Dibromanilin und salpêtriger Säure. Aus Wasser Nadeln. Schmelzp. 79—80°¹⁰⁾.

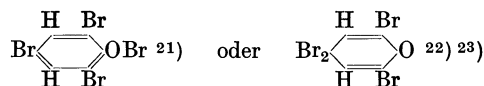
3, 5-Dibrom-phenol $C_6H_4Br_2O = C_6H_3Br_2(OH)$. Entsteht aus dem 3, 5-Tribrombenzol durch Erhitzen mit Natriummethylat. Aus Ligroin Krystalle. Schmelzp. 76,5°¹¹⁾.

2, 3, 5-Tribromphenol $C_6H_3Br_3O = (OH)C_6H_2Br_3$. Dargestellt aus 3, 5-Dibrom-2-aminophenol. Nadeln oder Tafeln. Schmelzp. 91,5—92,5°¹²⁾.

2, 4, 6-Tribrom-phenol $C_6H_3Br_3O = C_6H_2Br_3(OH)$. Entsteht beim Bromieren von Phenol¹³⁾, oder von Indigo¹⁴⁾, von Saligenin¹⁵⁾. Entsteht auch durch Reduktion des Tribromphenolbroms¹⁶⁾. Aus verdünntem Alkohol haarfeine, sehr lange Nadeln. Schmelzp. 95°¹⁷⁾, 92°^{16) 18)}, 93—94°¹⁵⁾. Sublimiert leicht. Wird vom Organismus an Schwefelsäure gekuppelt ausgeschieden¹⁹⁾. Wirkt stärker antiseptisch als Phenol oder Thymol²⁰⁾.

2, 3, 4, 6-Tetrabrom-phenol $C_6H_2Br_4O = C_6HBr_4(OH)$. Entsteht durch Erhitzen von Tribromphenolbrom mit konz. Schwefelsäure²¹⁾. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp. 120°.

Tribrom-phenol-brom, Tetrabrom-zyklohexadiënon $C_6H_2OBr_4$



Entsteht, wenn man eine verdünnte wässrige Phenollösung mit Bromwasser versetzt (Landoltsche Reaktion). Auch aus Salicylsäurelösungen²¹⁾. Auch aus wässrigen Lösungen von Saligenin mit Brom bei 50—60°¹⁵⁾. Citronengelbe Blättchen. Schmelzp. 118° unter Zersetzung¹⁶⁾. Schmelzp. 131°¹⁵⁾. Aus Äthylacetat umkrystallisiert. Schmelzp. 148—149°²⁴⁾.

¹⁾ Autenrieth u. Mühlinghaus, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 4100 [1906].

²⁾ Grünling, Jahresber. d. Chemie **1883**, 900. — Lüdecke, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **234**, 142 [1886].

³⁾ Hübner u. Brenken, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **6**, 171 [1873]. — Meldola u. Streatfield, Journ. Chem. Soc. **73**, 681 [1898]. — Holleman u. Rinke, Chem. Centralbl. **10**, II, 304.

⁴⁾ Fittig u. Mager, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **7**, 1176 [1874].

⁵⁾ Körner, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **137**, 200 [1866].

⁶⁾ Hewitt, Kenner u. Silk, Proc. Chem. Soc. **20**, 125 [1904].

⁷⁾ Peratoner, Gazzetta chimica ital. **16**, 402 [1886].

⁸⁾ Werner, Annales de Chim. et de Phys. [6] **3**, 557 [1884].

⁹⁾ Baeyer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **202**, 138 [1880]. — Möhlau, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 2494 [1882]. — Heinichen, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **253**, 281 [1889].

¹⁰⁾ Schiff, Monatshefte f. Chemie **11**, 347 [1890].

¹¹⁾ Blau, Monatshefte f. Chemie **7**, 630 [1886].

¹²⁾ Bamberger u. Kraus, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 4252 [1906].

¹³⁾ Laurent, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **43**, 212 [1842]. — Körner, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **137**, 208 [1866].

¹⁴⁾ Erdmann, Journ. f. prakt. Chemie [2] **25**, 472 [1882].

¹⁵⁾ Auwers u. Büttner, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **302**, 132, 141 [1898].

¹⁶⁾ Lloyd, Journ. Amer. Chem. Soc. **27**, 7 [1905].

¹⁷⁾ Sintenis, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **161**, 340 [1872].

¹⁸⁾ Post, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **205**, 66 [1880].

¹⁹⁾ Baumann u. Herter, Zeitschr. f. physiol. Chemie **1**, 264 [1877/78].

²⁰⁾ Purgotti, Gazzetta chimica ital. **16**, 529 [1886].

²¹⁾ Benedikt, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **199**, 128 [1879]; Monatshefte f. Chemie **1**, 360 [1880].

²²⁾ Thiele u. Eichwede, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 673 [1900].

²³⁾ Kastle, Amer. Chem. Journ. **27**, 46 [1902].

²⁴⁾ Lewis, Proc. Chem. Soc. **18**, 177 [1902].

Die Verbindung besitzt keinen bestimmten Schmelzpunkt, sie schmilzt um so höher, je schneller sie erhitzt wird¹⁾. Schmelzp. 133—134° unter Zersetzung²⁾.

Pentabrom-phenol $C_6H_5Br_5O = C_6Br_5(OH)$. Aus Tetrabromphenol und Brom³⁾ oder aus Tetrabromphenolbrom und konz. HSO_4 ⁴⁾. Entsteht bei der Bromierung von Phenol bei Gegenwart von Aluminium⁵⁾. Diamantglänzende Nadeln. Schmelzp. 225°⁶⁾.

Tetrabrom-phenol-brom $C_6HB_5O = C_6HBr_4(OBr)$. Entsteht aus Tetrabromphenol und Bromwasser. Gelbe, monokline Platten, Schmelzp. 121°⁴⁾.

Pentabrom-phenol-brom $C_6Br_6O = C_6Br_5(OBr)$. Entsteht aus Pentabromphenol und Bromwasser. Gelbe Krystallkörner. Schmelzp. 128°⁴⁾.

o-Jod-phenol $C_6H_5JO = C_6H_4J(OH)$. Entsteht aus o-Nitrophenol⁷⁾. Beim direkten Jodieren von Phenol entstehen o- und p-Jodphenol. Nadeln. Schmelzp. 43°, Siedep.¹⁶⁰ = 186—187°⁸⁾. Erstarrungsp. 40,4°, $D^{20} = 1,8757$ ⁹⁾.

m-Jod-phenol $C_6H_5JO = C_6H_4J(OH)$. Entsteht aus m-Jodanilin und salpetriger Säure. Aus Ligroin Nadeln. Schmelzp. 40°¹⁰⁾.

p-Jod-phenol $C_6H_5JO = C_6H_4J(OH)$. Aus p-Jodanilin und salpetriger Säure¹¹⁾, aus Phenol und Jod oder Jodsäure in alkalischer Lösung¹²⁾, aus Phenol und Chlorjod¹³⁾. Aus Wasser lange, flache Nadeln. Schmelzp. 92°⁸⁾, 93—94°¹⁴⁾. Erstarrungsp. 92°, $D^{112,1} = 1,8573$ ¹⁵⁾. Mit Wasserdämpfen flüchtig.

2, 4-Dijod-phenol $C_6H_4J_2O = C_6H_3J_2(OH)$. Entsteht aus 2, 4-Dijodanilin¹⁶⁾, aus o- oder p-Jodphenol mittels konz. H_2SO_4 ⁸⁾, aus Phenol und Jod und Jodkalium in Kalilauge¹⁷⁾. Aus Wasser feine Nadeln. Schmelzp. 72°¹⁷⁾.

3, 4-Dijod-phenol $C_6H_4J_2O = C_6H_3J_2(OH)$. Entsteht aus Monojod-p-nitranilin $C_6H_3(NH_2)(NO_2)J$ über das Dijodnitrobenzol und Dijodanilin. Farblose Nadeln. Schmelzpunkt 83°¹⁸⁾.

2, 4, 6-Trijod-phenol $C_6H_3J_3O = C_6H_2J_3(OH)$. Entsteht aus Phenol oder Salicylsäure bei der Einwirkung von Jod und Kalilauge¹⁹⁾ oder von Jod und Jodsäure²⁰⁾ in der Kälte. Aus Phenol und Chlorjod²¹⁾. Aus Jodstickstoff und alkalischer Phenollösung²²⁾. Farblose Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp. 156°¹⁷⁾, 158°²³⁾.

3, 5, 6-Trijod-phenol $C_6H_3J_3O = C_6H_2J_3(OH)$. Entsteht aus dem Dijod-o-nitranilin über das Trijodnitrobenzol und das Trijodanilin. Aus Benzol und Ligroin. Schmelzp. 114°²⁴⁾.

Dijodphenol-jod $C_6H_3J_3O = C_6H_2J_2(OJ)$. Entsteht bei der Einwirkung eines großen Überschusses von Jod auf Phenol in alkalischer Lösung und bei längerem Erwärmen. Violett-

1) Olivier, Recueil d. travaux chim. des Pays-Bas **28**, 354 [1909]; Chem. Centralbl. **1910**, I, 571.

2) Autenrieth u. Beuttel, Archiv d. Pharmazie **248**, 117 [1910].

3) Laurent, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **43**, 212 [1842]. — Körner, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **137**, 208 [1866].

4) Benedikt, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **199**, 128 [1879]; Monatshefte f. Chemie **1**, 360 [1880].

5) Bodroux, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **126**, 1283 [1898].

6) Bonneaud, Bulletin de la Soc. chim. [4] **7**, 776 [1910].

7) Nölting u. Wrzesinski, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **8**, 820 [1875].

8) Neumann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **241**, 68 [1887].

9) Holleman u. Rinkes, Chem. Centralbl. **1910**, II, 304.

10) Nölting u. Stricker, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 3020 [1887].

11) Griess, Zeitschr. f. Chemie **1865**, 427.

12) Körner, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **137**, 213 [1866].

13) Schützenberger u. Sengenwald, Jahresber. d. Chemie **1862**, 413.

14) Nölting & Stricker, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 3020 [1887]. — Wohlleben, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 4372 [1909].

15) Holleman u. Rinkes, Chem. Centralbl. **1910**, II, 305.

16) Schall, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 3364 [1887].

17) Brenans, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **132**, 832 [1901].

18) Brenans, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **136**, 1077 [1903].

19) Lautemann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **120**, 307 [1861].

20) Kékulé, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **131**, 231 [1864]. — Körner, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **137**, 213 [1866].

21) Schützenberger, Jahresber. d. Chemie **1865**, 524.

22) Lepetit, Gazzetta chimica ital. **20**, 105 [1890].

23) Raiford u. Heyl, Amer. Chem. Journ. **44**, 211 [1910].

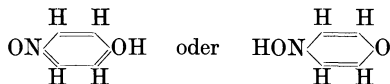
24) Brenans, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **137**, 1065 [1903].

rot gefärbter Körper. Unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, löslich in Äther. Sintert bei 116°. Schmelzp. 157° unter Zersetzung¹⁾. Beim Kochen mit Kalilauge entsteht 2, 4, 6-Triiodphenol¹⁾. Nach den neuesten Untersuchungen ist das Dijodphenoljod ein Gemisch von Lautemanns Rot und 2, 4, 6-Triiodphenol²⁾.

Lautemanns Rot, Tetrajodidphenylenchinon $(C_6H_2J_2O)_x$ oder $C_6H_2J_2O - OJ_2H_2C_6$. Es ist das Endprodukt der Einwirkung von sehr viel Jod auf Phenol in alkalischer Lösung und in der Wärme. Rotbrauner bis violetter Körper. Unlöslich in Äther, löslich in Schwefelkohlenstoff. Gegen 200° zersetzlich³⁾ 4).

Pseudo-jodoso-jodbenzol $(C_6H_4JOJ)_3 = C_6H_4JOJ - JOJC_6H_4$. Entsteht bei der Jodierung von Phenol in Boraxlösung. Gelbliche Schüppchen. Schmelzp. 144—145°⁵⁾.

p-Nitroso-phenol, p-Benzochinon-oxim $C_6H_5NO_2$



Entsteht aus Phenol und HNO_2 ⁶⁾, aus Chinon und salzsaurem Hydroxylamin⁷⁾. Gelblich-weiße Nadeln aus Aceton + Benzol oder aus Wasser. Beginnt sich bei ca. 124° zu zersetzen und schäumt bei ca. 144° auf⁸⁾. Die Lösung von p-Nitrosophenol scheint ein Gemisch eines Phenols und eines Oxims zu sein⁹⁾. Über die Konstitution¹⁰⁾.

o-Nitro-phenol $C_6H_5NO_3 = C_6H_4NO_2(OH)$. Entsteht neben p-Nitrophenol beim Behandeln von Phenol mit verdünnter Salpetersäure¹¹⁾. Schwefelgelbe Nadeln oder Prismen, aromatisch riechend. Schmelzp. 44°, Siedep. 214°, $D = 1,447$ ¹²⁾. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Vom Organismus werden die Mononitroverbindungen als Ätherschwefelsäuren ausgeschieden¹³⁾. Ein Teil scheint an Glykuronsäure gekuppelt den Organismus zu verlassen¹⁴⁾.

m-Nitro-phenol $C_6H_5NO_3 = C_6H_4NO_2(OH)$. Entsteht aus m-Nitranilin und salpetriger Säure¹⁵⁾. Schwefelgelbe Säulen. Schmelzp. 96°, Siedep.₇₀ = 194°; Schmelzp. 93°, $D^{19} = 1,827$ ¹⁶⁾. Nicht mit Wasserdämpfen flüchtig.

p-Nitro-phenol $C_6H_5NO_3 = C_6H_4NO_2(OH)$. Entsteht neben o-Nitrophenol beim Nitrieren von Phenol mit verdünnter Salpetersäure in der Kälte¹⁷⁾. Reinigung des rohen p-Nitrophenols¹⁸⁾. Farblose Nadeln oder monokline Säulen. Schmelzp. 114°¹⁹⁾, 111,49°²⁰⁾. Nicht flüchtig mit Wasserdämpfen.

1) Messinger u. Vortmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 2313 [1889]; **23**, 2753 [1890].

2) Bougault, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **146**, 1403 [1908].

3) Lautemann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **120**, 307 [1887].

4) Kämmerer u. Benzinger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 557 [1878].

5) Orlow, Journ. d. russ. physikal.-chem. Ges. **38**, 1204 [1906]; Chem. Centralbl. **1907**, I, 1194.

6) Baeyer u. Caro, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **7**, 809, 967 [1874].

7) Goldschmidt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 213 [1884]. — Bridge, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **277**, 85 [1893].

8) Bamberger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 1939, 1955 [1900].

9) Hartley, Proc. Chem. Soc. **20**, 161 [1904].

10) Sluiter, Recueil d. travaux chim. des Pays-Bas **25**, 8 [1906]; Chem. Centralbl. **1906**, I, 756. — Vidal, Chem. Centralbl. **1905**, I, 1316.

11) Hofmann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **103**, 347 [1857]. — Fritzsche, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **110**, 150 [1859]. — Schall, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 1901 [1883]. — Neumann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 3320 [1885]. — Hart, Journ. Amer. Chem. Soc. **32**, 1105 [1910].

12) Schröder, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 563 [1879].

13) Baumann u. Herter, Zeitschr. f. physiol. Chemie **1**, 264 [1877/78]. — Hammerbacher, Archiv f. d. ges. Physiol. **33**, 94 [1883].

14) Külz, Archiv f. d. ges. Physiol. **30**, 484 [1883].

15) Bantlin, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 2100 [1878]. — Henriques, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **215**, 323 [1882].

16) Fels, Zeitschr. f. Krystallographie **32**, 374 [1900].

17) Goldstein, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **10**, 353 [1878].

18) Salkowski, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **174**, 280 [1874]. — Kollrepp, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **234**, 2 [1886].

19) Wagner, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **7**, 77 [1874].

20) Mills, Philosophical Magazine [5] **14**, 27 [1882].

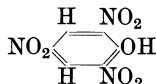
2, 3-Dinitro-phenol $C_6H_4N_2O_5 = C_6H_3(NO_2)_2(OH)$. Bildung und Darstellung¹⁾. Gelbe Nadeln aus Wasser. Schmelzpt. 144°¹⁾.

2, 4-Dinitro-phenol $C_6H_4N_2O_5 = C_6H_3(NO_2)_2(OH)$. Entsteht beim Nitrieren von Phenol²⁾ bei der Reduktion von Pikrinsäure und Diazotierung des entstandenen Dinitroaminophenols³⁾. Darstellung⁴⁾. Gelblichweiße, rechtwinklige, gestreifte Tafeln aus Wasser. Schmelzpt. 113—114°. Weit giftiger als Pikrinsäure (Walko).

2, 5-Dinitro-phenol $C_6H_4N_2O_5 = C_6H_3(NO_2)_2(OH)$. Entsteht beim Erwärmen von m-Nitrophenol mit Salpetersäure. Hellgelbe Nadeln aus Wasser. Schmelzpt. 104°. Mit Wasserdämpfen flüchtig⁵⁾.

2, 6-Dinitro-phenol $C_6H_4N_2O_5 = C_6H_3(NO_2)_2(OH)$. Darstellung aus 3-Nitrosalicylsäure und Salpetersäure⁶⁾, aus o-Nitrophenol und Salpetersäure⁷⁾. Hellgelbe, kurze, feine Nadeln aus Wasser. Schmelzpt. 63—64°. Etwas mit Wasserdämpfen flüchtig.

2, 4, 6-Trinitro-phenol, Pikrinsäure $C_6H_3N_3O_7$.



Bildung: Bei der Einwirkung von konz. Salpetersäure auf Indigo⁸⁾. Bei anhaltendem Kochen von Salicin⁹⁾, Cumarin¹⁰⁾, Aloe¹¹⁾, dem Harze von Xanthorrhoea hastilis¹²⁾ mit Salpetersäure. Bei der Einwirkung von konz. Salpetersäure auf Xanthrosinotannol aus gelbem Acaroid und auf Erithrosinotannol aus rotem Acaroid¹³⁾, auf Aloeharze verschiedener Provenienz¹⁴⁾, auf Dracoeresinotannol¹⁵⁾, auf Opoeresinotannol aus Umbelliferen-Opopanax¹⁶⁾, auf Toluresinotannol¹⁷⁾, auf Peruresinotannol¹⁸⁾, auf Asaresinotannol¹⁹⁾, auf Tannole von einigen seltenen Aloesorten²⁰⁾. Bei der Einwirkung von konz. Salpetersäure auf Phenol, o-Nitro- und p-Nitrophenol und verschiedene andere Substitutionsderivate des Phenols²¹⁾. Darstellung²²⁾. Zur Reinigung stellt man das schwer lösliche Kaliumsalz oder auch das Natriumsalz dar²³⁾.

Physiologische Eigenschaften: Schmeckt sehr bitter. Die Pikrinsäure wird nach Einführung in den Organismus zum größten Teil als solche in Gestalt von Salzen durch den Harn, der tief orangegelb bis rotbraun gefärbt ist, ausgeschieden. Vielleicht ist auch ein Teil

¹⁾ Bantlin, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 2104 [1878].

²⁾ Laurent, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **43**, 213 [1842]. — Körner, Zeitschr. f. Chemie **1868**, 322.

³⁾ Griess, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **113**, 210 [1860].

⁴⁾ Kolbe, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **147**, 67 [1868].

⁵⁾ Bantlin, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **8**, 21 [1875]; **11**, 2102 [1878]; Annalen d. Chemie u. Pharmazie **215**, 324 [1882].

⁶⁾ Adlerskron u. Schaumann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 1346 [1879].

⁷⁾ Hübner u. Schneider, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **167**, 100 [1873].

⁸⁾ Woulfe **1771**. — Haussmann, Journ. de Chim. et de Phys. **1788**. — Welter, Annales de Chim. et de Phys. [1] **29**, 301 [1799]. — Fourcroy u. Vauquelin, Gehlens Journ. f. Chemie u. Physik **2**, 231. — Chevreuil, Annales de Chim. et de Phys. [1] **72**, 113 [1809]. — Liebig, Annales de Chim. et de Phys. [2] **37**, 286 [1828]; Annalen d. Chemie u. Pharmazie **9**, 82 [1834]. — Dumas, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **9**, 80 [1834]; **39**, 350 [1841].

⁹⁾ Piria, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **56**, 63 [1845].

¹⁰⁾ Delande, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **45**, 337 [1843].

¹¹⁾ Schunk, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **39**, 6 [1841]; **65**, 234 [1848].

¹²⁾ Stenhouse, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **57**, 88 [1846]; **66**, 243 [1848]. — Lea, Jahresber. d. Chemie **1858**, 415. — Wittstein, Jahresber. d. Chemie **1875**, 427.

¹³⁾ Tschirch u. Hildebrand, Archiv d. Pharmazie **234**, 703 [1896].

¹⁴⁾ Tschirch u. div. Mitarbeiter, Archiv d. Pharmazie **236**, 200 [1898]; **241**, 340 [1903].

¹⁵⁾ Tschirch u. Dieterich, Archiv d. Pharmazie **234**, 423 [1896].

¹⁶⁾ Tschirch u. Knitl, Archiv d. Pharmazie **237**, 262 [1899].

¹⁷⁾ Tschirch u. Oberländer, Archiv d. Pharmazie **232**, 582 [1894].

¹⁸⁾ Tschirch u. Trog, Archiv d. Pharmazie **232**, 89 [1894].

¹⁹⁾ Tschirch u. Polásek, Archiv d. Pharmazie **235**, 132 [1897].

²⁰⁾ Tschirch u. Hoffbauer, Archiv d. Pharmazie **243**, 399 [1905].

²¹⁾ Laurent, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **43**, 219 [1842].

²²⁾ Schmitt u. Glutz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **2**, 52 [1869]. — Wenghöfer, D. R. P. 125 096; Chem. Centralbl. **1901**, II, 1105.

²³⁾ Lea, Jahresber. d. Chemie **1861**, 635.

an Schwefelsäure gekuppelt¹⁾. Die Resorption geht sehr schnell vor sich, die Ausscheidung geht langsam. In einem Fall ließ sich noch 17 Tage nach der Einführung Pikrinsäure im Harn nachweisen¹⁾. Neben der Pikrinsäure finden sich im Harn geringe Mengen Pikraminsäure, ein Phenolkörper und ein roter Farbstoff²⁾. Über die letale Dosis ist nichts bekannt. In einem Falle erzeugten 5,5 g reine Pikrinsäure starkes Erbrechen, heftigen Schweißausbruch, leichten vorübergehenden Kollaps, kurze Zeit dauernde Anurie, Tenesmus und Gelbfärbung der Haut, die aber nicht durch Gallenfarbstoffe hervorgerufen wird. Nach Pikrinsäureinjektion in die Vene zeigt sich beim Kaninchen zunächst eine konstante Beschleunigung der Herzaktion. Nach weiteren Injektionen erfolgt dagegen eine starke Verlangsamung; der Tod erfolgt durch Urämie²⁾. Die Pikrinsäure wirkt antifermentativ³⁾. Wirkung auf Askariden⁴⁾. Pikrinsäure ist für Algen ein starkes Gift. In 0,5proz. Lösung starben sie binnen 15 Minuten, in 0,05proz. Lösung innerhalb 24 Stunden. Pilze vertragen bis zu 0,2proz. Lösung⁵⁾. Pflanzenphysiologisch wird als Grenzwert für die Wachstumshemmung der Lupinenwurzel $\frac{1}{3200}$ Mol. pro Liter Wasser, +1 NaOH $\frac{1}{800}$ Mol. pro Liter angegeben⁶⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Aus Wasser hellgelbe Blätter, aus Äther citronengelbe Säulen. Eventuell existiert eine dunkler gefärbte Modifikation der Pikrinsäure⁷⁾. Schmelzp. 122,5°⁸⁾, $D = 1,813$ ⁹⁾, $D = 1,763$ ¹⁰⁾. Verhalten wie eine sehr starke Säure¹¹⁾. 100 T. Wasser von 5° lösen 0,626 T., bei 15° 1,161 T., bei 20° 1,225 T., bei 26° 1,380 T., bei 77° 3,89 T.¹²⁾. Leicht löslich in siedendem Alkohol. Benzol löst bei gewöhnlicher Temperatur 8—10%. Wasserfreier Äther ($D = 0,721$) löst bei 13° 10,8 g Pikrinsäure pro Liter. Durch Wassergehalt des Äthers steigert sich die Löslichkeit. Mit 1% Wasser lösen sich 40 g in 1 l Äther bei 13°¹³⁾. Bei 20° lösen 100 g Wasser 0,60 g, 100 g abs. Alkohol 6,23 g, 100 g Äther 2,06 g, 100 g Benzol 5,27 g Pikrinsäure. Beim Sieden lösen 100 g Wasser 3,8 g, 100 g abs. Alkohol 66,22 g, 100 g Benzol 123,4 g Pikrinsäure. Die Intensität der Färbung von Wolle ist bei einer $\frac{1}{100}$ Pikrinsäurelösung in Wasser = 1000, in abs. Alkohol = 256, in Äther = 2,4, in Benzol = 2,1¹⁴⁾. Verbindung mit Wolle¹⁵⁾. Zum Nachweis benutzt man die bei Zusatz von NH_3 und Hydrosulfit entstehende Rotfärbung¹⁶⁾. Zur quantitativen Bestimmung eignet sich die Titration mittels Titanchlorür¹⁷⁾. Sehr empfindliches Reagens auf Pikrinsäure ist das Nitron. Nitronpikrat: aus Wasser Nadelchen, sintern bei 255°, Schmelzp. 257—258°¹⁸⁾. Pikrinsäure läßt sich acidimetrisch mit Phenolphthalein als Indicator oder jodometrisch titrieren¹⁹⁾. Zur Bestimmung kann man auch den Stickstoff der Pikrinsäure durch H_2O_2 bei Gegenwart von Natronlauge in Salpetersäure überführen und diese durch Nitron bestimmen²⁰⁾.

1) Karplus, Zeitschr. f. klin. Medizin **22**, 212 [1893].

2) Rymza, Diss. Dorpat. 1889. — Kober, Intoxikationen 1906. Bd. II. S. 806. — Walko, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **46**, 184 [1901].

3) Chéron, Journ. de Thérap. **7**, 121 [1880]; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **10**, 470 [1880]. — Jalan de la Croix, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **13**, 240 [1881].

4) von Schroeder, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **19**, 299 [1885].

5) Bokorny, Chem.-Ztg. **20**, 963 [1896].

6) True u. Hunkel, Bot. Centralbl. **76**, 289 [1898].

7) Georgievics, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 1536 [1906]. — Sommerhoff, Chem. Centralbl. **1906**, II, 677. — Stepanow, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **42**, 493 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, II, 1136.

8) Körner, Jahresber. d. Chemie **1867**, 616.

9) Rüdorff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 251 [1879].

10) Schröder, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 563 [1879].

11) Thiel u. Roemer, Zeitschr. f. physikal. Chemie **63**, 736 [1908].

12) Marchand, Jahresber. d. Chemie **1847/48**, 539. — Dolinski, Chem. Centralbl. **1905**, I, 1233.

13) Bougault, Journ. de Pharm. et de Chim. [6] **18**, 116 [1903]. — Cobet, Chem. Centralbl. **1906**, I, 233, 833.

14) Vignon, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **144**, 81 [1907]; **148**, 844 [1909].

15) Vorländer u. Perold, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **345**, 301 [1906].

16) Aloy u. Frébault, Bulletin de la Soc. chim. [3] **33**, 497 [1905].

17) Knecht u. Hibbert, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 1554 [1903]. — Sinnatt, Proc. Chem. Soc. **21**, 297 [1906].

18) Busch u. Mehrrens, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **38**, 4056 [1905]. — Busch u. Blume, Zeitschr. f. angew. Chemie **21**, 354 [1908].

19) Feder, Chem. Centralbl. **1906**, II, 1087.

20) Utz, Zeitschr. f. analyt. Chemie **47**, 140 [1908].

Salze und Derivate: $\text{NH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})(\text{NO}_2)_3$. Hellgelbe Blätter, leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, existiert in einer gelben und einer roten Modifikation. Verflüchtigt sich beim Erhitzen ohne Detonation¹⁾²⁾. Läßt man aus 10proz. NH_3 bei höherer Temperatur auskrystallisieren, so erhält man blutrote sechsseitige Prismen, die beim Umkrystallisieren in die gelbe Modifikation übergehen³⁾. — $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{OH} \cdot 2\text{NH}_3$ ⁴⁾. — $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})(\text{NO}_2)_3$. Hellgelbe Nadeln. Schmelzpt. 184° ⁵⁾. — $(\text{LiO})\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3$. $D_{20} = 1,724$ bis $1,740$ ⁶⁾. Explodiert bei 318 — 323° . Tetrahydrat gelbe Nadeln. Monohydrat dunkelorange gelbe Krystalle¹⁾. — $(\text{NaO})\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3$. Löst sich in 10 — 14 T. Wasser von 15° , in 80 T. kaltem Alkohol von 98 — 99% ⁷⁾, explodiert bei 310 — 315° . Monohydrat gelbe Nadelchen¹⁾. — $(\text{KO})\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3$. Gelbe glänzende Nadeln, explosiv bei 311 — 316° , rhombisch¹⁾. — $\text{Ba}[\text{OC}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3]_2 + 5\text{H}_2\text{O}$. Gelbe Nadeln. Wasserfrei, gelbes Pulver, explodiert bei 333 bis 337° ¹⁾. — $\text{Pb}[\text{OC}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3]_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ gelbe Nadeln. Wasserfreies gelbes Pulver explodiert bei 270 — 275° ¹⁾. — $\text{Hg}[\text{OC}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3]_2 + 4\text{H}_2\text{O}$. Orangefarbene Nadeln³⁾⁹⁾. — $\text{Hg}(\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_7\text{N}_3)_2 + \text{Hg}(\text{OH})_2$. Hellgelbes Pulver, das sich beim Erwärmen verflüchtigt¹⁾. — $\text{AgOC}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3$. Gelbe Nadeln; explodieren bei 336 — 341° ¹⁾. — $\text{Be}(\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_7\text{N}_3)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$. Gelbe Blättchen¹⁰⁾. — $\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_7\text{N}_3)_2 + 11\text{H}_2\text{O}$. Große grüne Prismen, $+4\text{H}_2\text{O}$ gelblichgrünes Pulver, wasserfrei gelblichgrünes Pulver, explodiert bei 282 — 287° ¹⁾. — $\text{Mg}(\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_7\text{N}_3)_2 + 9\text{H}_2\text{O}$. Gelbe Nadeln, $+6\text{H}_2\text{O}$, $+2\text{H}_2\text{O}$, wasserfrei, explodiert bei 367 — 372° ¹⁾. — $\text{Ca}(\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_7\text{N}_3)_2 + 10\text{H}_2\text{O}$. Gelbe Tafeln, $+5\text{H}_2\text{O}$, wasserfrei, gelbes Pulver, explodiert bei 323 — 328° ¹⁾. — $\text{Sr}(\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_7\text{N}_3)_2 + 5\text{H}_2\text{O}$. Gelbe Nadeln, $+1\text{H}_2\text{O}$; explodiert bei 340 — 345° ¹⁾. — $\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_7\text{N}_3)_2 + 9\text{H}_2\text{O}$. Gelbe Nadeln, $+6\text{H}_2\text{O}$, $+2\text{H}_2\text{O}$, wasserfrei bräunlichgelbes Pulver, explodiert bei 350 — 355° ¹⁾. — $\text{Cd}(\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_7\text{N}_3)_2 + 7\text{H}_2\text{O}$. Gelbe Tafeln, $+5\text{H}_2\text{O}$, wasserfrei gelbes Pulver, explodiert bei 336 — 341° ¹⁾. — $\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_7\text{N}_3)_3 + 16\text{H}_2\text{O}$. Hellgelbe Nadeln, $+4\text{H}_2\text{O}$, zersetzt sich ohne Explosion¹⁾. — $\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_7\text{N}_3)_2 + 9\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Grüne Nadeln, $+6\text{H}_2\text{O}$ grüne Lamellen, $+2\text{H}_2\text{O}$ grünes Pulver; wasserfrei grünes Pulver, explodiert bei 335 — 340° ¹⁾.

Phenol-pikrat $\text{C}_6\text{H}_5(\text{OH}) + 2(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3$. Hellgelbe Nadeln. Schmelzpt. 53° ¹¹⁾.

Äthylamin-pikrat $\text{C}_2\text{H}_5(\text{NH}_2) - (\text{OH})\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3$. Aus Alkohol gelbe Krystalle. Schmelzpt. 165° ¹²⁾.

Propylamin-pikrat $\text{C}_3\text{H}_7(\text{NH}_2) - (\text{OH})\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3$. Schmelzpt. 135° ¹³⁾.

Guanidin-pikrat $\text{CH}_5\text{N}_3 - (\text{OH})\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3$. Schmelzpunkt über 280° . Sehr schwer löslich in Wasser¹⁴⁾.

Methylguanidin-pikrat $\text{C}_2\text{H}_7\text{N}_3 - (\text{OH})\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3$. Nadeln. Schmelzpt. 192° . Sehr schwer löslich in Wasser¹⁵⁾.

Diäthylguanidin-pikrat $\text{C}_5\text{H}_{13}\text{N}_3 - (\text{OH})\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3$. Lange Nadeln. Schmelzpt. 141° ¹⁶⁾.

Kreatinin-pikrat $\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_3\text{O} - (\text{OH})\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3$. Lange hellgelbe, seideglänzende Nadeln¹⁷⁾. Schmelzpt. gegen 240° ¹⁵⁾.

Kreatinin - Pikrinsäure - Doppelsalz $\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_3\text{O} \cdot (\text{OH})\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3 + (\text{KO})\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3$. Fügt man zu menschlichem Harn oder Hundeharn eine 5proz. alkoholische Pikrinsäurelösung, so fällt ein Doppelsalz obiger Konstitution aus. Citronengelbe Nadeln oder dünne Prismen.

1) Silberrad u. Phillips, Journ. Chem. Soc. **93**, 474 ff. [1908].

2) Stepanow, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **42**, 493 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, II, 1136.

3) Anselmino, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 2996 [1908]. — Stepanow, Chem. Centralbl. **1910**, II, 1136.

4) Korczyński, Chem. Centralbl. **1908**, II, 2010.

5) Rothenburg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 690 [1894].

6) Beamer u. Clarke, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 1068 [1879].

7) Hager, Zeitschr. f. analyt. Chemie **21**, 408 [1882].

8) Varet, Annales de Chim. et de Phys. [7] **8**, 130 [1896].

9) Hantzsch u. Auld, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 1105 [1906].

10) Glassmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 3059 [1907].

11) Gödicke, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 3043 [1893].

12) Smolka, Monatshefte f. Chemie **6**, 917 [1885].

13) Chancel, Bulletin de la Soc. chim. [3] **7**, 406 [1892].

14) Emich, Monatshefte f. Chemie **12**, 24 [1891].

15) Brieger, Ptomaine **3**, 33, 41.

16) Noah, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 2196 [1890].

17) Jaffé, Zeitschr. f. physiol. Chemie **10**, 398 [1886].

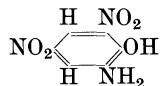
Explosiv. 100 T. Wasser lösen bei 19—20° 0,1806 T. Salz. 100 ccm 20 proz. Alkohol lösen bei 15° 0,113 g Salz. In heißem Wasser leicht löslich¹⁾.

2, 3-Diamino-propionsäure-pikrat $(\text{NH}_2)\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH} - (\text{OH})\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3 + 2 \text{H}_2\text{O}$. Glänzende, gelbe Blättchen und Prismen. Zersetzt sich gegen 200°. 1 T. löst sich bei 17° in 145 T. Wasser. Schwer löslich in Alkohol²⁾.

Harnstoff-pikrat $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 - (\text{OH})\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3$. Aus Alkohol feine gelbe Nadeln. Schmelzpt. 142° unter Zersetzung³⁾. 1 T. löst sich bei 18,5° in 54 T. Wasser und in 16,385 T. Alkohol von 95%³⁾.

Asparagin-pikrat $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_3 \cdot (\text{OH})\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3$. Aus Alkohol gelbe Prismen. Zersetzt sich bei 180°, ohne zu schmelzen. 1 T. löst sich bei 14,5° in 81,8 T. Wasser und bei 16,5° in 44,48 T. Alkohol von 95%³⁾.

4, 6-Dinitro-2-amino-phenol, Pikraminsäure $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_5 = \text{C}_6\text{H}_2(\text{NH}_2)(\text{NO}_2)_2(\text{OH})$



Entsteht bei der Reduktion von Pikrinsäure mittels Schwefelammonium⁴⁾, mittels Essigsäure und Eisen oder durch Zinnchlorür⁵⁾, mittels NaSH⁶⁾, mittels Elektrolyse⁷⁾. Aus Chloroform rote Nadeln. Schmelzpt. 168—169°⁸⁾, 169—170°⁶⁾.

Die Pikraminsäure ist doppelt so giftig als die Pikrinsäure. Letale Dosis für Kaninchen 0,1 g subcutan, 0,07 g intravenös pro Kilogramm Tier⁹⁾.

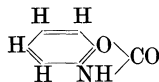
3, 4, 6-(β)-Trinitro-phenol $\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7 = \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3(\text{OH})$. Entsteht beim Nitrieren von 3, 6- oder 3, 4-Dinitrophenol. Atlasglänzende Nadelchen. Schmelzpt. 96°¹⁰⁾.

2, 3, 6-(γ)-Trinitro-phenol $\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7 = \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3(\text{OH})$. Entsteht beim Nitrieren von 3, 6- oder 2, 3-Dinitrophenol. Kleine Nadeln. Schmelzpt. 117—118°¹⁰⁾.

2, 3, 4, 6-Tetranitro-phenol $\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_9\text{N}_4 = \text{C}_6\text{H}(\text{NO}_2)_4(\text{OH})$. Aus Essigäther goldgelbe Nadeln. Schmelzpt. 130° (zuweilen unter Explosion)¹¹⁾.

o-Amino-phenol $\text{C}_6\text{H}_7\text{NO} = \text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)(\text{OH})$. Entsteht bei der Reduktion von o-Nitrophenol mit Schwefelnatrium¹²⁾, oder mittels Zinn und Salzsäure¹³⁾, oder durch Kochen der wässrigen Lösung mit Zinkstaub bis zur Entfärbung¹⁴⁾. Darstellung mittels Natrium-amalgam¹⁵⁾. Rhombische Schuppen. Färbt sich leicht braun. Schmelzpt. 170°. Sublimierbar.

o-Oxycarbanil, Carboxyl-aminophenol $\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_2$



Kommt vor im Harn von Hunden nach Eingabe von Acetanilid¹⁶⁾, von Formanilid¹⁷⁾. Entsteht beim Erhitzen von Oxyphenylharnstoff¹⁸⁾, beim Digerieren von trockenem o-Amino-phenol mit einer Lösung von Phosgen (COCl_2) in Chloroform oder Benzol¹⁹⁾. Krystallisiert

1) Jaffé, Zeitschr. f. physiol. Chemie **10**, 398 [1886].

2) Klebs, Zeitschr. f. physiol. Chemie **19**, 328 [1894].

3) Smolka, Monatshefte f. Chemie **6**, 920 [1885].

4) Girard, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **88**, 281 [1853]. — Pugh, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **96**, 83 [1855].

5) Girard, Jahresber. d. Chemie **1855**, 535.

6) Brand, Journ. f. prakt. Chemie [2] **74**, 471 [1906].

7) Hofer u. Jacob, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 3198 [1908].

8) Rudolf, Journ. f. prakt. Chemie [2] **48**, 425 [1893].

9) Walko, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **46**, 189 [1901].

10) Henriques, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **215**, 331 [1882].

11) Nietzki u. Blumenthal, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 184 [1897].

12) Hofmann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **103**, 351 [1857].

13) Fittica, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **13**, 1536 [1880].

14) Bamberger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 251 [1895]; **31**, 150 [1898];

33, 1939 [1900].

15) Wislicenus u. Kaufmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 1326 [1895].

16) Jaffé u. Hilbert, Zeitschr. f. physiol. Chemie **12**, 299 [1888].

17) Kleine, Zeitschr. f. physiol. Chemie **22**, 329 [1897].

18) Kalckhoff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 1828 [1883].

19) Chetmicki, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 177 [1887]. — Jacoby, Journ. f. prakt. Chemie [2] **37**, 29 [1888].

aus heißer verdünnter Salzsäure in glänzenden platten Nadeln und Blättern, die beim Stehen zu kleinen Nadelchen zerfallen. Schmelzp. 141—142°¹⁾, Schmelzp. 137—139,5°²⁾. Gibt mit Eisenchlorid keine Färbung. Das Absorptionsspektrum spricht für die Lactamstruktur³⁾. Schwer löslich in kaltem Wasser. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Äther. Im Organismus von Hunden und Kaninchen wird es zu Carbonyl-o-oxyaminophenol oxydiert, das im Harn als gepaarte Schwefel- resp. Glucuronsäure erscheint⁴⁾.

m-Amino-phenol $C_6H_7NO = C_6H_4(NH_2)(OH)$. Entsteht aus m-Nitrophenol durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure⁵⁾. Aus Resorcin beim 10stündigen Erhitzen auf 200° mit Salmiak und 10proz. Ammoniak⁶⁾. Aus Toluol Prismen. Schmelzp. 122—123°.

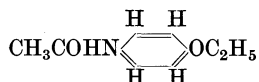
p-Amino-phenol $C_6H_7NO = C_6H_4(NH_2)(OH)$. Kommt vor im Harn von Kaninchen nach Acetanilid-⁷⁾ und Formanilidfütterung⁸⁾. Entsteht bei der Reduktion von p-Nitrophenol mit Essigsäure und Eisenfeile⁹⁾, mit Eisen und Salzsäure¹⁰⁾, mit Zinkstaub und Bisulfittlösung¹¹⁾. Entsteht beim Erhitzen von p-Chlorphenol mit NH_3 bei Gegenwart von Kupferverbindungen¹²⁾. Blättchen. Schmelzp. 184° unter Zersetzung¹³⁾. Sublimiert zum Teil unzerst. Die wässrige Lösung färbt sich infolge von Oxydation dunkel. Gießt man eine Lösung von salzsaurem p-Aminophenol in Chlorkalklösung, so entsteht eine violette Färbung, die beim Umschütteln in Grün übergeht¹³⁾.

In den Organismus eingeführtes p-Amidophenol erscheint im rotbraun gefärbten Harn in Form der Ätherschwefelsäureverbindung¹⁴⁾. Die physiologische, hauptsächlich antipyretische Wirkung der p-Amidophenolderivate ist abhängig von der Möglichkeit, daß im Organismus freies p-Amidophenol entsteht. Nur die Verbindungen, welche p-Amidophenol zu regenerieren vermögen, nach deren Eingabe also im Harn Indophenolreaktion auftritt, haben sich als wirksam erwiesen, und zwar ist die Stärke der Wirkung innerhalb gewisser Grenzen der Menge des im Organismus abgespaltenen p-Aminophenols oder n-Acidylaminophenols proportional oder annähernd proportional¹⁴⁾.

p-Amino-phenol-methyläther, p-Anisidin $C_7H_9NO = (CH_3O)C_6H_4(NH_2)$. Entsteht durch Reduktion von p-Nitroanisol mit $(NH_4)S$ ¹⁵⁾ oder mit Zinn und Salzsäure¹⁶⁾. Große rhombische Tafeln. Schmelzp. 55,5—56,5°¹⁷⁾, 52°¹⁸⁾, Siedep. 245—246°¹⁹⁾, Siedep._{755,5} = 239,5°²⁰⁾, Schmelzp. 57,2°, Siedep._{i. d.} = 243°, $D_{55}^{25} = 1,0866$, $D_{90}^{25} = 1,0786$. Magnetisches Drehungsvermögen 17,90 bei 68,8°¹⁸⁾.

p-Amino-phenol-äthyläther, p-Phenetidin $C_8H_{11}NO = (C_2H_5O)C_6H_4(NH_2)$. Entsteht bei der Reduktion von p-Nitrophenol durch Zinn und Salzsäure²¹⁾. Siedep. 244°²²⁾, Schmelzp. +2,4° (korr.)²³⁾, Siedep.₇₆₀ = 254,2—254,7° (korr.), $D_{15} = 1,0613$ ²⁴⁾. Erscheint im Harn nach Phenacetingebrauch²⁵⁾, und Nachweis darin²⁶⁾.

-
- 1) Leuckart, Journ. f. prakt. Chemie [2] **41**, 327 [1890].
 - 2) Ransom, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 1063, 1268 [1898].
 - 3) Hartley, Dobbie u. Paliatseas, Journ. Chem. Soc. **77**, 840 [1900].
 - 4) Gressly u. Nencki, Monatshefte f. Chemie **11**, 256 [1890].
 - 5) Bantlin, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 2101 [1878].
 - 6) Ikuta, Amer. Chem. Journ. **15**, 40 [1893].
 - 7) Jaffé, Zeitschr. f. physiol. Chemie **12**, 305 [1888].
 - 8) Kleine, Zeitschr. f. physiol. Chemie **22**, 329 [1897].
 - 9) Fritzsche, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **110**, 166 [1859].
 - 10) Paul, Zeitschr. f. angew. Chemie **1897**, 172.
 - 11) Goldberger, Chem. Centralbl. **1900**, **II**, 1014.
 - 12) Akt.-Ges. f. Anilinfabr., D. R. P. 205415; Chem. Centralbl. **1909**, **I**, 600.
 - 13) Lossen, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **175**, 296 [1875].
 - 14) Hinsberg u. Treupel, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **33**, 247 [1894]; Centralbl. f. inn. Medizin **18**, 258 [1897].
 - 15) Cahours, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **74**, 300 [1850].
 - 16) Brunck, Zeitschr. f. Chemie **1867**, 205.
 - 17) Lossen, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **175**, 324 [1875].
 - 18) Perkin, Journ. Chem. Soc. London **69**, 1245 [1896].
 - 19) Salkowski, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **7**, 1009 [1874].
 - 20) Körner u. Wender, Gazzetta chimica ital. **17**, 492 [1887].
 - 21) Hallock, Amer. Chem. Journ. **1**, 272 [1879].
 - 22) Bischoff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 1782 [1889].
 - 23) Schneider, Zeitschr. f. physikal. Chemie **22**, 232 [1897].
 - 24) Kinzel, Archiv d. Pharmazie **229**, 330 [1891].
 - 25) Fr. Müller, Therapeut. Monatshefte **12**, 357 [1900].
 - 26) Edlefsen, Chem. Centralbl. **1900** **I**, 573.

p-Acetamino-phenol-äthyläther, Acet-p-phenetidid, Phenacetin $C_{10}H_{13}O_2N$ 

Entsteht durch Acetylieren von p-Phenetidin. Weiße Blättchen. Schmelzp. 135° , löslich in 70 T. kochendem Wasser¹⁾. In dem nach Gebrauch von Phenacetin entleerten Harn wurden der Schwefelsäure- und der Glykuronsäurepaarung des Acetyl-p-aminophenols nachgewiesen²⁾. Außerdem wird p-Phenetidin ausgeschieden³⁾. Der Essigsäurerest wird durch die Einwirkung tierischer Fermente abgespalten⁴⁾. Gesundheitsschädliche Wirkung des Phenacetins⁵⁾.

p-Äthoxyphenyl-harnstoff, Dulcin $C_9H_{12}N_2O_2 = (C_2H_5O)_2C_6H_4(NHCONH_2)$. Aus salzsaurem Aminophenol und KCNO. Glänzende Blättchen. Schmelzp. 160° ⁶⁾. Dulcin spaltet im Organismus p-Aminophenol oder ein Derivat davon ab⁷⁾.

2, 4-Diamino-phenol $C_6H_8N_2O = C_6H_3(NH_2)_2(OH)$. Entsteht bei der Reduktion von 2, 4-Dinitrophenol mit Jodphosphor und Wasser⁸⁾ oder mit Zinn und Salzsäure⁹⁾. Schmelzp. $78-80^\circ$ unter Zersetzung¹⁰⁾. Es färbt sich an der Luft rasch braunschwarz.

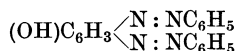
2, 5-Diamino-phenol $C_6H_8N_2O = C_6H_3(NH_2)_2(OH)$. Entsteht bei der Reduktion von 5-Nitro-2-aminophenol¹¹⁾.

2, 6-Diamino-phenol $C_6H_8N_2O = C_6H_3(NH_2)_2(OH)$. Entsteht durch Reduktion von 2, 6-Dinitrophenol mit Zinn und Salzsäure, Stuckenberg⁹⁾. Höchst unbeständig. Die Salze färben sich am Licht rot.

3, 4-Diamino-phenol $C_6H_8N_2O = C_6H_3(NH_2)_2(OH)$. Entsteht aus 3-Nitro-4-aminophenol durch Reduktion. Sehr unbeständig. Schmelzp. $167-168^\circ$ ¹²⁾.

3, 5-Diamino-phenol $C_6H_8N_2O = C_6H_3(NH_2)_2(OH)$. Bildet sich bei 4 wöchentlichem Stehen von Phloroglucin mit NH_3 . Prismen. Schmelzp. $168-170^\circ$ ¹³⁾.

2, 4, 6-Triamino-phenol $C_6H_9N_3O = C_6H_2(NH_2)_3(OH)$. Entsteht bei der Reduktion von Pikrinsäure. Die Base selbst ist sehr unbeständig. Durch die Salze wird Silberlösung reduziert¹⁴⁾.

Phenol-2, 4-disazo-benzol $C_{18}H_{14}ON_4$ 

Entsteht aus 2 Mol. Diazobenzol und 1 Mol. Phenol. Aus Alkohol umkrystallisiert, Schmelzp. 123° ¹⁵⁾, 131° ¹⁶⁾.

1) Hinsberg, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **305**, 278 [1899].

2) Mörner, Jahresber. f. d. Fortschritte d. Tierchemie **19**, 80 [1889].

3) Fr. Müller, Theurapeut. Monatshefte **12**, 357 [1900].

4) Minkowski, Diss. München **1909**; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **1909**, 875.

5) Kebler, Morgan u. Rupp, Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **1909**, 1179.

6) Berlinerblau, Journ. f. prakt. Chemie [2] **30**, 103 [1884].

7) Treupel, Münch. med. Wochenschr. **44**, 12 [1897].

8) Gauhe, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **147**, 66 [1868].

9) Hemilian, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **8**, 768 [1875]. — Stuckenberg, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **205**, 66 [1880]. — Gattermann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 1848 [1893].

10) Seyewitz u. Lumière, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, Ref. 493 [1893].

11) Kehrman u. Betsch, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 2098 [1897].

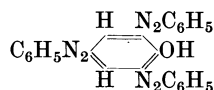
12) Hähle, Journ. f. prakt. Chemie [2] **43**, 70 [1891]. — Kehrman u. Gauhe, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 2403 [1898].

13) Pollak, Monatshefte f. Chemie **14**, 425 [1893].

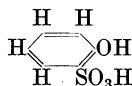
14) Lautemann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **125**, 1 [1863]. — Heintzel, Zeitschr. f. Chemie **1867**, 338. — Beilstein, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **130**, 244 [1864].

15) Vignon, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **138**, 1279 [1904].

16) Grandmougin u. Freimann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 2662, 3453 [1907]; Journ. f. prakt. Chemie [2] **78**, 387 [1908]. — Heller, Journ. f. prakt. Chemie [2] **77**, 189 [1908].

Phenol-2, 4, 6-trisazobenzol $C_{24}H_{18}N_6O$ 

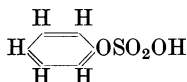
Entsteht bei der Einwirkung von 3 Mol. Benzoldiazoniumchlorid auf Phenol in ätzalkalischer Lösung¹⁾. Aus viel Eisessig und Nitrobenzol feine orange gefärbte Nadeln. Schmelzp. 215°¹⁾. Rotbraune Krystalle. Schmelzp. 214—215°²⁾.

o-Phenol-sulfonsäure $C_6H_6SO_4$ 

Entsteht neben der p-Säure aus Phenol und konz. Schwefelsäure³⁾. Aus Anilin-2-sulfonsäure mit salpetriger Säure⁴⁾. Enthält $\frac{3}{4}$ Mol. H_2O und schmilzt etwas über 50°⁵⁾. Wirkt stärker antiseptisch als Phenol. „Aseptol“⁶⁾. Trennung der o- und p-Säure. Löslichkeit der Salze⁷⁾. Temperaturbedingungen usw.⁸⁾. Trennung durch die Ba- und Mg-Salze⁹⁾.

m-Phenol-sulfonsäure $C_6H_6SO_4 = C_6H_4(SO_3H)(OH)$. Entsteht aus Anilin-3-sulfonsäure und salpetriger Säure¹⁰⁾, aus m- oder p-benzoldisulfonsaurem Kalium und Ätzkali¹¹⁾. Feine Nadeln, +2 HO.

p-Phenol-sulfonsäure $C_6H_6SO_4 = C_6H_4(SO_3H)(OH)$. Entsteht aus Phenol und konz. Schwefelsäure in der Wärme³⁾. Beim Erwärmen von p-Diazobenzolsulfonsäure mit Wasser¹²⁾. Sehr zerfließliche Nadeln¹³⁾. Salze¹⁴⁾. Trennung von der o-Säure. Löslichkeit der Salze⁷⁾. Temperaturbedingungen usw.⁸⁾. Trennung durch die Ba- und Mg-Salze⁹⁾.

Phenyl-schwefelsäure $C_6H_6SO_4$ 

Vorkommen: Normal im Menschen- und Tierharn¹⁵⁾, s. Bd. IV, S. 970.

α-Phenol-2, 4(?)-disulfonsäure $C_6H_6S_2O_7 = (OH)C_6H_3(SO_3H)_2$. Entsteht aus Diazobenzolsulfat und konz. Schwefelsäure¹⁶⁾ beim Erwärmen von Phenol mit Schwefelsäure¹⁷⁾. Warzig gruppierte zerfließliche Nadeln. Salze¹⁸⁾. Temperaturbedingungen usw.⁸⁾.

β-Phenol-disulfonsäure $C_6H_6S_2O_7$. Entsteht aus Phenoltrisulfonsäure. Sirupöse Masse¹⁹⁾.

Phenol-2, 4, 6-trisulfonsäure $C_6H_6S_3O_{10} = C_6H_2(SO_3H)_3(OH)$. Entsteht beim Erhitzen von Phenol mit konz. Schwefelsäure und P_2O_5 auf 180°²⁰⁾. Aus Phenol und Pyroschwefelsäure²¹⁾. Wasserhaltige, sehr zerfließliche Nadeln oder kurze Prismen.

¹⁾ Grandmougin u. Freimann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 2662, 3453 [1907]; Journ. f. prakt. Chemie [2] **78**, 387 [1908]. — Heller, Journ. f. prakt. Chemie [2] **77**, 189 [1908].

²⁾ Vignon, Bulletin de la Soc. chim. [4] **3**, 1030 [1908].

³⁾ Kekulé, Zeitschr. f. Chemie **1867**, 199; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **2**, 330 [1869]. — Post, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **205**, 64 [1880].

⁴⁾ Kreis, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **286**, 386 [1895].

⁵⁾ Allain, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, Ref. 686 [1889].

⁶⁾ Serrant, Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **1885**, 497.

⁷⁾ Obermiller, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 3637 [1907].

⁸⁾ Obermiller, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 696 [1908].

⁹⁾ Obermiller, D. R. P. 202 168; Chem. Centralbl. **1908**, II, 1220.

¹⁰⁾ Berndsen, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **177**, 90 [1875].

¹¹⁾ Barth u. Senhofer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **9**, 969 [1876].

¹²⁾ Schmitt, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **120**, 148 [1861].

¹³⁾ Allain, Bulletin de la Soc. chim. **47**, 879 [1887].

¹⁴⁾ Barth u. Senhofer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **9**, 973 [1876].

¹⁵⁾ Baumann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **9**, 55 [1876].

¹⁶⁾ Griess, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **137**, 69 [1866].

¹⁷⁾ Kekulé, Zeitschr. f. Chemie **1866**, 693.

¹⁸⁾ Weinhold, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **143**, 58 [1867].

¹⁹⁾ Senhofer, Jahresber. d. Chemie **1879**, 749.

²⁰⁾ Senhofer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **170**, 110 [1873]. — Chamot u. Pratt, Journ. Amer. Chem. Soc. **31**, 925 [1909].

²¹⁾ Arche u. Eisenmann, D. R. P. 51 321.

2. Substituierte einwertige Phenole und deren Äther.

Kresole. Methylphenole.

Vorkommen: Die drei isomeren Kresole finden sich im Steinkohlenteer und werden daraus zusammen mit dem Phenol gewonnen¹⁾. Ebenso sind sie im Fichtenholztee²⁾ und im Buchenholztee³⁾ vorhanden. Eine Trennung durch Fraktionierung ist nicht ausführbar.

Zur **Reindarstellung** der Kresole geht man am besten von den Toluidinen aus. Man löst 15 T. Toluidin in 500 T. Wasser und 15 T. Schwefelsäure (spez. Gew. 1,8), gibt die theoretische Menge (etwa 12 T.) Kaliumnitrit, in wässriger Lösung, hinzu und erhitzt allmählich. Das Kresol wird im Dampfstrom abdestilliert, das Destillat in Natronlauge gelöst, die filtrierte Lösung mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit Äther erschöpft. Man reinigt das Kresol durch Destillation im Kohlensäurestrom^{1) 4)}. Eine Farbenreaktion, die gestattet, die drei Isomeren voneinander zu unterscheiden, wird von Dehn und Scott angegeben. p-Kresol gibt mit NH_3 und NaOBr behandelt keine grüne Färbung. Mit NaOBr allein versetzt, gibt o-Kresol eine dunkelbraune, m-Kresol eine hellbraune Färbung⁵⁾.

Trennung von o-, m- und p-Kresol und Bestimmung des m-Kresols:⁶⁾ Durch sehr sorgfältige und oft wiederholte fraktionierte Destillation kann man aus dem technischen Kresolgemisch, das 40% o-, 35% m- und 25% p-Kresol im Durchschnitt enthält, das o-Kresol, das bei 188° siedet, fast vollständig abscheiden. Man erhält dann ein Gemisch von ca. 60% m-Kresol und 40% p-Kresol, das sich durch Destillation nicht trennen läßt. Zur Bestimmung des m-Kresols gilt folgendes Verfahren: Genau 10 g Kresol werden in einem kleinen Erlenmeyerkolben gewogen und mit 15 ccm gewöhnlicher Schwefelsäure von 66° Bé gemischt. Der Kolben bleibt dann mindestens 1 Stunde in einem durch Dampf geheizten Trockenschrank stehen. Alsdann gießt man seinen Inhalt in einen weithalsigen Kolben von etwa 1 l Fassungsraum und kühlt diesen unter Wasserkühlung und Umschwenken ab. Dabei legt sich die in der Wärme dünnflüssige Sulfosäure als dicker Sirup an die Wände des Literkolbens. Nuncmehr gießt man in den Erlenmeyerkolben, welcher zur Sulfurierung diente, zum Ausspülen der in ihm haften gebliebenen Reste genau 90 ccm gewöhnliche konz. Schwefelsäure von 40° Bé, bringt durch Umschwenken die Sulfosäurerückstände in Lösung und gibt sodann dieses ganze Quantum Salpetersäure auf einmal in den Literkolben. Dieser wird sodann sofort kräftig umgeschüttelt, bis alle Sulfosäure gelöst ist, was etwa 20 Sekunden dauern mag. Dann stellt man den Kolben sogleich unter einen Abzug. Nach Verlauf von ca. 1 Minute tritt eine heftige Reaktion ein; der Inhalt kommt in heftiges Kochen unter starker NO_2 -Entwicklung, dann trübt sich die bis dahin klare Flüssigkeit plötzlich, Öltropfen scheiden sich aus. Man läßt 10 Minuten stehen, gießt dann das Reaktionsgemisch in eine Schale, welche 40 ccm Wasser enthält und spült mit 40 ccm Wasser nach. Dabei erstarrt das Trinitro-m-Kresol allmählich, welches nach 2 Stunden abfiltriert, mit 100 ccm H_2O nachgewaschen, bei 95–100° getrocknet und gewogen wird. o- und p-Kresol werden bei dieser Art der Nitrierung vollständig verbrannt. Nachprüfung der Methode durch Emde und Runne⁷⁾. Ähnliche Bestimmung wie die von Raschig siehe Raschig und Fortmann⁸⁾. Eine der Koppeschaarschen analoge Titration gibt Ditz⁹⁾ an. Trennung durch Behandlung mit wasserfreier Oxalsäure oder wasserfreien sauren Oxalaten, wobei p-Kresol verestert wird, das m-Kresol dagegen nicht¹⁰⁾. Trennung durch Sulfurierung mittels Natriumbisulfats bei 100 bis 110°, wobei nur das m-Kresol sulfuriert wird¹¹⁾. Eine Trennungsmethode beruht darauf, daß die m-Kresolsulfonsäure die Sulfogruppe bei der Behandlung mit Wasserdampf bei 125–130°

¹⁾ Schotten u. Tiemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 783 [1878]. — Schulze, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 410 [1887].

²⁾ Duclos, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **109**, 136 [1859].

³⁾ Marasse, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **152**, 64 [1869].

⁴⁾ Ihle, Journ. f. prakt. Chemie [2] **14**, 451 [1876].

⁵⁾ Dehn u. Scott, Journ. Amer. Chem. Soc. **30**, 1420 [1908].

⁶⁾ Raschig, Zeitschr. f. angew. Chemie **13**, 761 [1900].

⁷⁾ Emde u. Runne, Archiv d. Pharmazie **246**, 418 [1908].

⁸⁾ Raschig u. Fortmann, Zeitschr. f. angew. Chemie **14**, 157–160 [1901].

⁹⁾ Ditz, Zeitschr. f. angew. Chemie **1899**, 873, 897; **1900**, 1050; **1901**, 160.

¹⁰⁾ Rud. Rütgers, D. R. P. 137 584 u. 141 421; Chem. Centralbl. **1903**, I, 111, 1197.

¹¹⁾ Chemische Fabrik Ladenburg, D. R. P. 148 703; Chem. Centralbl. **1904**, I, 553.

die p-Kresolsulfonsäure dieselbe dagegen erst bei 140—160° abspaltet¹⁾. Bestimmung von o-Kresol nach dem Koppeschaarschen Verfahren²⁾.

Über Verfahren, welche bezwecken, Kresole durch Mischen mit Seifen oder dgl. in wasserlösliche, für Desinfektionszwecke geeignete Präparate (Lysol) überzuführen vgl. u. a.³⁾. Die Wertbestimmung der Kresole in Lysol und lysolähnlichen Präparaten hat eine umfangreiche Literatur gezeitigt, auf die hier nur ganz kurz eingegangen werden kann. O. Schmatolla schüttelt ein gemessenes Quantum Lysol mit einem gemessenen Quantum Petroläther und bestimmt das Kresol aus der Volumzunahme der Petrolätherschicht⁴⁾. Arnold und Mentzel trennen das Kresol durch Destillation ab⁵⁾. Leyd gibt eine Benzinprobe auf Wassergehalt des Lysols an⁶⁾. Eine andere Methode der Kresolbestimmung beruht auf der Bestimmung der Menge und der Dichte der durch verdünnte Schwefelsäure aus einem Lysol abgeschiedenen Kresolfettsäurelösung⁷⁾. Ein anderes Verfahren besteht darin, daß man 10 ccm des Lysols im graduierten Reagenzrohr mit 6 ccm officineller Salzsäure schüttelt, bis zur völligen Abscheidung im Wasserbad erhitzt und dann nach Abkühlung auf 15° die abgeschiedene Flüssigkeitssäule abliest⁸⁾. Aufrecht empfiehlt die Destillation im Dampfstrom zur Trennung der Kresole von den Fettsäuren⁹⁾. W. Spalteholz benutzt Essigsäure einer bestimmten Konzentration zur Bestimmung des Kresolgehalts¹⁰⁾. Die Methode wird scharf angegriffen¹¹⁾. Als Vorprobe eignet sich vielleicht die refraktometrische Untersuchung der Kresolseifenlösung, gefundene Werte von 1,4910 und darunter würden eine Bestimmung des Kresolgemisches erforderlich machen. Refraktion des Rohkresols 1,5414—1,5444¹²⁾. Weitere Untersuchungen s.¹³⁾¹⁴⁾¹⁵⁾¹⁶⁾¹⁷⁾. Eine biologische Bestimmungsmethode durch Testbakterien geben Blyth und Goodban an¹⁸⁾.

Physiologische Eigenschaften:¹⁹⁾ Von den Kresolen wird m-Kresol zu 50—53% im Organismus des Hundes verbrannt, o-Kresol zu 65—69,8%, p-Kresol zu 73—76,5%²⁰⁾. Der menschliche Organismus verbrennt die Kresole nach Zuführung von Tagesgaben von 1—4 g Lysol bis auf 20—25%, die als gekuppelte Säuren durch den Harn ausgeschieden werden. Die Verteilung des so ausgeschiedenen Kresols auf Glucuron- und Schwefelsäure ist wechselnd²¹⁾. Nach Einführung von großen Mengen von p-Kresol findet sich im Hundeharn ein Doppelsalz von p-Kresolglucuron- und p-Kresolschwefelsäure²²⁾. Beim Menschen kann bei Lysolvergiftung, also einer Überschwemmung des Organismus mit Kresol, eine gewaltige Produktion von Glucuronsäure stattfinden. In einem Fall ging dieses so weit, daß alle Sulfat-schwefelsäure aus dem Harn verschwand und als Ätherschwefelsäure ausgeschieden wurde²³⁾.

1) Riehm, D. R. P. 53 307.

2) Clauser, Chem. Centralbl. **1900**, I, 118.

3) Dammann, D. R. P. 52 129. — Hollmers, D. R. P. 76 133, 80 260. — Raschig, D. R. P. 87 275. — Engler u. Dieckhoff, Archiv d. Pharmazie **230**, 561 [1892]; **232**, 351 [1894]. — Adam, Journ. de Pharm. et de Chim. [6] **22**, 145 [1905]. — Roos, Pharmaz. Ztg. **54**, 118 [1909]. — Chem.-Ztg. **27**, 634 [1903]. — Deiter, Chem. Centralbl. **1909**, II, 1018.

4) Schmatolla, Pharmaz. Ztg. **47**, 978 [1902]; **48**, 288, 434, 560 [1903].

5) Arnold u. Mentzel, Apoth.-Ztg. **18**, 134 [1903]; **19**, 590 [1904]; Pharmaz. Ztg. **48**, 403 [1903].

6) Seyd, Apoth.-Ztg. **18**, 345 [1903].

7) Schmatolla, Apoth.-Ztg. **19**, 815 [1904].

8) Uebelmesser, Centralbl. f. Bakt. I. Abt. **37**, 469 [1904].

9) Aufrecht, Pharmaz. Ztg. **50**, 538 [1905].

10) Spalteholz, Chem.-Ztg. **33**, 181—182 [1909].

11) Schmatolla, Chem.-Ztg. **33**, 284 [1909].

12) Utz, Apoth.-Ztg. **21**, 763 [1906].

13) Arnold, Zeitschr. f. Medizinalbeamte **21**, 305 [1908].

14) Deiter, Veröffentl. a. d. Gebiete d. Militär-sanitätswesens **38**, 73 [1908], **41** 38—46 [1909].

15) Herzog, Pharmaz. Ztg. **53**, 8, 141 [1908].

16) Eger, Pharmaz. Ztg. **52**, 1049 [1907].

17) Richter, Apoth.-Ztg. **24**, 170 [1909]. — Warnecke, Apoth.-Ztg. **24**, 650 [1909]. — Rapp, Apoth.-Ztg. **24**, 642 [1909]. — Keller, Apoth.-Ztg. **24**, 849 [1909].

18) Blyth u. Goodban, The Analyst **32**, 154 [1907]; Chem. Centralbl. **1908**, I, 661.

19) Laubenheimer, Habilitationsschrift Gießen 1909.

20) Jonescu, Biochem. Zeitschr. **1**, 399 [1906].

21) Blumenthal, Biochem. Zeitschr. **1**, 135 [1906]. — Tollens, Zeitschr. f. physiol. Chemie **67**, 154 [1910]. — Stern, Zeitschr. f. physiol. Chemie **68**, 52 [1910].

22) Kretschmer, Diss. Berlin 1911.

23) Wohlgemuth, Berl. klin. Wochenschr. **43**, 508 [1906].

Als Oxydationsprodukte wurden isoliert nach p-Kresol p-Oxybenzoesäure, nach o-Kresol Hydrotoluchinon¹⁾.

Als letale Dosen der Kresole werden angegeben für Kaninchen p-Kresol 0,3 g, o-Kresol 0,45 g, m-Kresol 0,5 g pro Kilogramm Tier²⁾.

Für	Katzen	p-Kresol	0,08 g	o-Kresol	0,09 g	m-Kresol	0,12 g	pro Kilogramm ³⁾
„	Mäuse	„	0,15 g	„	0,35 g	„	0,45 g	„ „ 3)
„	Frösche	„	0,15 g	„	0,20 g	„	0,25 g	„ „ 3)
„	Hunde	„	0,5—0,7 g	„	0,75 g	„	0,64—1,0 g	„ „ 4)

Die Giftwirkung hängt ab von dem momentanen Zustand des Magens. Bei gefültem Magen wird die Resorption verlangsamt, ja verhindert durch unlösliche Kresolverbindungen mit Fleischeiweiß usw. An der Magen- und Darmschleimhaut machen schon 1—2proz. Lösungen Epithelschädigungen. Stärkere Konzentrationen bringen starke Verschorfungen hervor. Die Resorption erfolgt durch die Blutbahn. Schon wenige Minuten nach Einverleibung von genügenden Mengen von 1—3proz. Lysollösung sind Kresole im Pfortaderblut nachzuweisen, durch ausgedehnte Zerstörung der Bestandteile des Pfortaderblutes und der Gefäßintima⁵⁾. Die Pfortader führt die Kresole zur Leber. Diese sucht, obgleich sie selbst infolge hochgradiger Zellenveränderungen, die bis zum totalen Zellschwund gehen kann, schwer geschädigt wird, die Kresole durch Kuppelung mit Glucuron- und Schwefelsäure unschädlich zu machen. Ist die Menge der Kresole zu groß, so dringen dieselben in die Gehirnlipoide ein, was nach heftigem Erregungszustand Lähmung und Tod zur Folge hat. Auch die Gallenabsonderung scheint für die Unschädlichmachung der Kresole im Organismus von Bedeutung zu sein. Die Galle entzieht der Leber große Mengen Kresols und bringt sie in den Darm zurück. Hier werden sie verdünnt, resorbiert und der Leber in weniger großer Konzentration wieder zugeführt⁴⁾. Blumenthal und Jacoby haben quantitative Bestimmungen der Kresolmengen, welche sich in der Gehirnschubstanz von mit Lysol vergifteten Kaninchen fanden, ausgeführt. Die dabei gefundenen Resultate zeigten, daß die Kresolmengen im Gehirn unabhängig von der vergiftenden Lysolmenge waren, und führten die Verfasser zu dem Schlusse, daß der Tod der Tiere eintritt durch Eindringen von Kresol in die Gehirnschubstanz und zwar in dem Augenblick, in welchem eine ganz bestimmte Menge Kresol in der Nervenschubstanz aufgespeichert ist. Verdünnt man das Lysol vor der Eingabe mit Öl anstatt mit Wasser, so findet man bei gleicher zugeführter Menge von Lysol nach gleicher Zeit sehr viel weniger Lysol im Gehirn der Versuchstiere⁵⁾. Blumenthal faßt die Kresole als echte Zellengifte auf. Nach seiner Anschauung geschieht das Eindringen in die Zellen durch Vermittlung der Lipoide und die Zellen bilden dann aus ihren Eiweiß- und Kohlehydratvorräten Schwefel- und Glucuronsäure, um so auch ihrerseits an der Entgiftung der eingedrungenen Kresole teilzunehmen⁶⁾.

Über die Desinfektionskraft des Rohkresols haben Fischer und Koske⁷⁾ gearbeitet. Vergleichende Versuche über die desinfizierende Wirkung von Lysol und div. Desinfektionsmitteln, die Phenole oder Kresole enthalten, siehe Saito⁸⁾. Der Desinfektionswert der drei Kresole scheint ziemlich der gleiche zu sein⁹⁾. Andere Autoren konstatieren, daß das m-Kresol die beiden andern Isomeren an Desinfektionskraft übertrifft¹⁰⁾. Die Desinfektionskraft der Kresole wird durch Zusatz von Säuren, namentlich von Oxalsäure, erheblich verstärkt. o-Kresol steht in der Desinfektionskraft etwas hinter der m- und p-Verbindung zurück¹¹⁾. Eine 5proz. Lysollösung tötet die Winterer der Phylloxera¹²⁾.

1) Baumann u. Herter, Zeitschr. f. physiol. Chemie **1**, 264 [1877/78]. — Preuße, Zeitschr. f. physiol. Chemie **5**, 57 [1880].

2) Meili, Inaug.-Diss. Bern 1891.

3) Tollens, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **52**, 239 [1905].

4) Wandel, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **56**, 165 [1907]; Kongr. f. inn. Medizin **24**, 317 [1907].

5) Blumenthal u. Jacoby, Biochem. Zeitschr. **7**, 39 [1907].

6) Blumenthal, Deutsche med. Wochenschr. **1906**, 1283.

7) Fischer u. Koske, Arbeiten a. d. Kaiserl. Gesundheitsamt **19**, 157, 603 [1902].

8) Saito, Desinfektion **1**, 267—274 [1908].

9) Rapp, Apoth.-Ztg. **22**, 643 [1907]; **23**, 737 [1908]. — Schneider, Archiv f. Hyg. **67**, 1 [1908].

10) Schütz, Hyg. Rundschau **6**, 289 [1896]. — Seybold, Zeitschr. f. Hyg. u. Infektionskrankheiten **29**, 384 [1898]. — Laubenheimer, Habilitationsschrift Gießen 1909.

11) Hailer, Arbeiten a. d. Kaiserl. Gesundheitsamt **33**, 500 [1910].

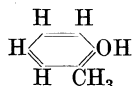
12) Cautin, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **138**, 178 [1904]; **139**, 1232 [1904].

Pflanzenphysiologisch werden die folgenden Zahlen als Grenzwerte für die Wachstumshemmung von Lupinenwurzeln angegeben. o-Kresol $\frac{1}{800}$ Mol. pro Liter, o-Kresol + 1 NaOH $\frac{1}{400}$, m-Kresol $\frac{1}{800}$, m-Kresol + 1 NaOH $\frac{1}{400}$, p-Kresol $\frac{1}{1600}$, p-Kresol + 1 NaOH $\frac{1}{1600}$ Mol. pro Liter¹⁾.

o-Kresol, o-Methyl-phenol.

Mol.-Gewicht 108,06.

Zusammensetzung: 77,74% C, 7,46% H.



Vorkommen: Als o-Kresolschwefelsäure im Pferdeharn²⁾, im Menschenharn³⁾. Dieses Vorkommen ist nicht einwandfrei bewiesen⁴⁾. Im Holzteerkresot⁵⁾. Im Grünnaphthakresot aus Schieferöl⁶⁾.

Bildung: Bei der Fäulnis von Eiweiß (?⁷⁾). Bei der Destillation von Berberin mit Zinkstaub⁸⁾. Beim Schmelzen von o-Toluolsulfosäure mit Kali⁹⁾. Beim Behandeln von Carvacrol mit Phosphorpenoxyd¹⁰⁾. Beim Behandeln von Campher mit Zinkchlorid (?¹¹⁾).

Darstellung: S. unter Kresole S. 561.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Krystalle. Schmelzp. 30°, Siedep. 190,8°; $D_{65,6} = 1,0053$, $D_0 = 1,0578$ (flüssig¹²⁾); Siedep._{i. d.} = 191°, $D_{15}^{15} = 1,0511$, $D_{25}^{25} = 1,0477$. Magnetisches Drehungsvermögen 13,38 bei 16°¹³⁾. Siedep._{717,8} = 187,5—188°, $D_{41,4} = 1,0292$, $D_{55,0} = 1,0174$, $D_{107,6} = 0,9704$, $D_{150,0} = 0,9296$, Oberflächenspannung $\gamma_{41,4} = 36,21$, $\gamma_{55,0} = 34,66$, $\gamma_{107,6} = 29,18$, $\gamma_{150,0} = 24,70$ ¹⁴⁾. Capillaritätskonstante¹⁵⁾. Molekulares Brechungsvermögen 53,64¹⁶⁾. Lösungswärme in Wasser —2,08 Cal., Neutralisationswärme durch Natronlauge 8,19 Cal.¹⁷⁾. Molekulare Verbrennungswärme 883,0 Cal.¹⁸⁾. Dampfspannungskurve¹⁹⁾. Siedep. 187,0°, $D_4^{20} = 1,0482$. Mittlere Kompressibilität 42,24²⁰⁾. Refraktion₁₅₀ = 1,5492²¹⁾. Dielektrizitätskonstante 5,65²²⁾. Assoziationsfaktor 1,12²³⁾. Unlöslich in verdünntem Ammoniak (Unterschied von Phenol). 100 T. Wasser lösen 2,5 T.²⁴⁾. Gibt beim Schmelzen mit Ätzkali Salicylsäure²⁵⁾. Liefert mit konz. Schwefelsäure in der Wärme o-Kresol-5-sulfonsäure, in der Kälte entsteht daneben o-Kresol-3-sulfonsäure²⁶⁾.

1) True u. Hunkel, Botan. Centralbl. **76**, 289 [1898].

2) Preuße, Zeitschr. f. physiol. Chemie **2**, 235 [1878/79].

3) Brieger, Zeitschr. f. physiol. Chemie **4**, 204 [1880].

4) Baumann, Zeitschr. f. physiol. Chemie **3**, 250 [1879].

5) Béhal u. Choay, Bulletin de la Soc. chim. [3] **11**, 701 [1894].

6) Gray, Chem. Centralbl. **1902**, II, 608.

7) Baumann u. Brieger, Zeitschr. f. physiol. Chemie **3**, 149 [1879].

8) Scholtz, Archiv d. Pharmazie **236**, 536 [1898].

9) Engelhardt u. Latschinow, Zeitschr. f. Chemie **1869**, 620.

10) Kekulé, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **7**, 1006 [1874].

11) Reuter, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 624 [1883].

12) Pinette, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **243**, 37 [1888].

13) Perkin, Journ. Chem. Soc. London **69**, 1239 [1896].

14) Bolle u. Guye, Journ. de Chim. Phys. **3**, 38 [1905]; Chem. Centralbl. **1905**, I, 868.

15) Feustel, Annalen d. Physik [4] **16**, 88 [1905]. — Renard u. Guye, Journ. de Chim. Phys. **5**, 81 [1907].

16) Eykman, Recueil d. travaux chim. des Pays-Bas **12**, 177 [1893].

17) Berthelot, Annales de Chim. et de Phys. [6] **7**, 201 [1886].

18) Stohmann, Rodatz u. Herzberg, Journ. f. prakt. Chemie [2] **34**, 312 [1886].

19) Kahlbaum, Zeitschr. f. physikal. Chemie **26**, 614 [1898].

20) Richards u. Mathews, Journ. Amer. Chem. Soc. **30**, 10 [1908].

21) Utz, Chem. Centralbl. **1906**, II, 1286.

22) Mathews, Chem. Centralbl. **1906**, I, 224. — Philip u. Haynes, Journ. Chem. Soc. **87**, 1002 [1905].

23) Hewitt u. Winmill, Chem. Centralbl. **1907**, I, 1573.

24) Gruber, Archiv f. Hyg. **1893**, 619.

25) Gräbe u. Kraft, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 796 [1906].

26) Claus u. Jackson, Journ. f. prakt. Chemie [2] **38**, 333 [1888].

Wird durch Tyrosinase oxydiert¹⁾. Bei der Reduktion nach Sabatier bei 190—210° entsteht Methylcyclohexanol-(1, 2)²⁾. Durch Einwirkung von H₂O₂ entstehen Toluhydrochinon und Toluchinon³⁾. o-Kresol gibt mit Natriumhypobromidlösung eine dunkelbraune, mit NH₃ und NaOBr eine grüne Färbung. Die p-Verbindung wird nicht gefärbt⁴⁾.

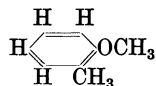
Salze und Derivate: NaO—C₆H₄—CH₃. Dargestellt aus Natriumalkoholat und Kresol. Farblose, sehr hygroskopische Masse⁵⁾.

Al(OC₆H₄CH₃)₃. Wird durch Kochen von o-Kresol mit Aluminium als amorphe Masse erhalten⁶⁾.

Ba(OC₆H₄CH₃)₂. Löslich in 1,5 T. Wasser von 100°⁷⁾.

o-Kresol-pikrat 2C₆H₄(OH)(CH₃) + 3 C₆H₂(OH)(NO₂)₃. Orangegelbe Nadeln. Schmelzp. 88°. m- und p-Kresol liefern kein Pikrat⁸⁾.

o-Kresol-methyläther C₈H₁₀O



Siedep. 171,3°, D₀ = 0,9957⁹⁾. D₁₅¹⁵ = 0,9851, D₂₅²⁵ = 0,9781, Magnetisches Drehungsvermögen 15,19 bei 14,3°¹⁰⁾. Siedep. 166—167°¹¹⁾.

o-Kresol-äthyläther C₉H₁₂O = C₂H₅O · C₆H₄CH₃. Siedep. 180—181°, D = 0,9577¹²⁾.

o-Kresol-normal-propyläther C₁₀H₁₄O = (C₃H₇O)C₆H₄CH₃. Siedep. 204,1°, D₀ = 0,9517⁹⁾.

o-Kresol-normal-butyläther C₁₁H₁₆O = (C₄H₉O)C₆H₄CH₃. Siedep. 223,0°, D₀ = 0,9437⁹⁾.

o-Kresol-normal-heptyläther C₁₄H₂₂O = (C₇H₁₅O)C₆H₄CH₃. Siedep. 277,5°, D₀ = 0,9243⁹⁾.

o-Kresol-normal-octyläther C₁₅H₂₄O = (C₈H₁₇O)C₆H₄CH₃. Siedep. 292,9°, D₀ = 0,9231⁹⁾.

o-Tolyl-äther, o-Kresyloxyd C₁₄H₁₄O = (CH₃C₆H₄)₂O. Entsteht bei der trockenen Destillation von Aluminiumkresylat. Flüssig. Siedep. 272—278°¹³⁾, 274°¹⁴⁾, D_{24,3} = 1,047¹³⁾.

o-Kresol-isoamyläther C₁₂H₁₈O = (C₅H₁₁O)C₆H₄CH₃. Siedep. 210—215°, D₂₀ = 0,9839. [α]_D²⁰ = 3,86°¹⁵⁾.

o-Kresyl-glucosid C₁₃H₁₈O₆ = (C₆H₁₁O₅)C₆H₄CH₃. Entsteht aus Acetochlorhydrose und o-Kresolkalium in Alkohol. Nadeln aus Wasser. Schmelzp. 163—165°¹⁶⁾.

Di-o-kresyl-carbonat C₁₅H₁₄O₃ = CO(OC₆H₄CH₃)₂. Entsteht aus o-Kresol, Ameisensäure und Chlorkohlenoxyd in Pyridinlösung. Aus Alkohol Nadeln. Schmelzp. 60°¹⁷⁾.

o-Kresyl-chlor-acetat C₉H₉O₂Cl = C₆H₄(CH₃)(OCOCH₂Cl). Farbloses Öl. Siedep. im Vakuum 147°¹⁸⁾.

Tri-o-kresyl-phosphat-dichlorid Cl₂P(OC₆H₄CH₃)₃. Aus o-Kresol und PCl₅. Gelbbraunes Öl. Zersetzt sich bei 180°¹⁹⁾.

Tri-o-kresylphosphat C₂₁H₂₁PO₄ = PO(OC₆H₄CH₃)₃. Entsteht aus o-Kresol und PCl₅. Flüssig²⁰⁾.

1) Chodat, Chem. Centralbl. **1907**, II, 1430.

2) Sabatier u. Senderens, Annales de Chim. et de Phys. [8] **4**, 374 [1905].

3) Henderson u. Boyd, Journ. Chem. Soc. **97**, 1660 [1910].

4) Dehn u. Scott, Journ. Amer. Chem. Soc. **30**, 1420 [1908].

5) Bischoff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 1249 [1900].

6) Gladstone u. Tribe, Journ. Chem. Soc. London **49**, 26 [1886].

7) Gödike, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 3044 [1893].

8) Riehm, D. R. P. **53307**.

9) Pinette, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **243**, 37 [1888].

10) Perkin, Journ. Chem. Soc. **69**, 1240 [1896].

11) Sabatier u. Mailhe, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **151**, 361 [1910].

12) Städel, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **217**, 41 [1883].

13) Gladstone u. Tribe, Journ. Chem. Soc. London **49**, 27 [1886].

14) Sabatier u. Mailhe, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **151**, 493 [1910].

15) Welt, Annales de Chim. et de Phys. [7] **6**, 139 [1895].

16) Ryan, Journ. Chem. Soc. London **75**, 1056 [1899].

17) Einhorn u. Hollandt, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **301**, 115 [1898].

18) Einhorn u. Hütz, Archiv d. Pharmazie **240**, 634 [1902].

19) Autenrieth u. Geyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 155 [1908].

20) Heim, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 1767 [1883].

o-Kresyl-arseniat $\text{As}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3$. Dunkelbraune Flüssigkeit. Siedep.₃₀ über 360° ¹⁾.
o-Kresol-arsinsäure $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})\text{AsO}(\text{OH})_2$. Aus Wasser weiße Säulen + 1 Mol. H_2O . Schmelzp. 180° , wasserfrei 222° ²⁾.

o-Kresyl-phenylurethan $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{NO}_2 = [(\text{C}_6\text{H}_5)\text{NHCOO}]\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$. Aus Alkohol lange seideglänzende Nadeln. Schmelzp. 145° ³⁾.

o-Kresyl-diphenylurethan $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NCOO}]\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$. Aus o-Kresol und Diphenylharnstoff. Schmelzp. $72-73^\circ$ ⁴⁾.

o-Kresyl- α -naphthylurethan $(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NHCOO})\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$. Entsteht aus o-Kresol und Naphthylisocyanat. Schmelzp. unsharp 145° ⁵⁾.

o-Kresol-monoglycerinäther $[\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_2\text{O}]\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$. Aus o-Kresol, Glycerin und geschmolzenem Natriumacetat. Aus Benzolpetroläther seideglänzende Nadeln. Schmelzp. 66° ⁶⁾.

Di-o-kresol-glycerinäther $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_3 = [(\text{C}_7\text{H}_7\text{O})\text{CH}_2]_2\text{CH}(\text{OH})$. Gelbliches Öl. Siedep. 296° (?) ⁷⁾. Zwischenprodukt $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4[\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{Cl}]$. Siedep.₁₄ = 165° ⁷⁾.

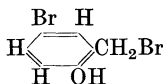
5-Chlor-o-kresol $\text{C}_7\text{H}_7\text{ClO} = (\text{OH})\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{Cl} \cdot \text{CH}_3$. Entsteht beim Einleiten von Chlorgas in die gut gekühlte, mit etwas Eisendraht versetzte eisessigsäure Lösung von o-Kresol. Schmelzp. 33° , Siedep. 220° ⁸⁾. Aus o-Kresol und SO_2Cl_2 . Aus Petroläther Nadeln. Schmelzp. $48-49^\circ$, Siedep. $220-225^\circ$ ⁹⁾.

3, 5-Dichlor-o-kresol $\text{C}_7\text{H}_6\text{Cl}_2\text{O} = (\text{OH})\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{Cl}_2 \cdot \text{CH}_3$. Entsteht beim Einleiten von Chlor in siedendes o-Kresol¹⁰⁾, aus o-Kresol und SO_2Cl_2 ¹¹⁾. Aus heißem Wasser Nadeln. Schmelzp. 55° ¹⁰⁾.

5-Brom-o-kresol $\text{C}_7\text{H}_7\text{BrO} = (\text{OH})\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{Br} \cdot \text{CH}_3$. Entsteht wie das 5-Chlor-o-kresol beim Bromieren des o-Kresols. Aus Alkohol lange Nadeln. Schmelzp. 64° , Siedep. 235° ⁸⁾. Schmelzp. 64° ¹²⁾.

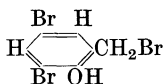
3, 5-Dibrom-o-kresol $\text{C}_7\text{H}_6\text{Br}_2\text{O} = (\text{OH})\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_2\text{CH}_3$. Entsteht aus o-Kresol und 2 Mol. Bromwasser. Aus Alkohol Krystalle. Schmelzp. $56-57^\circ$ ¹³⁾, 57° ¹⁴⁾.

1¹, 5-Dibrom-o-kresol, 2 Oxy-5-brombenzyl-bromid $\text{C}_7\text{H}_6\text{Br}_2\text{O}$



Entsteht aus Saligenin und Brom in Chloroform. Nadeln. Schmelzp. 98° ¹⁵⁾.

1¹, 3, 5-Tribrom-o-kresol, 2 Oxy-3, 5-dibrombenzylbromid $\text{C}_7\text{H}_5\text{OBr}_3$



Entsteht aus Saligenin und einem großen Überschuß von Brom in Chloroform. Aus Eisessig Nadeln. Schmelzp. 98° ¹⁵⁾.

3, 4, 5-Tribrom-o-kresol $\text{C}_7\text{H}_5\text{Br}_3\text{O} = (\text{OH})\text{C}_6\text{HBr}_3\text{CH}_3$. Entsteht bei der Bromierung von o-Kresol in Chloroform oder CCl_4 bei Gegenwart von Eisen. Aus Petroläther Nadeln. Schmelzp. 79° ¹⁵⁾.

1) Lang, Mackey u. Gortner, Journ. Chem. Soc. London **93**, 1372 [1908].

2) Benda u. Kahn, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 1678 [1908].

3) Leuckart, Journ. f. prakt. Chemie [2] **41**, 319 [1890].

4) Herzog, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 1833 [1907].

5) Neuberg u. Hirschberg, Biochem. Zeitschr. **27**, 342 [1910].

6) Zivkovic, Monatshefte f. Chemie **29**, 953 [1908].

7) Zunino, Chem. Centralbl. **1909**, I, 1556. — Boyd u. Marle, Journ. Chem. Soc. **97**, 1790 [1910].

8) Claus u. Jackson, Journ. f. prakt. Chemie [2] **38**, 328 [1888].

9) Peratoner u. Condorelli, Gazzetta chimica ital. **28**, I, 211 [1898].

10) Claus, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 1601 [1883]; **19**, 927 [1886].

11) Martini, Gazzetta chimica ital. **29**, II, 60 [1899].

12) Zincke, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **350**, 274 [1906].

13) Werner, Bulletin de la Soc. chim. **46**, 278 [1886]. — Claus u. Jackson, Journ. f. prakt. Chemie [2] **38**, 326 [1888].

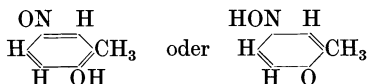
14) Zincke, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **350**, 275 [1906]. — Autenrieth u. Beuttel, Archiv d. Pharmazie **248**, 126 [1910].

15) Auwers u. Büttner, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **302**, 142 [1898].

3, 4, 5, 6-Tetrabrom-o-kresol $C_7H_4OBr_4 = (OH)C_6Br_4CH_3$. Entsteht durch Einwirkung von Brom mit 1% Aluminium auf o-Kresol¹⁾. Aus Eisessig Nadeln. Schmelzp. 206—207°¹⁾, 207—208°²⁾, 205°³⁾, 207—208°⁴⁾.

Dijod-o-kresol $C_7H_6J_2O = (OH)C_6H_2J_2CH_3$. Entsteht aus o-Kresol in wässriger-ammoniakalischer Lösung und festem Jod. Nadeln. Schmelzp. 69,5°⁵⁾.

5-Nitroso-o-kresol, Toluchinon-oxim $C_7H_7NO_2$



Entsteht beim Versetzen einer Lösung von 1 T. o-Kresol in 30—40 T. Wasser mit der theoretischen Menge Nitrosylsulfat⁶⁾, beim Erwärmen von Toluchinon mit salzsaurem Hydroxylamin⁷⁾. Aus Wasser lange Nadeln. Schmelzp. 134—135° unter Zersetzung.

3-Nitro-o-kresol $C_7H_7NO_3 = (OH)C_6H_3(NO_2)CH_3$. Entsteht neben 5-Nitro-o-kresol beim Eintropfen einer o-Kresollösung in Eisessig in ein kalt gehaltenes Gemisch von 3 T. Salpetersäure (D=1,4) und 6 T. Eisessig⁸⁾. Aus verdünntem Alkohol lange, gelbe Prismen. Schmelzp. 69,5°. Unlöslich in Wasser. Mit Wasserdampf flüchtig.

4-Nitro-o-kresol $C_7H_7NO_3 = (OH)C_6H_3(NO_2)CH_3$. Entsteht aus 4-Nitro-2-toluidin und salpetriger Säure. Aus Ligroin lange, feine gelbe Nadeln. Schmelzp. 118°⁹⁾.

5-Nitro-o-kresol $C_7H_7NO_3 = (OH)C_6H_3(NO_2)CH_3$. Entsteht aus 5-Nitro-2-toluidin durch salpetrige Säure oder durch Kochen mit konz. Natronlauge¹⁰⁾. Entsteht neben 3-Nitro-o-kresol (s. dieses)¹¹⁾. Aus Wasser feine, seideglänzende Nadeln. Nach dem Trocknen bei 100° Schmelzp. 94,6—95°¹⁰⁾, 79—85°¹²⁾. Mit Wasserdämpfen nicht flüchtig.

6-Nitro-o-kresol $C_7H_7NO_3 = (OH)C_6H_3(NO_2)CH_3$. Entsteht aus 6-Nitro-2-toluidin und salpetriger Säure. Aus Wasser gelbe, wollige Nadelchen. Schmelzp. 142—143°. Schmeckt intensiv süß¹²⁾.

3, 5-Dinitro-o-kresol $C_7H_6N_2O_5 = (OH)C_6H_2(NO_2)_2CH_3$. Entsteht aus 5-Nitro-2-toluidin durch Behandeln mit salpetriger Säure und nachfolgendem Nitrieren¹³⁾. Beim Nitrieren von o-Kresol¹⁴⁾. Aus Alkohol lange, gelbe Prismen. Schmelzp. 85,8°, 86—87°¹⁵⁾.

3-Amino-o-kresol $C_7H_9NO = (OH)C_6H_3(NH_2)CH_3$. Entsteht durch Reduktion von 3-Nitro-o-kresol¹⁶⁾.

4-Amino-o-kresol $C_7H_9NO = (OH)C_6H_3(NH_2)CH_3$. Entsteht durch Reduktion von 4-Nitro-o-kresol. Farblose Blättchen oder Nadeln. Schmelzp. 159—161°¹⁷⁾.

5-Amino-o-kresol $C_7H_9NO = (OH)C_6H_3(NH_2)CH_3$. Entsteht durch Reduktion von 5-Nitro-o-kresol mit Zinn und Salzsäure¹⁸⁾, durch Reduktion von 5-Nitroso-o-kresol¹⁹⁾, durch Elektrolyse von m-Nitrotoluol in konz. Schwefelsäure²⁰⁾. Aus Benzol kleine Blättchen. Schmelzp. 172—173° und nach dem Sublimieren 174—175°¹⁹⁾.

1) Auwers u. Anselmino, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 3595 [1899].

2) Bodroux, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **126**, 1283 [1898].

3) Zincke, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **350**, 275 [1906]. — Autenrieth u. Beuttel, Archiv d. Pharmazie **248**, 126 [1910].

4) Bonneaud, Bulletin de la Soc. chim. [4] **7**, 779 [1910].

5) Willgerodt u. Kornblum, Journ. f. prakt. Chemie [2] **39**, 295 [1889].

6) Nölting u. Kohn, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 370 [1884]. — Bridge u. Morgan, Amer. Chem. Journ. **20**, 766 [1898].

7) Goldschmidt u. Schmid, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 2063 [1884].

8) Hofmann u. Miller, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 568 [1881]. — Rapp, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **224**, 175 [1884].

9) Nölting, Witt u. Grandmougin, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 3636 [1890].

10) Neville u. Winther, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 2978 [1882].

11) Hirsch, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 1512 [1885].

12) Ullmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 1961 [1884].

13) Nölting u. Salis, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 987 [1881].

14) Nölting u. Salis, Annales de Chim. et de Phys. [6] **4**, 105 [1885].

15) Cazeneuve, Bulletin de la Soc. chim. [3] **17**, 201 [1900].

16) Hofmann u. Miller, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 570 [1881].

17) Nölting u. Collin, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 270 [1884].

18) Neville u. Winther, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 2979 [1882].

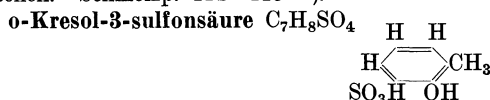
19) Nölting u. Kohn, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 365 [1884].

20) Gattermann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 1930 [1894].

6-Amino-o-kresol $C_7H_9NO = (OH)C_6H_3(NH_2)CH_3$. Entsteht durch Reduktion von 6-Nitro-o-kresol. Nadelchen. Schmelztp. 124—128°¹⁾.

o-Kresol-azobenzol $C_{13}H_{12}N_2O = (OH) \cdot C_6H_3 \cdot (NNC_6H_5)CH_3$. Entsteht aus Anilinitrat, o-Kresol, Kaliumnitrit und Salzsäure. Goldglänzende Blättchen oder Nadeln. Schmelztp. 128—130°^{2) 3)}.

o-Kresol-disazobenzol $C_{19}H_{16}N_4O = (OH)C_6H_2(NNC_6H_5)_2CH_3$. Entsteht aus 2 Mol. Diazobenzolchlorid und o-Kresol in alkalischer Lösung. Aus siedendem Alkohol rotbraune Blättchen. Schmelztp. 114—115°³⁾.



Entsteht neben 5-Sulfonsäure aus o-Kresol und Vitriolöl in der Kälte. Aus Wasser kleine Nadelchen⁴⁾.

o-Kresol-4-sulfonsäure $C_7H_8SO_4 = (OH)C_6H_3(SO_3H)CH_3$. Entsteht aus o-Kresol und Vitriolöl auf dem Wasserbad⁵⁾. Aus o-Toluidin-4-sulfonsäure⁶⁾. Amorph.

o-Kresol-5-sulfonsäure $C_7H_8SO_4 = (OH) \cdot C_6H_3(SO_3H)CH_3$. Entsteht aus o-Kresol und Vitriolöl in der Kälte⁵⁾, aus o-Toluidin-5-sulfonsäure⁷⁾. Zerfließliche Krystalle. Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser.

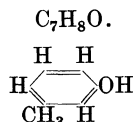
o-Kresyl-schwefelsäure $CH_3C_6H_4O \cdot SO_2OH$. Vorkommen: Im Pferdeharn (?)⁸⁾, siehe Bd. IV, S. 975.

o-Kresol-3, 5-disulfonsäure $C_7H_8S_2O_7 = CH_3C_6H_2(OH)(SO_3H)_2$. Tafeln oder Nadeln⁹⁾. Sirup⁴⁾.

meta-Kresol, m-Methyl-phenol.

Mol.-Gewicht 108,06.

Zusammensetzung: 77,74% C, 7,46% H.



Vorkommen: Im Holzteercreosot¹⁰⁾, im Grünnaphthakreosot¹¹⁾, in diversen Myrrhenölen¹²⁾, im Heerabolmyrrhenöl¹³⁾.

Bildung: Es entsteht aus Thymol beim Erwärmen mit Phosphorpentoxyd¹⁴⁾.

Darstellung: Aus Thymol¹⁵⁾. Ferner s. Kresole S. 561. Zur Darstellung aus Rohkresol benutzt man die Schwerlöslichkeit des m-Kresolcalciums¹⁶⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Erstarrt im Kältegemisch auf Zusatz von festem Phenol und schmilzt dann bei +3—4°¹⁷⁾. Siedep. 202,8°, $D_{00} = 1,0498$ ¹⁸⁾. Siedep._{i.D.} = 202°, $D_{15}^{15} = 1,039$, $D_{25}^{25} = 1,0333$. Magnetisches Drehungsvermögen 12,77

1) Ullmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 1962 [1884].

2) Liebermann u. Kostanecki, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 131, 879 [1884].

3) Nölting u. Kohn, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 365 [1884].

4) Claus u. Jackson, Journ. f. prakt. Chemie [2] **38**, 333 [1888].

5) Hantke, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 3210 [1887].

6) Hayduck, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **174**, 345 [1874].

7) Gerver, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **169**, 386 [1873]. — Neville u. Winther, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **13**, 1946 [1880].

8) Preuße, Zeitschr. f. physiol. Chemie **2**, 355 [1878].

9) Hasse, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **230**, 293 [1885].

10) Béhal u. Choay, Bulletin de la Soc. chim. [3] **11**, 701 [1894].

11) Gray, Journ. Soc. Chem. Ind. **21**, 845 [1902]; Chem. Centralbl. **1902**, II, 608.

12) Lewinsohn, Archiv d. Pharmazie **244**, 412 [1906].

13) von Friedrichs, Archiv d. Pharmazie **245**, 435 [1907].

14) Engelhardt u. Latschinow, Zeitschr. f. Chemie **1869**, 621.

15) Southworth, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **168**, 268 [1873]. — Städel u. Kolb, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **259**, 209 [1890].

16) Ladenburg, D. R. P. 152 652; Chem. Centralbl. **1904**, II, 168.

17) Städel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 3443 [1885].

18) Pinette, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **243**, 40 [1888].

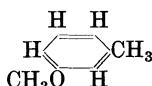
bei 17,9°¹). Molekulares Brechungsvermögen 53,68²). Molekulare Verbrennungswärme 881,0 Cal.³). Spezifische Wärme, Verdampfungswärme⁴). Dampfspannungskurve⁵). Dielektrizitätskonstante 4,95⁶). Assoziationsfaktor $x = 1,48$ ⁷). $D^0 = 1,0702$ und Capillaritätskonstante⁸). m-Kresol ist monomolekular⁹). Refraktion₁₅ = 1,5402¹⁰). Siedep. 201°; $D_4^{20} = 1,0341$; mittlere Kompressibilität 42,58; Oberflächenspannung 36,82¹¹). $D_9 = 1,0495$, $D_{55,4} = 1,0060$, $D_{98,7} = 0,9698$, $D_{153,1} = 0,9211$, Oberflächenspannung $\gamma_t = 37,78$, 33,01, 29,31, 24,01¹²). $D_0 = 1,049$; $\gamma_{16,5} = 39,54$ ¹³). 100 T. Wasser lösen 0,53 T. m-Kresol¹⁴). Beim Schmelzen mit Ätzkali und PbO_2 bei 260° entsteht m-Oxybenzoesäure¹⁵). Durch Einwirkung von H_2O_2 entsteht neben Toluchinon Orcin¹⁶). Es wird durch Tyrosinase oxydiert¹⁷). Bei der Reduktion nach Sabatier entsteht bei 190—210° Methylcyclohexanol-(1, 3)¹⁸). Durch NaOBr entsteht eine hellbraune Färbung, setzt man vorher einen Tropfen NH_3 hinzu, so tritt eine grüne Färbung auf. Die p-Verbindung zeigt keine Färbung¹⁹). Die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid blauviolett bis blau gefärbt.

Salze und Derivate: m-Kresol-aluminium $Al(OC_6H_4CH_3)_3$. Grau bis schwarz gefärbte, glasglänzende Masse von muscheligem Bruch²⁰).

m-Kresol-alloxan $C_4H_2N_2O_4 \cdot (OH)C_6H_4CH_3$. Aus Wasser Nadeln. Färbt sich bei 230° und zersetzt sich bei 270° unter Gasentwicklung²¹).

m-Kresol-phenylhydrazin $CH_3C_6H_4(OH) \cdot H_2NNHC_6H_5$. Lange, dünne Nadelchen. Schmelzp. 36—37°²²).

m-Kresol-methyläther $C_8H_{10}O$



Siedep. 177,2°, $D_0 = 0,9891$ ²³). Molekulare Verbrennungswärme 1057,252 Cal.²⁴). Siedep._{i. d.} = 176,6°, $D_4^4 = 0,9852$, $D_{15}^{15} = 0,9766$, $D_{25}^{25} = 0,9697$. Magnetisches Drehungsvermögen 14,65 bei 14,4°²⁵). Siedep. 176°²⁶).

m-Kresol-äthyläther $C_9H_{12}O = C_2H_5OC_6H_4CH_3$. Siedep. 192°, $D_0 = 0,9650$ ²³).

m-Kresol-normal-propyläther $C_{10}H_{14}O = C_3H_7OC_6H_4CH_3$. Siedep. 210,6°. $D_0 = 0,9484$ ²³).

m-Kresol-normal-butyläther $C_{11}H_{16}O = C_4H_9OC_6H_4CH_3$. Siedep. 229,2°. $D_0 = 0,9407$ ²³).

m-Kresol-normal-heptyläther $C_{14}H_{22}O = (C_7H_{15}O)C_6H_4CH_3$. Siedep. 238,2°. $D_0 = 0,9202$ ²³).

1) Perkin, Journ. Chem. Soc. **69**, 1239 [1896].

2) Eykman, Recueil d. travaux chim. des Pays-Bas **12**, 177 [1893].

3) Stohmann, Rodatz u. Herzberg, Journ. f. prakt. Chemie [2] **34**, 313 [1886].

4) Louguinine, Chem. Centralbl. **1900**, I, 451.

5) Kahlbaum, Zeitschr. f. physikal. Chemie **26**, 616 [1898].

6) Philip u. Haynes, Journ. Chem. Soc. **87**, 1002 [1905]. — Mathews, Chem. Centralbl. **1906**, I, 224.

7) Hewitt u. Winmill, Chem. Centralbl. **1907**, I, 1573.

8) Guye u. Baud, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **132**, 1482 [1901]. — Feustel, Annalen d. Physik [4] **16**, 88 [1905]. — Renard u. Guye, Journ. de Chim. Phys. **5**, 81 [1907].

9) Guye u. Mallet, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **134**, 168 [1902].

10) Utz, Chem. Centralbl. **1906**, II, 1286.

11) Richards u. Mathews, Journ. Amer. Chem. Soc. **30**, 10 [1908].

12) Bolle u. Guye, Journ. de Chim. Phys. **3**, 38 [1905]; Chem. Centralbl. **1905**, I, 868.

13) Kremann u. Ehrlich, Monatshefte f. Chemie **28**, 870 [1907].

14) Gruber, Archiv f. Hyg. **1893**, 619.

15) Graebe u. Kraft, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 797 [1906].

16) Henderson u. Boyd, Journ. Chem. Soc. **97**, 1660 [1910].

17) Chodat, Chem. Centralbl. **1907**, II, 1430.

18) Sabatier u. Senderens, Annales de Chim. et de Phys. [8] **4**, 375 [1905].

19) Dehn u. Scott, Journ. Amer. Chem. Soc. **30**, 1420 [1908].

20) Cook, Amer. Chem. Journ. **36**, 545 [1906].

21) Böhringer & Söhne, D. R. P. 107 720; Chem. Centralbl. **1900**, I, 1113.

22) Ciusa u. Bernardi, Chem. Centralbl. **1909**, II, 695; Gazzetta chim. ital. **40**, II, 160 [1910].

23) Pinette, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **243**, 41 [1888].

24) Stohmann, Rodatz u. Herzberg, Journ. f. prakt. Chemie [2] **35**, 24 [1887].

25) Perkin, Journ. Chem. Soc. **69**, 1240 [1896].

26) Sabatier u. Mailhe, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **151**, 361 [1910].

m-Kresol-normal-octyläther $C_{15}H_{24}O = (C_8H_{17}O)C_6H_4CH_3$. Siedep. 298,9°. $D_0 = 0,9191^1$).

m-Tolyl-äther, m-Kresyloxyd $C_{14}H_{14}O = (CH_3C_6H_4)_2O$. Entsteht bei der trockenen Destillation von Aluminiumthymylat. $Al(OC_{10}H_{13})_3$, Siedep. 284—288°²). Entsteht auch bei der Destillation des m-Kresolaluminiums. Siedep.₇₆₀ = 290,5—291,5°, $D_{21} = 1,0323^3$). Siedep. 284°⁴). Mit Wasserdampf flüchtig.

m-Kresol-isoamyläther $C_{12}H_{18}O = (C_5H_{11}O)C_6H_4CH_3$. Siedep. 230—240°. $D_{22} = 0,9422$. $[\alpha]_D = 3,93^\circ$ bei 22°⁵).

Tri-m-kresyl-phosphat-dichlorid $Cl_2P(OC_6H_4CH_3)_3$. Aus m-Kresol und PCl_5 . Zersetzt sich über 200°⁶).

Tri-m-kresyl-phosphit $C_{21}H_{21}O_3P = (CH_3C_6H_4O)_3P$. Entsteht aus m-Kresol und $POCl_3$. Siedep. 235—238°. Siedep.₁₀ = 240—243°⁷). Siedep.₁₇ = 248—256°⁶).

m-Kresyl-arseniat $As(OC_6H_4CH_3)_3$. Dunkelbraune Flüssigkeit. Siedep.₃₀ = 346°. $D = 1,45^8$).

Di-m-kresyl-carbonat $C_{15}H_{14}O_3 = CO(OC_6H_4CH_3)_2$. Entsteht durch Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf in Wasser gelöstes m-Kresolnatrium. Schmelzp. 111°⁹).

m-Kresyl-chloracetat $CH_3C_6H_4(OCOCH_2Cl)$. Siedep.₃₀ = 153°¹⁰).

m-Kresyl-diphenyl-urethan $[(C_6H_5)_2NCOO]C_6H_4CH_3$. Schmelzp. 100—101,5°¹¹).

m-Kresyl- α -naphthyl-urethan $(C_{10}H_7NHCOO)C_6H_4CH_3$. Entsteht aus m-Kresol und Naphthylisocyanat. Spießige Krystalle. Schmelzp. 135—136°¹²).

m-Kresol-glycerinäther $[C_3H_5(OH)_2O]C_6H_4CH_3$. Aus m-Kresol, Glycerin und geschmolzenem Natriumacetat. Aus Benzol, Petroläther farblose Nadeln. Schmelzp. 65°¹³).

Di-m-kresol-glycerinäther $C_{17}H_{20}O_3 = (C_7H_7OCH_2)_2CH(OH)$. Gelbes Öl. Siedep. 253 bis 254° (?)¹⁴).

6-Chlor-m-kresol $C_7H_7OCl = CH_3C_6H_3Cl(OH)$. Entsteht aus m-Kresol und SO_2Cl_2 . Aus Petroläther Nadeln. Schmelzp. 52—53°, Siedep._{757,7} = 235,9¹⁵). In ricinolsaurem Kali gelöst sehr energisches Desinfiziens¹⁶).

Dichlor-m-kresol $C_7H_6Cl_2O = CH_3C_6H_2Cl_2(OH)$. Entsteht beim Einleiten von Chlor in siedendes m-Kresol. Nadeln. Schmelzp. 46°. Mit Wasserdämpfen flüchtig¹⁷).

Trichlor-m-kresol $C_7H_5Cl_3O = CH_3C_6HCl_3(OH)$. Entsteht bei der Destillation von rohem Pentachlorthymol¹⁸). Krystalle. Schmelzp. 96°, Siedep. 270°.

Tetrachlor-m-kresol $C_7H_4Cl_4O = CH_3C_6Cl_4(OH)$. Entsteht bei der Destillation von reinem Pentachlorthymol¹⁸). Nadeln. Schmelzp. 150°.

5-Brom-m-kresol $C_7H_7OBr = CH_3C_6H_3Br(OH)$. Entsteht aus 5-Brom-3-toluidin mittels salpetriger Säure¹⁹). Aus Wasser Nadeln. Schmelzp. 56—57°. Liefert beim Erhitzen mit Kali Orcin.

2, 4, 6-Tribrom-m-kresol $C_7H_5OBr_3 = CH_3C_6HBr_3(OH)$. Entsteht aus m-Kresol und 3 Mol. Bromwasser²⁰), oder von 3 Mol. Brom in Chloroform in Gegenwart von Eisen²¹). Aus Alkohol Nadeln. Schmelzp. 81—82°, 84°²²).

1) Pinette, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **243**, 41 [1888].

2) Gladstone u. Tribe, Journ. Chem. Soc. London **41**, 11 [1882].

3) Cook, Amer. Chem. Journ. **36**, 546 [1906].

4) Sabatier u. Mailhe, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **151**, 493 [1910].

5) Welt, Annales de Chim. et de Phys. [7] **6**, 140 [1895].

6) Autenrieth u. Geyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 156 [1908].

7) Michaelis u. Kaehne, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 1051 [1898].

8) Lang, Mackey u. Gortner, Journ. Chem. Soc. London **93**, 1372 [1908].

9) von Heyden Nachf., D. R. P. 81 375.

10) Fries u. Finck, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 4276 [1908].

11) Herzog, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 1833 [1907].

12) Neuberg u. Hirschberg, Biochem. Zeitschr. **27**, 342 [1910].

13) Zivkovic, Monatshefte f. Chemie **29**, 954 [1908].

14) Zunino, Chem. Centralbl. **1909**, I, 1556.

15) Peratoner u. Condorelli, Gazzetta chimica ital. **28**, I, 213 [1898].

16) Laubenheimer, Habilitationsschrift Gießen 1909.

17) Claus u. Schweitzer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 930 [1886].

18) Lallemand, Jahresber. d. Chemie **1856**, 620.

19) Nevile u. Winther, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 2991 [1882].

20) Werner, Bulletin de la Soc. chim. **46**, 276 [1886].

21) Claus u. Hirsch, Journ. f. prakt. Chemie [2] **39**, 59 [1889].

22) Auwers, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 3382 [1899].

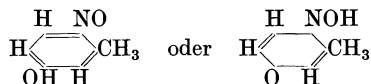
2, 4, 5, 6-Tetrabrom-m-kresol $C_7H_4OBr_4 = CH_3C_6Br_4(OH)$. Entsteht durch Eintragen von m-Kresol oder Thymol in $AlBr_3$ -haltiges Brom¹⁾. Aus Thymol und Brom in Chloroform²⁾. Aus Chloroform Nadeln. Schmelzp. $194^{\circ 1)}$. Schmelzp. $191—192^{\circ 2)}$. Aus Alkohol Nadeln. Schmelzp. $194^{\circ 3)}$.

Jod-m-kresol $C_7H_7OJ = CH_3C_6H_3J(OH)$. Entsteht neben Dijod-m-kresol beim Eintragen von festem Jod in eine Lösung von m-Kresol in konz. wässrigem Ammoniak und Alkohol. Flüssig⁴⁾.

Dijod-m-kresol $C_7H_6OJ_2 = CH_3C_6H_2J_2(OH)$. Entstehung s. Jod-m-kresol. Aus Eisessig lange Nadeln. Schmelzp. $76^{\circ 4)}$.

Trijod-m-kresol $C_7H_5OJ_3 = CH_3C_6HJ_3(OH)$. Krystalle aus Benzol, Ligroin oder Alkohol. Schmelzp. $121,5^{\circ 5)}$.

6-Nitroso-m-kresol, Toluchinon-o-oxim $C_7H_7O_2N$



Entsteht aus m-Kresol und Nitrosylsulfat. Aus Wasser oder Benzol kleine Nadeln, aus Eisessig dicke Prismen. Zersetzungsp. $145—150^{\circ 6)}$, $155—156^{\circ 7)}$. Schmelzp. $155^{\circ 8)}$, $165^{\circ 9)}$.

2-Nitro-m-kresol $C_7H_7NO_2 = CH_3C_6H_3(NO_2)(OH)$. Entsteht neben dem 4- und 6-Nitroderivat bei der Nitrierung von m-Kresol in essigsaurer Lösung. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Die Reindarstellung gelang nicht. — Methyläther. Farblose Krystalle $88—89^{\circ 10)}$.

4-Nitro-m-kresol $C_7H_7NO_2 = CH_3C_6H_3(NO_2)(OH)$. Entsteht neben dem 6- und dem 2-Nitroderivat beim Eintragen einer Eisessiglösung von m-Kresol in ein abgekühltes Gemisch von 400 g Eisessig und 200 g Salpetersäure ($D = 1,5$). Man destilliert im Dampfstrom, wobei das 2- und das 4-Nitroprodukt übergehen¹¹⁾. Die Trennung von 2-Nitro-m-kresol gelingt leicht dadurch, daß das 4-Nitroderivat aus dem Destillat beim Abkühlen auskrystallisiert, während das 2-Nitroderivat gelöst bleibt und ausgeäthert werden muß¹⁰⁾. Aus Benzol gelbe monokline Krystalle. Schmelzp. $56^{\circ 12)}$. Die beste Darstellungstemperatur ist $-5—8^{\circ 10)}$.

5-Nitro-m-kresol $C_7H_7NO_3 + H_2O = CH_3C_6H_3(NO_2)(OH)$. Entsteht aus 5-Nitro-m-toluidin und salpetriger Säure. Schmelzp. $60—62^{\circ}$ (wasserhaltig), $90—91^{\circ}$ (getrocknet)¹³⁾.

6-Nitro-m-kresol $C_7H_7NO_3 = CH_3C_6H_3(NO_2)(OH)$. Darstellung s. 4-Nitro-m-kresol. Aus Wasser feine Nadeln oder lange Säulen. Schmelzp. $129^{\circ 11)}$. Mit Wasserdämpfen nicht flüchtig¹⁰⁾.

2, 4, 6-Trinitro-m-kresol $C_7H_5N_3O_7 = CH_3C_6H(NO_2)_3(OH)$. Entsteht beim Nitrieren von m-Kresol¹⁴⁾. Aus Wasser lange gelbe Nadeln. Schmelzp. $105—106^{\circ 15)}$.

6-Amino-m-kresol $C_7H_9NO = CH_3C_6H_4(NH_2)(OH)$. Entsteht bei der Reduktion von 6-Nitro-m-kresol mit Zinn und Salzsäure. Aus Benzol Warzen. Schmelzp. 174° unter Zersetzung¹⁶⁾.

1) Auwers u. Burrows, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 3041 [1899]. — Boudroux, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **126**, 1283 [1898].

2) Dahmer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **333**, 356 [1904].

3) Bonneaud, Bulletin de la Soc. chim. [4] **7**, 780 [1910].

4) Willgerodt u. Kornblum, Journ. f. prakt. Chemie [2] **39**, 297 [1889].

5) Kalle & Co., D. R. P. 106 504; Chem. Centralbl. **1900**, I, 741. — Bayer & Co., D. R. P. 72 996.

6) Bertoni, Gazzetta chimica ital. **12**, 303 [1882].

7) Farmer u. Hantzsch, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 3108 [1899].

8) Bridge u. Morgan, Amer. Chem. Journ. **20**, 766 [1898].

9) Klages, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 2568 [1899].

10) Khotinsky u. Jacopson-Jacopmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 3097 ff. [1909].

11) Städel, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **217**, 51 [1883]; **259**, 210 [1890].

12) Keller, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **259**, 223 [1890].

13) Nevile u. Winther, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 2986 [1882].

14) Nölting u. Salis, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 987 [1881]. — Beilstein u. Kellner, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **128**, 165 [1863].

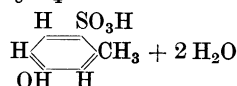
15) Liebermann u. Dorp, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **163**, 101 [1872].

16) Städel u. Kolb, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **259**, 217 [1890].

m-Kresol-azobenzol $C_{13}H_{12}N_2O = (OH)C_6H_3(N_2C_6H_5)CH_3$. Entsteht aus 1 Mol. Diazobenzolchlorid und einer alkalischen Lösung von m-Kresol. Aus Ligroin gelbe Nadeln. Schmelzp. $109^\circ 1$.

m-Kresol-disazobenzol $C_{19}H_{16}N_4O = (OH)C_6H_2(N_2C_6H_5)_2CH_3$. Entsteht wie oben aus 2 Mol. Diazobenzolchlorid. Aus Alkohol rotbraune Blättchen. Schmelzp. $149^\circ 1$.

m-Kresol-6-sulfonsäure $C_7H_8SO_4$



Entsteht beim Erwärmen von m-Kresol mit konz. Schwefelsäure. Aus verdünnter Schwefelsäure in kleinen Blättchen oder Nadeln + $2 \text{H}_2\text{O}$. Die wasserfreie Säure schmilzt bei $118^\circ 2$). Wasserdampf spaltet bei $123\text{--}130^\circ$ die Sulfogruppe ab. Unterschied von p-Kresol³).

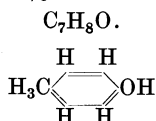
m-Kresyl-schwefelsäure $\cdot \text{CH}_3C_6H_4(\text{OSO}_2\text{OH})$. Vorkommen: Im Pferdeharn (?)⁴) (siehe Bd. IV, S. 975 ff.).

m-Kresol-2-6-disulfonsäure $C_7H_8S_2O_7 = \text{CH}_3C_6H_2(\text{OH})(\text{SO}_3\text{H})_2$. Entsteht aus m-Kresol und konz. H_2SO_4 in der Wärme. Öl²).

para-Kresol, p-Methyl-phenol.

Mol.-Gewicht 108,1.

Zusammensetzung: 77,74% C, 7,46% H.



Vorkommen: Frei im Cassiablütenöl (*Acacia farnesiana*)⁵), im Holzteerkresot⁶), im ätherischen Jasminblütenöl⁷), im ätherischen Katzenpfötchenblütenöl (*Gnaphalium arenarium*)⁸). An Schwefelsäure gebunden in fast allen Harnen.

Städeler⁹) fand neben dem Phenol im Kuhharn eine Substanz, die er Taurylsäure nannte. Engelhardt und Latschinoff¹⁰) vermuten zuerst, daß diese identisch sei mit dem von ihnen dargestellten α -Kresol. Baumann¹¹) beweist die Identität mit p-Kresol, welches als p-Kresolschwefelsäure im Harn enthalten ist. Brieger weist es im Darminhalt nach¹²). Im Menschenharn weist es de Jonge nach¹³). Brieger beweist, daß das p-Kresol die Hauptmenge des aus dem Harn und bei der Fäulnis von Eiweiß erhaltenen Phenolgemisches ausmacht¹⁴). Im Pferdeharn¹⁵). Nach neuesten Untersuchungen enthält der Kuhharn als einziges Phenol p-Kresol neben vielleicht etwas m-Kresol¹⁶).

Bildung: Bei der Fäulnis von Eiweiß¹⁷), von Tyrosin¹⁸), von Hydroparacumarsäure und p-Oxyphenyllessigsäure¹⁹). Bei der Destillation von podocarpinsaurem Calcium

1) Nölting u. Kohn, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 366 [1884].

2) Claus u. Krauß, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 3089 [1887].

3) Raschig, D. R. P. 114 975; Chem. Centralbl. **1900**, II, 1141.

4) Preuße, Zeitschr. f. physiol. Chemie **2**, 356 [1878].

5) Bericht der Firma Schimmel & Co. **1904**, I, 22.

6) Béhal u. Choay, Bulletin de la Soc. chim. [3] **11**, 701 [1894].

7) Elze, Chem.-Ztg. **34**, 912 [1910].

8) Haensel, Chem. Centralbl. **1910**, II, 1539.

9) Städeler, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **77**, 17 [1851].

10) Engelhardt u. Latschinow, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **2**, 447 [1869].

11) Baumann, Archiv f. d. ges. Physiol. **13**; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **9**, 1389 [1876].

12) Brieger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 1027 [1870]; Journ. f. prakt. Chemie [2] **17**, 134 [1878]; Zeitschr. f. physiol. Chemie **3**, 147 [1879].

13) de Jonge, Zeitschr. f. physiol. Chemie **3**, 181 [1879].

14) Brieger, Zeitschr. f. physiol. Chemie **4**, 207 [1880].

15) Preuße, Zeitschr. f. physiol. Chemie **2**, 355 [1878/79].

16) Mooser, Zeitschr. f. physiol. Chemie **63**, 182 [1909].

17) Baumann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 685 [1877]. — Baumann u. Brieger, Zeitschr. f. physiol. Chemie **3**, 147 [1879].

18) Weyl, Zeitschr. f. physiol. Chemie **3**, 312 [1879].

19) Baumann, Zeitschr. f. physiol. Chemie **4**, 317 [1880].

Ca(C₁₇H₂₁O₃)₂¹⁾. Beim Glühen von p-Oxyphenylessigsäure mit Kalk²⁾. Aus p-Toluidin und salpêtriger Säure³⁾. Durch Schmelzen von p-Toluolsulfonsäure mit Kali⁴⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Prismen. Schmelzp. 36°⁵⁾, Siedep. 201,8°; D_{0°} = 1,0522 (flüssig), D_{65,6°} = 0,9962⁶⁾. Molekulares Brechungsvermögen 53,65⁷⁾. Molekulare Verbrennungswärme bei 17° (flüssig) 882,9 Cal.⁸⁾. Siedep._{i.D.} = 202°, D₁₅¹⁵ = 1,039, D₂₅²⁵ = 1,0336. Magnetisches Drehungsvermögen 12,86 bei 17°⁹⁾. n₁₅ = 1,5415¹⁰⁾. Dielektrizitätskonstante 5,48¹¹⁾. Siedep. 200,5°; D₄²⁰ = 1,0347. Kompressibilität 42,14. Oberflächenspannung 36,58¹²⁾. Capillaritätskonstante¹³⁾. p-Kresol ist in Lösungen bis zu 10% nicht wesentlich polymerisiert¹⁴⁾. 100 T. Wasser lösen 1,8 T. p-Kresol¹⁵⁾. Beim Schmelzen mit Ätzkali und PbO₂ bei 200—220° entsteht p-Oxybenzoesäure¹⁶⁾. Durch Einwirkung von H₂O₂ entsteht Homobrenzcatechin¹⁷⁾. Wird durch Tyrosinase oxydiert¹⁸⁾. Bei der Reduktion nach Sabatier bei 190—210° entsteht Methylcyclohexanol-(1,4)¹⁹⁾. Durch sehr lange Einwirkung von Bromwasser in starkem Überschuß entsteht Tribromphenolbrom²⁰⁾. Die wässrige Lösung gibt mit Eisenchlorid eine blaue Färbung.

Salze und Derivate: p-Kresol-Alloxan C₄H₂N₂O₄ · (OH)C₆H₄CH₃. Nadeln aus Wasser, zersetzt sich bei 228—230°²¹⁾.

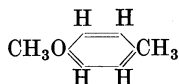
p-Kresol-succinimid C₄H₅O₂N + (OH) · C₆H₄CH₃. Krystalle. Schmelzp. 60—70°²²⁾.

p-Kresol-diquecksilber-diacetat C₆H₂(CH₃)¹ · (OH)⁴ · (HgO · COCH₃)₂⁵ + H₂O. Körnige Krystalle, die sich gegen 200° völlig zersetzen²³⁾.

p-Kresol-quecksilber-chlorid C₆H₃(CH₃)¹(OH)⁴(HgCl)³. Aus Benzol baumartig verzweigte Nadeln. Schmelzp. 166°, zersetzt sich teilweise bei 176° und wird wieder fest bei 183°²³⁾.

p-Kresol-phenylhydrazin CH₃C₆H₄(OH) · H₂NNC₆H₅. Aus Petroläther Krystalle, Schmelzp. 26°²⁴⁾.

p-Kresol-methyläther C₈H₁₀O



Vorkommen: Im Ylang-Ylang, bzw. im Canangaöl (Anona odoratissima)²⁵⁾.

Bildung und physikalische und chemische Eigenschaften: Entsteht beim Kochen von Anisalkohol mit alkoholischem Kali²⁶⁾. Durch Methylierung von p-Kresol²⁷⁾.

1) Oudemans, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **170**, 259 [1873].

2) Salkowski, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 1440 [1879].

3) Grieb, Jahresber. d. Chemie **1866**, 458. — Körner, Zeitschr. f. Chemie **1868**, 326.

4) Würtz, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **144**, 122 [1867]; **156**, 258 [1870]. — Engelhardt u. Latschinow, Zeitschr. f. Chemie **1869**, 618.

5) Barth, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **154**, 358 [1870].

6) Pinette, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **243**, 43 [1888].

7) Eykman, Recueil d. travaux chim. des Pays-Bas **12**, 177 [1893].

8) Stohmann, Rodatz u. Herzberg, Journ. f. prakt. Chemie [2] **34**, 314 [1886].

9) Perkin, Journ. Chem. Soc. London **69**, 1239 [1896].

10) Utz, Chem. Centralbl. **1906**, II, 1286.

11) Philip u. Haynes, Journ. Chem. Soc. **87**, 1003 [1905]. — Mathews, Chem. Centralbl. **1906**, I, 224.

12) Richards u. Mathews, Journ. Amer. Chem. Soc. **30**, 10 [1908].

13) Feustel, Annalen d. Physik [4] **16**, 89 [1905].

14) Mameli, Gazzetta chimica ital. **33**, I, 470 [1903].

15) Gruber, Archiv f. Hyg. **1893**, 619.

16) Graebe u. Kraft, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 797 [1906].

17) Henderson u. Boyd, Journ. Chem. Soc. **97**, 1660 [1910].

18) Chodat, Chem. Centralbl. **1907**, II, 1430. — Bertrand, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **145**, 1353 [1907].

19) Sabatier u. Senderens, Annales de Chim. et de Phys. [8] **4**, 375 [1905].

20) Autenrieth u. Beuttel, Archiv d. Pharmazie **248**, 124 [1910].

21) Böhringer & Söhne, D. R. P. 107 720; Chem. Centralbl. **1900**, I, 1113.

22) van Breukeleveen, Recueil d. travaux chim. des Pays-Bas. **19**, 34 [1900].

23) Dimroth, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 2857 [1902].

24) Ciusa u. Bernardi, Chem. Centralbl. **1909**, II, 695; Gazzetta chim. ital. **40**, II, 161 [1910].

25) Reyhler, Bulletin de la Soc. chim. [3] **11**, 407, 576, 1040 [1894]; **13**, 140 [1895]. —

Bacon, The Philippine Journ. of Sc. **3**, 65 [1908]; Chem. Centralbl. **1908**, II, 946.

26) Cannizzaro u. Körner, Jahresber. d. Chemie **1872**, 387.

27) Vincent, Bulletin de la Soc. chim. **40**, 107 [1883].

Bei der Zersetzung des Anethols durch Hitze¹⁾. Bei der Destillation von Anisoin²⁾. Flüssig. Siedep._{762,3} = 175,5°. $D_4^{175,5} = 0,8236$ ³⁾. Siedep. 175°, $D_0 = 0,9868$ ⁴⁾. Siedep._{i.d.} = 176,5°, $D_4^4 = 0,9844$, $D_{15}^{15} = 0,9757$, $D_{25}^{25} = 0,9689$. Magnetisches Drehungsvermögen 14,71 bei 14,5°⁵⁾. Siedep. 174—176°⁶⁾, 176°⁷⁾.

p-Kresol-äthyläther $C_6H_{12}O = C_2H_5O \cdot C_6H_4CH_3$. Flüssig. Siedep. 186—188°⁸⁾, $D_0 = 0,8744$ ⁹⁾. Siedep. 189,8°, $D_0 = 0,9662$ ⁴⁾. Molekulare Verbrennungswärme 1213,12 Cal.¹⁰⁾.

p-Kresol-normal-propyläther $C_{10}H_{14}O = C_3H_7O \cdot C_6H_4CH_3$. Siedep. 210,4°. $D_0 = 0,9497$ ⁴⁾.

p-Kresol-normal-butyläther $C_{11}H_{16}O = C_4H_9O \cdot C_6H_4CH_3$. Siedep. 229,5°. $D_0 = 0,9419$ ⁴⁾.

p-Kresol-normal-heptyläther $C_{14}H_{22}O = C_7H_{15}O \cdot C_6H_4CH_3$. Siedep. 283,3°. $D_0 = 0,9228$ ⁴⁾.

p-Kresol-normal-octyläther $C_{15}H_{24}O = C_8H_{17}O \cdot C_6H_4CH_3$. Siedep. 298°. $D_0 = 0,9199$ ⁴⁾.

p-Tolyl-äther, p-Kresyloxyd $C_{14}H_{14}O = (CH_3C_6H_4)_2O$. Entsteht bei der trocknen Destillation von p-Kresolaluminium $Al(OC_6H_7)_3$. Prismen. Schmelzpt. 50°¹¹⁾, Siedep. 285°⁷⁾.

Tri-p-kresyl-phosphat-dichlorid $Cl_2P(OC_6H_4CH_3)_3$. Aus p-Kresol und PCl_5 . Gelbliches Öl¹²⁾. Zersetzungstemperatur 200—210°¹³⁾.

Tri-p-kresyl-phosphit $C_{21}H_{21}O_3P = (CH_3C_6H_4O)_3P$. Entsteht aus p-Kresol und PCl_3 . Siedep.₁₀ = 250—255°¹²⁾; Siedep.₂₅ = 265—270°¹³⁾.

Di-p-kresylphosphat $C_{14}H_{15}O_4P = (CH_3C_6H_4O)_2POOH$. Entsteht neben dem Triphosphat aus p-Kresol, $POCl_3$ und überschüssiger Natronlauge¹⁴⁾.

Tri-p-kresyl-phosphat $C_{21}H_{21}PO_4 = (CH_3C_6H_4O)_3PO$. Entsteht aus p-Kresol und PCl_5 ¹⁴⁾. Aus p-Kresol, $POCl_3$ und Natronlauge¹⁵⁾. Aus Äther Tafeln. Schmelzpt. 77,5—78°¹⁶⁾, 76°¹²⁾. Passiert den Organismus unverändert¹⁵⁾.

p-Kresyl-arseniat $As(OC_6H_4CH_3)_3$. Braune Flüssigkeit. Siedep.₃₀ = über 360°. $D = 1,46$ ¹⁷⁾.

p-Kresyl-acetat $C_9H_{10}O_2 = (CH_3COO)C_6H_4CH_3$. Vorkommen: Eventuell im Ylang-Ylangöl (Unona odoratissima)¹⁸⁾. Entsteht aus p-Kresolkalium und Acetylchlorid¹⁹⁾. Aus p-Kresol und Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von etwas Schwefelsäure²⁰⁾. Siedep._{i.d.} = 213°, $D_4^0 = 1,0657$ ²¹⁾. Siedep. 208—209°²⁰⁾.

p-Kresyl-chloracetat $CH_3C_6H_4(OCOCH_2Cl)$. Siedep.₄₅ = 162°. Schmelzpt. 32°²²⁾.

Laurinsaurer p-Kresylester $C_{19}H_{30}O_2 = C_{12}H_{23} \cdot O_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Schmelzpt. 28°. Siedep.₁₅ = 219,5°²³⁾.

Myristinsaurer p-Kresylester $C_{21}H_{34}O_2 = C_{14}H_{27} \cdot O_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Schmelzpt. 39°. Siedep.₁₅ = 239,5°²³⁾.

Palmitinsaurer p-Kresylester $C_{23}H_{38}O_2 = C_{16}H_{31} \cdot O_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Schmelzpt. 47°. Siedep.₁₅ = 258°²³⁾.

1) Orndorff, Terrasse u. Morton, Amer. Chem. Journ. **19**, 863 [1897].

2) Orndorff u. Morton, Amer. Chem. Journ. **23**, 198 [1900].

3) Schiff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 561 [1886].

4) Pinette, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **243**, 44 [1888].

5) Perkin, Journ. Chem. Soc. London **69**, 1240 [1896].

6) Alleman, Amer. Chem. Journ. **31**, 26 [1904].

7) Sabatier u. Mailhe, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **151**, 493 [1910].

8) Engelhardt u. Latschinow, Zeitschr. f. Chemie **1869**, 619.

9) Fuchs, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **2**, 624 [1869].

10) Stohmann, Rodatz u. Herzberg, Journ. f. prakt. Chemie [2] **35**, 25 [1887].

11) Gladstone u. Tribe, Journ. Chem. Soc. London **41**, 9 [1882].

12) Michaelis u. Kaehne, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 1051 [1898].

13) Autenrieth u. Geyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 155 [1908].

14) Autenrieth, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 2374 [1897].

15) Wolkow, Zeitschr. f. Chemie **1870**, 322.

16) Heim, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 1766 [1883].

17) Lang, Mackey u. Gortner, Journ. Chem. Soc. **93**, 1372 [1908].

18) Darzens, Bulletin de la Soc. chim. [3] **27**, 83 [1902].

19) Fuchs, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **2**, 626 [1869].

20) Thiele u. Winter, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **311**, 356 [1900].

21) Orndorff, Amer. Chem. Journ. **10**, 372 [1888].

22) Fries u. Finck, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 4276 [1908].

23) Krafft u. Bürger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 1378 [1884].

Stearinsaurer p-Kresylester $C_{25}H_{42}O_2 = C_{18}H_{35} \cdot O_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Schmelzp. 54° . Siedep.₁₅ = 276° ¹⁾).

Fumarsäure-di-p-kresylester $C_{18}H_{16}O_4 = C_4H_2O_2(OC_6H_4CH_3)_2$. Entsteht aus Fumarsäurechlorid und p-Kresol. Schmelzp. 162° ²⁾).

p-Kresol-glycidäther $C_{10}H_{12}O_2 = (CH_3C_6H_4O)CH_2CH-\underset{\text{O}}{\text{CH}_2}$

Entsteht aus p-Kresol, Natronlauge und Epichlorhydrin. Aus Benzol und Alkohol weiße Krystalle. Schmelzp. 88° ³⁾. Siedep.₂₀₀ = 210° ⁴⁾. Siedep.₂₀ = $165-166^\circ$ ⁵⁾).

p-Kresol-glycerinäther $[C_3H_5(OH)_2O]C_6H_4CH_3$. Entsteht aus p-Kresol, Glycerin und geschmolzenem Natriumacetat. Aus Benzolpetroläther weiße Nadeln. Schmelzp. $73-74^\circ$ ⁶⁾).

Di-p-kresol-glycerinäther $C_{17}H_{20}O_3 = [(CH_3C_6H_4O)CH_2]_2CH(OH)$. Entsteht aus p-Kresol, Epichlorhydrin und Natriumäthylat. Aus Alkohol umkrystallisiert Schmelzp. 88° ⁴⁾. Zwischenprodukt ⁷⁾).

p-Kresyl-glucosid $C_{13}H_{18}O_6 = (C_6H_{11}O_5O)C_6H_4CH_3$. Entsteht aus Acetochloroglucose, p-Kresol und KOH in abs. Alkohol. Nadeln. Schmelzp. $175-177^\circ$ ⁸⁾).

p-Kresyl-phenylurethan $C_{14}H_{13}NO_2 = [(C_6H_5)NHCOO]C_6H_4CH_3$. Aus Alkohol glänzende Blättchen. Schmelzp. 114° ⁹⁾).

p-Kresyl-diphenylurethan $[(C_6H_5)_2NCOO]C_6H_4CH_3$. Entsteht aus p-Kresol und Diphenylarnstoffchlorid in Pyridin. Schmelzp. $93-94^\circ$ ¹⁰⁾).

p-Kresyl- α -naphthylurethan $[C_{10}H_7NHCOO]C_6H_4CH_3$. Entsteht aus p-Kresol und Naphthylisocyanat. Tafelförmige Blättchen. Schmelzp. $150-151^\circ$. Sintert bei 120° ¹¹⁾).

3-Chlor-p-kresol $C_7H_7ClO = (OH)C_6H_3ClCH_3$. Entsteht beim Einleiten von trockenem Chlor in trockenes p-Kresolnatrium ¹²⁾, aus p-Kresol und SO_2Cl_2 ¹³⁾. Siedep. $195-196^\circ$, $D_{25} = 1,2106$. Siedep. $194-195^\circ$ ¹⁴⁾, Siedep.₂₄ = $98-108^\circ$ ¹⁵⁾).

3, 5 ¹⁶⁾-Dichlor-p-kresol $C_7H_6Cl_2O = (OH)C_6H_2Cl_2CH_3$. Entsteht beim Einleiten von Chlor in siedendes p-Kresol ¹⁷⁾. Aus Ligroin lange durchsichtige Nadeln. Schmelzp. 39° . Entsteht auch aus p-Kresol und 2 Mol. SO_2Cl_2 ¹³⁾. Aus Ligroin weiße Nadeln. Schmelzp. 39° , Siedep. $235-240^\circ$ ¹⁴⁾. Aus Wasser Nadelchen, Siedep.₂₇ = $130-136^\circ$, Schmelzp. 59° ¹⁵⁾).

Trichlor-p-kresol $C_7H_5Cl_3O = (OH)C_6HCl_3CH_3$. Entsteht bei der Chlorierung von p-Kresol in CCl_4 in Gegenwart von Eisen neben dem Mono- und dem Dichlorkresol. Aus Eisessig oder Benzin Nadeln. Schmelzp. $66-67^\circ$ ¹⁴⁾).

Tetrachlor-p-kresol $C_7H_4Cl_4O = (OH)C_6Cl_4CH_3$. Entsteht bei der Chlorierung von p-Kresol in Eisessiglösung neben den anderen Chlorkresolen. Aus Benzin und Benzol glänzende weiße Nadeln. Schmelzp. 190° ¹⁴⁾).

3-Brom-p-kresol $C_7H_7BrO = (OH)C_6H_3BrCH_3$. Entsteht neben Dibromkresol, wenn man auf trockenes p-Kresolnatrium trockenes Brom in CS_2 einwirken läßt ¹²⁾. Siedep. 213 bis 214° , $D_{24,5} = 1,5468$. Schmelzp. $17-18^\circ$ ¹²⁾. Siedep. $218-219^\circ$ ¹⁸⁾. Mit Wasserdämpfen flüchtig.

3, 5-Dibrom-p-kresol $C_7H_6Br_2O = (OH)C_6H_2Br_2CH_3$. Entsteht durch Bromieren von p-Kresol in Eisessig bei Gegenwart von Eisen ¹⁹⁾. Spießförmige glänzende Nadeln.

1) Krafft u. Bürger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 1378 [1884].

2) Anschütz u. Wirtz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 1948 [1885].

3) Cohn u. Plohn, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 2601 [1907].

4) Lindeman, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 2148 [1891].

5) Fourneau, D. R. P. 228 205; Chem. Centralbl. **1910**, II, 1790.

6) Zivkovic, Monatshefte f. Chemie **29**, 955 [1908].

7) Boyd u. Marle, Journ. Chem. Soc. **97**, 1790 [1910].

8) Ryan, Journ. Chem. Soc. **75**, 1056 [1899].

9) Leuckart, Journ. f. prakt. Chemie [2] **41**, 319 [1890].

10) Herzog, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 1833 [1907].

11) Neuberg u. Hirschberg, Biochem. Zeitschr. **27**, 343 [1910].

12) Schall u. Dralle, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 2528 [1884].

13) Mazzara u. Lamberti, Gazzetta chimica ital. **26**, II, 399 [1896]. — Peratoner u. Vitale, Gazzetta chimica ital. **28**, I, 217 [1898].

14) Zincke, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **328**, 278 ff. [1903].

15) Autenrieth u. Mühlinghaus, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 4103, 4104 [1906].

16) Bertozzi, Gazzetta chimica ital. **29**, II, 36 [1899].

17) Claus u. Riemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 1599 [1883].

18) Zincke u. Wiederhold, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **320**, 203 [1901].

19) Thiele u. Eichwede, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **311**, 374 [1900].

Schmelzp. 49° ¹⁾. Entsteht auch aus dem 3, 5-Dibrom-p-kresolbrom durch Einwirkung von Alkohol, Aceton oder Reduktionsmitteln. Farblose Krystalle. Schmelzp. 54° ²⁾. Aus Chloroform farblose Nadeln. Schmelzp. 49° ³⁾. Mit Wasserdämpfen flüchtig.

3, 5-Dibrom-p-kresolbrom $C_7H_5OBr_3 = (OBr)C_6H_2Br_2CH_3$. Entsteht durch Einwirkung von Bromwasser in geringem Überschuß auf p-Kresol. Gelbe Nadeln und Blättchen. Schmelzp. $102-105^{\circ}$ ²⁾.

Tribrom-p-kresol $C_7H_5OBr_3$. Entsteht, wenn man den durch Einwirkung von Kaliumbromidbromatlösung auf p-Kresol entstehenden Niederschlag mit 5 proz. Jodkaliumlösung schüttelt. Aus Eisessig farblose Nadeln. Schmelzp. 142° . Aus Chloroform hellgelbe Nadeln. Schmelzp. 139° ³⁾.

Tetrabrom-p-kresol, Tribrom-p-kresolbrom $C_7H_4Br_4O = (OBr)C_6HBr_3CH_3$. Entsteht beim Versetzen von p-Kresol mit überschüssigem Bromwasser⁴⁾. Kleine Blättchen. Schmelzp. $108-110^{\circ}$ unter Bromentwicklung. Bei Bromierung in Gegenwart von etwas Eisenpulver. Aus heißem Benzin Schmelzp. 102° ¹⁾.

2, 3, 5, 6-Tetrabrom-p-kresol $C_7H_4Br_4O = (OH)C_6Br_4CH_3$. Entsteht durch Einwirkung von Brom mit 1% Aluminium auf p-Kresol. Aus Alkohol oder Chloroform Nadeln. Schmelzp. $198-199^{\circ}$ ⁵⁾. Aus Eisessig dicke glänzende Nadeln. Schmelzp. 196° ¹⁾, $198-199^{\circ}$ ⁶⁾.

2-Jod-p-kresol $C_7H_7JO = (OH)C_6H_3J(CH_3)$. Entsteht aus p-Kresolquecksilberjodid durch Einwirkung von Jod. Aus Petroläther Nadeln. Schmelzp. 35° , Siedep.₁₂ = 117° ⁷⁾.

3-Jod-p-kresol $C_7H_7JO = (OH)C_6H_3JCH_3$. Entsteht bei der Einwirkung von Jod in CS₂ auf trockenes p-Kresolnatrium in der Siedehitze. Gleichzeitig entsteht Dijod-p-kresol. Beide mit Wasserdämpfen flüchtig. Flüssig⁸⁾.

Dijod-p-kresol $C_7H_6J_2O = (OH)C_6H_2J_2CH_3$. Entsteht neben dem Monojodprodukt. Schmelzp. $61-61,5^{\circ}$ ⁸⁾.

2-Nitro-p-kresol $C_7H_7NO_3 = (OH)C_6H_3(NO_2)CH_3$. Entsteht aus 2-Nitro-p-toluidinsulfat und salpetriger Säure. Aus Äther harte, gelbe Prismen. Schmelzp. $77-77,4^{\circ}$ ⁹⁾.

3-Nitro-p-kresol $C_7H_7NO_3 = (OH)C_6H_3(NO_2)CH_3$. Entsteht aus 3-Nitro-p-toluidin und konz. Natronlauge⁹⁾ oder salpetriger Säure¹⁰⁾, bei der vorsichtigen Nitrierung von p-Kresol¹¹⁾. Gelbe platte Nadeln. Schmelzp. $33,5^{\circ}$; aus Alkohol Krystalle $32,5^{\circ}$; Siedep._{7,5} = $114,5^{\circ}$, Siedep.₂₂ = 125° ; $D_4^{38,6} = 1,2399$; $n_D^{38,6} = 1,5763$ ¹²⁾. Mit Wasserdämpfen flüchtig.

2, 6-Dinitro-p-kresol $C_7H_6N_2O_5 = (OH)C_6H_2(NO_2)_2CH_3$. Entsteht beim Diazotieren von 2-Nitro-p-toluidin. Aus Wasser feine gelbe Nadeln. Zersetzt sich in der Hitze, ohne zu schmelzen (Knecht)⁹⁾.

3, 5-Dinitro-p-kresol $C_7H_6N_2O_5 = (OH)C_6H_2(NO_2)_2CH_3$. Entsteht aus p-Kresol in Eisessig bei der Nitrierung mit starker Salpetersäure (Frische)¹¹⁾. Aus verdünntem Alkohol gelbe Nadeln. Schmelzp. 85° (Städel)¹¹⁾, $80,5^{\circ}$ ¹³⁾.

2-Amino-p-kresol $C_7H_9NO = (OH)C_6H_3(NH_2)CH_3$. Entsteht durch Reduktion des 2-Nitro-p-kresols durch Zinn und Salzsäure (Knecht)⁹⁾¹⁴⁾. Krystalle. Schmelzp. $144,5^{\circ}$ ¹⁵⁾, 135° ¹⁶⁾.

1) Zincke u. Wiederhold, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **320**, 203 [1901].

2) Autenrieth u. Beuttel, Archiv d. Pharmazie **248**, 123 [1910].

3) Siegfried u. Zimmermann, Biochem. Zeitschr. **29**, 375 [1910].

4) Baumann u. Brieger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 804 [1879]. — Werner, Bulletin de la Soc. chim. **46**, 278 [1886].

5) Bodroux, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **126**, 1283 [1898].

6) Bonneaud, Bulletin de la Soc. chim. [4] **7**, 780 [1910].

7) Dimroth, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 2859 [1902].

8) Schall u. Dralle, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 2533 [1884].

9) Knecht, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **215**, 87 [1882]. — Neville u. Winther, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 2980 [1882].

10) Nölting u. Wild, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 1339 [1885]. — Brasch u. Freyss, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 1960 [1891].

11) Armstrong u. Thorpe, Jahresber. d. Chemie **1876**, 452. — Hofmann u. Miller, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 573 [1881]. — Städel, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **217**, 53 [1883]. — Frische, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **224**, 138 [1884].

12) De Vries, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **28**, 276 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, II, 980.

13) Chamberlain, Amer. Chem. Journ. **19**, 533 [1897].

14) Wallach, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 2833 [1882].

15) Maassen, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 610 [1884].

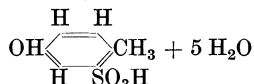
16) Auwers u. Eisenlohr, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **369**, 223 [1909].

3-Amino-p-kresol $C_7H_9NO = (OH)C_6H_3(NH_2)CH_3$. Entsteht durch Reduktion von 3-Nitro-p-kresol oder von p-Kresolazobenzol durch Zinn und Salzsäure¹⁾. Aus Äther rhombische Krystalle. Schmelzpt. 135°²⁾.

p-Kresol-3-azobenzol $C_{13}H_{14}N_2O = (OH)C_6H_3(N_2C_6H_5)CH_3$. Entsteht aus Anilinnitrat, p-Kresol und KNO_2 . Goldglänzende Blättchen. Schmelzpt. 108—109°³⁾.

p-Kresol-disazobenzol $C_{19}H_{16}N_4O = (OH)C_6H_2(N_2C_6H_5)_2CH_3$. Entsteht aus p-Aminoazobenzol, Salzsäure und Natriumnitrit. Aus Eisessig kleine braune Nadeln. Schmelzpt. 160°²⁾⁴⁾.

p-Kresol-2-sulfonsäure $C_7H_8SO_4$



Entsteht beim Erwärmen von p-Diazotoluol-o-sulfonsäure mit Wasser. Lange Nadeln. Schmelzpt. 98,5°, 187—188° (wasserfrei)⁵⁾.

p-Kresol-3-sulfonsäure $C_7H_8SO_4 = (OH)C_6H_3(SO_3H)CH_3$. Aus p-Kresol und rauchender Schwefelsäure⁶⁾¹⁰⁾. Krystallisiert aus Schwefelsäure⁷⁾. Wasserdampf spaltet bei 140—160°⁸⁾.

p-Kresyl-schwefelsäure $C_7H_8SO_4 = CH_3C_6H_4OSO_2OH$. Vorkommen: Im Tier- und Menschenharn⁹⁾ (siehe Bd. IV, S. 975 ff.).

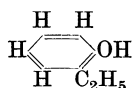
p-Kresol-3, 5-disulfonsäure $C_7H_8S_2O_7 = (OH)C_6H_2(SO_3H)_2CH_3$. Entsteht aus p-kresol-sulfonsaurem Kalium und rauchender Schwefelsäure¹⁰⁾.

p-Kresol-2 (oder 6), 3-disulfonsäure $C_7H_8S_2O_7$. Entsteht aus p-Toluidindisulfonsäure mit salpetriger Säure. Krystalle¹¹⁾.

o-Phlorol, 2-Äthylphenol.

Mol.-Gewicht 122,1.

Zusammensetzung: 78,62% G, 8,25% H.



Vorkommen: Im Holzteercreosot¹²⁾.

Bildung: Es entsteht durch Reduktion und folgende Diazotierung von o-Nitroäthylbenzol³⁾, bei der Reduktion von Cumaron (neben Hydrocumaron) mittels Natrium und Alkohol¹⁴⁾, bei der Destillation von phloretinsaurem Barium mit Kalk¹⁵⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Erstarrt nicht bei -18° . Siedep. 210,78° (korr.). Siedep.₇₅₆ = 206,5—207,5°. $D_0 = 1,0371$ ¹³⁾. Gibt mit Eisenchlorid eine violett-blaue Färbung. Beim Schmelzen mit Kali entsteht Salicylsäure und m-Oxybenzoesäure.

Salze und Derivate: Bariumsalz $Ba(OC_6H_4 \cdot C_2H_5)_2 + 2H_2O$. Blättchen. Zersetzungspunkt 100°.

o-Äthylphenol-methyläther $C_9H_{12}O = CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot C_2H_5$. Entsteht bei der Destillation von Ammoniakgummiharz mit Zinkstaub. Siedep. 185°¹⁵⁾.

1) Wagner, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **7**, 1270 [1874].

2) Nölting u. Kohn, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 360 [1884].

3) Liebermann u. Kostanecki, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 131, 878 [1884].

4) Nölting u. Kohn, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 354 [1884].

5) Jønsen, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **172**, 237 [1874].

6) Pechmann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **173**, 203 [1874].

7) Raschig, D. R. P. 112 545; Chem. Centralbl. **1900**, II, 463.

8) Raschig, D. R. P. 114 975; Chem. Centralbl. **1900**, II, 1141.

9) Baumann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **9**, 1389 [1876].

10) Engelhardt u. Latschinow, Zeitschr. f. Chemie **1869**, 620.

11) Richter, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **230**, 322 [1885].

12) Béhal u. Choay, Bulletin de la Soc. chim. [3] **11**, 702 [1894].

13) Suida u. Plohn, Monatshefte f. Chemie **1**, 175 [1880]. — Béhal u. Choay, Bulletin de la Soc. chim. [3] **11**, 209 [1894].

14) Alexander, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 2410 [1892].

15) Oliveri, Gazzetta chimica ital. **13**, 264 [1883].

o-Äthylphenol-äthyläther $C_{10}H_{14}O = C_2H_5O \cdot C_6H_4 \cdot C_2H_5$. Entsteht aus o-Jodphenetol und Äthyljodid. Siedep. 189—192°¹⁾.

Dibrom-o-äthylphenol $C_8H_8Br_2O = (OH)C_6H_3Br \cdot C_2H_4Br$. Entsteht aus o-Phlorol und überschüssigem Brom in der Kälte²⁾.

Nitro-o-äthylphenol $C_8H_9NO_3 = (OH)C_6H_3(NO_2) \cdot C_2H_5$. Entsteht als Nebenprodukt bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Amidoäthylbenzol. Gelbes Öl. Siedep. 212 bis 215°²⁾.

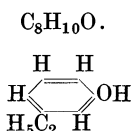
Dinitro-o-äthylphenol $C_8H_8N_2O_5 = (OH)C_6H_2(NO_2)_2C_2H_5$. Entsteht beim Eintragen von o-Phlorol in kalte, rauchende Salpetersäure²⁾.

o-Äthylphenol-sulfonsäure $C_8H_{10}SO_3 = (OH)C_6H_3(SO_3H)C_2H_5$. Entsteht beim Auflösen von o-Phlorol in konz. Schwefelsäure. Das Ba-Salz bildet perlmutterglänzende Blättchen²⁾.

m-Phlorol, 3-Äthylphenol.

Mol.-Gewicht 122,1.

Zusammensetzung: 78,62% C, 8,25% H.



Vorkommen: Im Arnica wurzelöl (*Arnica montana* L.), wahrscheinlich als Methyläther und als Isobuttersäureester³⁾.

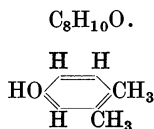
Physikalische und chemische Eigenschaften: Siedep. 224—225°. $D_{12} = 1,015^3$.

Derivate: 3-Phlorol-äthyläther $C_{10}H_{14}O = C_2H_5 \cdot C_6H_4(OC_2H_5)$. Siedep. 215—217°. $D_{18} = 0,9323^3$.

1, 2-Xylenol-(4), 1, 2-Dimethyl-phenol-(4).

Mol.-Gewicht 122,1.

Zusammensetzung: 78,62% C, 8,25% H.



Vorkommen: Im Steinkohlenteeröl⁴⁾, im Grünnaphthakreosot aus Schieferöl⁵⁾.

Bildung: Es entsteht aus 1, 2, 4-Xylolsulfonsäure bei der Kalischmelze⁶⁾ oder aus 1, 2, 4-Xylidin und salpetriger Säure⁷⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Aus Wasser sehr lange Nadeln, aus Alkohol rhombische Oktaeder. Schmelzp. 65°. Siedep.₇₅₇ = 225°. Molekulare Verbrennungswärme 1035,4 Cal.⁸⁾.

Salze und Derivate: $(NaO)C_6H_3(CH_3)_2$. Große, flache Nadeln.

1, 2-Xylenol-4-methyläther $C_9H_{12}O = (CH_3O)C_6H_3(CH_3)_2$. Flüssig. Siedep._{i. D.} = 204—205°⁹⁾.

1, 2-Xylenol-4-äthyläther $C_{10}H_{14}O = (C_2H_5O)C_6H_3(CH_3)_2$. Flüssig. Siedep. 218° (korr.)⁹⁾.

1) Jannasch u. Hinrichsen, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 1824 [1898].

2) Suida u. Plohn, Monatshefte f. Chemie **1**, 175 [1880]. — Béhal u. Choay, Bulletin de la Soc. chim. [3] **11**, 309 [1894].

3) Sigel, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **170**, 345, 353—355 [1873].

4) Schulze, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 410 [1887].

5) Gray, Journ. Soc. Chem. Ind. **21**, 845 [1902]; Chem. Centralbl. **1902**, II, 608.

6) Jacobsen, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 28 [1878].

7) Jacobsen, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 161 [1884].

8) Stohmann, Rodatz u. Herzberg, Journ. f. prakt. Chemie [2] **34**, 316 [1886].

9) Moschner, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 743 [1900].

3, 5, 6-Tribrom-1, 2-xylenol-(4) $C_8H_7OBr_3 = (OH)C_6Br_3(CH_3)_2$. Aus Alkohol feine Nadeln. Schmelzp. $169^{\circ} 1)$, $171^{\circ} 2)$.

1, 3, 5, 6-Tetrabrom-1, 2-xylenol-(4) $C_8H_6OBr_4 = (CH_2Br)(CH_3)C_6Br_3(OH)$. Entsteht aus 1, 2-Xylenol-(4) und Brom bei Gegenwart von Eisessig. Silbergraue Nadeln. Schmelzp. $173^{\circ} 3)$.

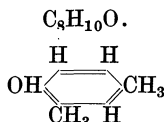
3, 5-Dinitro-1, 2-xylenol-(4) $C_8H_8N_2O_3 = (OH)C_6H(NO_2)_2(CH_3)_2$. Aus Alkohol gelbe Nadeln. Schmelzp. $126-127^{\circ} 4)$.

1, 2, 4-Xylenol-sulfonsäure $C_8H_{10}SO_4 = (OH)C_6H_2(SO_3H)(CH_3)_2$. Entsteht aus 1, 2, 4-Xylenol und Schwefelsäure. Das Ba-Salz charakteristisch¹⁾.

1, 3-Xylenol-(4), 1, 3-Dimethyl-phenol-(4).

Mol.-Gewicht 122,1.

Zusammensetzung: 78,62% C, 8,25% H.



Vorkommen: Im Holzteerkreosot⁵⁾.

Bildung: Es entsteht bei der Kalischmelze des 1, 3-xylyl-4-sulfosauren Kaliums¹⁾, beim Erhitzen von Oxymesitylensäure mit konz. Salzsäure⁶⁾, aus 1, 3-Xylidin-(4) und salpetriger Säure⁷⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schmelzp. 26° . Siedep._{i. D.} = $211,5^{\circ} 8)$. Siedep.₅₀ = $136^{\circ} 9)$. $D_0 = 1,0362$. Molekulare Verbrennungswärme $1037,5$ Cal.¹⁰⁾. Sehr wenig löslich in Wasser. Eisenchlorid färbt die wässrige Lösung blau. Bei der Kalischmelze entstehen 4-Oxytoluyl-3-säure und 4-Oxyisophtalsäure¹¹⁾.

Salze und Derivate: $NaO \cdot C_6H_3(CH_3)_2$. Leicht löslich in konz. Natronlauge¹⁾.

1, 3-Xylenol-4-methyläther $C_9H_{12}O = (CH_3O)C_6H_3(CH_3)_2$. Siedep._{i. D.} = $192^{\circ} 1)$. Siedep.₇₄₂ = $186^{\circ} 12)$.

1, 3-Xylenol-4-acetat $C_{10}H_{12}O_2 = (CH_3COO)C_6H_3(CH_3)_2$. Flüssig. Siedep._{i. D.} = $226^{\circ} 1)$.

Dibrom-1, 3-xylenol-(4) $C_8H_8Br_2O = (OH)C_6HBr_2(CH_3)_2$. Lange, feine Nadeln. Schmelzp. $73^{\circ} 1)$.

Tribrom-1, 3-xylenol-(4) $C_8H_7Br_3O = (OH)C_6Br_3(CH_3)_2$. Aus Alkohol lange Nadeln. Schmelzp. $179^{\circ} 1)$; $178-179^{\circ} 13)$.

1, 2, 5, 6-Tetrabrom-1, 3-xylenol-(4) $C_8H_6Br_4O = (CH_2Br)(CH_3)C_6Br_3(OH)$. Entsteht aus Xylenol und Brom in Eisessig neben dem Pentabromid. Aus Ligroin Nadeln. Schmelzp. $135-136^{\circ} 13) 14)$.

1, 3', 2, 5, 6-Pentabrom-1, 3-xylenol-(4) $C_8H_5Br_5O = (CH_2Br)_2C_6Br_3(OH)$. Aus Eisessig Nadeln. Schmelzp. $172^{\circ} 14) 15)$.

1) Jacobsen, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 28 [1878].

2) Auwers u. Rapp, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **302**, 160 [1898].

3) Auwers u. Rovaart, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **302**, 100 [1898]. — Auwers u. v. Erggelet, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 3032 [1899]. — Auwers, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 4256 [1901].

4) Nölting u. Pick, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 3158 (1888).

5) Béhal u. Choay, Bulletin de la Soc. chim. [3] **11**, 702 [1894].

6) Jacobsen, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 2052 [1878].

7) Harmsen, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **13**, 1558 [1880].

8) Jacobsen, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 3464 [1885].

9) Auwers u. Camphausen, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 1129 [1896].

10) Stohmann, Rodatz u. Herzberg, Journ. f. prakt. Chemie [2] **34**, 317 [1886].

11) Jacobsen, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 374 [1878]. — Graebe u. Kraft, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 797 [1906].

12) Stohmann, Rodatz u. Herzberg, Journ. f. prakt. Chemie [2] **35**, 25 [1887].

13) Auwers u. Ziegler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 2349 [1896].

14) Auwers u. Camphausen, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 1126 [1896]. — Auwers, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 4256 [1901].

15) Auwers u. Hampe, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 2987, 3005 [1899].

5-Nitro-1, 3-xylenol-(4) $C_8H_9NO_3 = (OH)C_6H_2(NO_2)(CH_3)_2$. Entsteht aus 1, 3-Xylenol-(4) und Salpetersäure. Gelbe Nadeln. Schmelzpt. 72° ¹⁾.

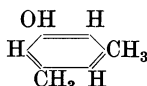
5-Amino-1, 3-xylenol-(4) $C_8H_{11}ON = (OH)C_6H_2(NH_2)(CH_3)_2$. Entsteht durch Reduktion der Nitroverbindung. Aus Alkohol Blättchen. Schmelzpt. $133-134^\circ$ (Franke) ¹⁾.

1, 3-Xylenol-(4)-sulfonsäure $C_8H_{10}SO_4 = (OH)C_6H_2(SO_3H)(CH_3)_2$. Entsteht aus 1, 3-Xylenol-(4) und SO_3HCl . Das Bariumsalz bildet glänzende Tafeln ¹⁾.

1, 3-Xylenol-(5), 1, 3-Dimethyl-phenol-(5).

Mol.-Gewicht 122,1.

Zusammensetzung: 78,62% C, 8,25% H.



Vorkommen: Im Steinkohlenteeröl ²⁾, im Holzteerkreosot ³⁾, im Grünnaphthakreosot aus Schieferöl ⁴⁾.

Bildung: Es entsteht aus 1, 3, 5-Xylidin und salpetriger Säure ⁵⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Aus Wasser feine Nadeln. Schmelzpt. 64° ⁵⁾. 68° ⁶⁾. Siedep. $219,5^\circ$ ⁵⁾. Wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt.

Salze und Derivate: $(NaO) \cdot C_6H_3(CH_3)_2$. Große, glänzende Blätter. Sehr schwer löslich in kalter Natronlauge ⁵⁾.

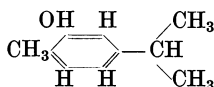
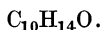
1, 3-Xylenol-5-oxycetal $C_{14}H_{22}O_3 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot [OCH_2 \cdot CH(OC_2H_5)_2]$. Aus 1, 3-Xylenol-(5) und Chloracetal. Siedep. $287-288^\circ$. $D_{20}^{20} = 0,998$ ⁷⁾.

Tribrom-1, 3-xylenol-(5) $C_8H_7Br_3O = (OH)C_6Br_3(CH_3)_2$. Aus Alkohol feine Nadeln. Schmelzpt. $162,5^\circ$ ⁵⁾, 166° ⁶⁾.

Carvacrol, Cymophenol, 1-Methyl-4-methoäthyl-phenol-(2) ⁸⁾.

Mol.-Gewicht 150,11.

Zusammensetzung: 79,94% C, 9,40% H.



Vorkommen: Im Campheröl (Laurus Camphora) ⁹⁾, im Schinusöl (Schinus molle L.) ⁹⁾, im ätherischen Öl von *Monarda punctata* L. („Horse Mint“) ¹⁰⁾ ¹¹⁾, im Öl von *Monarda fistulosa* L. („Wild Bergamot“) ¹¹⁾ ¹²⁾, im ätherischen Öl von *Monarda citriodora* ¹³⁾, im Öl von *Satureja montana* S. ¹⁴⁾, im Bohnen- oder Pfefferkrautöl (*Satureja hortensis* L.) ¹⁵⁾, im Dostenöl

¹⁾ Lako, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **182**, 32 [1876]. — Hodgkinson u. Limpach, Journ. Chem. Soc. **63**, 105 [1893]. — Franke, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **296**, 199 [1897].

²⁾ Schulze, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 410 [1887].

³⁾ Béhal u. Choay, Bulletin de la Soc. chim. [3] **11**, 702 [1894].

⁴⁾ Gray, Journ. Soc. Chem. Ind. **21**, 845 [1902]; Chem. Centralbl. **1902**, II, 608.

⁵⁾ Töhl, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 362 [1885].

⁶⁾ Nölting u. Forel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 2679 [1885].

⁷⁾ Störmer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **312**, 295 [1900].

⁸⁾ Gildemeister u. Stephan, Archiv d. Pharmazie **235**, 589 [1897].

⁹⁾ Bericht der Firma Schimmel & Co. **1902**, II, 21.

¹⁰⁾ Hendricks u. Kremers, Pharm. Archives **2**, 73 [1899].

¹¹⁾ Beck u. Brandel, Pharm. Revue **21**, 109 [1903].

¹²⁾ Kremers, Pharm. Rundschau New York **13**, 207 [1895]. — Melzner u. Kremers, Pharm. Revue **14**, 198 [1896]; Chem. Centralbl. **1897**, II, 41.

¹³⁾ Brandel, Pharm. Revue **22**, 153 [1904]; Chem. Centralbl. **1904**, II, 774.

¹⁴⁾ Haller, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **94**, 132 [1882]; Bericht der Firma Schimmel & Co. **1897**, II, 65.

¹⁵⁾ Jahns, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 816 [1882].

(*Origanum vulgare* L.)¹⁾, im Triester Origanumöl (*Origanum hirtum* Lk.)²⁾, im Smyrnaer Origanumöl (*Origanum smyrnaeum* L.)³⁾, im ätherischen Öl von *Origanum floribundum* Mundy⁴⁾, im Thymianöl (*Thymus vulgaris* L.)⁵⁾, im Quendelöl (*Thymus Serpyllum* L.)⁶⁾, im Öl von *Thymus capitatus* Lk.⁷⁾, im kanadischen Minzöl (*Mentha canadensis* L., „Wild Mint“)⁸⁾, im Krautöl von *Pycnanthemum lanceolatum* Pursh („Mountain Mint“)⁹⁾, im Holzöl von *Thuja articulata* (*Callitris quadrivalvis*) aus Algier¹⁰⁾, vielleicht im Samenöl von *Monodora grandiflora*¹¹⁾, im Origanumöl von Cypern¹²⁾, im Öl aus *Mentha silvestris* L. auf Cypern¹³⁾, im Krautöl von *Thymbra spicata* L.¹⁴⁾.

Bildung: Carvacrol entsteht beim Schmelzen von Cymolsulfonsäure mit Kali¹⁵⁾, aus 1-Methyl-2-amino-4-isopropylbenzol¹⁶⁾, aus 5 T. Campher durch Einwirkung von 1 T. Jod¹⁷⁾ aus Bromcampher und Zinkchlorid¹⁸⁾, aus Carvon und 4% POCl₃¹⁹⁾, aus Carvon und glasiger Phosphorsäure²⁰⁾ beim Kochen von 50 T. salzsaurem Carvon mit 1 T. festem Chlorzink und 20 T. Eisessig²¹⁾, beim Kochen von Thujon oder Tanaceton mit FeCl₃ und verdünnter Essigsäure²²⁾, beim Kochen von Nitrosopinen mit verdünnter Salzsäure²³⁾, beim Kochen von Ketoterpin mit verdünnter Schwefelsäure²⁴⁾, aus Carvon durch Kochen mit Ameisensäure²⁵⁾, aus Carvon über das Carvonhydrat²⁶⁾, beim Erhitzen von Buccocampher mit Salzsäure neben viel Thymol²⁷⁾, durch Erhitzen des durch Oxydation mittels Mercuriacetat aus Pinen entstehenden Ketons mit wasserfreier Oxalsäure²⁸⁾.

Carvacrol bildet sich, wenn man den nach Caron- (C₁₀H₁₆O) Verfüterung ausgeschiedenen Harn mit verdünnter Schwefelsäure kocht aus dem im Körper entstandenen Oxy-caron²⁹⁾.

Zur **Isolierung** aus ätherischen Ölen schüttelt man dieselben mit verdünnten Laugen und zieht die alkalischen Lösungen mit Äther aus. Da Carvacrol selbst aus alkalischen Lösungen in Äther geht, muß man die ätherische Lösung mehrmals mit 10proz. Lauge ausziehen. Alsdann werden die gesammelten alkalischen Lösungen angesäuert, ausgeäthert und der Ätherrückstand fraktioniert.

Bestimmungen: Bestimmungsmethoden in ätherischen Ölen s. Thymol, S. 586.

Zur Unterscheidung von Thymol eignen sich das Carvacrylphenylurethan, Schmelzp. 140° und das Nitrosocarcacrol, Schmelzp. 153°. In fraglichen Fällen verfährt

-
- 1) Jahns, Archiv d. Pharmazie **216**, 277 [1880].
 - 2) Jahns, Archiv d. Pharmazie **215**, 1 [1879]; Jahresber. d. Chemie **1879**, 942.
 - 3) Gildemeister, Archiv d. Pharmazie **223**, 182 [1895].
 - 4) Battandier, Journ. de Pharm. et de Chim. [6] **16**, 536 [1902].
 - 5) Bericht der Firma Schimmel & Co. **1894**, II, 57.
 - 6) Jahns, Archiv d. Pharmazie **216**, 277 [1882]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 819 [1882].
 - 7) Bericht der Firma Schimmel & Co. **1889**, II, 56.
 - 8) Semmler, Ätherische Öle. 1. Aufl. 1907. S. 46.
 - 9) Correll, Pharm. Revue **14**, 32 [1896].
 - 10) Grimal, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **139**, 927 [1904].
 - 11) Leimbach, Wallach-Festschrift S. 502; Chem. Centralbl. **1909**, II, 1870.
 - 12) Pickles, Journ. Chem. Soc. **93**, 866 [1908].
 - 13) Bericht der Firma Schimmel & Co., **1910**, I; Chem. Centralbl. **1910**, I, 1720.
 - 14) Bericht der Firma Schimmel & Co., **1910**, II; Chem. Centralbl. **1910**, II, 1758.
 - 15) Arndt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **1**, 203 [1868]. — Pott, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **2**, 121 [1869]. — H. Müller, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **2**, 130 [1869]. — Jacobsen, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 1060 [1878].
 - 16) Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 3353 [1892].
 - 17) Kékulé u. Fleischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **6**, 934 [1873].
 - 18) R. Schiff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **13**, 1408 [1880].
 - 19) Kreysler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 1704 [1885].
 - 20) Lustig, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 12 [1886].
 - 21) Reyehler, Bulletin de la Soc. chim. [3] **7**, 32 [1892].
 - 22) Wallach, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **286**, 108 [1895].
 - 23) v. Baeyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 647 [1895]. — Mead u. Kremers, Amer. Chem. Journ. **17**, 608 [1895].
 - 24) v. Baeyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 3215 [1898].
 - 25) Klages, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 1517 [1899].
 - 26) Knoevenagel u. Samel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 685 [1906].
 - 27) Semmler u. Mc. Kenzie, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 1163 [1906].
 - 28) Henderson u. Agnew, Journ. Chem. Soc. **95**, 289 [1909].
 - 29) Rimini, Gazzetta chimica ital. **39**, II, 186 [1909].

man nach Baeyer folgendermaßen: Eine alkalische, sehr verdünnte Lösung des Phenols wird mit etwas Natriumnitrit versetzt, angesäuert und über Nacht stehen gelassen. Ist Carvacrol oder Thymol vorhanden, so bilden sich bräunliche oder gelbe Nadeln, welche in NH_3 gelöst und mit verdünnter Essigsäure ausgefällt werden. Ist die zu untersuchende Substanz Thymol, so fällt ein fester amorpher Niederschlag von Nitrosothymol, ist sie Carvacrol, so scheiden sich Öltropfen ab, die sich sehr schnell in deutlich erkennbare Nadeln verwandeln¹⁾.

Physiologische Eigenschaften: Physiologisch verhält sich das Carvacrol durchaus dem Thymol ähnlich. Kaninchen scheiden es nach der Verfütterung an Glucuronsäure gekuppelt aus²⁾. Pflanzenphysiologisch wird als Grenzwert für die Wachstumshemmung von Lupinenwurzeln $\frac{1}{3200}$ Mol. pro Liter angegeben³⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Dickflüssiges Öl. Erstarrt bei -20° . Schmelzpunkt gegen 0° , Siedep._{i. D.} = $236,5-237^\circ$. $D_{15} = 0,9856$ (aus Cymolsulfosäure dargestellt⁴⁾); Siedep. $236-237^\circ$ (korr.), $D_{15} = 0,981$, Schmelzp. $+1,5-2^\circ$ (aus Kretisch-Dostenöl⁵⁾). Siedep. $236-237^\circ$, $D_{15} = 0,981$, $n_D = 1,525$, Schmelzp. $0,5-1^\circ$ (aus dem Öl von *Satureja hortensis*⁶⁾); Siedep.₁₆ = 119° , $D_{20} = 0,9782$. Molekulare Brechung $46,837$). Molekulare Verbrennungswärme $1354,82$ Cal.⁸⁾; Schmelzp. $+0,5^\circ$, Siedep.₇₄₂ = $235,5-236,2^\circ$, $D_{20} = 0,976$, $n_{D_{20}} = 1,52338$ (aus Origanumöl), Schmelzp. $+0,5^\circ$, Siedep.₇₄₂ = $236,0-236,5^\circ$, $D_{20} = 0,979$, $n_{D_{20}} = 1,52295$ (aus Carvon⁹⁾); Siedep. $237,7^\circ$ (korr.); $D_4^{25} = 0,9884$, $D_{15}^{15} = 0,981$, $D_{25}^{25} = 0,9756$. Magnetisches Drehungsvermögen $16,31$ bei $15,6^\circ$ ¹⁰⁾. Siedep.₁₀ = 113° , $D_4^{20} = 0,9760$, $n_{D_{18,4}} = 1,52540$ ¹¹⁾; über das kryoskopische Verhalten vgl.¹²⁾; Siedep.₇₆₀ = $237,97^\circ$, Siedep.₇₂₀ = $235,62^\circ$. Spezifische Wärme zwischen 233° und $24^\circ = 0,5770$. Verdampfungswärme $68,08$ Cal. $\pm 2\%$. Troutonsche Zahl = $20,41$. Carvacrol ist danach nicht polymerisiert¹³⁾.

Das Carvacrol ist ein schwaches Phenol und läßt sich infolgedessen aus alkalischen Lösungen ausäthern und mit Wasserdampf abtreiben¹⁴⁾. Eine alkoholische Eisenchloridlösung wird grün gefärbt. Durch Reduktion mittels P_2S_5 geht das Carvacrol in p-Cymol über¹⁵⁾, mittels Jodwasserstoff und Phosphor bei 235° in $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$ neben $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ (?)¹⁶⁾. Nach dem Verfahren von Sabatier und Senderens bei $195-200^\circ$ geht Carvacrol in Hexahydrocarvacrol = Carvacromenthol $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{OH}$ über¹⁷⁾. Es entstehen dabei, je nach der Temperatur (160° oder 120°) zwei Isomere¹⁸⁾. Aus dem β -Hexahydrocarvacrol entsteht durch Oxydation mit Chromsäure Carvacromenthon $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{O}$ oder Tetrahydrocarvon¹⁹⁾. Durch Behandlung des Carvacromenthols mit fein verteiltem Kupfer wird Carvacrol zurückgehalten²⁰⁾. Durch die Oxydation mittels Ätzkali bei mäßigem Erhitzen entsteht Isooxycuminsäure $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH}) \cdot \text{COOH}$. Jacobsen²¹⁾. Bei der Oxydation durch Chromsäure entsteht Thymochinon (s. dieses); dasselbe entsteht neben Tetrahydroxycymol bei der Oxydation mittels 30proz. H_2O_2 ²²⁾. Die Spaltung

- 1) v. Baeyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 647 [1895].
- 2) Hildebrandt, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **44**, 297 [1900].
- 3) True u. Hunkel, Botan. Centralbl. **76**, 289 [1898].
- 4) Jacobsen, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 1060 [1878].
- 5) Jahns, Jahresber. f. Chemie **1879**, 942.
- 6) Jahns, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 816 [1882].
- 7) Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 3353 [1892].
- 8) Stohmann, Rodatz u. Herzberg, Journ. f. prakt. Chemie [2] **34**, 319 [1886].
- 9) Gildemeister, Archiv d. Pharmazie **233**, 188 [1895].
- 10) Perkin, Journ. Chem. Soc. London **69**, 1239 [1896].
- 11) Brühl, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 1224 [1899].
- 12) Ampola u. Rimatori, Gazzetta chimica ital. **27**, I, 46, 67 [1897]. — Biltz, Zeitschr. f. physikal. Chemie **27**, 544 [1898]. — Mameli, Gazzetta chimica ital. **33**, I, 471 [1903].
- 13) Luginin, Journ. de Chim. Phys. **3**, 640 [1905]; Chem. Centralbl. **1905**, II, 1426.
- 14) Stoermer u. Kippe, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 3995 [1903].
- 15) Kékulé u. Fleischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **6**, 935 [1873].
- 16) Bamberger u. Berle, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 3211 [1891].
- 17) Brunel, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **137**, 1269 [1903]; **140**, 252 [1905].
- 18) Brunel, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **141**, 1245 [1905].
- 19) Brunel, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **145**, 1427 [1907].
- 20) Brunel, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **150**, 1529 [1910].
- 21) Kékulé, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **7**, 1006 [1874]. — Jacobsen, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 573, 1061 [1878].
- 22) Hendersen u. Boyd, Journ. Chem. Soc. **97**, 1660 [1910].

mittels P_2O_5 führt zu o-Kresol und Propylen¹⁾. Durch Einwirkung von PCl_5 entsteht 2-Chlorcymol²⁾. Aus Carvacrol, Natrium und Kohlensäure entsteht o-Carvacrotinsäure²⁾. Läßt man Carvacrol in 10proz. Natronlauge mit Formaldehyd stehen, so erhält man Carvacrolalkohol $C_{11}H_{16}O_2$. Aus Benzol Krystalle. Schmelztp. 96—97°³⁾. Durch Einwirkung von 6 ccm Blausäure und 5 g $AlCl_3$ auf 6 g Carvacrol gelöst in 20 ccm Benzol entsteht der p-Carvacrotinaldehyd $C_{10}H_{12}(OH)(CHO)$. Schmelztp. 96°⁴⁾. Unter Einwirkung von Eisenchloridlösung in sehr verdünnt alkoholischer Lösung geht Carvacrol über in Dehydrodicarvacrol $(C_3H_7)(CH_3)(OH)C_6H_2 \cdot H_2C_6(OH)(CH_3)(C_3H_7)$. Aus verdünntem Alkohol verfilzte Nadeln, die 2 Mol. Krystallwasser enthalten. Schmelztp. der wasserfreien Verbindung 165—166°⁵⁾.

Salze und Derivate: $(NaO)C_{10}H_{13}$. Krystallpulver⁶⁾.

Mit Bleiacetat entsteht eine feste Verbindung⁷⁾.

Carvacrol-methyläther $C_{11}H_{16}O = CH_3O \cdot C_6H_3(CH_3)C_3H_7$. Siedep. 216,8°, $D_0 = 0,9543$, $D_{100} = 0,8704$ ⁸⁾. Siedep. 217°⁹⁾.

Carvacrol-äthyläther $C_{12}H_{18}O = C_2H_5O \cdot C_6H_3(CH_3)C_3H_7$. Siedep. 235°¹⁰⁾.

Carvacrol-isoamyläther. Siedep. 250—270°; $D_{19} = 0,955$; $[\alpha]_D = 4,01$ bei 19°¹¹⁾.

Carvacrylglucosid $C_{16}H_{24}O_6 + \frac{1}{2} H_2O = C_6H_{11}O_5 \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3)C_3H_7 + \frac{1}{2} H_2O$.

Entsteht aus Carvacrol und Acetochlorhydrose. Nadeln. Schmelztp. ca. 135° (wasserfrei)¹²⁾.

Carvacryl-phenylurethan $C_{17}H_{19}O_2N = (C_6H_5NHCOO)C_{10}H_{13}$. Entsteht aus Carvacrol und Carbanil. Schmelztp. 140°¹³⁾.

Carvacryl- α -naphthylurethan $(C_{10}H_7NH \cdot COO)C_6H_3(C_3H_7)(CH_3)$. Entsteht aus Carvacrol und Naphthylisocyanat. Aus Aceton biegsame Nadeln. Schmelztp. 287—288°¹⁴⁾.

Dicarvacrol-glycerinäther $C_{23}H_{32}O_3 = (C_{10}H_{13}OCH_2)_2CH(OH)$. Entsteht aus Carvacrolkalium und Epichlorhydrin. Flüssig. Siedep. 245—246° (?)¹⁵⁾.

Tricarvacryl-phosphat $C_{30}H_{39}PO_4 = PO(OC_{10}H_{13})_3$. Tafeln oder Prismen. Schmelztp. 71,5—72°¹⁶⁾, 75°¹⁷⁾.

Dicarvacryl-carbonat $C_{21}H_{26}O_3 = CO(OC_{10}H_{13})_2$. Entsteht aus Carvacrol und Phosgen. Flüssig¹⁸⁾.

Brom-carvacrol $C_{10}H_{13}OBr = (CH_3)(C_3H_7)C_6H_2Br(OH)$. Entsteht beim Eintragen von Brom in die Lösung von Carvacrol in Eisessig bei 15—20°. Aus Ligroin Krystalle. Schmelztp. 46°. Siedep.₁₂ = 162—163°¹⁹⁾.

3, 5-Dibrom-carvacrol $C_{10}H_{12}OBr_2$



Fast farblose ölige Flüssigkeit. Siedep.₂₅₋₃₀ = 175—177°, Siedep.₁₄₀₋₁₄₅ = 219—220°²⁰⁾.

1) Kékulé, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **7**, 1006 [1874]. — Jacobsen, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 573, 1061 [1878].

2) Kékulé u. Fleischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **6**, 1090 [1873].

3) Manasse, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 3846 [1902].

4) Gattermann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **357**, 329 [1907].

5) Cousin u. Héresse, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **150**, 1333 [1910].

6) Bischoff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 1269 [1900].

7) Chem. Werke Byk, D. R. P. 100 418; Chem. Centralbl. **1899** I, 764.

8) Pisati u. Paternò, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **8**, 71 [1875].

9) Sabatier u. Mailhe, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **151**, 361 [1910].

10) Lustig, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 13 [1886].

11) Welt, Annales de Chim. et de Phys. [7] **6**, 141 [1895].

12) Ryan, Journ. Chem. Soc. **75**, 1057 [1899].

13) Goldschmidt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 2086 [1893]. — Gildemeister, Archiv d. Pharmazie **233**, 188 [1895]. — Semmler u. Mc. Kenzie, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 1158 [1906].

14) Neuberg u. Hirschberg, Biochem. Zeitschr. **27**, 343 [1910].

15) Zunino, Chem. Centralbl. **1909**, I, 1556.

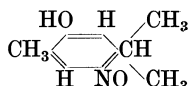
16) Jahns, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 818 [1882].

17) Kreysler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 1704 [1885].

18) von Heyden Nachf., D. R. P. 58 129.

19) Wallach u. Neumann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 1664 [1895].

20) Dahmer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **333**, 359 [1904].

5-Nitroso-carvacrol, Thymochinon-monoxim-(5) $C_{10}H_{13}NO_2$ 

Entsteht aus Carvacrol in alkoholisch-alkalischer Lösung und Amylnitrit¹⁾. Entsteht auch bei Einwirkung von Natriumnitrit auf die Lösung von Carvacrol in alkoholischer Salzsäure²⁾. Gelbliche Prismen. Schmelzp. 153°¹⁾. Aus Thymochinon und Hydroxylaminchlorhydrat dargestellt. Schmelzp. 160—161°³⁾.

5-Nitro-carvacrol $C_{10}H_{13}NO_3 = (CH_3)(C_3H_7)C_6H_2(NO_2)(OH)$. Entsteht aus Nitroso-carvacrol mittels Alkali und rotem Blutlaugensalz. Gelbliche Nadeln. Schmelzp. 77—78°¹⁾. Aus Benzol + Ligroin hellgelbe prismatische Krystalle. Schmelzp. 87°⁴⁾.

3, 5-Dinitro-carvacrol $C_{10}H_{12}N_2O_5 = (CH_3)(C_3H_7)C_6H(NO_2)_2(OH)$. Entsteht beim Behandeln von 5-Bromcarvacrol mit konz. Salpetersäure. Aus Ligroin gelbliche Nadeln. Schmelzp. 117°⁵⁾. Entsteht auch aus Nitrosocarvacrol und N_2O_4 ⁶⁾. Aus Benzin rosettenförmig gruppierte Nadelchen. Schmelzp. 116—117°⁷⁾.

5-Amino-carvacrol $C_{10}H_{15}NO = (CH_3)(C_3H_7)C_6H_2(NH_2)(OH)$. Entsteht aus Nitrosocarvacrol durch Reduktion mittels Zinnchlorür¹⁾. Krystalle aus Methylalkohol. Schmelzp. 134°⁸⁾.

3, 5-Diamino-carvacrol $C_{10}H_{16}N_2O = (CH_3)(C_3H_7)C_6H(NH_2)_2(OH)$. Entsteht durch Reduktion des 3, 5-Dinitrocarvacrols durch Zinn und Salzsäure. Amorph. Sintert gegen 190°⁹⁾.

5-Carvacrol-azobenzol $C_{16}H_{18}N_2O = (CH_3)(C_3H_7)C_6H_2(N_2C_6H_5)(OH)$. Entsteht neben der Disazoverbindung beim Versetzen einer verdünnten alkalischen Lösung von Carvacrol mit Diazobenzolchloridlösung. Aus Ligroin rötlichgelbe Krystalle. Schmelzp. 80—85°¹⁰⁾.

3, 5-Carvacrol-disazobenzol $C_{22}H_{22}N_4O = (CH_3)(C_3H_7)C_6H(N_2C_6H_5)_2(OH)$. Entsteht wie oben. Aus Chloroform und Alkohol rotbraune Krystalle. Schmelzp. 126°¹⁰⁾.

α -Carvacrol-3(?)-sulfonsäure $C_{10}H_{14}SO_4 = (CH_3)(C_3H_7)C_6H_2(SO_3H)(OH)$. Aus Carvacrol und Schwefelsäure neben der β -Säure¹¹⁾.

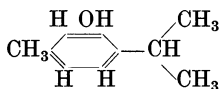
β -Carvacrol-5-sulfonsäure $C_{10}H_{14}SO_4 = (CH_3)(C_3H_7)C_6H_2(SO_3H)(OH)$. Aus verdünnter Schwefelsäure große monokline Tafeln. Schmelzp. 65—69°¹²⁾.

Carvacryl-schwefelsäure $C_{10}H_{14}SO_4 = (CH_3)(C_3H_7)C_6H_3(OSO_3H)$. Das Kaliumsalz bildet silberglänzende Blättchen¹³⁾.

Thymol, 1 Methyl-4-Methoxyphenol-(3).

Mol.-Gewicht 150,1.

Zusammensetzung: 79,94% C, 9,40% H.



1) Paternò u. Canzoneri, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 383 [1879]. — Mazzara u. Plancher, Gazzetta chimica ital. **21**, II, 155 [1891].

2) Klages, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 1518 [1899].

3) Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 512 [1908].

4) Kehrman u. Schön, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **310**, 109 [1900].

5) Mazzara, Gazzetta chimica ital. **20**, 185 [1890].

6) Oliveri u. Tortorici, Gazzetta chimica ital. **28**, I, 308 [1898].

7) Dahmer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **333**, 346 [1904].

8) Wallach u. Neumann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 1661 [1895].

9) Mazzara, Gazzetta chimica ital. **20**, 186 [1890].

10) Mazzara, Gazzetta chimica ital. **15**, 214 [1885].

11) Paternò u. Pisati, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **8**, 441 [1875]. — Jahns, Archiv d. Pharmazie **215**, 6 [1879].

12) Claus u. Fahrion, Journ. f. prakt. Chemie [2] **39**, 356 [1889].

13) Heymann u. Königs, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 3309 [1886].

Vorkommen: Im ätherischen Öl von *Ptychotis Ajowan* D. C.¹⁾, im ätherischen Öl von *Monarda punctata* L. („Horse mint“)²⁾, im ätherischen Öl von *Monarda didyma* L.³⁾, im ätherischen Öl von *Satureja thymbra*⁴⁾, im ätherischen Öl von *Origanum floribundum* Mundy⁵⁾ im Thymianöl (*Thymus vulgaris* L.)⁶⁾, im Quendelöl (*Thymus serpyllum* L.)⁷⁾, im ätherischen Öl von *Thymus capitatus*⁸⁾, im kanadischen Minzöl (*Mentha canadensis* L., „Wild Mint“)⁹⁾, im ätherischen Öl von *Mosula japonica* Maxim¹⁰⁾, im Cunilaöl (*Cunila mariana* L., „Dittany“)¹¹⁾, im Ajowankrautöl¹²⁾, im Blätteröl von *Ocimum viride*¹³⁾, im französischen Lavendelöl¹⁴⁾.

Bildung: Thymol bildet sich bei der Behandlung von Cumidin $C_3H_7 \cdot C_6H_5(NH_2)CH_3$ mit salpetriger Säure¹⁵⁾, bei der Einwirkung von Brom auf Menthon in alkoholischer Lösung¹⁶⁾, beim Kochen von Dibrommenthon mit Chinolin¹⁷⁾, aus 2-Brom-p-cymol-3- oder 5-sulfonsäure durch Entbromierung und nachfolgende Kalischmelze¹⁸⁾, beim Erwärmen von Dibrommenthenon $C_{10}H_{16}OBr_2$ ¹⁹⁾, beim Erhitzen von Buccocampher mit Salzsäure²⁰⁾, bei der Reduktion des Dimethyloxystyrols mit Zinkstaub in alkalischer Lösung entsteht Thymol²¹⁾. Aus m-Kresotinsäuremethylester entsteht über den Pseudoallyl-m-kresolmethyläther das Methylthymol, das durch Erhitzen mit Jodwasserstoff am Rückflußkühler in Thymol übergeführt wird²²⁾. Bei der Reduktion von 4,7-Dimethylcumarin mit Zinkstaub in alkalischer Lösung²³⁾. Durch 18stündiges Erhitzen auf etwa 280° geht das Umbellulon quantitativ in Thymol über²⁴⁾. Syntheseverversuche²⁵⁾.

Auch bei der **Isolierung** des Thymols ist zu beachten, daß das Thymol auch aus stark alkalischen Lösungen in Äther geht. Ist ein Gemisch von Thymol und Carvacrol vorhanden, so empfindet es sich, das abgeschiedene Phenol in einem Schälchen im Eisschrank stehen zu lassen, nachdem man mit einem Thymolkrystall geimpft hat. Bei Gegenwart von Thymol dürften sich nach längerer Zeit Krystalle dieses Phenols ausscheiden, während Carvacrol flüssig bleibt. Zur Identifikation eignen sich das Phenylurethan, Schmelzp. 107°, und das Nitrosothymol, Schmelzp. 160—162°.

Farbenreaktionen: Versetzt man eine wässrige Thymollösung mit $\frac{1}{2}$ Vol. Eisessig und dann mit 1 Vol. konz. Schwefelsäure und erwärmt, so färbt sich die Lösung rotviolett²⁶⁾. Die Lösung zeigt selbst bei sehr großer Verdünnung ein charakteristisches Absorptionsspektrum, welches sich gut zur Erkennung kleinster Mengen von Thymol benutzen läßt. Ein breites

1) Haines, Journ. Chem. Soc. 8, 289 [1856]; Jahresber. d. Chemie 1856, 622. — Stenhouse, Annalen d. Chemie u. Pharmazie 93, 289 [1855]; 98, 309 [1856]. — H. Müller, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft 2, 130 [1869].

2) Arppe, Annalen d. Chemie u. Pharmazie 58, 41 [1846]. — Bericht der Firma Schimmel & Co. 1885, II, 20. — Schroetter, Amer. Journ. of Pharmacy 60, 113 [1888]. — Schumann u. Kremers, Chem. Centralbl. 1897, II, 42.

3) Flückiger, Archiv d. Pharmazie 212, 488 [1878].

4) Bericht der Firma Schimmel & Co. 1899, II, 56.

5) Battandier, Journ. de Pharm. et de Chim. [6] 16, 536 [1902].

6) Kaspar Neumann 1719 (Semmler, Ätherische Öle 4, 51). — Jeaneard u. Satie, Bulletin de la Soc. chim. [3] 25, 893 [1901]. — Bericht der Firma Schimmel & Co. 1902 I, 60.

7) Jahns, Archiv d. Pharmazie 216, 277 [1880]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft 15, 819 [1882].

8) Bericht der Firma Schimmel & Co. 1889, II, 56.

9) Gage, Pharm. Revue 16, 412 [1898].

10) Shimoyama, Apoth.-Ztg. 7, 439 [1892].

11) Bericht der Firma Schimmel & Co. 1893, II, 44.

12) Bericht der Firma Schimmel & Co. 1903, II; Chem. Centralbl. 1903, II, 1125.

13) Goulding u. Pelly, Proc. Chem. Soc. 24, 63 [1908].

14) Elze, Chem.-Ztg. 34, 1029 [1910].

15) Widman, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft 15, 170 [1882].

16) Oddo, Gazzetta chimica ital. 27, II, 112 [1897].

17) Beckmann u. Eickelberg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft 29, 420 [1896].

18) Dinesmann, D. R. P. 125 097; Chem. Centralbl. 1901, II, 1030.

19) Wallach, Nachrichten k. Ges. Wiss. Göttingen 1903, Heft 4; Chem. Centralbl. 1903, II, 1373.

20) Semmler u. Mc. Kenzie, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft 39, 1163 [1906].

21) Fries u. Fickewirth, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft 41, 372 [1908].

22) Béhal u. Tiffeneau, Bulletin de la Soc. chim. [4] 3, 729 [1908].

23) Fries u. Fickewirth, Annalen d. Chemie u. Pharmazie 362, 39 [1908].

24) Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft 41, 3993 [1908].

25) Hoering u. Baum, D. R. P. 208 886; Chem. Centralbl. 1909, I, 1521.

26) Robbert, Jahresber. über die Fortschritte d. Tierchemie 1881, 109.

dunkles Band erstreckt sich von Wellenlänge 495—560, ein schwächeres und schmäleres befindet sich bei D¹). Löst man einige Krystalle Thymol in 1 ccm abs. Alkohol und gibt dazu einige Tropfen NH₃, so bleibt die Lösung farblos. Auf Zugabe von Jod in alkoholischer Lösung bis zur Sättigung entsteht eine fleischfarbene Färbung²). Mit 1⁰/₁₀₀ Dioxycetonlösung und konz. Schwefelsäure entsteht in alkoholischer Lösung eine rosagelbe bis bordeauxrote Färbung³). Bromwasser gibt mit Thymol selbst in allergrößten Verdünnungen (1 : 60 000) sofort eine Trübung⁵). Zur Unterscheidung von Resorcin eignet sich die folgende Reaktion. Man mischt in einem trockenen Reagensglase salpétrigsaures Salz, festen Gips und Natriumbisulfat in ungefähr gleicher Menge, befeuchtet mit Wasser, setzt die zu prüfende Flüssigkeit zu und erwärmt. Bei Anwesenheit von Thymol wird die Mischung chromrot⁵). Mit Vanillin und Salzsäure entsteht Rotfärbung⁶). Schüttelt man 50 ccm Harn, der Thymol enthält, mit 2 ccm Chloroform, trennt dieses ab und erwärmt leicht mit festem Kaliumhydrat, so entsteht eine dunkelviolette Färbung⁷).

Bestimmung: Nach Kremers und Schreiner⁸). 5 ccm des fraglichen ätherischen Öles werden in eine mit Glashahn versehene Bürette gebracht und mit dem gleichen Volumen Petroläther versetzt. Man fügt 5proz. Natronlauge hinzu, schüttelt mehrere Male gut durch und läßt absitzen. Dieses Verfahren wird wiederholt, solange sich das Ölvolumen vermindert. Die vereinigten alkalischen Thymollösungen werden mit 5proz. Natronlauge auf 100 oder 200 ccm aufgefüllt. Von dieser Lösung nimmt man 10 ccm und fügt ihnen in einem Meßkolben von 500 ccm einen Überschuß von $\frac{1}{10}$ n-Jodlösung hinzu, worauf sich das Thymol als dunkelrote Jodverbindung abscheidet. Sobald Jod im Überschuß vorhanden ist, säuert man mit verdünnter Salzsäure an und füllt auf 500 ccm auf. Von dieser Lösung titriert man dann 100 ccm mit $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfatlösung. Auf 1 Mol. Thymol treten 4 Atome Jod in Reaktion⁹). Ein der Koppeschaarschen Brommethode analoges Bestimmungsverfahren gibt Zdarek an. In einem Kölbchen mit eingeschlifftem Stöpsel werden für je 0,1 g Thymol 20 ccm Bromsalzlösung (3,571 g NaBrO₃ + 12,178 g NaBr: 1 l Wasser) und 4 ccm rauchende Salzsäure zugegeben, etwa 5 Minuten tüchtig geschüttelt und nach Zugabe von 10 ccm KJ-Lösung (125 g KJ : 1 l Wasser) und Stärkelösung mit Natriumthiosulfat (9,76 g Na₂S₂O₃ auf 1 l Wasser) auf Farblosigkeit titriert¹⁰).

Physiologische Eigenschaften: Das Thymol wird im Organismus des Menschen¹¹) wie des Kaninchens¹²) mit Glucuronsäure gekuppelt und als solche durch den Harn ausgeschieden. In beiden Fällen erfolgte die Identifizierung im Harn durch die Dichlorthymolglucuronsäure. Es wurden außerdem im menschlichen Thymolharn gefunden Thymolschwefelsäure, Thymolhydrochinonschwefelsäure und das Chromogen eines grünen Farbstoffes¹¹)¹³). Nach Verfütterung an Hunde gelang es nicht, gepaarte Glucuronsäuren im Harn aufzufinden¹¹). Thymol wirkt konservierend auf defibriniertes Kaninchenblut¹⁴). Thymol ist viel weniger giftig als Phenol. Bei protrahierter Thymolvergiftung wurden Fälle von fettiger Leberdegeneration beobachtet¹⁵). 2 g und mehr bis zu 8 g werden vom Menschen gut vertragen. Dabei verschwinden die Ätherschwefelsäuren infolge der Darmdesinfektion vollständig aus dem Harn¹⁶). Thymol verursacht lokale Reizerscheinungen auf den Schleimhäuten. Gegen den von vielen Autoren angegebenen Wert des Thymols als Desinfiziens bei enzymologischen Arbeiten¹⁷) wendet sich E. W. Schmidt. Nach ihm ist das Thymol bei länger dauernden

1) Wolff, Zeitschr. f. analyt. Chemie **22**, 96 [1883].

2) Maseau, Chem. Centralbl. **1901**, II, 60.

3) Denigès, Chem. Centralbl. **1909**, I, 946.

4) Hirschsohn, Zeitschr. f. analyt. Chemie **22**, 575 [1883].

5) Borntträger, Zeitschr. f. analyt. Chemie **29**, 573 [1890].

6) Hartwich u. Winckel, Archiv d. Pharmazie **242**, 464 [1904].

7) Desesquelle, Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **1890**, 181.

8) Kremers u. Schreiner, Pharm. Revue **14**, 221 [1896].

9) Messinger, Journ. f. prakt. Chemie [2] **61**, 247 [1900].

10) Zdarek, Zeitschr. f. analyt. Chemie **41**, 227—231 [1902].

11) Blum, Zeitschr. f. physiol. Chemie **16**, 514 [1892].

12) Kütz, Zeitschr. f. Biol. **27**, 252 [1891]. — Katsuyama u. Hata, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 2583 [1898].

13) Blum, Deutsche med. Wochenschr. **1891**, 186.

14) Zweifel, Zeitschr. f. physiol. Chemie **6**, 419 [1882].

15) Husemann, Zeitschr. f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **4**, 280 [1875].

16) Martini, Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **1887**, 239.

17) Lewin, Centralbl. f. d. med. Wissensch. **1875**, 324; Virchows Archiv **65**, 164 [1875].

Verdauungsversuchen bei alkalischer Reaktion völlig unwirksam¹⁾. Über seinen Wert als Anthelminticum berichtet Guillaumin²⁾. Durch Zugabe von Thymol und Abkühlung läßt sich Harn gut konservieren³⁾. Thymoldämpfe befördern das Reifen von Früchten⁴⁾. — Als Grenzwert für die Wachstumshemmung von Lupinenwurzeln wird $1/3200$ Mol. im Liter Wasser angegeben⁵⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Thymol kristallisiert monoklin oder hexagonal⁶⁾. Schmelzp. 50° ⁷⁾. Erstarrungswärme bei $+17^{\circ} = -3,77$ Cal. Molekulare Verbrennungswärme 1353,75 Cal. (flüssig). Schmelzp. $51,5^{\circ}$ ⁸⁾. Siedep. $231,8^{\circ}$. $D_0 = 0,9941$, $D_{65,5} = 0,9401$ ⁹⁾, $D_{10} = 0,94994 - 0,0373269 \cdot (t - 49,3) - 0,051739 \cdot (t - 49,3)^2$ (flüssig)¹⁰⁾, $D_4^{24,4} = 0,96895$, $D_4^{77,3} = 0,92838$, $n_D = 1,51893$ ¹¹⁾. Schmelzp. 52° , Siedep.₁₀ = 111° , $D_{20} = 0,977$, $n_D = 1,52148$ (aus Umbellulon)¹²⁾. Siedep.₁₂ = 115° , $D_{20} = 0,9777$, $n_D = 1,5219$ ¹³⁾. Molekulares Brechungsvermögen 76,95, $D_{0,6} = 0,9815$ ¹⁴⁾. $D_4^1 = 0,9872$, $D_{15}^{15} = 0,979$, $D_{25}^{25} = 0,9723$, $D_{30}^{50} = 0,9624$ ¹⁵⁾. Änderung des Schmelzpunktes durch Druck¹⁶⁾, Capillaritätskonstante usw.¹⁷⁾. Über das kryoskopische Verhalten¹⁸⁾. Über die spezifische Wärme¹⁹⁾. Molekulare Lösungswärme²⁰⁾. Unvereinbarkeit mit Sulfonal, Trional, Phenacetin²¹⁾. Über die Zähigkeit von unterkühlten Lösungen in Thymol²²⁾. D der Lösung von Thymol in Benzol²³⁾. Bei $15-20^{\circ}$ löst sich 1 T. Thymol in 0,24—0,28 T. 90—91proz. Alkohol, in 0,22—0,26 T. Äther, in 0,67—0,71 T. Chloroform. 1 g Thymol braucht bei $19,4^{\circ}$ 1176,4 ccm H_2O ²⁴⁾. Das Thymol wird durch Reduktion mittels Zinkstaub bzw. Ersetzung der OH-Gruppe durch Chlor und Reduktion mit Natriumamalgam²⁵⁾ und mittels P_2S_5 ²⁶⁾ in p-Cymol übergeführt. Die Reduktion nach Sabatier und Senderens führt bei 160° zum Hexahydrothymol = α -Thymomenthol $C_{10}H_{20}O$ ²⁷⁾. Dieses geht bei der Behandlung mit fein verteiltem Kupfer zurück in Thymol²⁸⁾. Die Spaltung durch P_2O_5 führt zu m-Kresol und Propylen²⁹⁾. Durch Oxydation mit Bichromat und Schwefelsäure entsteht Terephthalsäure²⁵⁾. Gegen schmelzendes Alkali ist Thymol beständig. Gegen $250-260^{\circ}$ verbrennt resp. verharzt es³⁰⁾. Durch Oxydation mittels 30proz. H_2O_2 in Eisessiglösung entstehen Thymochinon und Tetraoxycymol³¹⁾. Durch oxydierendes Pilzferment von *Russula delica* oder *Lactarius controversus* entsteht

- 1) Schmidt, Zeitschr. f. physiol. Chemie **67**, 412ff. [1910].
- 2) Guillaumin, Bulletin des Sc. Pharmacol. **17**, 373 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, II, 1049.
- 3) Gill u. Grindley, Journ. Amer. Chem. Soc. **31**, 695 [1909].
- 4) Vinson, Journ. Amer. Chem. Soc. **32**, 208 [1910].
- 5) True u. Hunkel, Botan. Centralbl. **76**, 289 [1898].
- 6) Miller, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **93**, 269 [1855]; **98**, 310 [1856]. — Pope, Journ. Chem. Soc. **75**, 464 [1899].
- 7) Menshutkin, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **10**, 387 [1878].
- 8) Stohmann, Rodatz u. Herzberg, Journ. f. prakt. Chemie [2] **34**, 320 [1886].
- 9) Pinette, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **243**, 46 [1888].
- 10) Schiff, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **223**, 260 [1884].
- 11) Nasini u. Bernheimer, Gazzetta chimica ital. **5**, 84 [1875]; **15**, 59 [1885].
- 12) Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 3993 [1908].
- 13) Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 1163 [1906]. — Zoppelari, Gazzetta chimica ital. **35**, I, 357 [1905].
- 14) Eykman, Recueil d. travaux chim. des Pays-Bas **12**, 177 [1893].
- 15) Perkin, Journ. Chem. Soc. **69**, 1239 [1896].
- 16) Hulett, Zeitschr. f. physikal. Chemie **28**, 663 [1899].
- 17) Feustel, Annalen d. Physik [4] **16**, 82 [1905].
- 18) Ampola u. Rimatori, Gazzetta chimica ital. **27**, I, 47, 66 [1897]. — Biltz, Zeitschr. f. physikal. Chemie **27**, 544 [1898].
- 19) Bruner, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **120**, 912 [1895].
- 20) Timofejew, Iswiestja des Kiewer Polytechn. Inst. **1905**, 1; Chem. Centralbl. **1905**, II, 436.
- 21) Telleria, Boll. Chim. Farm. **44**, 553 [1905]; Chem. Centralbl. **1905**, II, 1116.
- 22) Schall, Physikal. Zeitschr. **7**, 645—648 [1906].
- 23) Lumsden, Journ. Chem. Soc. **91**, 26 [1907].
- 24) Zdarek, Zeitschr. f. analyt. Chemie **41**, 227—231 [1902].
- 25) Carstanjen, Journ. f. prakt. Chemie [2] **3**, 50 [1871].
- 26) Fittica, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **172**, 305 [1874].
- 27) Brunel, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **137**, 1269 [1903]; **140**, 252 [1905].
- 28) Brunel, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **150**, 1529 [1910].
- 29) Engelhardt u. Latschinow, Zeitschr. f. Chemie **1869**, 43.
- 30) Graebe u. Kraft, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 797 [1906].
- 31) Henderson u. Boyd, Journ. Chem. Soc. **97**, 1662 [1910].

aus Thymol Dithymol $C_{20}H_{26}O_2$ 1). Dasselbe Produkt bildet sich durch Einwirkung von Eisenchloridlösung $D = 1,26$ auf Thymollösung 2). Thymol und NH_3 in Toluollösung bilden bis zu etwa 11% ein Ammoniumsalz. Fein verteilt nimmt Thymol 12,8% trockenes NH_3 auf, berechnet 1 Mol. $NH_3 = 11,3\%$ 3). Als schwache Säure läßt sich das Thymol aus der alkalischen Lösung ausäthern und durch Wasserdampf abblasen 4).

Salz und Derivate: $Al \cdot (OC_{10}H_{13})_3$. Gibt bei der trockenen Destillation Propylen und m-Kresol 5). — $(AlCl_3O)C_{10}H_{13}$. Entsteht durch $\frac{1}{2}$ stündiges Kochen von 20 g Thymol mit 80 g CS_2 und 17 g $AlCl_3$. Krystalle, Schmelzp. 142—145° 6). — $Hg(OC_{10}H_{13})HgNO_3$. Entsteht aus Thymol und $Hg(NO_3)_2$ in alkoholischer Lösung 7). Verfilzte Nadelchen. Färbt sich am Licht rötlich. — Thymol-quecksilberchlorid $C_6H_2(CH_3)(C_3H_7)(OH)HgCl$. Aus 40 proz. Alkohol haarfeine Nadeln. Schmelzp. 139,5° 22). — Thymol-diquecksilberdiacetat $C_6H(CH_3)(C_3H_7)(OH)(HgOCOCH_3)_2$. Aus Essigester und Eisessig Nadeln. Schmelzpunkt 215—216° unter Zersetzung 8).

Thymol-chloral $C_{10}H_{14}(OH) \cdot CCl_3CHO$. Schmelzp. 130—134° 9).

Thymol-methyläther $C_{11}H_{16}O = (CH_3O)C_6H_3(CH_3)(C_3H_7)$. Vorkommen: Im ätherischen Seefenchelöl (*Crithmum maritimum* L.). Siedep.₁₅ = 94—96°; Siedep. 210—215°. $D_4^{20} = 0,9521$; $D_4^{14} = 0,93875^{10}$. Siedep. 216,7°. $D_0 = 0,954^{11}$. Siedep. 216,2°. $D_0 = 0,9531^{12}$. Siedep. 216° 13). Molekulare Verbrennungswärme 1524,571 Cal. 14).

Thymol-äthyläther $C_{12}H_{18}O = (C_2H_5O)C_6H_3(CH_3)(C_3H_7)$. Siedep. 226,9°. $D_0 = 0,9334^{12}$. Molekulare Verbrennungswärme 1680,142 Cal. 14).

Thymol-normal-propyläther $C_{13}H_{20}O = (C_3H_7O)C_6H_3(CH_3)(C_3H_7)$. Siedep. 243°. $D_0 = 0,9276^{12}$.

Thymol-normal-butyläther $C_{14}H_{22}O = (C_4H_9O)C_6H_3(CH_3)(C_3H_7)$. Siedep. 258,3°. $D_0 = 0,9230^{12}$.

Thymol-normal-heptyläther $C_{17}H_{28}O = (C_7H_{15}O)C_6H_3(CH_3)(C_3H_7)$. Siedep. 306,7°. $D_0 = 0,9097^{12}$.

Thymol-normal-octyläther $C_{18}H_{30}O = (C_8H_{17}O)C_6H_3(CH_3)(C_3H_7)$. Siedep. 319,8°. $D_0 = 0,9026^{12}$.

Thymol-isoamyläther $C_{15}H_{24}O = (C_5H_{11}O)C_6H_3(CH_3)(C_3H_7)$. Siedep._{746,5} = 242—243° (i. D.) unter geringer Zersetzung. $D_4^{14} = 0,90346^{15}$.

Thymol-benzyläther $C_{17}H_{20}O = (C_6H_5CH_2O)C_6H_3(CH_3)(C_3H_7)$. Entsteht aus Thymolnatrium und Benzylchlorid. Siedep.₃₅ = 221—223°. $D_{18}^{18} = 1,0063$. $n_D^{20} = 1,5511^{16}$.

Trithymyl-phosphat $PO(OC_{10}H_{13})_3$. Entsteht aus Thymol und PCl_5 . Aus abs. Alkohol Prismen. Schmelzp. 59° 17). Weitere Thymol-Phosphorsäureverbindungen 18).

Dithymyl-carbonat $C_{21}H_{26}O_3 = CO(OC_{10}H_{13})_2$. Entsteht beim Einleiten von Phosgen in eine wässrige Lösung von Thymolnatrium. Nadeln oder Prismen. Schmelzp. 48° 19), 60° 20).

Thymyl-acetat $C_{12}H_{16}O_2 = C_{10}H_{13}(OOCCH_3)$. Es wird dargestellt aus Thymol, Äthyl- oder Methylmagnesiumjodid und Essigsäureanhydrid. Siedep.₇₆₀ = 242—243° 21).

- 1) Cousin u. Hérissey, Journ. de Pharm. et de Chim. [6] **26**, 487 [1907].
- 2) Cousin u. Hérissey, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **146**, 292 [1908].
- 3) Hantzsch, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 3799 [1907].
- 4) Klages, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 1517 [1899]. — Stoermer u. Kippe, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 3994 [1903].
- 5) Gladstone u. Tribe, Journ. Chem. Soc. **39**, 9 [1881].
- 6) Perrier, Bulletin de la Soc. chim. [3] **15**, 1183 [1896].
- 7) Merck, D. R. P. 48 539.
- 8) Dimroth, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 2864—2865 [1902].
- 9) Mazzara, Gazzetta chimica ital. **13**, 272 [1883].
- 10) Delépine, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **150**, 1062 [1910].
- 11) Paternò, Bulletin de la Soc. chim. **25**, 32 [1876].
- 12) Pinette, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **243**, 47 [1888].
- 13) Sabatier u. Mailhe, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **151**, 361 [1910].
- 14) Stohmann, Rodatz u. Herzberg, Journ. f. prakt. Chemie [2] **35**, 26 [1887].
- 15) Costa, Gazzetta chimica ital. **19**, 496 [1889].
- 16) Ssolonina, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **39**, 751 [1907]; Chem. Centralbl. **1907**, II, 2044.
- 17) Engelhardt u. Latschinow, Zeitschr. f. Chemie **1869**, 44.
- 18) Discalzo, Gazzetta chimica ital. **15**, 278 [1885].
- 19) Richter, Journ. f. prakt. Chemie [2] **27**, 505 [1883].
- 20) Bender, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 2268 [1886].
- 21) Houben, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 1749 [1906].

Thymyl-trichloracetat $C_{10}H_{13}(OCCl_3)$. Siedep.₁₂ = 101—111°, sehr unbeständig¹⁾.

Thymyl-phenylurethan $C_{17}H_{19}O_2N = [(C_6H_5)NHCOO]C_{10}H_{13}$. Entsteht aus Thymol und Carbanil. Schmelzp. 104°²⁾, 107°³⁾.

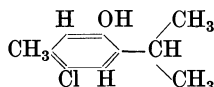
Dithymol-glycerinäther $C_{23}H_{32}O_3 = (C_{10}H_{13}OCH_2)_2CH(OH)$. Entsteht aus Thymol-kalium und Epichlorhydrin bei 70—75°. Flüssig. Siedep. 215° (?)⁴⁾; Siedep.₂₈ = 270°. Schmelzp. 41,5—42°⁵⁾.

Thymol-glycidäther $C_{13}H_{18}O_2 = C_{10}H_{13} \cdot \overset{O}{\parallel} CH_2 \cdot CH_2$. Farbloses Öl. Siedep.₁₆ = 158°⁶⁾. Siedep.₂₀ = 176°. Schmelzp. 61°⁶⁾.

Bernsteinsäure-monothymylester $C_{14}H_{18}O_4 = C_{10}H_{13}(OCOCH_2CH_2COOH)$. Aus Thymolnatrium und Bernsteinsäureanhydrid in Xylol. Aus Chloroform-Petroläther Krystallaggregate. Schmelzp. 121—122°⁷⁾.

Camphersäure-monothymylester $C_{20}H_{28}O_4 = C_{10}H_{13}(OCOC_8H_{14}COOH)$. Aus Petroläther krystallinische Masse. Schmelzp. 89°⁷⁾.

6-Chlor-thymol $C_{10}H_{13}OCl$



Entsteht aus Thymol und SO_2Cl_2 . Aus Ligroin Tafeln. Schmelzp. 58—60°⁸⁾, 62—64°⁹⁾.

2, 6-Dichlorthymol $C_{10}H_{12}Cl_2O = (C_3H_7)C_6HCl_2(CH_3)(OH)$. Gelbes Öl (s. unten)¹⁰⁾.

Dichlor-thymol-glucuronsäure $C_{16}H_{22}Cl_2O_8 = (C_3H_7)C_6HCl_2(CH_3)[OCH(OH)(CHOH)_4COOH]$. Entsteht, wenn man Harn von Kranken, denen Thymol eingegeben wurde, mit $\frac{1}{3}$ Vol. konz. Salzsäure und ebensoviel einer verdünnten Lösung von NaClO versetzt und 4 Tage stehen läßt¹⁰⁾. Auch aus dem Harn von Kaninchen, denen Thymol eingegeben ist¹¹⁾. Feine Nadeln. Schmelzp. 125—126°¹⁰⁾, 118°¹¹⁾. Die alkoholische Lösung zeigt $[\alpha]_D = -66^\circ 11'$. Zerfällt beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Dichlorthymol und Glucuronsäure.

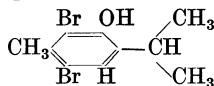
Trichlor-thymol $C_{10}H_{11}Cl_3O = (C_3H_7)C_6Cl_3(CH_3)(OH)$. Entsteht beim Einleiten von Chlor in Thymol. Aus Ätheralkohol schiefrhombische Prismen. Schmelzp. 61°. Zersetzungspunkt gegen 180°¹²⁾.

Pentachlor-thymol $C_{10}H_9Cl_5O$ (oder $C_{10}H_{11}Cl_5O$)? Entsteht bei anhaltender Einwirkung von Chlor auf Thymol am Licht. Krystalle. Schmelzp. 98°. Zerfällt bei 200° in Salzsäure, Propylen und Trichlor-m-kresol²⁾.

2-Brom-thymol $C_{10}H_{13}BrO = (C_3H_7)C_6H_2Br(CH_3)(OH)$. Flüssig. Siedep. 240°¹³⁾.

6-Brom-thymol $C_{10}H_{13}BrO = (C_3H_7)C_6H_2Br(CH_3)(OH)$. Entsteht aus Brom und Thymol in Eisessig. Aus Ligroin große Tafeln. Schmelzp. 55—56°¹⁴⁾.

2, 6-Dibrom-thymol $C_{10}H_{12}Br_2O$



Entsteht durch Einwirkung der berechneten Menge Brom auf Thymol in Chloroformlösung. Farblose, dicke, stark lichtbrechende Flüssigkeit. Siedep.₃₄ = 187—188°¹⁵⁾, Siedep._{17—20}

1) Anselmino, Berichte d. Deutsch. pharmaz. Gesellschaft **16**, 390 [1906]; Chem. Centralbl. **1907**, I, 339.

2) Leuckart, Journ. f. prakt. Chemie [2] **41**, 320 [1890].

3) Semmler u. Mc. Kenzie, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 1163 [1906].

4) Zunino, Chem. Centralbl. **1909**, I, 1556.

5) Boyd u. Marle, Journ. Chem. Soc. **95**, 1808 [1909].

6) Fourneau, D. R. P. 228 205; Chem. Centralbl. **1910**, II, 1790.

7) Schryver, Journ. Chem. Soc. **75**, 664 [1899]. — Wellcome, D. R. P. 111 207; Chem. Centralbl. **1900**, II, 550.

8) Bocchi, Gazzetta chimica ital. **26**, II, 403 [1896].

9) Peratoner u. Condorelli, Gazzetta chimica ital. **28**, I, 214 [1898].

10) Blum, Zeitschr. f. physiol. Chemie **16**, 514 [1892].

11) Katsuyama u. Hata, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 2583 [1898].

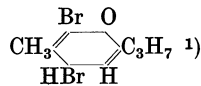
12) Lallemand, Annales de Chim. et de Phys. [3] **49**, 148 [1857].

13) Claus u. Krause, Journ. f. prakt. Chemie [2] **43**, 347 [1891].

14) Plancher, Gazzetta chimica ital. **23**, II, 76 [1893].

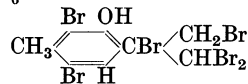
15) Dahmer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **333**, 355 [1904].

= 180—186°. Erstarrungspunkt —12—13°. Mechanismus der Reaktion. In Eisessiglösung entsteht als Zwischenprodukt zunächst das Ketobromid



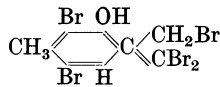
Tribromthymol $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{Br}_3\text{O} = (\text{C}_3\text{H}_7)\text{C}_6\text{Br}_3(\text{CH}_3)(\text{OH})$. Entsteht bei der Einwirkung von Alkalibromidbromat auf Thymol. Hexagonale Platten. Schmelzp. 50—51°. Nicht ganz rein¹⁾. Bei einem Versuch, durch Einwirkung von Brom auf Thymol in Gegenwart von Eisenfeile zum Tribromthymol zu gelangen, resultierte Tetrabrom-m-kresol²⁾.

Hexabromthymol $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{OBr}_6$



Entsteht bei der Einwirkung von Brom auf Thymol in Chloroformlösung. Aus Benzol Krystalle. Schmelzp. 152°³⁾.

Pentabrom-thymol $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{Br}_5\text{O}$



Entsteht aus dem Hexabromthymol durch Einwirkung von Bicarbonatlösung oder Aceton und Wasser. Aus Benzin derbe prismatische Krystalle. Schmelzp. 106°³⁾.

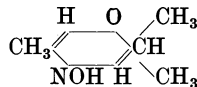
6-Jod-thymol $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{JO} = (\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_2\text{J}(\text{C}_3\text{H}_7)(\text{OH})$. Entsteht aus Jod und Thymol in ammoniakalischer Lösung. Glänzende Nadeln. Schmelzp. 69°⁴⁾. Entsteht auch aus Thymol gelöst in Natronlauge und Jodlösung. Schmelzp. 68—69°⁵⁾.

Rotes Jodthymol, Aristol $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{J}_3\text{O}_5$. Es entsteht, wenn man zu einer mindestens 2 Mol. Alkali enthaltenden Thymollösung Jodjodkaliumlösung im Überschuß hinzugibt. Es werden ca. 4 Atome Jod verbraucht. Der entstehende rote Körper läßt sich nicht unverändert isolieren, da er beim Trocknen schon Jod abgibt. Er geht dabei in einen gelben Körper über, dessen Analyse auf 2 Jod stimmt. Beide Körper sind alkalilöslich⁶⁾. Konstitution der Körper¹⁾.



Nach Einführung des Aristols in den Organismus wird der vierte Teil des Jods als Jodalkali durch den Harn ausgeschieden⁷⁾.

6-Nitroso-thymol, Thymochinon-oxim-(2) $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{NO}_2$



Entsteht aus Thymol und HNO_2 ⁸⁾ beim Erwärmen einer alkoholischen Lösung von Thymochinon mit salzsaurem Hydroxylamin⁹⁾. Durch Einwirkung von Natriumnitrit auf Thymol

1) Dannenberg, Monatshefte f. Chemie **24**, 67 [1903].

2) Dahmer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **333**, 355 [1904].

3) Fries u. Fickewirth, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 372 [1908]. — Fries, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **372**, 215 [1910].

4) Willgerodt u. Kornblum, Journ. f. prakt. Chemie [2] **39**, 290 [1889].

5) Kalle & Co., D. R. P. 107509, Chem. Centralbl. **1900**, I, 1087.

6) Messinger u. Vortmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 2316 [1889]; **23**, 2754 [1890].

7) Quinquaud u. Fournioux, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **42**, 406 [1890]; Jahresberichte über d. Fortschritte d. Tierchemie **1890**, 61.

8) Schiff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **8**, 1500 [1875]. — Liebermann u. Illinski, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 3194 [1885].

9) Goldschmidt u. Schmid, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 2061 [1884].

in alkoholischer Salzsäure gelöst¹). Kleine, gelbliche Nadeln. Schmelzpt. 155—156° bei langsamem, 160—162° bei raschem Erhitzen²).

6-Nitro-thymol $C_{10}H_{13}NO_3 = (CH_3)_6C_6H_2(NO_2)(C_3H_7)(OH)$. Entsteht aus dem 6-Nitrosothymol durch gelinde Oxydation mittels rotem Blutlaugensalz und Kali³). Durch Oxydation von Nitrosothymol mittels kalter verdünnter Salpetersäure⁴). Aus Ligroin sehr dünne, fast farblose Nadeln. Schmelzpt. 137°³), 140°⁴), 140—142°⁵).

2, 6-Dinitro-thymol $C_{10}H_{12}N_2O_5 = (CH_3)_6C_6H(NO_2)_2(C_3H_7)(OH)$. Entsteht beim Behandeln von Nitrosothymol mit konz. Salpetersäure⁶), aus Bromthymol und konz. Salpetersäure⁷), aus Nitrosothymol und N_2O_4 ⁸). Schmelzpt. 55°.

2, 5, 6-Trinitro-thymol $C_{10}H_{11}N_3O_7 = (CH_3)_6C_6(NO_2)_3(C_3H_7)(OH)$. Entsteht bei vorsichtiger Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Dinitrothymol. Aus Benzol prismatische gelbliche Nadeln. Schmelzpt. 111°⁹).

6-Amino-thymol $C_{10}H_{15}NO = (CH_3)_6C_6H_2(NH_2)(C_3H_7)(OH)$. Entsteht aus 6-Nitrosothymol durch Reduktion mittels Zinn und Salzsäure⁵). Schmelzpt. 176—177°¹⁰), 173 bis 174°¹¹). Beim Kochen mit $FeCl_3$ -Lösung entsteht Thymochinon.

Thymol-azobenzol $C_{16}H_{18}N_2O = (CH_3)_6C_6H_2(N_2C_6H_5)_2(C_3H_7)(OH)$. Entsteht beim Versetzen einer verdünnten alkalischen Thymollösung mit Diazobenzolchlorid. Glänzende, rotgelbe, monokline Nadeln. Schmelzpt. 85—90°¹²).

Thymol-disazobenzol $C_{22}H_{22}N_4O = (CH_3)_6C_6H(N_2C_6H_5)_2(C_3H_7)(OH)$. Entsteht wie oben. Aus Chloroform + Alkohol rotbraune, seideglänzende Krystalle. Schmelzpt. 168°¹²).

α -(6)-Thymol-sulfonsäure $C_{10}H_{14}SO_4 + H_2O = (CH_3)_6C_6H_2(SO_3H)(C_3H_7)(OH)$. Entsteht neben β - und γ -Sulfonsäure bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Thymol; bei der Behandlung von Thymol mit SO_3HCl entsteht nur die α -Säure¹³). Große, perlmutterglänzende rhombische Tafeln. Schmelzpt. 91—92°¹⁴).

β -(2)-Thymol-sulfonsäure $C_{10}H_{14}SO_4$. Entsteht neben der α -Säure¹⁵). Zerfließliche Blättchen. Das Kaliumsalz sehr schwer löslich¹³).

γ -Thymol-sulfonsäure $C_{10}H_{14}SO_4$. Das Kaliumsalz bildet körnige Massen¹³).

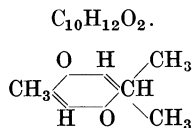
Thymyl-schwefelsäure $C_{10}H_{14}SO_4 = (CH_3)_6C_6H_3(C_3H_7)(OSO_3H)$. Das Kaliumsalz charakteristisch. Schmelzpt. 80°¹⁶). Vorkommen im Harn siehe Bd. IV, S. 976.

Thymol-2, 6-disulfonsäure $C_{10}H_{14}S_2O_7$. Entsteht neben α - und γ -Sulfonsäure¹³)¹⁴)¹⁷). Das Kaliumsalz bildet aus Alkohol lange Nadeln.

Thymochinon, 1-Methyl-4-methoxyäthyl-chinon-(2, 5).

Mol.-Gewicht 164,1.

Zusammensetzung: 73,12% C, 7,37% H.



- 1) Klages, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 1518 [1899].
- 2) Widmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 171 [1882].
- 3) Schiff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **8**, 1501 [1875].
- 4) Kehrman u. Schön, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **310**, 107 [1900].
- 5) Liebermann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 612 [1877].
- 6) Schiff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **8**, 1500 [1875].
- 7) Mazzara, Gazzetta chimica ital. **19**, 68 [1889].
- 8) Oliveri u. Tortorici, Gazzetta chimica ital. **28** I, 308 [1898].
- 9) Maldotti, Gazzetta chimica ital. **30** II, 365 [1900].
- 10) Liebermann u. Ilinski, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 3199 [1885].
- 11) Wallach, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **279**, 370 [1894].
- 12) Mazzara u. Possetto, Gazzetta chimica ital. **15**, 53 [1885]. — Lagodzinski u. Mateescu, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 959 [1894].
- 13) Engelhardt u. Latschinow, Zeitschr. f. Chemie **1869**, 44.
- 14) Stebbins, Journ. Amer. Chem. Soc. **3**, 111 [1881]; **21**, 276 [1899].
- 15) Claus u. Krause, Journ. f. prakt. Chemie [2] **43**, 345 [1891].
- 16) Heymann u. Königs, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 3307 [1886]. — Verley, Bulletin de la Soc. chim. [3] **25**, 49 [1901].
- 17) Lallemand, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **102**, 119 [1857].

Vorkommen: Im ätherischen Öl von *Monarda fistulosa* (wild bergamott oil)¹⁾, im Holzöl von *Thuja articulata* (*Callitris quadrivalvis*)²⁾.

Bildung: Beim Destillieren von Thymol³⁾, von Carvacrol⁴⁾ oder Dithymoläthan⁵⁾ mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure; aus Aminothymol mittels Bromwasser⁶⁾, aus Aminothymol und Eisenchloridlösung⁷⁾, bei der Oxydation des Thymohydrochinons mittels p-Benzochinon⁸⁾. Thymol wie Carvacrol gehen bei der Oxydation mittels 30proz. H₂O₂ in Thymochinon über. Daneben entsteht Tetraoxy-cymol⁹⁾. In der Pflanze entsteht Thymochinon aus Thymohydrochinon durch ein in den Blättern von *Monarda fistulosa* enthaltenes Ferment¹⁰⁾.

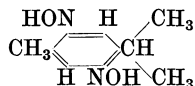
Zur **Darstellung** oxydiert man Carvacrol durch Chromsäuregemisch¹¹⁾ oder Nitrosothymol ebenfalls durch Chromsäure nach Liebermann¹²⁾. Nach neueren Arbeiten reduziert man zunächst zum Aminothymol und oxydiert dieses zu Thymochinon¹³⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Gelbe, prismatische Tafeln. Schmelzp. 45,5°, Siedep. 232°¹⁴⁾. Schmelzp. 48°¹⁵⁾. Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck 1274,6 Cal.¹⁶⁾. Riecht durchdringend. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in kaltem Alkohol oder Äther. Man identifiziert das Thymochinon am besten durch Darstellung von Thymochinhydrat¹¹⁾. Bei längerem Stehen einer ätherischen Thymochinonlösung am Licht entsteht Bithymochinon¹¹⁾. Durch Reduktion entsteht Thymohydrochinon.

Derivate: Thymochinon-monoxim-(2) s. Nitrosothymol S. 590.

Thymochinon-monoxim-(5) s. Nitrosocarvacrol S. 584.

Thymochinon-dioxim C₁₀H₁₄N₂O₂



Entsteht aus Nitrosothymol¹⁷⁾ oder Nitrosocarvacrol¹⁸⁾ und Hydroxylamin in der Wärme. Zersetzt sich bei 235°, ohne zu schmelzen¹⁷⁾¹⁸⁾.

Thymochinon-benzoylphenylhydrazon C₂₃H₂₂O₂N₂ = C₆H₂[N₂(C₆H₅)(COC₆H₅)](C₃H₇)(CH₃)(O). Entsteht aus Thymochinon und Benzoylphenylhydrazinsulfat. Aus Benzol-Ligroin gelbe Platten. Schmelzp. 132°¹⁹⁾.

6-Chlor-thymochinon C₁₀H₁₁O₂Cl = (CH₃)₆C₆HCl(O)₂(C₃H₇). Entsteht aus Dichlorthymol durch Oxydation mittels Chromsäure in Eisessig. Aus Ligroin gelbe, monokline²⁰⁾ Krystalle. Schmelzp. 39—40°. Leicht flüchtig mit Wasserdampf²¹⁾.

3-Chlor-thymochinon. Entsteht durch Oxydation von Dichlorcarvacrol mit Natriumdichromat und Eisessig. Aus Ligroin gelbe, rhombische²⁰⁾ Krystalle. Schmelzp. 41—42°²¹⁾.

1) Brandel u. Kremers, Pharm. Revue **19**, 200, 244 [1901]. — Suzuki, Chem. Centralbl. **1910**, II, 1218.

2) Grimal, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **139**, 927 [1904].

3) Lallemand, Jahresber. d. Chemie **1854**, 592.

4) Carstanjen, Journ. f. prakt. Chemie [2] **15**, 410 [1877].

5) Steiner, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 289 [1878].

6) Andresen, Journ. f. prakt. Chemie [2] **23**, 172 [1881].

7) Armstrong, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 297 [1877].

8) Biltris, Chem. Centralbl. **1898** I, 887. — Valeur, Annales de Chim. et de Phys. [7] **21**, 553 [1900].

9) Henderson u. Boyd, Journ. Chem. Soc. **97**, 1660 [1910].

10) Wakeman, Pharmac. Review **26**, 314; Chem. Centralbl. **1908**, II, 1874.

11) Reyhler, Bulletin de la Soc. chim. [3] **7**, 34 [1892].

12) Liebermann u. Ilinski, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 3194 [1885]. — Henderson u. Sutherland, Journ. Chem. Soc. **97**, 1617 [1910].

13) Kremers u. Wakeman, Pharmac. Review **26**, 329 [1909]; Chem. Centralbl. **1910**, I, 24.

14) Carstanjen, Journ. f. prakt. Chemie [2] **3**, 53 [1871].

15) Semmler, Berichte d. Deutch. chem. Gesellschaft **41**, 512 [1908].

16) Valeur, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **125**, 872 [1897].

17) Kehrman u. Messinger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 3558 [1890].

18) Oliveri u. Tortorici, Gazzetta chimica ital. **30**, I, 534 [1900].

19) Mc Pherson, Amer. Chem. Journ. **22**, 375 [1899].

20) Stroesco, Zeitschr. f. Krystallographie **30**, 75 [1899].

21) Kehrman u. Krüger, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **310**, 99 [1900].

Dichlor-thymochinon $C_{10}H_{10}O_2Cl_2 = (CH_3)_6C_6Cl_2(O)_2(C_3H_7)$. Entsteht aus Nitrosothymol und rauchender Salzsäure. Aus Alkohol gelbe rhombische Tafeln. Schmelzp. $105^\circ 1$).

6-Brom-thymochinon $C_{10}H_{11}O_2Br = (CH_3)_6C_6HBr(O)_2(C_3H_7)$. Entsteht wie 6-Chlor-thymochinon aus Dibromthymol. Aus Ligroin monosymmetrische Krystalle. Schmelzp. $146-147^\circ 2$).

3-Brom-thymochinon. Entsteht aus Dibromcarvacrol, s. oben. Orangegelbe monokline³⁾ Krystalle aus Ligroin. Schmelzp. $53-54^\circ 2$).

Dibrom-thymochinon $C_{10}H_{10}Br_2O_2 = (CH_3)_6C_6Br_2(O)_2(C_3H_7)$. Entsteht aus Thymochinon und Brom⁴⁾, aus Thymochinonchlorimid und Bromwasserstoff⁵⁾. Hellgelbe Blättchen. Schmelzp. $73,5^\circ$.

6-Jod-thymochinon $C_{10}H_{11}JO_2 = (CH_3)_6C_6HJ(O)_2(C_3H_7)$. Entsteht durch vorsichtige Oxydation von 2-jodthymol-6-sulfonsaurem Kalium mit verdünnter Chromsäurelösung. Aus 95% Alkohol gelbrote Prismen. Schmelzp. $61^\circ 6$). Aus Ligroin granatrote Krystalle. Schmelzp. $61-62^\circ 2$).

3-Jod-thymochinon. Entsteht analog aus 3-jodcarvacrol-5-sulfosaurem Kalium⁷⁾. Aus Alkohol oder Ligroin granatrote Krystalle. Schmelzp. $64-65^\circ 1$).

6-Methylamino-thymochinon $C_{11}H_{15}NO_2 = (CH_3)_6C_6H[NH(CH_3)](O)_2(C_3H_7)$. Entsteht neben der Bismethylamino-Verbindung bei der Einwirkung von Methylamin auf Thymochinon. Aus sehr verdünntem Alkohol dunkelviolette Blättchen. Schmelzp. $47^\circ 8$).

6-Oxy-thymochinon $C_{10}H_{12}O_3 = (CH_3)_6C_6H(OH)(O)_2(C_3H_7)$. Entsteht beim Auflösen von 6-Bromthymochinon in Kalilauge⁹⁾, bei der Oxydation von Diamothymol mit Eisenchlorid¹⁰⁾, aus Methylamino-thymochinon durch Einwirkung von Alkohol und Salzsäure⁸⁾. Aus Wasser oder verdünntem Alkohol gelbe Nadeln. Schmelzp. $166-167^\circ 11$).

3-Oxy-thymochinon. Entsteht analog bei der Oxydation von Diaminocarvacrol mit $FeCl_3$. Aus verdünntem Alkohol dunkelorange gelbe Tafeln. Schmelzp. $181-183^\circ 12$).

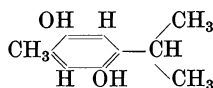
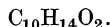
Dioxy-thymochinon $C_{10}H_{12}O_4 = (CH_3)_6C_6(OH)_2(O)_2(C_3H_7)$. Aus Alkohol hellrote Prismen. Schmelzp. $213^\circ 8$, $220^\circ 13$).

Thymhydrochinon,

1-Methyl-4-methoäthyl-phenidiol-(2, 5), Oxy-thymol.

Mol.-Gewicht 166,1.

Zusammensetzung: 72,24% C, 8,49% H.



Vorkommen: Im ätherischen Öl von *Monarda fistulosa* (wild bergamot oil)¹⁴⁾, im Krautöl von *Monarda citriodora*¹⁵⁾, im Holzöl von *Thuja articulata* aus Algier (*Callitris quadrivalvis*)¹⁶⁾, im Bitterfenchelöl¹⁷⁾.

1) Sutkowski, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 2315 [1886].

2) Kehrman u. Krüger, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **310**, 99 [1900].

3) Stroesco, Zeitschr. f. Krystallographie **30**, 75 [1899].

4) Carstanjen, Journ. f. prakt. Chemie [2] **3**, 55 [1871].

5) Andresen, Journ. f. prakt. Chemie [2] **23**, 184 [1881].

6) Kehrman, Journ. f. prakt. Chemie [2] **39**, 394 [1889].

7) Kehrman, Journ. f. prakt. Chemie [2] **40**, 188 [1889].

8) Zincke, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 97 [1881].

9) Carstanjen, Journ. f. prakt. Chemie [2] **3**, 57 [1871].

10) Carstanjen, Journ. f. prakt. Chemie [2] **15**, 399 [1877].

11) Schulz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 901 [1883].

12) Mazzara, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 1392 [1890].

13) Ladenburg u. Engelbrecht, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 1222 [1877].

14) Brandel u. Kremers, Pharm. Revue **19**, 200, 244 [1901]. — Brandel u. Beck, Pharm. Revue **21**, 111—114 [1903]; Chem. Centralbl. **1903**, II, 627. — Suzuki, Chem. Centralbl. **1910**, II, 1218.

15) Brandel, Pharm. Revue **22**, 153 [1904]; Chem. Centralbl. **1904**, II, 774.

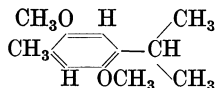
16) Grimal, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **139**, 927 [1904].

17) Tardy, Bulletin de la Soc. chim. [3] **27**, 994 [1902].

Bildung und Darstellung: Es entsteht beim Behandeln von Thymochinon mit SO_2 ¹⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Krystalle. Schmelzp. $139,5^\circ$, Siedep. 290° , Schmelzp. 143° ²⁾. Aus heißem, SO_2 -haltigem Wasser farblose, kubische Prismen. Schmelzp. 140° ³⁾. Molekulare Verbrennungswärme (konstantes Volumen) $1308,1 \text{ Cal.}^4)$. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. Sublimiert unzersetzt. Geht durch Oxydationsmittel in Thymochinon über. Mit Na_2O_2 und Alkohol entsteht eine intensiv rote Färbung, die mit Wasser über weinrot langsam verschwindet⁵⁾. Bei der Destillation im Wasserstoffstrom entsteht Menthan-2,5-diol⁶⁾.

Dimethyläther des Thymohydrochinons $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_2$



Vorkommen: Im Arnikawurzelöl (Arnica montana)⁷⁾, im Ayapanaöl (Eupatorium triplinerve Vahl bzw. E. Ayapana Vent.)⁸⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Flüssig. Siedep. $248-250^\circ$. $D_{22} = 0,998$ ⁹⁾. Infolge äußerer Anwendung von Arnikatinktur treten häufig Exantheme auf, die auf den Dimethyläther des Thymohydrochinons zurückzuführen sein dürften¹⁰⁾.

6-Chlor-hydrothymochinon $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{ClO}_2 = (\text{CH}_3)_6\text{HCl}(\text{OH})_2(\text{C}_3\text{H}_7)$. Entsteht, wenn man unter Abkühlen Thymochinon in bei 0° gesättigte Salzsäure einträgt. Aus Ligroin lange seidenglänzende Nadeln. Schmelzp. 70° ¹¹⁾.

6-Brom-hydrothymochinon $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{BrO}_2$. Entsteht analog aus Thymochinon und Bromwasserstoffsäure. Nadeln. Schmelzp. 58° ¹¹⁾.

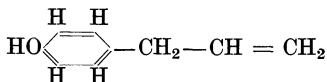
Hydrothymochinon-sulfonsäure $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{SO}_5 = (\text{CH}_3)_6\text{H}(\text{OH})_2(\text{C}_3\text{H}_7)\text{SO}_3\text{H}$. Das Kaliumsalz bildet sich beim Eintragen von Thymochinon in eine Lösung von Kaliumsulfid. Wasserfreie Krystalle¹²⁾.

Chavicol, 1²-Propenyl-phenol (4).

Mol.-Gewicht 134,1.

Zusammensetzung: 80,54 %C, 7,51% H.

$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}$.



Vorkommen: Im ätherischen Öl der Betelblätter von Java (Piper betle L.)¹³⁾, im Bayöl von Myrcia und Pimenta spec.¹⁴⁾.

Zur **Darstellung** scheidet man das Chavicol aus den ätherischen Ölen mittels starker Kalilauge ab. Nach dem Ansäuern isoliert man das Phenol durch Äther. Das Rohprodukt unterwirft man der fraktionierten Destillation und fängt die Anteile von $235-240^\circ$ auf.

1) Carstanjen, Journ. f. prakt. Chemie [2] **3**, 54 [1896]. — Lallemand, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **101**, 121 [1857]; **102**, 121 [1857].

2) Ciamician u. Silber, Atti della reale Accad. dei Lincei [5] **10**, I, 96 [1901]. — Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 511 [1908].

3) Kremers u. Wakeman, Pharmac. Review **26**, 329 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, I, 24.

4) Valeur, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **125**, 873 [1897].

5) Alvarez, Chem. News **91**, 125 [1905]; Chem. Centralbl. **1905**, I, 1146.

6) Henderson u. Sutherland, Journ. Chem. Soc. **97**, 1617 [1910].

7) Sigel, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **170**, 345 [1873].

8) Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 509 [1908].

9) Reychler, Bulletin de la Soc. chim. [3] **7**, 33 [1892].

10) Gillay, Literaturbeilage der Deutschen med. Wochenschr. **1901**, Nr. 5, S. 30, Nr. 6, S. 34. — Kobert, Intoxikationen **1906**, II, 531.

11) Schniter, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 1317 [1887].

12) Carstanjen, Journ. f. prakt. Chemie [2] **15**, 478 [1877].

13) Eykman, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 2736 [1889]; Naturforscher-Versammlung Köln **1888**; Chem.-Ztg. **1888**, 81; Pharmaz. Centralhalle **29**, 41. — Berichte der Firma Schimmel & Co. **1887**, II, 34; **1890**, I, 6; **1891**, II, 5.

14) Power u. Kleber, Pharmaz. Rundschau **13**, 60 [1895].

Physiologische Eigenschaften: Eykman stellte fest, daß das Chavicol ein starkes Gift für Bakterien ist, etwa 5 mal stärker als Phenol und ca. 2 mal stärker als Eugenol¹⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Das Chavicol ist eine farblose klare Flüssigkeit, die einen eigenartigen, etwas kreosotähnlichen Geruch besitzt, der an den des Carvacrols erinnert. Siedep. 237°, $D_{13} = 1,041$, $D_{22} = 1,034$. Die gesättigte wässrige Lösung wird unter geringer milchiger Trübung auf Zusatz eines Tropfens Eisenchlorid blau gefärbt, welche Farbe auf Zusatz von Alkohol verschwindet; die alkoholische Lösung des Phenols wird von alkoholischer Eisenchloridlösung kaum blau gefärbt. Selbst bei -25° konnte das Phenol nicht zum KrySTALLISIEREN gebracht werden. $n_D = 1,54682$, $MR = 41,4$ (ber. für Phenol $C_9H_{10}O$ = 41,4)¹⁾. $D = 1,033$, $t^0 = 18$, $MG = 134$, $MV = 129,7$, $n_\alpha = 1,5393$, $n_d = 1,5441$, $n_\beta = 1,5573$, $n_\gamma = 1,6689$, $n_A = 1,5163$, $(A-1) MV = 67$ (ber. 67,3), $\frac{A^2 - 1}{A^2 + 2} MV = 39,2$ (ber. 40), $\frac{d^2 - 1}{d^2 + 2} MV = 41$ (ber. 41,4), $n_\gamma - n_\alpha = 0,0296$, $n_\beta - n_\alpha = 0,0180$, $n_d - n_\alpha = 0,0047$. $\frac{n_\gamma - n_\alpha}{d} = 0,0286$, $\frac{n_\beta - n_\alpha}{d} = 0,0174$, $\frac{n_d - n_\alpha}{d} = 0,0046$ ²⁾. Weiteres über das Brechungsvermögen³⁾. Durch Oxydation mit $KMnO_4$ entsteht ausschließlich Oxalsäure¹⁾. Durch Erhitzen mit Alkali geht es in Anol (Propenyl-p-kresol) über.

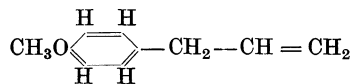
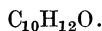
Derivate: Methyl-chavicol (s. dieses).

Äthyl-chavicol $C_2H_5O \cdot C_6H_4C_3H_5$. Dargestellt durch Erhitzen von Chavicol, Kali und Äthyljodid in absolut alkoholischer Lösung. Siedep. 232°; $D_{19} = 0,955$, $D = 0,961$, $t^0 = 12,2$; $MG = 162$; $MV = 168,5$; $n_\alpha = 1,5133$, $n_d = 1,5179$, $n_\beta = 1,5299$, $n_\gamma = 1,5400$, $n_A = 1,4925$, $(A-1) MV = 83$ (ber. 83,2), $\frac{A^2 - 1}{A^2 + 2} \cdot MV = 48,9$ (ber. 49,0), $\frac{d^2 - 1}{d^2 + 2} MV = 50,8$ (ber. 50,9), $n_\gamma - n_\alpha = 0,0267$, $n_\beta - n_\alpha = 0,0166$, $n_d - n_\alpha = 0,0046$, $\frac{n_\gamma - n_\alpha}{d} = 0,0278$, $\frac{n_\beta - n_\alpha}{d} = 0,0173$, $\frac{n_d - n_\alpha}{d} = 0,0048$ ²⁾.

Methylchavicol, Esdragol, 1²-Propenyl-phenol-(4)-methyläther.

Mol.-Gewicht 148,09.

Zusammensetzung: 81,03% C, 8,16% H.



Vorkommen: Im Anisrindenöl (*Persea gratissima* Gärt.)⁴⁾, im Sternanisöl (*Illicium anisatum* L.)⁵⁾, im japanischen Sternanisöl (*Illicium religiosum*)⁶⁾, im ätherischen Blätteröl von *Persea gratissima* Gärt.⁷⁾, im Lorbeerblätteröl (*Laurus nobilis* L.) (?)⁸⁾, im Bayöl (*Myrcia*- und *Pimenta*-spez.)⁹⁾, im Anisöl (*Pimpinella anisum* L.)¹⁰⁾, im Kerbelöl (*Anthriscus cerifolium* Hoffm.)¹¹⁾, im Fenchelöl (*Foeniculum vulgare* Gärt.)¹²⁾, im algerischen und galizi-

1) Eykman, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 2739 [1889].

2) Eykman, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 862 [1890].

3) Eykman, Chem. Centralbl. **1896**, I, 147.

4) Bericht der Firma Schimmel & Co. **1892**, I, 40; **1906**, II; Chem. Centralbl. **1906**, II, 1497; **1910**, II, 1755.

5) Bericht der Firma Schimmel & Co. **1895**, II, 6. — Tardy, Thèse de Paris **1902**, 22.

6) Eykman, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, Ref. 1720 [1881]. — Tardy, Bulletin de la Soc. chim. [3] **27**, 994 [1902].

7) Bericht der Firma Schimmel & Co. **1894**, II, 71; **1906**, II, 55.

8) Wallach, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **252**, 95 [1889]. — Bericht der Firma Schimmel & Co. **1899**, I, 31. — Thoms u. Molle, Archiv d. Pharmazie **242**, 180 [1904].

9) Power u. Kleber, Pharmaz. Rundschau New York **13**, 60 [1895].

10) Berichte der Firma Schimmel & Co. **1895**, II, 6.

11) Charabot u. Pillet, Bulletin de la Soc. chim. [3] **21**, 368 [1899].

12) Tardy, Bulletin de la Soc. chim. [3] **17**, 660 [1897].

schen Bitterfenchelöl¹⁾, im Öl von Pseudocymopterus anisatus²⁾, im Basilicumöl (Ocimum basilicum L.)³⁾, im Esdragonöl von Artemisia dracunculus L.⁴⁾, im algerischen Basilicumöl⁵⁾, wahrscheinlich auch im Kobuschiöl (Magnolia Kobus DC.)⁶⁾, im Yellow Pine Oil⁷⁾.

Bildung: Synthetisch wird das Methylchavicol dargestellt, indem man Allylbromid auf p-Brommagnesiumanisol einwirken läßt. $\text{BrMgC}_6\text{H}_4\text{OCH}_3 + \text{C}_3\text{H}_5\text{Br} = \text{C}_3\text{H}_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3 + \text{MgBr}_2$ ⁸⁾. Aus Chavicol und Jodmethyl in methyalkoholischer Kalilauge bildet sich gleichfalls Methylchavicol⁹⁾.

Zur **Isolierung** aus ätherischen Ölen unterwirft man diese der fraktionierten Destillation und untersucht die Fraktion 210—220° auf Estragol. Charakteristisch für die Identifizierung ist das Monobromestragoldibromid. Schmelzp. 62,4°.

Trennung von Anethol. Das zu trennende Gemisch wird in der 10—12fachen Menge Äther gelöst und wässrige Mercuriacetatlösung (1 : 4) hinzugegeben. Nach 24stündigem Stehen enthält die wässrige Schicht die Acetomercuriverbindung des Allylderivates (Methylchavicol) entweder gelöst oder suspendiert, während das unveränderte Propenylderivat (Anethol) sich im Äther vorfindet. Man hebt die ätherische Schicht ab, schüttelt die wässrige Schicht zweimal mit der gleichen Gewichtsmenge Äther durch, wäscht die vereinigten Ätherextrakte mit Sodalösung, destilliert den Äther ab und reinigt den Rückstand durch Umlösen oder Destillation mit Wasserdampf. Zur wässrigen Schicht gibt man Natronlauge, reduziert die Quecksilberverbindung durch 8—10stündiges Erwärmen mit Zink und destilliert im Dampfstrom¹⁰⁾.

Reaktion zur Unterscheidung von Anethol. Löst man 1 cem Estragol in 5 cem Essigsäureanhydrid und gibt etwas geschmolzenes Chlorzink dazu, so färbt sich die Lösung blauviolett, dann tief malven, schließlich bräunlich, mit 1 Tropfen konz. Schwefelsäure zunächst purpurn, dann indigoblau, schließlich bläulichpurpurn¹¹⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Ganz schwach süß und gewürzig schmeckende Flüssigkeit mit Aniseruch¹²⁾. Siedep. 226°, $D_{20} = 0,979$, $D = 0,979$, $t^0 = 11,5$, $MG = 148$, $MV = 151,2$, $n_x = 1,5199$, $n_d = 1,5244$, $n_\beta = 1,5371$, $n_\gamma = 1,5476$, $n_A = 1,4984$, $(A-1)MV = 75,4$ (ber. 74,8), $\frac{A^2 - 1}{A^2 + 2}MV = 44,3$ (ber. 44,5), $\frac{d^2 - 1}{d^2 + 2}MV = 46$ (ber. 46,2), $n_\gamma - n_x = 0,0277$, $n_\beta - n_x = 0,0171$, $n_d - n_x = 0,0045$, $\frac{n_\gamma - n_x}{d} = 0,0283$, $\frac{n_\beta - n_x}{d} = 0,0175$, $\frac{n_d - n_x}{d} = 0,0045$ ¹³⁾. Molekulare Verbrennungswärme 1335,1 Cal.¹⁴⁾; Siedep. 215—216° aus Esdragonöl¹⁵⁾; Siedep.₃₅ = 124°, $n_{D_{25}} = 1,5179$ ¹⁶⁾, Siedep.₇ = 86°, Siedep.₁₂ = 97—97,5°,

1) Tardy, Bulletin de la Soc. chim. [3] **27**, 994 [1902].

2) Berichte der Firma Schimmel & Co. **1902**, II, 7.

3) Bertram u. Walbaum, Archiv d. Pharmazie **235**, 176 [1897]; Berichte der Firma Schimmel & Co. **1897**, I, 9. — Dupont u. Guerlain, Bulletin de la Soc. chim. [3] **19**, 151 [1893]; Jahresber. d. botan. Gartens in Buitenzorg **1898**, 28. — van Romburgh, Over de ätherische olie uit Ocimum Basilicum L. Amsterdam **1900**, 446.

4) Laurent, Revue scientifique Juillet **1842**, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **44**, 313 [1842]. — Berichte der Firma Schimmel & Co. **1892**, I, 17. — Grimau, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **117**, 1089 [1893]. — Hell u. Gab, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 344 [1896]. — Klages, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 1439 [1899]. — Hell, Journ. f. prakt. Chemie [2] **51**, 422 [1895]. — Daufresne, Bulletin des Sc. Pharmacol. **15**, 11 [1908]; Chem. Centralbl. **1908**, I, 1058.

5) Roure-Bertrand Fils, Geschäftsbericht [1] **8** [1903]; Chem. Centralbl. **1904**, I, 165.

6) Roure-Bertrand Fils, Geschäftsbericht [2] **6**, 15 [1907]; Chem. Centralbl. **1908**, I, 465. — Berichte der Firma Schimmel & Co. **1908**, I; Chem. Centralbl. **1908**, I, 1838.

7) Berichte der Firma Schimmel & Co. **1910**, I; Chem. Centralbl. **1910**, I, 1720.

8) Verley, D. R. P. 154 654, gelöscht. — Tiffeneau, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **139**, 481 [1904]. — Barbier u. Grignard, Bulletin de la Soc. chim. [3] **31**, 841 [1904].

9) Eykman, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 2741 [1889].

10) Balbiano, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 1502—1506 [1909].

11) Chapman, The Analyst **25**, 313 [1901]; Chem. Centralbl. **1901**, I, 205.

12) Berichte der Firma Schimmel & Co. **1892**, I, 40.

13) Eykman, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 862 [1890].

14) Stohmann, Zeitschr. f. physikal. Chemie **10**, 415 [1892].

15) Grimau, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **117**, 1089 [1893].

16) Stohmann, Sitzungsber. d. Akad. d. Wissensch. zu Leipzig **1892**, 307.

$D_{15} = 0,9714 - 0,972$, $n_{D,16} = 1,52355 - 1,52380$ ¹⁾; Siedep. 214—215° aus Esdragonöl²⁾; Siedep. 215—216°, $D_{15} = 0,9755$, $n_D = 1,5236$ ³⁾. Siedep.₇₆₄ = 214—216°. $n_D^{17,5} = 1,523$ ⁴⁾.

Durch Oxydation des Esdragols mit $KMnO_4$ entsteht ein Säuregemisch, in dem Anissäure⁵⁾ und Homoanissäure⁶⁾ nachgewiesen worden sind. Der Chavicolmethyläther wird durch alkoholisches Kali in Anethol umgewandelt. (Eykm an.) Durch Behandeln mit Bromäthyl und Magnesium entsteht Chavicol⁷⁾. Durch Reduktion mittels Nickel und Wasserstoff geht Methylchavicol in n-p-Propylanisol über⁸⁾. Durch Natrium und Alkohol gelingt eine Reduktion nicht²⁾. Durch Schütteln mit Quecksilberacetat entstehen zwei Isomere, die sich durch wässrige Kaliumchloridlösung trennen lassen. Die in Alkohol leicht lösliche Verbindung $(CH_3O)C_6H_4[C_3H_5(OH)(HgCl)]$ bildet weiße Nadeln. Schmelztp. 81—82°⁹⁾. Das in Alkohol schwer lösliche Isomere bildet eine amorphe gelbliche Masse, die bei 55° erweicht und bei 91° scheinbar schmilzt¹⁰⁾. Beide Isomeren bilden bei der Reduktion Estragol zurück.

Derivate: Methylchavicol- α -nitrosit $C_{10}H_{12}O_4N_2 = (CH_3O)C_6H_4[CH_2CH(NO)CH_2(NO_2)]$. Entsteht, wenn man zu einer gut gekühlten Mischung einer konzentrierten wässrigen Lösung von 30 g KNO_2 und 15 g Methylchavicol in 4 T. Petroläther allmählich die erforderliche Menge verdünnten Schwefelsäure tropfen läßt. Hellgelbes Pulver. Schmelztp. 147° unter Zersetzung⁸⁾.

Methylchavicol- β -nitrosit $C_{10}H_{12}O_4N_2 = (CH_3O)C_6H_4 \cdot CH_2C \cdot CH_2NO_2$. Entsteht, wenn



man das α -Produkt bis zur völligen Lösung mit abs. Alkohol am Rückflußkühler kocht. Aus Benzol weiße Krystalle. Schmelztp. 112°¹¹⁾.

Methylchavicol-dibromid $C_{10}H_{12}OBr_2 = (CH_3O)C_6H_4(CH_2CHBr \cdot CH_2Br)$. Entsteht durch Bromieren von Esdragol in der Kälte in Gegenwart von CS_2 . Siedep.₁₈ = 188—192°, $D_{17} = 1,639$. Geht durch alkoholische Kaliumacetatlösung über in das **Methylchavicol-acetobromhydrin** $(CH_3O)C_6H_4[CH_2CH(OCOCH_3)CH_2Br]$. Siedep.₁₃ = 160° unter Zersetzung. $D = 1,249$. Dieses geht durch 12stündiges Erhitzen mit alkoholischem Kali über in **Anisyl-cyclopropanol**

$(CH_3O)C_6H_4 \cdot CH \cdot CH(OH)CH_2$. Nadeln aus Benzol und Petroläther. Schmelztp. 79°¹²⁾.

Methylchavicol-jodhydrin $(CH_3O)C_6H_4[CH_2CH(OH)CH_2J]$. Entsteht bei der Einwirkung von 1 Mol. HOJ auf Methylchavicol bei Gegenwart von alkoholfreiem, mit Wasser gesättigtem Äther. (Übergang in das Oxyd siehe dieses.)¹³⁾.

Methylchavicol-methyljodhydrin $(CH_3O)C_6H_4[CH_2CH(OCH_3)CH_2J]$. Entsteht bei der Einwirkung von Jod und Quecksilberoxyd auf Methylchavicol gelöst in abs. Methylalkohol. Siedep.₁₄ = 178—180° unter teilweiser Zersetzung. $D_0 = 1,459$. Ist gegen Kalilauge in der Kälte beständig¹³⁾.

Methylchavicol-oxyd $C_{10}H_{12}O_2 = (CH_3O)C_6H_4 \cdot CH_2CHCH_2$. Entsteht aus Methylchavicol, gelbem Quecksilberoxyd und Jod bei Gegenwart von wässrigem Äther und Behandeln des so erhaltenen Jodhydrins mit gepulvertem Kalihydrat. Siedep.₂₀ = 153—156°, $D_0 = 1,149$ ¹⁴⁾; Siedep.₁₂ = 138°, $D_0 = 1,105$ ¹³⁾.

Brom-methylchavicol-dibromid $C_{10}H_{11}OBr_3 = (OCH_3)C_6H_3Br[CH_2CHBrCH_2Br]$. Entsteht bei der Einwirkung von Brom auf Estragol in wasser- und alkoholfreiem Äther. Schmelztp. 62,4°¹⁵⁾.

1) Semmler, Ätherische Öle **4**, 74 [1907].

2) Klages, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 1439 [1899].

3) Verley, D. R. P. 154654, gelöscht. — Tiffeneau, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **139**, 481 [1904].

4) Abati, Gazzetta chimica ital. **40**, II, 91 [1910].

5) Laurent, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **44**, 315 [1842].

6) Bertram u. Walbaum, Archiv d. Pharmazie **235**, 179, 182 [1897].

7) Grignard, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **151**, 322 [1910].

8) Henrard, Chem. Weekblad **3**, 761 [1906]; Chem. Centralbl. **1907**, I, 343. — Daufresne, Annales de Chim. et de Phys. [8] **13**, 409 [1908].

9) Balbiano u. Paolini, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 3580 [1903].

10) Balbiano u. Tonazzi, Gazzetta chimica ital. **36**, I, 266 [1906].

11) Rimini, Gazzetta chimica ital. **34**, II, 284 [1904].

12) Tiffeneau u. Daufresne, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **144**, 926 [1907].

13) Daufresne, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **145**, 876 [1907].

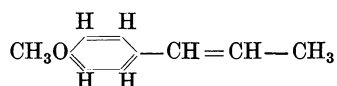
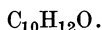
14) Fourneau u. Tiffeneau, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **140**, 1597 [1905].

15) Hell u. Gab, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 344 [1896]. — Hell, Journ. f. prakt. Chemie [2] **51**, 422 [1895].

Anethol, p-Anol-methyläther, 1¹-Propenyl-phenol-(4)-methyläther.

Mol.-Gewicht 148,09.

Zusammensetzung: 81,03% C, 8,16% H.



Vorkommen: Im Sternanisöl (*Illicium anisatum* L.)¹⁾, im Anisrindenöl von *Persea gratissima* Gärtner.²⁾, im Anisöl (*Pimpinella anisum* L.)³⁾, im Fenchelöl (*Foeniculum vulgare* Gärtner.) (*Cahours*)³⁾, im Osmorrhizaöl (*Osmorrhiza longistylis* Rafinesque)⁴⁾, im algerischen und galizischen Bitterfenchelöl⁵⁾, im Kobuschiöl (*Magnolia Kobus* DC.)⁶⁾, im Fenchelkrautöl aus Java (*Foeniculum officinale*)⁷⁾.

Bildung: Anethol entsteht beim Erhitzen von Anisyl- α -methylacrylsäure ($(\text{CH}_3\text{O})\text{C}_6\text{H}_4[\text{CH} : \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{COOH}]$)⁸⁾, durch Erhitzen des Chavicolmethyläthers (Estragol) mit konz. alkoholischer Kalilauge⁹⁾, durch Einwirkung von Äthylmagnesiumjodid auf Anisaldehyd¹⁰⁾, aus Anisaldehyd (10 g) und α -Brompropionsäureäthylester (14 g), in 40 ccm Benzol gelöst bei Gegenwart von 5 g granuliertem Zink über die zunächst gebildete Anisyl- α -methylacrylsäure¹¹⁾, von Propionylanisol ausgehend über das Acetat des durch Reduktion mit Natrium und Alkohol entstehenden Carbinols. Kocht man das Acetat des p-Methoxyphenyl-äthylcarbinols 10 Stunden mit Pyridin, so erhält man Anethol¹²⁾.

Reaktionen: Löst man 1 ccm Anethol in 5 ccm Essigsäureanhydrid und gibt etwas geschmolzenes Chlorzink hinzu, so färbt sich die Lösung langsam blaßgelb, dann beim Stehen dunkler und schließlich rot. Mit 1 Tropfen konz. Schwefelsäure erhält die Flüssigkeit allmählich einen gelblichen Stich¹³⁾. Löst man 3 ccm des zu prüfenden Öles in 2—3 ccm Eisessig und 5 ccm rauchender Salzsäure und erwärmt, so zeigt auftretende Grünfärbung Anethol an¹⁴⁾.

Zur **Isolierung** eignet sich am besten die fraktionierte Destillation. Man prüft die Fraktion zwischen 230—236°. Von den Derivaten sind besonders charakteristisch das Anetholdibromid, Schmelzp. 67°, das Bromanetholdibromid, Schmelzp. 107—108° und das Anetholnitrit, Schmelzp. 121°.

Physiologische Eigenschaften: Das Anethol besitzt ausgesprochenen Anisgeruch und schmeckt intensiv süß, zum Unterschied von Estragol, das ähnlichen Geruch besitzt. Anethol wird bei der Verfütterung teilweise zu Anissäure oxydiert, die mit Glykokoll ge-

1) Cahours, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **12**, 1213 [1841]; Annalen d. Chemie u. Pharmazie **35**, 313 [1840]. — Tardy, Bulletin de la Soc. chim. [3] **27**, 987 [1902].

2) Berichte der Firma Schimmel & Co. **1892**, I, 40; **1910**, II; Chem. Centralbl. **1910**, II, 1755.

3) Cordus **1540**. — de Saussure, Annales de Chim. et de Phys. [2] **13**, 280 [1820]; Schweiggers Journ. **29**, 65 [1820]. — Dumas, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **6**, 245 [1833]. — Blanchet u. Sell, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **6**, 287 [1833]. — Cahours, Annales de Chim. et de Phys. [3] **2**, 274 [1841]; Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **20**, 53 [1845]; Annalen d. Chemie u. Pharmazie **35**, 312 [1840]; **41**, 56 [1842].

4) Green, Amer. Journ. of Pharmacy **54**, 895 [1882]. — Eberhardt, Pharmaz. Rundschau, New York **5**, 149 [1887].

5) Tardy, Bulletin de la Soc. chim. [3] **27**, 994 [1902].

6) Roure-Bertrand Fils, Geschäftsbericht [2] **6**, 15—32 [1907]; Chem. Centralbl. **1908**, I, 465. — Berichte der Firma Schimmel & Co. **1908**, I; Chem. Centralbl. **1908**, I, 1838.

7) Berichte der Firma Schimmel & Co. **1908**, II; Chem. Centralbl. **1909**, I, 22.

8) Perkin, Jahresber. d. Chemie **1877**, 382. — Moureu u. Chauvet, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **124**, 404 [1897]. — Moureu, Annales de Chim. et de Phys. [7] **15**, 135 [1898].

9) Eykman, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 859 [1890]. — Grimaux, Bulletin de la Soc. chim. [3] **11**, 35 [1894].

10) Béhal u. Tiffeneau, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **132**, 561 [1901]. — Hell u. Hofmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 4192 [1904]. — Béhal u. Tiffeneau, Bulletin de la Soc. chim. [4] **3**, 304 [1908].

11) Wallach u. Evans, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **357**, 76 [1907].

12) Klages, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 2262 [1902].

13) Chapman, The Analyst **25**, 313 [1900]; Chem. Centralbl. **1901**, I, 205.

14) Varenne, Roussel u. Godefroy, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **137**, 1296 [1903].

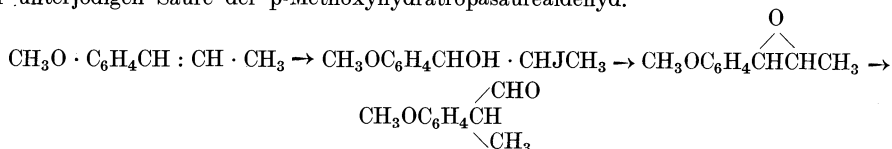
kuppelt als Anisursäure im Harn erscheint¹⁾2). Das Anethol wirkt schwach antiseptisch, ein Kaninchen wurde durch eine Gabe von 5 g getötet, beim Hunde riefen 5,5 g durch 5 Tage Erbrechen hervor. Beim Menschen erzeugen 2 g Kopfschmerz und leichten Rausch²⁾. In Quantitäten von 1/2 ccm eingespritzt, erzeugt das Anethol lokal nekrotisierende Infiltrationen. Die Vermehrung der Leukocyten beträgt über 100%³⁾. Nach neueren Untersuchungen ist das Anethol in Dosen von 0,5—1 g täglich genommen, ohne jeden schädlichen Einfluß⁴⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Blätter. Schmelzp. 21,6°⁵⁾, Siedep. 232°, $D_{28} = 0,989$ ⁶⁾. D bei $t^\circ = 0,9887 - 0,0010125(t - 21,3) - 0,00001027(t - 21,3)^2$ ⁷⁾. Siedep. 233—233,5°, $D_4^{14,9} = 0,99132$, $D_4^{21,6} = 0,98556$, $D_4^{34} = 0,97595$, $D_4^{77,3} = 0,94041$. Für Anethol aus Anisöl $D^{11,5} = 0,999$, $n_D = 1,5624$, $MR = 48,1$ (ber. 46,2). Für Anethol aus Methylchavicol $D_{12} = 0,997$, $n_D = 1,5624$, $MR = 48,2$ (ber. 46,2)⁸⁾. Aus Alkohol dünne rechtwinklige Platten, Schmelzp. 22,5°. Erstarrungspunkt 21,4°, Siedep.₇₃₁ = 233,6°⁹⁾, Schmelzp. 22,3—22,5°¹⁰⁾. Siedep. i. d. = 235,3°, $D_{15}^{15} = 0,9936$, $D_{25}^{25} = 0,9875$, magnetisches Drehungsvermögen 21,082 bei 16,1°¹¹⁾. Schmelzp. 21,1°, Siedep.₇₆₁ = 233—233,5°, $D_4^{24,6} = 0,9855$ ¹²⁾. Schmelzp. 21°, $D_{25} = 0,986$, $n_D = 1,56149$ ¹³⁾, Erstarrungsp. 21°, Schmelzp. 22,5—22,7°¹⁴⁾, Siedep.₁₄ = 113,5°¹⁵⁾. Schmelzp. 21,3°. Siedep.₁₂ = 104°. $D_4^{99} = 0,9224$ ¹⁶⁾. Schmelzp. 22,5°¹⁷⁾. Siedep._{724,5} = 233—234°, $D_{20,3} = 1,0006$ (?), $D_{54,6} = 0,9711$, $D_{78,5} = 0,9509$, $D_{152} = 0,8876$ ¹⁸⁾. Siedep.₇₆₀ = 235,2°, Siedep.₇₀₀ = 231,7°; spezifische Wärme = 0,5113, die Verdampfungswärme = 71,51 Cal. Die Troutonsche Zahl ist 20,82. Anethol ist nicht polymerisiert¹⁹⁾. Molekulare Verbrennungswärme 1342,2 Cal.²⁰⁾. Über Brechungsvermögen²¹⁾. Verteilungsgleichgewicht in Lösungen von Alkohol und Aceton²²⁾. Assoziationsgrad der Molekularverbindungen²³⁾ $\gamma_t = 36,61(1 - 0,00236t)$, $\alpha_t^2 = 7,59(1 - 0,00198t)$. $M = 147,3$ ²⁴⁾. Additions-wärme von Anethol + Br₂ = 22,89° Cal.²⁵⁾.

Beim Erhitzen des Anethols auf 250—275° entstehen Methyl-p-kresol und Methyl-p-propylphenol²⁶⁾. Läßt man Anethol 3 Monate an der Sonne stehen, so erhält man **Photoanethol** (C₁₀H₁₂O)_x, aus 84proz. Alkohol umkrystallisiert, Schmelzp. 207°²⁷⁾. Nach neueren Untersuchungen ist dieses Produkt nichts anderes als p, p'-Dimethoxystilben¹⁷⁾. Gibt man zu Anethol in Acetonlösung so viel Jod, als sich auflöst, kocht einige Minuten und entfärbt mit Zinkstaub, so erhält man **Anisoin** (C₁₀H₁₂O)_x, Schmelzp. 140—145°²⁸⁾. Denselben Körper erhält man aus Anisöl beim Schütteln mit wenig Schwefelsäure²⁹⁾.

- 1) Kühling, Inaug.-Diss. Berlin 1887.
- 2) Giacosa, Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **16**, 81 [1886].
- 3) Winternitz, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **35**, 77 [1895].
- 4) Varenne, Roussel u. Godefroy, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **137**, 1294 [1903].
- 5) Landoldt, Zeitschr. f. physikal. Chemie **4**, 360 [1889].
- 6) Schlun u. Kraut, Jahresber. d. Chemie **1863**, 552.
- 7) Schiff, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **223**, 261 [1884].
- 8) Eykman, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 2736 [1889]; **23**, 862 [1890].
- 9) Orndorff u. Morton, Amer. Chem. Journ. **23**, 181 [1900].
- 10) Grimaux, Bulletin de la Soc. chim. [3] **15**, 779 [1895].
- 11) Perkin, Journ. Chem. Soc. **69**, 1247 [1896].
- 12) Moureu u. Chauvet, Bulletin de la Soc. chim. [3] **17**, 411 [1897].
- 13) Stohmann, Sitzungsber. d. Akad. d. Wissensch. zu Leipzig **1892**, 307.
- 14) Berichte der Firma Schimmel & Co. **1901**, II, 9; **1902**, II, 5.
- 15) Hoering u. Graevert, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 1204 [1909].
- 16) Scheuer, Zeitschr. f. physikal. Chemie **72**, 517 [1910].
- 17) Abati, Gazzetta chimica ital. **40**, II, 91 [1910].
- 18) Bolle u. Guye, Journ. de Chim. Phys. **3**, 38 [1905]; Chem. Centralbl. **1905**, I, 868.
- 19) Luginin, Journ. de Chim. Phys. **3**, 640 [1905]; Chem. Centralbl. **1905**, II, 1426.
- 20) Stohmann, Zeitschr. f. physikal. Chemie **10**, 415 [1892].
- 21) Nasini u. Bernheimer, Gazzetta chimica ital. **15**, 84 [1885]. — Gladstone, Journ. Chem. Soc. **49**, 623 [1886].
- 22) Bell, Journ. of Physical Chem. **9**, 531 [1905]; Chem. Centralbl. **1905**, II, 1402.
- 23) Menshutkin, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **39**, 1548 [1908]; Chem. Centralbl. **1908**, I, 1039.
- 24) Walden, Zeitschr. f. physikal. Chemie **65**, 170 [1909].
- 25) Luginin u. Kablukow, Journ. Chim. de Phys. **4**, 486 [1906]; Chem. Centralbl. **1907**, I, 410.
- 26) Orndorff, Terrasse u. Morton, Amer. Chem. Journ. **19**, 862 [1897].
- 27) de Varda, Gazzetta chimica ital. **21**, 183 [1891].
- 28) Orndorff u. Morton, Amer. Chem. Journ. **23**, 197 [1900].
- 29) Cahours, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **41**, 63 [1842].

beim Behandeln von Anethol mit SbCl_3 oder SbCl_4 ¹⁾ oder mit Jod in Jodkalium²⁾ oder mit Benzoylchlorid³⁾. Durch Einwirkung von Chlorzink entsteht **Metaanethol** oder **festes Dianethol** ($\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}$)₂, Schmelzpt. 132°, Siedep. über 300°¹⁾⁴⁾⁵⁾. Über **Isoanethol** oder **flüssiges Dianethol** ($\text{C}_6\text{H}_4\text{O}$)₂, Siedep.₁₀₀ = 245—255°, s. 1)⁵⁾⁶⁾. Nach den neuesten Untersuchungen ist das bisher mit den Namen flüssiges Dianethol bezeichnete Produkt identisch mit Anethol⁷⁾. Durch Oxydation des Anethols mit verdünnter Salpetersäure entsteht zunächst Anisaldehyd (CH_3O) C_6H_4 (CHO) (1,4)⁸⁾. Derselbe entsteht beim Oxydieren mit wässriger Chromsäurelösung⁹⁾. Stärkere Oxydation führt das Anethol in Anissäure (CH_3O) C_6H_4 (COOH) über¹⁰⁾. Oxydation mittels alkalischen Permanganats führt zu Methoxyphenylglyoxylsäure (CH_3O) C_6H_4 (COCOOH)¹¹⁾. Durch Einwirkung von gelbem Quecksilberoxyd und Jod auf eine 1proz. Lösung von Anethol in 96proz. Alkohol entsteht über ein Anlagerungsprodukt der unterjodigen Säure der p-Methoxyhydratropasäurealdehyd.



Durch weitere Oxydation mit Silberoxyd entsteht p-Methoxyhydratropasäure¹²⁾. Läßt man Mercuriacetat längere Zeit auf Anethol einwirken, so entstehen 2 isomere p-Methoxyphenylpropylenglykole (CH_3O) C_6H_4 [CH(OH)CH(OH)CH₃]. Das β -Glykol Krystalle aus Alkohol oder siedendem Wasser, Schmelzpt. 114—115° und das α -Glykol aus der Mutterlauge, Schmelzpt. 62—63° bei raschem Erhitzen¹³⁾¹⁴⁾. Bei der Oxydation von Anethol mit KMnO_4 entsteht neben Anissäure eine Spur einer weißen, vom Glykol verschiedenen Verbindung¹⁴⁾. Bei der Reduktion mit Nickel und Wasserstoff entsteht p-Propylanisol¹⁵⁾. Das gleiche Produkt entsteht bei der Reduktion mittels metallischem Natrium und Alkohol⁷⁾¹⁶⁾. Bei ungeeigneter Aufbewahrung unterliegt Anethol der Polymerisation. Ein 2 Jahr lang aufbewahrtes Anethol erstarrte nicht mehr bei -20°. Es zeigte $D_{15} = 1,1245$, $n_{25}^D = 1,54906$ und enthielt Anisaldehyd neben Spuren von Anissäure¹⁷⁾. Der so entstandene Anisaldehyd geht unter der Einwirkung des Lichtes über in p, p'-Dimethoxystilben (CH_3O) $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH} : \text{CHC}_6\text{H}_4$ (OCH₃). Schmelzpt. 207°. In der Literatur findet sich das Produkt unter dem Namen **Photoanethol**¹⁸⁾. Bei 24stündigem Erhitzen von 10 T. Anethol mit 8 T. Ätzkali auf 200—230° entsteht p-Anol¹⁹⁾. Erhitzt man Anethol mit der doppelten Menge Kali und der vierfachen Menge Alkohol 15 Stunden auf 180—200°, so erhält man ebenfalls in ganz guter Ausbeute Anol²⁰⁾. Durch 1/2stündiges Kochen mit konz. Ameisensäure wird Anethol verharzt²¹⁾. Trennung von Methylchavicol über die Mercuriacetatreaktion s. Methylchavicol S. 596²²⁾.

1) Gerhardt, Journ. f. prakt. Chemie **36**, 267 [1845].

2) Rhodius, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **65**, 230 [1848].

3) Melsmann u. Kraut, Journ. f. prakt. Chemie **77**, 490 [1859].

4) Perrenould, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **187**, 68 [1877].

5) Orndorff, Terrasse u. Morton, Amer. Chem. Journ. **19**, 858 [1897].

6) Schlun u. Kraut, Jahresber. d. Chemie **1863**, 552.

7) Orndorff u. Morton, Amer. Chem. Journ. **23**, 196 [1900].

8) Cahours, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **56**, 307 [1845].

9) Rossel, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **151**, 28 [1869].

10) Cahours, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **41**, 65 [1849].

11) Garelli, Gazzetta chimica ital. **20**, 693 [1890].

12) Bougault, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **132**, 782 [1901]. — Tiffeneau, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **145**, 593 [1907].

13) Balbiano u. Paolini, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 2995 [1902].

14) Balbiano u. Nardacci, Gazz. chim. ital. **36**, I, 257 [1906]; Chem. Centralbl. **1907**, II, 50.

15) Henrard, Chem. Weekblad **3**, 761 [1906]; Chem. Centralbl. **1907**, I, 343.

16) Klages, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 1436 [1899]; **37**, 3987 [1904].

17) Berichte der Firma Schimmel & Co. **1904**, II; Chem. Centralbl. **1904**, II, 1469.

18) Hoering u. Grauert, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 1204 [1909].

19) Ladenburg, Annalen d. Chemie u. Pharmazie, Suppl. **8**, 88 [1872].

20) Stoermer u. Kahlert, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 1812 [1901].

21) Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 2185 [1908].

22) Balbiano, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 1502 [1909].

Derivate: Anethol-dihydrür $C_{10}H_{14}O$ (?). Entsteht, wenn Anethol bei Siedehitze mit Fluorbor behandelt wird. Daneben entsteht Anisol und Kohle. Erstarrt nicht im Kältegemisch. Riecht campherartig. Siedep. $220^{\circ}1$). Es ist kein Propylanisol²).

Anis-campher $C_{10}H_{16}O$ (?). Entsteht neben Anisaldehyd bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Anethol. Siedep. $190-193^{\circ}1$).

Anethol-hexahydrür $C_{10}H_{18}O$ (?). Entsteht neben einer Säure (?) bei längerem Erhitzen von Aniscampher mit alkoholischer Kalilauge im Rohr¹). Krystallisiert bei 0° in langen, feinen Nadeln, die bei $18-19^{\circ}$ schmelzen. Siedep. $198^{\circ}1$).

Anethol-hydrochlorid $C_{10}H_{13}OCl = (CH_3O)C_6H_4(C_3H_6Cl)$. Entsteht beim Sättigen von Anethol mit Salzsäuregas. Unbeständig³).

Anethol-hydrobromid $C_{10}H_{13}OBr = (CH_3O)C_6H_4(C_3H_6Br)$. Entsteht wie das Hydrochlorid. Schweres Öl (Orndorff³).

Anethol-dichlorid, 11, 12-Dichlor-propyl-phenol-methyläther $C_{10}H_{12}OCl_2 = (CH_3O)C_6H_4(CHCl \cdot CHCl \cdot CH_3)$. Entsteht, wenn man 1 Mol. Anethol versetzt mit 1 Mol. Chlor gelöst in CCl_4 . Bewegliche, nicht unzersetzt destillierbare Flüssigkeit⁴).

Anethol-chlorid $C_{10}H_{11}ClO = (CH_3O)C_6H_4(C_3H_4Cl)$. Entsteht beim Vermischen von Anethol mit PCl_5 ⁵), bei der Vakuumdestillation von Anetholdichlorid⁴). Schmelzpt. $+6^{\circ}$, Siedep. 258° , $D_0 = 1,1154$ ⁵). Siedep. $228-230^{\circ}$, $D_{20} = 1,191$. Erstarrungsp. $+3^{\circ}6$). Besitzt anisartigen Geruch, $D_0^0 = 1,1350$ ⁴).

Anethol-trichlorid $C_{10}H_{11}OCl_3 = (CH_3O)C_6H_4(C_3H_4Cl_3)$ (?). Entsteht, wenn Monochloranethol mit einer Lösung von Chlor in CCl_4 behandelt wird. Weiße Krystalle. Schmelzpunkt $35^{\circ}4$).

Anethol-dibromid $C_{10}H_{12}OBr_2 = (CH_3O)C_6H_4(CHBrCHBrCH_3)$. Entsteht beim allmählichen Eintröpfeln unter Kühlung von 1 Mol. Brom in mit abs. Äther verdünntes Anethol⁸). Aus Äther kleine Nadeln. Schmelzpt. $65^{\circ}5$)⁹), $67^{\circ}8$), $63-64^{\circ}7$)¹⁰). Umwandlungen durch Kochen mit Alkohol¹⁰). Einwirkung von Natriumäthylat¹¹).

α -Oxy- β -brom-dihydroanethol $C_{10}H_{13}BrO_2 = (CH_3O)C_6H_4[CH(OH)CHBrCH_3]$. Entsteht aus dem Dibromid durch Einwirkung von wässriger Acetonlösung. Schwach gelbliches Öl. $D^{18} = 1,420$ ⁹)¹²).

α -Methoxy- β -brom-dihydroanethol $C_{11}H_{15}BrO_2 = (CH_3O)C_6H_4[CH(OCH_3)CHBrCH_3]$. Entsteht aus dem Dibromid beim Kochen mit Methylalkohol. Leicht bewegliches, hellgelbes Öl, das sich beim Destillieren auch unter vermindertem Druck zersetzt¹⁰).

Anethol-glykol $C_{10}H_{14}O_3 = (CH_3O)C_6H_4[CH(OH)CH(OH)CH_3]$. Entsteht durch Einwirkung alkoholischer Kalilauge auf Anetholdibromid. Ambrafarbene dickliche Flüssigkeit. Siedep. $245-250^{\circ}$ unter langsamer Zersetzung. $D_{17} = 1,013$ ¹³). Höchstwahrscheinlich falsch¹⁵).

Keto-dihydroanethol $(CH_3O)C_6H_4(COCH_2CH_3)$ oder $(CH_3O)C_6H_4(CH_2COCH_3)$ ¹²). Entsteht gleichfalls beim Kochen des Anetholdibromids mit alkoholischem Kali. Siedep.¹² = $136-139^{\circ}$, Schmelzpt. $26-27^{\circ}14$). Siedep.₁₀ = $140-141^{\circ}$, Siedep.₇₅₇ = $266-267^{\circ}$. $D_{15}^{15} = 1,079$ ¹⁵). Siedep. $267-269^{\circ}$, Siedep.₁₂ = $136-138^{\circ}$, $D_{17}^{17} = 1,0707$ ¹²).

α -Keto- β -brom-dihydro-brom-anethol $C_{10}H_{10}O_2Br_2 = (CH_3O)C_6H_3Br(COCHBrCH_3)$. Entsteht bei der Einwirkung von konz. Salpetersäure ($D = 1,40$) auf Anetholdibromid bei

1) Landolph, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **13**, 145 [1880].

2) Klages, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 1437 [1899].

3) Cahours, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **41**, 60 [1842]. — Orndorff u. Morton, Amer. Chem. Journ. **23**, 183 [1900].

4) Darzens, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **124**, 564 [1897].

5) Ladenburg, Annalen d. Chemie u. Pharmazie, Suppl. **8**, 90 [1872].

6) Landolph, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **9**, 351 [1876].

7) Orndorff u. Morton, Amer. Chem. Journ. **23**, 188 [1900].

8) Hell u. Günthert, Journ. f. prakt. Chemie [2] **52**, 198 [1895].

9) Mameli, Gazzetta chimica ital. **39**, II, 154 [1909]. — Mannich u. Jacobsohn, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **43**, 191 [1910].

10) Pond, Erb u. Ford, Journ. Amer. Chem. Soc. **24**, 331 [1902].

11) Hell u. Hollenberg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 682 [1896].

12) Hoering, D. R. P. 174 496; Chem. Centralbl. **1906**, II, 1223.

13) Varenne u. Godefroy, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **140**, 591 [1905].

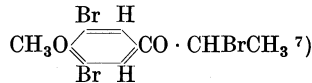
14) Wallach u. Pond, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 2715 [1895].

15) Balbiano, Chem. Centralbl. **1907**, II, 50. — Paolini, Gazzetta chimica ital. **40**, I, 116 [1910].

—10°. Auch Chromsäure und KMnO_4 führen das Anetholdibromid in dieselbe Verbindung über. Aus Benzin große Nadeln. Schmelzpt. 98—99°¹⁾.

Anethol-oxyd $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2 = (\text{CH}_3\text{O})\text{C}_6\text{H}_4 \left[\overset{\text{O}}{\parallel} \text{CH} - \text{CHCH}_3 \right]$. Entsteht aus dem Dibromid über die α -Oxy- β -brom- oder die α -Acetoxy- β -bromverbindung. Behandelt man diese mit alkoholischem Kali, so erhält man das Oxyd. Leicht bewegliches, angenehm riechendes Öl. Siedep.₁₁ = 132°, $D_{17}^{20} = 1,0637$. Auf 220° erhitzt, lagert es sich um in Anisylaceton $(\text{CH}_3\text{O})\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{COCH}_3)^2$.

Brom-anethol-dibromid $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{OBr}_3 = (\text{CH}_3\text{O})\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}(\text{CHBrCHBrCH}_3)$. Entsteht beim Eintropfen von wenig überschüssigem Brom in eine ätherische Lösung von Anethol unter Kühlung³⁾ 4). Triklone Krystalle. Schmelzpt. 102°⁵⁾. Aus Ligroin Nadeln. Schmelzpt. 112,5°⁶⁾, 112,5°⁷⁾. Durch Einwirkung von konz. Salpetersäure entsteht 1- β -Brompropanoyl-4-methoxy-3,5-dibrombenzol. Schmelzpt. 112°.

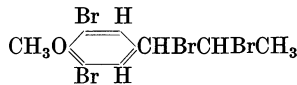


Einwirkung von Natriumäthylat⁸⁾. Einwirkung von Methyl- und Äthylalkohol⁹⁾.

Brom-anetholbromid $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{OBr}_2 = (\text{CH}_3\text{O})\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}(\text{C}_3\text{H}_4\text{Br})$. Entsteht bei mehrstädigem Kochen von 50 g Bromanetholdibromid mit abs. Alkohol. Aus Äther Prismen. Schmelzpt. 62°⁴⁾.

Monobrom-anethol $(\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{OBr})_x$. Bei längerem Kochen von Bromanetholdibromid mit Zinkstaub entsteht eine braune harzige Masse, die glasig erstarrt und ein Polymeres des Bromanethols zu sein scheint³⁾.

Dibrom-anethol-dibromid $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{OBr}_4$



Entsteht, wenn man auf 200° erwärmtes Anethol in Brom rasch eintropfen läßt. Aus Petroläther umkrystallisiert, Schmelzpt. 101,5°. In Alkohol, Äther, Petroläther, Benzol, Chloroform leicht löslich, in Wasser, Alkalien und Säuren unlöslich. Trägt man das Anethol langsam in das Brom ein, so daß Erwärmung verhindert wird, so entsteht zu 35% 1- β -Brompropanoyl-4-methoxy-3,5-dibrombenzol. Schmelzpt. 112°⁷⁾ 8) s. oben. Einwirkungen von Alkohol und Natriumäthylat⁷⁾.

Dibrom-anethol $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{OBr}_2 = (\text{CH}_3\text{O})\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_2(\text{C}_3\text{H}_5)$. Entsteht bei längerem Kochen von Dibromanetholdibromid mit überschüssigem Zinkstaub in ätherischer Lösung. Aus Ligroin glänzende Prismen. Schmelzpt. 76°⁴⁾.

Anethol-nitrosochlorid $[\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{NCl}] = [\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{NO})\text{CHClCH}_3]_2$. Entsteht beim Einleiten von NOCl in abgekühltes Anethol, dem Chloroform zugefügt ist. Schmelzpt. 127° unter Zersetzung¹⁰⁾. Triklin. Schmelzpt. 123° unter Zersetzung¹¹⁾. Schmelzpt. 127—128° aus Benzol oder Benzol + Ligroin umkrystallisiert¹²⁾ 13).

¹⁾ Hoering, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **38**, 3470 [1905].

²⁾ Hoering, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **38**, 3479 [1905]; D. R. P. 174 496; Chem. Centralbl. **1906** II, 1223. — Fourneau u. Tiffeneau, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **141**, 662 [1905]. — Houben u. Führer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 4990 [1907]. — Mannich u. Jacobssohn, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **43**, 191 [1910].

³⁾ Hell u. Gärtner, Journ. f. prakt. Chemie [2] **51**, 424 [1895].

⁴⁾ Hell u. v. Günthert, Journ. f. prakt. Chemie [2] **52**, 194 [1895].

⁵⁾ Orndorff u. Morton, Amer. Chem. Journ. **23**, 186 [1900].

⁶⁾ Hell u. Gaab, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 345 [1896].

⁷⁾ Hoering, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 1544 [1904].

⁸⁾ Hell u. Bauer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 204 [1903].

⁹⁾ Pond, Erb u. Ford, Journ. Amer. Chem. Soc. **24**, 333 [1902].

¹⁰⁾ Tönnies, Berichte deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 169 [1879]. — Tilden u. Forster, Journ. Chem. Soc. **65**, 330 [1894].

¹¹⁾ Orndorff u. Morton, Amer. Chem. Journ. **23**, 188 [1900].

¹²⁾ Wallach u. Müller, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **332**, 326 [1904].

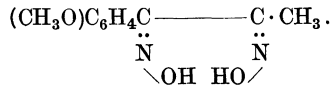
¹³⁾ Schmidt, Apoth.-Ztg. **19**, 655 [1904]; Chem. Centralbl. **1904**, II, 1038 [1904].

Anethol-nitrosit, Anethol-nitrit $[C_{10}H_{12}O_4N_2]_2 = [CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH(NO)CH(NO_2)CH_3]_2$. Es entsteht aus Anethol in Ligroin, konz. Natriumnitritlösung und verdünnter Schwefelsäure. Aus Benzol + Ligroin Nadeln. Schmelzp. 121° ^{1) 2) 3)}.

β -Nitroanethol $C_{10}H_{11}NO_3 = (CH_3O)C_6H_4[CH:C(NO_2)CH_3]$. Entsteht aus dem Nitrosit durch Acetylchlorid oder alkoholisches Kali. Siedep.₁₂ = $180-190^\circ$. Aus Methylalkohol gelbe Nadeln. Schmelzp. 47° ^{1) 2) 3)}.

Diisonitroso-anethol-peroxyd $C_{10}H_{10}N_2O_3 = (CH_3O)C_6H_4C \begin{array}{c} \text{---} \\ \text{N} \text{---} \text{O} \text{---} \text{N} \\ \text{---} \end{array} CCH_3$. Entsteht, wenn man eine konzentrierte Lösung von Natriumnitrit in die Lösung von 1 T. Anethol in 2 T. Eisessig tröpfelt. Aus Alkohol gelbe Nadeln. Schmelzp. 98° ⁴⁾, 97° ⁵⁾.

α -Diisonitroso-anethol $C_{10}H_{12}N_2O_3$



Entsteht, wenn man eine warme alkoholische Lösung des Peroxydes mit Zinkstaub vermischt und dann, unter Umschütteln, 2 Mol. Eisessig zutropft. Kleine Prismen. Schmelzp. 125° (Boeris) ⁵⁾.

β -Diisonitroso-anethol $C_{10}H_{12}N_2O_3 = (CH_3O)C_6H_4C \begin{array}{c} \text{---} \\ \text{N} \text{---} \text{C} \cdot CH_3 \\ \text{---} \end{array} \begin{array}{c} \text{N} \\ \text{---} \\ \text{HO} \end{array} \begin{array}{c} \text{N} \\ \text{---} \\ \text{HO} \end{array}$. Entsteht, wenn

man das α -Isomere so lange auf 125° erhitzt, bis es erstarrt. Monokline Tafeln oder Prismen. Schmelzp. 206° unter Zersetzung (Boeris) ⁵⁾.

Diisonitroso-anethol-anhydrid $C_{10}H_{10}N_2O_2 = (CH_3O)C_6H_4C \begin{array}{c} \text{---} \\ \text{N} \text{---} \text{O} \text{---} \text{N} \\ \text{---} \end{array} CCH_3$. Entsteht

beim Erwärmen des Peroxydes mit Zinn und Salzsäure und beim Kochen des α -Diisonitroso-anetholdiacetats mit Kalilauge oder Alkohol. Aus Alkohol lange Nadeln. Schmelzp. 63° (Boeris) ⁷⁾.

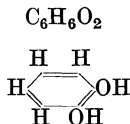
Anethol-pikrat $(CH_3O)C_6H_4(C_3H_5) \cdot (OH)C_6H_2(NO_2)_3$. Aus Alkohol carminrote Nadeln. Schmelzp. 60° ⁶⁾, ca. 70° unter Zersetzung ⁴⁾.

3. Zweiwertige Phenole und deren Äther.

Brenzcatechin 1,2-Phendiol.

Mol.-Gewicht 110,05.

Zusammensetzung: 65,42% C, 5,49% H.



Vorkommen: In verschiedenen Salixarten, wo es scheinbar aus Saligenin resp. aus Salicylaldehyd entsteht⁷⁾, in der Holzsubstanz⁸⁾, im Kraut und in der Wurzel von Ephedra monostachya L.⁹⁾, im Puglia-Olivenöl¹⁰⁾. Die älteren Beobachtungen freien Brenzcatechins

¹⁾ Wallach u. Müller, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **332**, 326 [1904].

²⁾ Tönnies, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **13**, 1845 [1880]; **20**, 2982 [1887]. — Boeris, Gazzetta chimica ital. **23**, II, 165 [1893]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, Ref. 891 [1893]. — Wieland, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **329**, 261 [1903].

³⁾ Meisenheimer u. Jochelson, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **355**, 295 [1907].

⁴⁾ Orndorff u. Morton, Amer. Chem. Journ. **23**, 188 [1900].

⁵⁾ Tönnies, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **13**, 1845 [1880]. — Boeris, Gazzetta chimica ital. **23**, II, 173, 186 [1893].

⁶⁾ Ampola, Gazzetta chimica ital. **24**, I, 432 [1894].

⁷⁾ Weevers, Jahrb. f. wissensch. Botanik **39**, 229 [1903].

⁸⁾ Grafe, Monatshefte f. Chemie **25**, 1009 [1904].

⁹⁾ Wehmer, Die Pflanzenstoffe 1911. S. 34.

¹⁰⁾ Wehmer, Die Pflanzenstoffe 1911. S. 601.

in den grünen Blättern von *Ampelopsis quinquefolia*¹⁾, beim Erhitzen des Saftes von *Pterocarpus marsopium*²⁾, in diversen Kinosorten³⁾, in den herbstlich gefärbten Blättern überhaupt⁴⁾, sind von Preuße⁵⁾ bestritten und auf die in allen diesen Fällen reichlich vorhandene Protocatechusäure zurückgeführt worden. Auch die Beobachtung im Rübenroh Zucker⁶⁾ und bei der Destillation von pflanzlichen Resten der Steinkohle⁷⁾, im Schwelwasser der Braunkohle⁸⁾, in den Destillationsprodukten von Torf, Braunkohle und Steinkohle⁹⁾, dürfte auf die leichte Entstehung aus Protocatechusäure zurückzuführen sein. Die Dunkelfärbung von Rübensäften dürfte gleichfalls auf vorhandenes Brenzcatechin zurückzuführen sein¹⁰⁾. Mit Schwefelsäure gekuppelt findet sich Brenzcatechin im Harn von Menschen und Herbivoren¹¹⁾.

Darstellung: Man kocht Guajacol längere Zeit mit Jodwasserstoffsäure D 1,96¹²⁾. Durch Einwirkung von $AlCl_3$ auf Guajacol¹³⁾. Über die Isolierung des Brenzcatechins aus den Destillationsprodukten bituminöser Schiefer¹⁴⁾.

Bildung: Entsteht bei der trockenen Destillation von Moringersäure¹⁵⁾, von Catechin, dem Saft von *Mimosa catechu*¹⁶⁾, des wässerigen Extraktes von *Vaccinium myrtillus* und überhaupt der eisengrünenden Gerbstoffe¹⁷⁾, neben Hydrochinon. Bei der Destillation von Protocatechusäure¹⁸⁾. Es entsteht ferner bei der trockenen Destillation des Holzes¹⁹⁾. Beim Erhitzen von Filtrierpapier, Stärke oder Rohrzucker mit Wasser auf 200—280°²⁰⁾. Beim Schmelzen von Guajacharz²¹⁾, von Heerabol Myrrha²²⁾, von Benzoesäure²³⁾ mit Kalihydrat. Es entsteht im Tierkörper nach Eingabe von Benzol oder Phenol durch Oxydation²⁴⁾, nach Verfütterung von Protocatechusäure²⁴⁾, bei gesteigerter Darmfäulnis, z. B. bei Kaninchen bei Lyssa²⁵⁾, durch Einwirkung von Pankreasferment auf Protocatechusäure und auf Blätter usw. von *Ampelopsis hederacea*²⁴⁾. Brenzcatechin ist auch beobachtet worden bei zweistündigem Erhitzen von Methylbaptigenetin mit 5proz. Salzsäure auf 200°²⁶⁾. Ferner entsteht

1) Gorup-Besanez, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **4**, 905 [1871]; Annalen d. Chemie u. Pharmazie **161**, 225 [1872].

2) Eichstedt, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **92**, 101 [1854].

3) Flückiger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **5**, 1 [1872]. — Wehmer, Die Pflanzenstoffe 1911. S. 532.

4) Kraus, Neues Repertorium f. Pharmazie **23**, 180.

5) Preuße, Zeitschr. f. physiol. Chemie **2**, 324 [1878].

6) Lippmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 3298 [1887].

7) Börnstein, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 4324 [1902].

8) Rosenthal, Zeitschr. f. angew. Chemie **16**, 221 [1903].

9) Börnstein, Journ. f. Gasbeleuchtung **49**, 627 [1906]; Chem. Centralbl. **1906**, II, 921.

10) Gonnermann, Zeitschr. f. Ver. deutsch. Zuckerindustrie **1907**, 1068; Chem. Centralbl. **1908**, I, 421. — Grafe, Österr.-ungar. Zeitschr. f. Zuckerindustrie u. Landwirtschaft **37**, 55 [1908]; Chem. Centralbl. **1908**, II, 1583.

11) Müller u. Ebstein, Virchows Archiv **62**, 554 [1875]. — Fleischer, Berl. klin. Wochenschrift **1875**, 39, 40. — Fürbringer, Centralbl. f. d. med. Wissensch. **1875**, 873. — E. Baumann, Archiv f. d. ges. Physiol. **12**, 63 [1875]; **13**, 16 [1876]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **9**, 54 [1876]. — Nencki u. Giocosa, Zeitschr. f. physiol. Chemie **4**, 325 [1880].

12) Baeyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **8**, 153 [1875]. — Perkin, Journ. Chem. Soc. **57**, 587 [1890].

13) Hartmann u. Gattermann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 3532 [1892].

14) Gewerkschaft Messel, D. R. P. 68 944.

15) Wagner, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **76**, 351 [1850]; **80**, 316 [1851].

16) Zwenger, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **37**, 327 [1841]. — Gilson, Chem. Centralbl. **1903**, I, 883.

17) Uloth, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **111**, 215 [1859].

18) Strecker, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **118**, 285 [1861].

19) Pettenkofer, Jahresber. d. Chemie **1854**, 651. — Buchner, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **96**, 188 [1855].

20) Hoppe, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **4**, 15 [1871].

21) Hlasiwetz u. Barth, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **130**, 352 [1864].

22) Hlasiwetz u. Barth, Jahresber. d. Chemie **1866**, 630.

23) Hlasiwetz u. Barth, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **134**, 282 [1865].

24) Preuße, Zeitschr. f. physiol. Chemie **2**, 329 [1878]. — Baumann u. Preuße, Zeitschr. f. physiol. Chemie **3**, 156—160 [1878].

25) Moscatelli, Virchows Archiv **128**, 181 [1892].

26) Gorter, Archiv d. Pharmazie **245**, 572 [1907].

es beim Schmelzen von o-Jodphenol¹⁾, von o-Phenolsulfonsäure²⁾, von o- und m-Bromphenol neben viel Resorcin³⁾, mit Kalihydrat. Beim Schmelzen von Phenol mit Natriumhydrat entsteht es neben Resorcin und Phloroglucin⁴⁾. Bei der Oxydation von Phenol durch Wasserstoffsperoxyd entsteht es neben Hydrochinon und Chinon⁵⁾. Es entsteht bei der Oxydation des o-Oxybenzaldehyds mittels H_2O_2 in alkalischer Lösung⁶⁾.

Reaktionen: Eine wässrige Brenzcatechinelösung gibt mit Eisenchlorid eine smaragdgrüne Färbung, die auf Zusatz von Sodalösung schön violettrot wird⁷⁾. Am besten verwendet man eine 4proz. Eisenchloridlösung und macht mit Natriumbicarbonat alkalisch⁸⁾. Durch Natriumacetat wird die Färbung gleichfalls violett⁹⁾. Verstärkung der Reaktion tritt ein nach vorhergegangener Einwirkung aromatischer Aminosulfosäuren auf das Brenzcatechin¹⁰⁾. Mit $Na_2O_2 + 8H_2O$ entsteht in alkoholischer Lösung zunächst eine hell-fleischfarbige Tönung, die über grün in braun geht. Auf Zusatz von Wasser wird die Lösung rotbraun¹¹⁾. Brenzcatechin wird im Gegensatz zu Resorcin und Hydrochinon durch $CaCl_2 + NH_3$ gefällt¹²⁾. Brenzcatechin gibt mit Formaldehyd in saurer Lösung weißlichgelbe Flocken, die beim Kochen mit konz. Salzsäure violettbraun werden¹³⁾. Gibt man zu einer Brenzcatechinelösung einen Tropfen NH_3 und darauf NaOBr-Lösung, so entsteht eine dunkelbraune Färbung (Hydrochinon braunrot, Resorcin grün)¹⁴⁾. Mit Titanchlorür entsteht Gelbfärbung¹⁵⁾. Festes Brenzcatechin mit festem Chinon zusammengebracht, färbt sich violettstichig hellbraun¹⁶⁾.

Bestimmung: Zur Bestimmung fällt man die wässrige Lösung mittels einer konz. Bleizuckerlösung, wäscht den Niederschlag 5—6 mal mit Wasser, trocknet ihn bei 100° und wägt¹⁷⁾.

Physiologische Eigenschaften: Brenzcatechin wird im Organismus nur in ganz kleinen Mengen durch Oxydation verändert. Schon nach Eingabe von 0,004 g ließ sich im Harn eines Kaninchens Brenzcatechin nachweisen¹⁸⁾. Das eingeführte Brenzcatechin wird als Brenzcatechinschwefelsäure durch den Harn ausgeschieden¹⁹⁾. Es ist giftiger als Hydrochinon und Resorcin. Ein Frosch starb nach 20 Stunden in einer Lösung von 0,005 g in 100 ccm H_2O , während beim Hydrochinon 0,01 g erforderlich war. 0,3—0,5 g genügen, ein Kaninchen zu töten. Die antifermentative Wirkung zeigen folgende Zahlen. Die 1proz. wässrige Lösung verhindert die Eiweißfäulnis und Alkoholgärung vollständig, eine $\frac{1}{2}$ proz. Lösung hält die Buttersäuregärung hintan²⁰⁾. Als untere Grenze der Mengen, die Vergiftungserscheinungen hervorbringen, werden angegeben 0,15 g für Meerschweinchen, Kaninchen 0,01 g, Hunde 0,3 g, Katzen 0,1 g²¹⁾. Das Brenzcatechin wirkt, wie unmittelbar auf die Einspritzung folgende Krämpfe mit nachfolgender zentraler Lähmung zeigen, auf das Rückenmark²²⁾. Als letale Dosis für kleinere Tiere wird angegeben bei intraperitonealer Einverleibung 0,15 g

1) Lautemann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **120**, 315 [1861]. — Körner, Zeitschr. f. Chemie **1868**, 322.

2) Kékulé, Zeitschr. f. Chemie **1867**, 643.

3) Fittig u. Mayer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **8**, 364 [1875].

4) Barth u. Schreder, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 419 [1879].

5) Martinon, Bulletin de la Soc. chim. **43**, 157 [1885].

6) Dakin, Amer. Chem. Journ. **42**, 486 [1909].

7) Hlasiwetz u. Barth, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **130**, 353 [1864].

8) Ebstein u. Müller, Zeitschr. f. analyt. Chemie **15**, 465 [1876].

9) Wislicenus, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **291**, 174 [1896]. — Traube, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 1569 [1898].

10) G. Bayer, Biochem. Zeitschr. **20**, 187 [1909].

11) Alvarez, Chem. Centralbl. **1905**, I, 1145.

12) Böttlinger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, Ref. 327 [1895].

13) Silbermann u. Ozorovitz, Chem. Centralbl. **1908**, II, 1022.

14) Dehn u. Scott, Journ. Amer. Chem. Soc. **30**, 1419 [1908].

15) Piccard, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 4345 [1909].

16) v. Liebig, Journ. f. prakt. Chemie [2] **72**, 108 Anm. [1905].

17) Degener, Journ. f. prakt. Chemie [2] **20**, 320 [1879].

18) de Jonge, Zeitschr. f. physiol. Chemie **3**, 177 [1879].

19) Baumann u. Herter, Zeitschr. f. physiol. Chemie **1**, 249 [1877/78]. — Baumann, Zeitschr. f. physiol. Chemie **6**, 188 [1882].

20) Brieger, Archiv f. Anat. u. Physiol. **1879**, Suppl. 64—65. — Masing, Diss. Dorpat 1882.

21) Colosanti u. Moscatelli, Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **18**, 28 [1888].

22) Colosanti u. Moscatelli, Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **19**, 83 [1889].

in 10 proz. wässriger Lösung¹⁾. Pflanzenphysiologisch ist als Grenzwert für die Wachstumshemmung von Lupinenwurzeln $1/800$ Mol. pro Liter ermittelt worden²⁾. Als letale Dosis für Hunde bei Einspritzung in die Jugularis wird angegeben 0,04—0,05 g pro Kilogramm³⁾. In äquivalenter Lösung von natürlichem oder künstlichem Meerwasser begünstigt es die Parthenogenese von Seeigeleiern⁴⁾. Läßt man Brenzcatechin mit Maispflanzenbrei in wässriger Lösung ca. 2 Monate stehen, so läßt sich aus dem Reaktionsgemisch ein Brenzcatechinglucosid isolieren⁵⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Aus Benzol breite Blätter. Aus Wasser prismatische Nadeln. Aus Ligroin und Äther monokline (scheinbar hexagonale) Prismen oder Tafeln⁶⁾. Schmelzp. 104° ⁷⁾, 105° , Siedep. 240 — 245° ⁸⁾, $D = 1,344$ ⁹⁾, Siedep. 245° ¹⁰⁾, molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Volumen $684,9$ Cal.¹¹⁾. Lösungswärme in Wasser und Neutralisationswärme¹²⁾. Wärmewirkung beim Behandeln mit Bromwasser¹³⁾, kryoskopisches Verhalten¹⁴⁾, spez. Gewicht der wässrigen Lösung¹⁵⁾, magnetisches Drehungsvermögen $12,63$ bei 15° ¹⁶⁾, Geschwindigkeit der Sauerstoffabsorption¹⁷⁾. Das ebullioskopische Verhalten bei Konzentrationen bis zu 10% ist normal, also das Brenzcatechin nicht polymerisiert¹⁸⁾. Neutralisierungskurve¹⁹⁾. Das zweite Hydroxyl besitzt keinen nachweisbaren Säurecharakter, im Gegensatz zu Hydrochinon und Resorcin²⁰⁾. Die Dissoziationskonstante bei 18° , $K \cdot 10^{10} = 3,3$ ²¹⁾. Die verdünnt alkoholische Lösung des Brenzcatechins zeigt bei der Temperatur der flüssigen Luft dunkelviolette Phosphoreszenz²²⁾. Das ultraviolette Absorptionsspektrum zeigt sehr deutliche Linien in $\lambda = 2900$ bis 2500 ²³⁾. Fluoreszenzspektrum²⁴⁾.

Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther²⁵⁾. Löslich in kaltem Benzol (Trennung von Hydrochinon). Nicht mit Wasserdampf flüchtig. Reduziert leicht die Lösungen edler Metalle und scheidet aus Fehlingscher Lösung, beim Erwärmen, Kupferoxydul ab. Alkalische Brenzcatechinlösungen bräunen sich rasch an der Luft. Mit Bleizucker entsteht ein weißer Niederschlag (Unterschied von Hydrochinon, das durch Bleizucker nicht gefällt wird). Durch Einwirkung von Pikrylchlorid auf Brenzcatechin entsteht Dinitro-*o*-phenylendioxyd²⁶⁾. Brenzcatechin liefert mit Benzoylchlorid in Pyridinlösung ein Gemisch von Brenzcatechinmonobenzoat und -dibenzoat²⁷⁾. Bei der Oxydation mit Silberoxyd entsteht *o*-Benzochinon, hellrote durchsichtige Tafeln, die sich bei 60 — 70° zu zersetzen beginnen²⁸⁾. Durch Reduktion

1) Chassevant u. Garnier, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **55**, 1584 [1903]; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **1903**, 162.

2) True u. Hunkel, Botan. Centralbl. **76**, 289 [1898].

3) Gibbs u. Hare, Archiv f. Anat. u. Physiol. **1890**, 356.

4) Delage u. Beauchamp, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **145**, 735 [1908].

5) Ciamician u. Ravenna, Chem. Centralbl. **1910**, I, 936.

6) Beckenkamp, Zeitschr. f. Krystallographie **33**, 599 [1900]. — Negri, Gazzetta chimica ital. **26**, I, 75 [1896].

7) Fittig u. Mayer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **8**, 365 [1875]. — Jona, Gazzetta chimica ital. **39**, II, 304 [1909].

8) Kempf, Journ. f. prakt. Chemie [2] **78**, 256 [1908].

9) Gräbe, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **254**, 296 Anm. [1889].

10) Schröder, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 563 [1879].

11) Stohmann u. Langbein, Journ. f. prakt. Chemie [2] **45**, 305 [1892].

12) Werner, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **18**, 28 [1886]. — Forcrand, Annales de Chim. et de Phys. [6] **30**, 69 [1893].

13) Berthelot u. Werner, Bulletin de la Soc. chim. **43**, 544 [1885].

14) Auwers, Zeitschr. f. physikal. Chemie **32**, 50 [1900].

15) Traube, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 1569 [1898].

16) Perkin, Journ. Chem. Soc. **69**, 1185 [1896].

17) Lepetit, Bulletin de la Soc. chim. [3] **23**, 627 [1900].

18) Mameli, Gazzetta chimica ital. **33**, I, 473 [1903].

19) Koritschoner, Zeitschr. f. angew. Chemie **20**, 644 [1907].

20) Thiel u. Römer, Zeitschr. f. physikal. Chemie **63**, 732 [1908].

21) Euler u. Bolin, Zeitschr. f. physikal. Chemie **66**, 75 [1909].

22) Dzierzbicki u. Kowalski, Chem. Centralbl. **1909**, II, 959.

23) Magini, Chem. Centralbl. **1903**, II, 718; **1904**, II, 935; Journ. de Chim. Phys. **2**, 403 [1904].

24) Stark u. Meyer, Physikal. Zeitschr. **8**, 250 [1907].

25) Eißfeldt, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **92**, 103 [1854].

26) Hillyer, Amer. Chem. Journ. **23**, 125 [1900].

27) Einhorn u. Hollandt, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **301**, 104 [1898].

28) Willstätter u. Pfannenstiel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 4744 [1905].

nach Sabatier bei 130° entsteht Cyclohexandiol-1, 2. Rhombische Krystalle, Schmelzpt. 75—76°, Siedep. 225°¹⁾. Leitet man Brenzcatechin mit überschüssigem Wasserstoff über auf 200—300° erhitztes Nickel, so erhält man zunächst Phenol, später Benzol²⁾.

Salze des Brenzcatechins: (NaO)C₆H₅(OH) und (NaO)₂C₆H₅ werden erhalten durch Auflösen von 1 oder 2 Atom Natrium in einer Lösung von Brenzcatechin in abs. Alkohol³⁾; C₆H₄(OH)(ONa) · C₆H₄(OH)₂ glänzende, weiße Blätter⁴⁾. — Ca[OC₆H₅(OH)]₂ · Nadeln⁵⁾. — SbOH$\langle \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{smallmatrix} \rangle \text{C}_6\text{H}_4$. Prismen, unlöslich in Wasser⁶⁾. — SbJ$\langle \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{smallmatrix} \rangle \text{C}_6\text{H}_4$. Tafelförmige Krystalle⁶⁾.

— OHBi$\langle \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{smallmatrix} \rangle \text{C}_6\text{H}_4$. Gelbes Pulver⁷⁾.

Brenzcatechin-aceton C₆H₄(OH)₂ · CH₃COCH₃⁸⁾.

Brenzcatechin-hexamethylentetramin C₆H₁₂N₄ · 2C₆H₄(OH)₂. Nadeln. Verkohlt gegen 140°, ohne zu schmelzen⁹⁾. Lange Nadeln. Zersetzungsp. 160°¹⁰⁾.

Brenzcatechin-pikrat C₆H₄(OH)₂ · (OH)C₆H₂(NO₂)₃. Orangegelbe Nadeln, Schmelzpt. 122°. Resorcin und Hydrochinon liefern keine Pikrate¹¹⁾.

Brenzcatechin-alloxan C₆H₄(OH)₂ · C₄O₄N₂H₂. Derbe Prismen aus Wasser. Zersetzt sich beim Erhitzen über 200°¹²⁾.

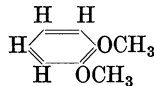
Brenzcatechin-anilin C₆H₄(OH)₂ · C₆H₅(NH₂), Schmelzpt. 39°¹³⁾.

Brenzcatechin-p-nitroso-dimethyl-anilin [ON · C₆H₄ · N(CH₃)₂]₂ · C₆H₄(OH)₂. Aus Benzol olivengrüne Krystalle, Schmelzpt. 125° unter Zersetzung¹⁴⁾.

Brenzcatechin-phenylhydrazin C₆H₄(OH)₂ · 2(H₂NNC₆H₅). Aus Benzol weiße Nadeln. Schmelzpt. 63°¹⁵⁾.

Brenzcatechin-monomethyläther siehe Guajacol, S. 611.

Veratrol, Brenzcatechin-dimethyläther C₈H₁₀O₂



Vorkommen: In den Samen von *Sabadilla officinalis*¹⁶⁾.

Bildung und Eigenschaften: Entsteht beim Glühen von Veratrumsäure mit Baryt¹⁷⁾. Aus Guajacolkalium und Methyljodid¹⁸⁾. Siedep. 205—206°¹⁶⁾, D₁₅ = 1,086¹⁵⁾, Siedep. i. D. = 207,1°, D₄¹⁵ = 1,1004, D₁₅¹⁵ = 1,0914, D₂₅²⁵ = 1,0842. Magnetisches Drehungsvermögen 16,83 bei 15,1°¹⁹⁾. Schmelzpt. 22°²⁰⁾. Molekulares Brechungsvermögen²¹⁾. Kryoskopisches Verhalten²²⁾.

- 1) Sabatier u. Mailhe, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **146**, 1195 [1908].
- 2) Sabatier u. Senderens, Chem. Centralbl. **1905**, I, 1005.
- 3) Forcrand, Annales de Chim. et de Phys. [6] **30**, 66 [1893].
- 4) Höchster Farbwerke, D. R. P. 164 666; Chem. Centralbl. **1905**, II, 1702.
- 5) Böttlinger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, Ref. 327 [1895].
- 6) Causse, Bulletin de la Soc. chim. [3] **7**, 245 [1892]; Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **125**, 955 [1897]; Annales de Chim. et de Phys. [7] **14**, 538 [1898].
- 7) Richard, Chem. Centralbl. **1900**, II, 629.
- 8) Schmidlin u. Lang, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **43**, 2816 [1910].
- 9) Moschatos u. Tollens, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **272**, 281 [1893].
- 10) Grischkewitsch-Trochimowski, Chem. Centralbl. **1910**, I, 735.
- 11) v. Gödicke, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 3044 [1893].
- 12) Böhringer & Söhne, D. R. P. 107 720; Chem. Centralbl. **1900**, I, 1113.
- 13) Kremann u. Rodinis, Monatshefte f. Chemie **27**, 165 [1906].
- 14) Torrey u. Gibson, Amer. Chem. Journ. **35**, 246 [1906].
- 15) Ciusa u. Bernardi, Chem. Centralbl. **1909**, II, 696; **1910**, II, 1896.
- 16) Vermersch, Repertorium d. Pharmazie **1895**, 387. — Just, Botan. Jahresber. **1895**, II, 379.
- 17) Merck, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **108**, 60 [1858]. — Koelle, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **159**, 243 [1871].
- 18) Marasse, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **152**, 74 [1869].
- 19) Perkin, Journ. Chem. Soc. **69**, 1240 [1896].
- 20) Einhorn, D. R. P. 224 160; Chem. Centralbl. **1910**, II, 519.
- 21) Eykman, Recueil d. travaux chim. d. Pays-Bas **12**, 277 [1893].
- 22) Ampola u. Rimatori, Gazzetta chimica ital. **27**, I, 55 [1897].

Brenzcatechin-methylenäther $C_7H_6O_2 = C_6H_4 \left\langle \begin{smallmatrix} O \\ O \end{smallmatrix} \right\rangle CH_2$. Entsteht aus Brenzcatechin-natrium und Methylenjodid. Flüssig. Siedep. 172—173°. $D^{20} = 1,202$ 1). Siedep. 170—175° 2).

Brenzcatechin-äthyläther, Guäthol $C_8H_{10}O_2 = (OH)C_6H_4(OC_2H_5)$. Siedep. 240—241° 3). Aus o-Phenetidin. Schmelzp. 28—29°, Siedep. 217° 4), Schmelzp. 27—28°, Siedep. 214 bis 216° 5).

Brenzcatechin-diäthyläther $C_{10}H_{14}O_2 = (C_2H_5O)C_6H_4(OC_2H_5)$. Krystalle. Schmelzp. 43—45° 6).

Brenzcatechin-monopropyläther $C_9H_{12}O_2 = (HO)C_6H_4(OC_3H_7)$. Siedep. 223—226° 5).

Brenzcatechin-monobutyläther $C_{10}H_{14}O_2 = (HO)C_6H_4(OC_4H_9)$. Siedep. 231—234° 5).

Brenzcatechin-monoisomyläther $C_{11}H_{16}O_2 = (HO)C_6H_4(OC_5H_{11})$. Siedep. 245—248° 5).

Brenzcatechin-diphenyläther $C_{18}H_{14}O_2 = C_6H_4(OC_6H_5)_2$. Aus Alkohol Prismen. Schmelzp. 93° 7).

Brenzcatechin-chlorphosphin $C_6H_4 \left\langle \begin{smallmatrix} O \\ O \end{smallmatrix} \right\rangle PCl$. Entsteht aus Brenzcatechin und PCl_3 bei 12 stündigem Kochen. Krystallinisch. Schmelzp. 30°, Siedep. $_{65} = 140$ °. Wird von Wasser lebhaft zersetzt 8).

Brenzcatechin-phosphin $C_{18}H_{12}P_2O_6 = (C_6H_4 \left\langle \begin{smallmatrix} O \\ O \end{smallmatrix} \right\rangle)_3 P_2$. Entsteht neben dem Chlorphosphin. Siedep. $_1 = 202—203$ ° 9), $D_{15} = 1,353$ 8).

Brenzcatechin-phosphinoxyd $C_{18}H_{12}P_2O_8 = (C_6H_4 \left\langle \begin{smallmatrix} O \\ O \end{smallmatrix} \right\rangle)_3 P_2O_2$. Entsteht aus Brenzcatechin beim Kochen mit $POCl_3$. Siedep. im Vakuum über 360° 10).

Brenzcatechin-diglycidäther $C_{12}H_{14}O_4 = C_6H_4 \left[\begin{array}{c} OCH_2 \\ | \\ CHCH_2 \\ | \\ O \end{array} \right]_2$. Entsteht aus Brenzcatechin und Epichlorhydrin in alkalischer Lösung. Aus Äther fettglänzende Krystalle. Schmelzp. 83—84° 10).

Brenzcatechin-glycerinäther $C_9H_{10}O_3 = C_6H_4 \left\langle \begin{smallmatrix} OCH_2 \\ OCHCH_2OH \end{smallmatrix} \right\rangle$. Weiße Nadeln. Schmelzp. 89—90°, Siedep. 283—286° 11).

Brenzcatechin-diacetat $C_{10}H_{10}O_4 = C_6H_4(C_2H_3O_2)_2$. Nadeln 12). Schmelzp. 60° 13).

Brenzcatechin-dichloracetat $C_6H_4(OOCCl_2)_2$. Farblose, lange Prismen. Schmelzp. 57,5—58° 14).

Brenzcatechin-carbonat $C_7H_4O_3 = (OCO_2)C_6H_4$. Entsteht aus Brenzcatechin, festem Kali- und Chlorameisensäureester. Lange Nadeln aus abs. Alkohol. Schmelzp. 118° 15), Siedep. 225 bis 230° 16). Aus Brenzcatechin, Ätznatron und Chlorkohlenoxyd. Schmelzp. 120° 17), 118° 18).

Brenzcatechin-phenylurethan $C_{20}H_{16}N_2O_4 = [NH(C_6H_5)CO_2]_2C_6H_4$. Aus verdünntem Alkohol Nadeln. Schmelzp. 165° 19).

1) Moureu, Bulletin de la Soc. chim. [3] **15**, 655 [1900].

2) Perkin jun., Robinson u. Thomas, Journ. Chem. Soc. **95**, 1979 [1909].

3) Heinisch, Monatshefte f. Chemie **15**, 237 [1894].

4) Kalle & Co., D. R. P. 97 012; Chem. Centralbl. **1898**, II, 521.

5) Merck, D. R. P. 92 651.

6) Herzig und Zeisel, Monatshefte für Chemie **10**, 152 [1889]. — Wisinger, Monatshefte f. Chemie **21**, 1008 [1900].

7) Ullmann u. Sponagel, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **350**, 96 [1906].

8) Knauer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 2569 [1884].

9) Anschütz u. Posth, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 2752 [1884].

10) Lindemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 2149 [1881].

11) Moureu, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **126**, 1427 [1898].

12) Nachbaur, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **107**, 246 [1858].

13) Voßwinckel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 4652 Anm. [1909].

14) Abderhalden u. Kautsch, Zeitschr. f. physiol. Chemie **65**, 77 [1910].

15) Bender, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **13**, 697 [1880].

16) Wallach, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **226**, 84 [1884].

17) Einhorn, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **300**, 142 [1898].

18) Bischoff u. von Hedenström, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 3435 [1902].

19) Snape, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 2429 [1885].

Brenzcatechin-glykolsäure $C_8H_8O_4 = (HO)C_6H_4(OCH_2COOH)$. Entsteht aus Chloressigsäure und dem Mononatriumsalz des Brenzcatechins¹⁾, aus Brenzcatechindiglykolsäure²⁾. Aus Wasser rhombische Blättchen. Schmelzpt. 131°. Aus Wasser Prismen. Schmelzpt. 152°³⁾, 133°⁴⁾. Das Natriumsalz ist das Guajacetin des Handels⁴⁾.

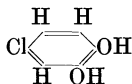
Brenzcatechin-diglykolsäure $C_{10}H_{10}O_6 = C_6H_4(OCH_2COOH)_2$. Aus Brenzcatechin und Chloressigsäure. Aus Wasser Krystalle. Schmelzpt. 178°⁵⁾, 172—174°⁶⁾, 177—178°⁴⁾.

Brenzcatechin-oxalat $[C_6H_4O_2(CO)_2]_x$. Nadeln. Schmelzpt. 185°⁷⁾.

Brenzcatechin-succinat $[C_6H_4(OOCCH_2)_2]_x$. Schmelzpt. 184—190°⁸⁾.

Hippuryl-brenzcatechin $C_{15}H_{13}O_4N = [(C_6H_5CONH)CH_2COO]C_6H_4(OH)$. Aus heißem Wasser farblose Blättchen. Schmelzpt. 134—136° (korr.)⁹⁾.

4-Chlor-brenzcatechin $C_6H_5O_2Cl$



Entsteht aus je 1 Mol. Brenzcatechin und SO_2Cl_2 . Aus Benzol + Petroläther Blättchen. Schmelzpt. 81°¹⁰⁾.

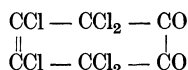
3, 5-Dichlor-brenzcatechin $C_6H_4O_2Cl_2 = (OH)_2C_6H_2Cl_2$. Entsteht aus 3, 5-Dichlor-2-oxybenzaldehyd bei der Oxydation mittels H_2O_2 in alkalischer Lösung. Lange, farblose Prismen. Schmelzpt. 83—84°¹¹⁾.

4, 5-Dichlor-brenzcatechin $C_6H_4O_2Cl_2 = (OH)_2C_6H_2Cl_2$. Entsteht aus 1 Mol. Brenzcatechin und 2 Mol. SO_2Cl_2 . Aus Benzol + Petroläther Nadeln. Schmelzpt. 105 bis 106°¹⁰⁾.

Trichlor-brenzcatechin $C_6H_3O_2Cl_3 = C_6HCl_3(OH)_2$. Hydrat + 1 H_2O . Entsteht aus einer Lösung von Chlor in Essigsäure und Brenzcatechin ebenfalls in Essigsäure. Aus Essigsäure Prismen. Schmelzpt. 104—105°. Hydrat + $\frac{1}{2} H_2O$. Entsteht aus obigem im Vakuum über Schwefelsäure. Aus Benzol Prismen. Schmelzpt. 134—135°¹²⁾. Wasserhaltig. Schmelzpunkt 115°. Wasserfrei. Schmelzpt. 134—135°¹³⁾.

Tetrachlor-brenzcatechin $C_6H_2O_2Cl_4 = C_6Cl_4(OH)_2$. Entsteht beim Einleiten von Chlor in eine heiße eisessigsäure Lösung von Brenzcatechin oder durch Reduktion des Hexachlor-diketotetrahydrobenzols. Aus verdünntem Alkohol feine Nadeln. Schmelzpt. 194—195°¹⁴⁾, 178°¹⁵⁾.

Hexachlor-diketo-tetrahydrobenzol $C_6Cl_6O_2$



Entsteht bei langwährendem Einleiten von Chlor in eine Lösung von Brenzcatechin in 20 T. Eisessig. Aus heißem Benzin erhält man ein Monohydrat. Schmelzpt. 93—94° unter Zersetzung¹⁴⁾.

4-Brom-brenzcatechin $C_6H_5O_2Br = (OH)_2C_6H_3Br$. Entsteht durch Oxydation des 5-Brom-2-oxybenzaldehyds. Aus Petroläther dicke Prismen. Schmelzpt. 86—87°¹¹⁾.

1) Moureu, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **127**, 276 [1898]. — Lederer, D. R. P. 108 241; Chem. Centralbl. **1900**, I, 1116.

2) Majert, D. R. P. 87 669.

3) Carter u. Lawrence, Proc. Chem. Soc. **16**, 153 [1900].

4) Bischoff u. Fröhlich, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 2780 [1907].

5) Carter u. Lawrence, Journ. Chem. Soc. **77**, 1223 [1900].

6) Moureu, Bulletin de la Soc. chim. [3] **21**, 108 [1899].

7) Bischoff u. Hedenström, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 3452 [1902].

8) Bischoff u. Hedenström, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 4075 [1902].

9) E. Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **38**, 2927 [1905].

10) Peratoner, Gazzetta chimica ital. **28**, I, 222 [1898].

11) Dakin, Amer. Chem. Journ. **42**, 489 [1909].

12) Cousin, Bulletin de la Soc. chim. [3] **13**, 719 [1895]; Annales de Chim. et de Phys. [7] **13**, 483 [1898].

13) Jackson u. Boswell, Amer. Chem. Journ. **35**, 526 [1906].

14) Zincke u. Küster, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 2729 [1888].

15) Menke u. Bentley, Amer. Chem. Journ. **20**, 317 [1898].

3, 4- oder 4, 5-Dibrom-brenzcatechin $C_6H_4O_2Br_2 = (OH)_2C_6H_2Br_2$. Entsteht beim Eintropfen einer 10proz. Lösung von Brom in Eisessig in eine abgekühlte Lösung von Brenzcatechin in Eisessig und Chloroform. Prismen. Schmelzp. 92—93°¹⁾, 120°²⁾.

3, 5-Dibrom-brenzcatechin $C_6H_4O_2Br_2 = (OH)_2C_6H_2Br_2$. Entsteht aus 4, 6-Dibrom-2-aminophenol durch Diazotieren und Kochen mit Kupferpulver. Krystalle. Schmelzp. 58—60°¹⁾.

Tribrom-brenzcatechin $(OH)_2C_6HBr_3 + 1H_2O$. Entsteht aus Brenzcatechin und der 4¹/₃fachen Brommenge. Beides in Chloroform. Aus Alkohol und Wasser krystallisiert es mit 1 Mol. H₂O. Schmelzp. etwa 139°. Es dient als Antisepticum²⁾.

Tetrabrom-brenzcatechin $C_6H_2O_2Br_4 = (OH)_2C_6Br_4$. Entsteht beim Bromieren von Brenzcatechin in Chloroformlösung³⁾. Lange Nadeln. Schmelzp. 192—193°³⁾, 187°⁴⁾, 189°⁵⁾,

3-Nitro-brenzcatechin $C_6H_5NO_4 = (OH)_2C_6H_3(NO_2)$. Entsteht beim Nitrieren von Brenzcatechin in Äther mittels rauchender Salpetersäure. Aus verdünntem Alkohol lange, gelbe Nadeln. Schmelzp. 86°⁶⁾. Mit Wasserdämpfen flüchtig.

4-Nitro-brenzcatechin $C_6H_5NO_4 = (OH)_2C_6H_3(NO_2)$. Entsteht wie das 3-Nitroprodukt⁴⁾, aus Brenzcatechin, KNO₂ und verdünnter Schwefelsäure⁷⁾, aus p-Nitrophenol und Kaliumpersulfat in alkalischer Lösung⁸⁾. Aus Benzol lange, gelbliche Nadeln. Schmelzp. 168°, 174°⁵⁾⁶⁾. Mit Wasserdämpfen nicht flüchtig.

3, 5-Dinitro-brenzcatechin $C_6H_4N_2O_6 = (OH)_2C_6H_2(NO_2)_2$. Entsteht bei der Nitrierung von Brenzcatechindiacetat mittels rauchender Salpetersäure. Aus Alkohol gelbe Nadeln. Schmelzp. 164°⁹⁾.

4-Amino-brenzcatechin $C_6H_7NO_2 = (OH)_2C_6H_3(NH_2)$. Entsteht aus dem 4-Nitroprodukt durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure. Die freie Base färbt sich an der Luft dunkelviolett¹⁰⁾.

3, 5-Diamino-brenzcatechin $C_6H_8N_2O_2 = (OH)_2C_6H_2(NH_2)_2$. Entsteht durch Reduktion des 3, 5-Dinitroderivates mit Zinn und Salzsäure. Geht leicht in das Diiminobrenzcatechin über¹¹⁾.

Brenzcatechin-azobenzol $C_{12}H_{10}N_2O_2 = (C_6H_5N : N)C_6H_3(OH)_2$. Entsteht beim Stehen einer alkoholischen Lösung von Brenzcatechin mit Diazobenzolchloridlösung. Aus Alkohol tief granatrote Nadeln oder Prismen. Schmelzp. 165° unter Zersetzung¹²⁾.

Brenzcatechin-4-sulfonsäure $C_6H_6SO_5 = (OH)_2C_6H_3(SO_3H)$. Entsteht beim Schmelzen von 2, 4-Phenoldisulfonsäure mit Ätzkali¹³⁾; bei längerem Stehen von Brenzcatechin mit konz. Schwefelsäure¹⁴⁾. Krystallinisch, sehr zerfließlich¹³⁾.

Brenzcatechin-schwefelsäuren $(OH)C_6H_4(SO_3H)$ und $C_6H_4(SO_3H)_2$. Die Kaliumsalze entstehen beim Versetzen einer Lösung von Brenzcatechinkalium mit gepulvertem Kaliumpyrosulfat. Zur Trennung benutzt man den Unterschied, daß nur das Monosulfat in abs. Alkohol löslich ist¹⁵⁾.

Brenzcatechin-disulfonsäure $C_6H_6S_2O_8 = (OH)_2C_6H_2(SO_3H)_2$. Entsteht bei 1/2stündigem Erhitzen von 1 T. Brenzcatechin mit 5 T. rauchender Schwefelsäure von 30% Anhydrid¹⁴⁾. Durch weitere Sulfurierung der 4-Monosulfonsäure¹⁴⁾.

1) Cousin, Bulletin de la Soc. chim. [3] **13**, 720 [1895]; Annales de Chim. et de Phys. [7] **13**, 487 [1898].

2) v. Heyden, D. R. P. 207544, Chem. Centralbl. **1909**, I, 1283; D. R. P. 215337, Chem. Centralbl. **1909**, II, 1710.

3) Zinke, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 1777 [1887].

4) Stenhouse, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **177**, 187 [1875].

5) Dakin, Amer. Chem. Journ. **42**, 490 [1909].

6) Weselsky u. Benedikt, Monatshefte f. Chemie **3**, 386 [1882].

7) Benedikt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 362 [1878].

8) Chem. Fabrik Schering, D. R. P. 81 298.

9) Nietzki u. Moll, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 2183 [1893].

10) Benedikt, Monatshefte f. Chemie **11**, 363 [1890]. — Moureu, Bulletin de la Soc. chim. [3] **15**, 647 [1896].

11) Nietzki u. Moll, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 2184 [1893].

12) Witt u. Mayer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 1073 [1893].

13) Barth u. Schmidt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 1260 [1879]. — Gilliard, Mounet u. Cartier, D. R. P. 97 099; Chem. Centralbl. **1898**, II, 521. — Gentsch, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **43**, 2018 [1910].

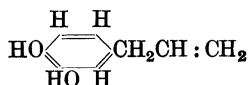
14) Cousin, Bulletin de la Soc. chim. [3] **11**, 103 [1894]; Annales de Chim. et de Phys. [7] **13**, 511 [1898].

15) Baumann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 1913 [1878].

Allyl-brenzcatechin, Allyl-1-phenliol-(3, 4).

Mol.-Gewicht 150,07.

Zusammensetzung: 71,66% C, 6,69% H.

**Vorkommen:** Im Betelblätteröl aus Java¹⁾.

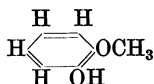
Physikalische und chemische Eigenschaften: Aus Benzol + Petroläther farblose filzige Nadeln. Schmelzp. 48—49°. Siedep.₄ = 139°. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid tief grün gefärbt. Durch Einwirkung von Dimethylsulfat entsteht Eugenolmethyläther¹⁾.

Derivate: Allylbrenzcatechin-diacetat (CH₃COO)₂C₆H₃(C₃H₅). Siedep. 299°. Siedep.₇ = 157°¹⁾.

Guajacol, Brenzcatechin-methyläther, Phendiol-(1, 2)-methyläther-(1).

Mol.-Gewicht 124,1.

Zusammensetzung: 69,26% C, 6,65% H.



Vorkommen: Im Buchenholzkreosot²⁾, im Nadelholztee³⁾, vielleicht in den hochsiedenden Anteilen des Selleriesamenöls (Apium graveolens L.)⁴⁾.

Bildung: Bei der trockenen Destillation des Guajacharzes⁵⁾, von Lariciresinol⁶⁾, von Pinoresinol⁷⁾, von Quebrachogerbstoff⁸⁾, bei der Kalischmelze von Barringtonin⁹⁾; beim Glühen von vanillinsurem Calcium mit Kalkhydrat¹⁰⁾. Aus Brenzcatechin durch Methylierung¹¹⁾. Aus Anisidin¹²⁾.

Zur **Darstellung** methyliert man Brenzcatechin mit Jodmethyl und Natriummethylat. Zur Trennung vom gleichzeitig gebildeten Veratrol benutzt man Natronlauge.

Reaktionen: Die alkoholische Lösung des Brenzcatechins gibt mit Eisenchlorid eine smaragdgrüne Färbung¹³⁾. 1 Tropfen Guajacol gibt mit konz. Schwefelsäure eine purpurrote Färbung¹⁴⁾. Mit Vanillin und Salzsäure entsteht Rotfärbung¹⁵⁾. Die wässrige Lösung mit 1—2proz. Lösung von Chromsäure behandelt gibt eine bräunliche Färbung und Fällung.

1) Berichte der Firma Schimmel & Co. **1907**, II, 13; Chem. Centralbl. **1907**, II, 1741.

2) Hlasiwetz, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **106**, 362 [1858]. — Gorup, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **143**, 151 [1867]. — Béhal u. Choay, Bulletin de la Soc. chim. [3] **11**, 703 [1894].

3) Ström, Archiv d. Pharmazie **237**, 535 [1899].

4) Ciamician u. Silber, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 294, 1427 [1897].

5) Sobrero, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **48**, 19 [1843]. — Deville u. Pelletier, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **52**, 403 [1844]. — Völckel, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **89**, 349 [1854]. — Richter, Archiv d. Pharmazie **244**, 96 [1906].

6) Bamberger u. Vischner, Monatshefte f. Chemie **21**, 564 [1900].

7) Bamberger u. Vischner, Monatshefte f. Chemie **21**, 951 [1900].

8) Strauß u. Geschwendner, Zeitschr. f. angew. Chemie **19**, 1123 [1906].

9) Drießen - Mareeuw, Pharmac. Weekblad **40**, 729 [1903]; Chem. Centralbl. **1903**, II, 842.

10) Tiemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **8**, 1123 [1875].

11) Béhal u. Choay, Bulletin de la Soc. chim. [3] **9**, 142 [1893].

12) Smith, Chem. Centralbl. **1898**, II, 31. — Kalle & Co., Chem. Centralbl. **1898**, I, 542. — Cain u. Normann, Proc. Chem. Soc. **21**, 207 [1905].

13) Gorup, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **147**, 248 [1868].

14) Marfori, Chem. Centralbl. **1890**, II, 155.

15) Hartwich u. Winkel, Archiv d. Pharmazie **242**, 464 [1904].

1- oder 2proz. Lösung von Jodsäure ruft in der wässrigen Lösung eine orangebraune Farbe hervor und bewirkt die Bildung eines kermesroten Niederschlages¹⁾.

Bestimmung des Guajacols durch Titration. Fügt man einer wässrigen Guajacol-Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat eine schwach salzsaure Lösung von p-Nitrodiazobenzol hinzu, so fällt ein unlöslicher gelber Azofarbstoff aus. Man titriert nun so lange, bis eine filtrierte Probe mit R-Salz eine Rotfärbung gibt. Es entspricht 1 ccm einer $1/10$ -normal p-Nitrodiazobenzollösung = 0,0124 g Guajacol²⁾.

Physiologische Eigenschaften: Es riecht angenehm aromatisch. Nach Einführung von Guajacol in den Organismus des Hundes wie des Menschen erscheinen 40–70% desselben als Guajacolschwefelsäure im Harn^{2) 3)}. Es wurde auch eine geringe Linksdrehung des Harns nach Guajacoleingabe festgestellt, die auf geringe Mengen gebildeter Guajacolglucuronsäure schließen läßt⁴⁾. Nach einmaliger Aufnahme genügend großer Mengen von Kreosot gelingt es auch, freies, direkt mit Äther extrahierbares Guajacol im Harn nachzuweisen⁴⁾. Die Resorption erfolgt sehr rasch. Schon eine Viertelstunde nach der Eingabe ist Guajacol im Harn nachzuweisen⁵⁾. Versuche an Mäusen zeigen, daß das Guajacol durch die Haut resorbiert wird. Dahingehende Versuche mit Menschen, die in großer Zahl ausgeführt sind, führten bis jetzt zu keinen eindeutigen Resultaten⁶⁾. Außer der Guajacolschwefelsäure findet sich im Harn ein eventuelles Oxydationsprodukt, Brenzcatechin dagegen nicht (Eschle)³⁾. Auch im Schweiß von Phthisikern, die mit Kreosot behandelt waren, läßt sich Guajacol nachweisen⁷⁾. Was die Derivate des Guajacols anbetrifft, so spalten das Carbonat, das Phosphit, der Glycerin-äther und der Zimtsäureäther im Organismus leicht freies Guajacol ab, das sich als gepaarte Schwefelsäure im Harn nachweisen läßt²⁾. Ebenso verhalten sich das Monotal (Äthylglykolsäureester des Guajacols) und das Eukol (Guajacolacetat)⁸⁾. Das Phosphat dagegen spaltet sich schwer⁷⁾, das sulfosaure Kalium wird schließlich überhaupt nicht gespalten^{2) 5)}. Das Guajamol (guajacolschwefelsaures Ammoniak) wird weder durch Pankreassaft, noch vom Organismus des Hundes gespalten. Infolgedessen zeigt es keine Guajacolwirkung⁹⁾. Das Guajacol wurde früher seiner desinfizierenden Wirkungen wegen als „inneres Desinfizans“ bei Lungentuberkulose angewendet. Die physiologische Wirkung des Guajacols besteht hauptsächlich in einer Erregung und dann in einer Lähmung der Nervenzentren, eine Wirkung, die auf die eine offene Hydroxylgruppe zurückzuführen ist, da der Brenzcatechindimethyläther, das Vasatrol, nur eine schnelle und tiefe Lähmung hervorruft. Auf Blut hat Guajacol keinen Einfluß. In größeren Dosen bewirkt es Lähmung der vasomotorischen Zentren und des Herzens (Marfori)³⁾. Nach Versuchen von Bufalini wird Guajacol nicht durch Lunge ausgeschieden, nachdem es auf gastrischem Wege oder subcutan resorbiert ist¹⁰⁾. Pflanzenphysiologisch wird als Grenzwert für die Wachstumshemmung der Lupinenwurzel $1/800$ Mol. in 1 l Wasser angegeben¹¹⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Rhomboedrische Prismen. Hexagonale Krystalle¹²⁾. Krystallisationsgeschwindigkeit¹³⁾. Schmelzp. 31–32°, Siedep. 205,1°, $D_0 = 1,1534$ (flüssig), $D_{15} = 1,143$ ¹⁴⁾. Schmelzp. 28,3°, Siedep._{i.D.} = 205°, $D_4^1 = 1,1492$, $D_{15}^1 = 1,1395$, $D_{40}^1 = 1,123$. Magnetisches Drehungsvermögen 14,09 bei 15,6°¹⁵⁾. Molekulares Brechungs-

1) Guérin, Journ. de Pharm. et de Chim. [6] **17**, 173 [1903].

2) Knapp u. Suter, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **50**, 335 [1903].

3) Dronke, Berl. klin. Wochenschr. **28**, 98 [1891]. — Marfori, Chem. Centralbl. **1890**, II, 155. — Hensel, Inaug.-Diss. Königsberg 1894. — Eschle, Zeitschr. f. klin. Medizin **29**, 197 [1896].

4) Boruttau u. Stadelmann, Deutsches Archiv f. klin. Medizin **91**, 42 [1907].

5) Linossier u. Lannois, Compt. rend. de la Soc. biol. **46**, 108, 214 [1895].

6) Schwenkenbecher, Archiv f. Anat. u. Physiol. **1904**, 121.

7) Fonzes-Diacon, Journ. de Pharm. et de Chim. [6] **7**, 172 [1898]; Chem. Centralbl. **1898** I, 901.

8) Valeri, Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **1909**, 1288.

9) Jackson u. Wallace, Med. News **1905**, 22. Juli; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **1905**, 92.

10) Bufalini, Lo sperimento **58**, 568 [1904]; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **1904**, 668.

11) True u. Hunkel, Botan. Centralbl. **76**, 289 [1898].

12) Samoilow, Zeitschr. f. Krystallographie **32**, 503 [1900].

13) Friedländer u. Tammann, Zeitschr. f. physikal. Chemie **24**, 152 [1897].

14) Béhal u. Choay, Bulletin de la Soc. chim. [3] **11**, 703 [1894].

15) Perkin, Journ. Chem. Soc. **69**, 1240 [1896].

vermögen¹⁾. Kryoskopisches Verhalten²⁾. 1 ccm löst sich bei 15° in 60 ccm Wasser³⁾. Wird durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure aufgespalten⁴⁾. Beim Glühen mit Zinkstaub entsteht Anisol⁵⁾. Durch Einwirkung von Laccase entsteht Tetraguajacochinon C₂₈H₂₈O₈. Dunkelpurpurrote feine Krystalle, Schmelzp. 135 — 140°⁶⁾. Derselbe Körper entsteht durch Einwirkung von wenig Eisenchlorid in alkalischer Lösung⁷⁾. Guajacol wird durch Manganlactat und H₂O₂ nur in Gegenwart eines Katalysators oxydiert⁸⁾.

Salze und Derivate: Doppelsalze mit Magnesiumsalzen⁹⁾, mit Bariumsalzen¹⁰⁾, div. anderen Salzen¹¹⁾. (KO)C₇H₇O + C₇H₈O + H₂O. Aus abs. Alkohol glänzende Prismen⁴⁾ — Pb(OH)C₇H₇O₂. Flockiger Niederschlag¹²⁾.

Guajacol-pikrat C₆H₄(OH)(OCH₃) · C₆H₂(NO₂)₃(OH). Aus Wasser orangegelbe Nadelchen. Schmelzp. 80°¹³⁾ 86°¹⁴⁾.

Guajacol-alloxan (CH₃O)C₆H₄(OH) · C₄O₄N₂H₂ + H₂O. Aus Wasser derbe Krystalle. Schmelzp. 150° unter Gasentwicklung¹⁵⁾.

Triguajacol-hexamethylenetetramin 3 C₆H₄(OH)(OCH₃) · C₆H₁₂N₄. Lange, glänzende Nadeln. Schmelzp. 95°¹⁶⁾.

Guajacol-methyläther siehe Veratrol, S. 607.

Guajacol-äthyläther C₉H₁₂O₂ = C₆H₄(OCH₃)(OC₂H₅). Siedep. 213°¹⁷⁾, 207—209°¹⁸⁾.

Guajacol-propyläther C₁₀H₁₄O₂ = C₆H₄(OCH₃)(OC₃H₇). Siedep. 240—245°¹⁹⁾.

Guajacol-cetyläther C₂₃H₄₀O₂ = C₆H₄(OCH₃)(OC₁₆H₃₃). Feine Nadeln. Schmelzp. 54°²⁰⁾.

Guajacol-phenyläther C₁₃H₁₂O₂ = (CH₃O)C₆H₄(OC₆H₅). Glänzende Prismen. Schmelzpunkt 79°²¹⁾.

Guajacol-vinyläther C₉H₁₀O₂ = C₆H₄(OCH₃)(OCH : CH₂). Entsteht aus β-Bromäthylguajacol durch Erhitzen mit Kalihydrat. Siedep. 202—203°²²⁾.

Guajacol-phosphit (CH₃O · C₆H₄O)₃P. Entsteht aus Guajacol und PCl₃ unter 160°. Oktaeder. Schmelzp. 59°. Siedep.₁₃ = 275—280°²³⁾. Schmelzp. 99°²⁴⁾.

Guajacol-phosphorsäure C₇H₉PO₅ = [(CH₃O)C₆H₄O]PO(OH)₂. Entsteht aus Guajacol und POCl₃ und durch Verseifen des daraus entstandenen Dichlorids. Zerfließliche Nadeln. Schmelzp. 94°²⁵⁾.

Diguajacol-phosphorsäure C₁₄H₁₅O₆P = (CH₃OC₆H₄O)₂PO(OH). Entsteht aus Guajacol und POCl₃ bei höherer Temperatur. Farblose Tafeln. Schmelzp. 97°²⁵⁾.

Triguajacol-phosphorsäure, Guajacol-phosphat C₂₁H₂₁O₇P = PO(OC₆H₄OCH₃)₃. Entsteht aus Guajacol und PCl₅ in Benzollösung. Aus Alkohol weiße Prismen. Schmelzp. 91°²⁶⁾.

-
- 1) Eykman, Recueil d. travaux chim. des Pays-Bas **12**, 277 [1893].
 2) Auwers, Zeitschr. f. physikal. Chemie **32**, 51 [1900].
 3) Marfori, Gazzetta chimica ital. **20**, 541 [1890].
 4) Gorup, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **143**, 166 [1867].
 5) Marasse, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **152**, 64 [1869].
 6) Bertrand, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **137**, 1269 [1903].
 7) Dony-Hénault, Chem. Centralbl. **1909**, II, 1669.
 8) Herlitzka, Rendiconti della R. Accad. dei Lincei [5] **15** II, 340 [1906].
 9) Kumpf, D. R. P. 87 971.
 10) v. Heyden, D. R. P. 56 003.
 11) Chem. Werke Byk, D. R. P. 100 418; Chem. Centralbl. **1899**, I, 764.
 12) Sobrero, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **48**, 19 [1843]. — Völckel, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **89**, 349 [1854].
 13) di Boscogrande, Rendiconti della R. Accad. dei Lincei [5] **6**, II, 306 [1897].
 14) v. Goedicke, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 3045 [1893].
 15) Böhringer & Söhne, D. R. P. 107 720; Chem. Centralbl. **1900**, I, 1113.
 16) Hoffmann u. La Roche & Co., D. R. P. 220 267; Chem. Centralbl. **1910**, I, 1200.
 17) Tiemann u. Hoppe, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 2017 [1881].
 18) Einhorn, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 2238 [1909].
 19) Cahours, Bulletin de la Soc. chim. **29**, 270 [1878].
 20) Eykman, Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **12**, 273 [1893].
 21) Ullmann u. Sponagel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **38**, 2212 [1905].
 22) Wohl u. Berthold, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **43**, 2181 [1910].
 23) Dupuis, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **150**, 623 [1910].
 24) Ballard, Chem. Centralbl. **1897**, II, 49.
 25) Auger u. Dupuis, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **146**, 1151 [1908].
 26) Di Boscogrande, Atti della R. Accad. dei Lincei Roma [5] **6**, II, 33 [1897].

Guajacol-kohlensäurechlorid $(\text{CH}_3\text{O})\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCOCl})$. Entsteht aus Guajacol und Phosgen in Chinolinlösung. Siedep.₁₀ = 110°¹⁾.

Guajacol-kohlensäureäthylester $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_4 = (\text{CH}_3\text{O})\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCO}_2\text{C}_2\text{H}_5)$. Aus Guajacol und Kohlensäureäthylester. Siedep. 261°²⁾.

Guajacol-carbonat, „Duotal“ $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_5 = \text{CO}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)_2$. Schmelzp. 86°³⁾, 87°²⁾.

Guajacol-acetat, „Eucol“ $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_3 = (\text{CH}_3\text{O})\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCOCH}_3)$. Aus Guajacol und Essigsäureanhydrid⁴⁾, dito und 2 Tropfen konz. Schwefelsäure⁵⁾. Siedep. 235—240°⁴⁾, Siedep.₇₃₈ = 239—241°, Siedep.₅₀ = 143°, $D_0 = 1,156$ ⁶⁾, Siedep. 238—239°⁷⁾. Kann therapeutisch als Ersatz für Guajacol verwandt werden⁸⁾. Wird im Organismus leicht gespalten⁹⁾.

Guajacol-chloracetat $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_3\text{Cl} = (\text{CH}_3\text{O})\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCOCH}_2\text{Cl})$. Aus absolutem Alkohol. Nadeln. Schmelzp. 58—60°¹⁰⁾.

Guajacol-glukosid $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_7 = (\text{CH}_3\text{O})\text{C}_6\text{H}_4(\text{OC}_6\text{H}_{11}\text{O}_5)$. Entsteht aus Guajacolkalium und Acetochlorhydrose in abs. Alkohol¹¹⁾. Aus Wasser feine Nadeln. Schmelzp. 156,5—157°.

Pikryl-guajacol $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{O}_8\text{N}_3 = (\text{CH}_3\text{O})\text{C}_6\text{H}_4[\text{OC}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3]$. Entsteht aus Pikrylchlorid und Guajacolkalium. Gelbe Nadeln. Schmelzp. 117—118°¹²⁾.

Monoguajacol-bernsteinsäureester $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_5 = (\text{CH}_3\text{O})\text{C}_6\text{H}_4(\text{OOCCH}_2\text{CH}_2\text{COOH})$. Nadeln aus Chloroform und Petroläther. Schmelzp. 75°¹³⁾.

Monoguajacol-campfersäureester $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{O}_5 = (\text{CH}_3\text{O})\text{C}_6\text{H}_4(\text{OOC}_8\text{H}_{14}\text{COOH})$. Aus Chloroform und Petroläther Nadeln. Schmelzp. 112°¹³⁾.

Diguajacol-campfersäureester $\text{C}_{24}\text{H}_{48}\text{O}_6 = \text{C}_8\text{H}_{14}(\text{COOC}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)_2$. Aus Chloroform und Petroläther Nadeln. Schmelzp. 124°¹³⁾.

Chlor-guajacol $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_2\text{Cl} = (\text{CH}_3\text{O})\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}(\text{OH})$. Entsteht aus Guajacol und SO_2Cl_2 . Siedep._{757,7} = 239—241,5°¹⁴⁾.

Dichlor-guajacol $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2\text{Cl}_2 = (\text{CH}_3\text{O})\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_2(\text{OH})$. Entsteht aus Guajacol und SO_2Cl_2 . Aus Petroläther Nadeln. Schmelzp. 71—72°, Siedep. 260—270°¹⁴⁾.

Trichlor-guajacol $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2\text{Cl}_3 = (\text{CH}_3\text{O})\text{C}_6\text{HCl}_3(\text{OH})$. Entsteht aus Guajacol und SO_2Cl_2 . Nadeln. Schmelzp. 107—108°¹⁴⁾.

Tetrachlor-guajacol $\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_2\text{Cl}_4 = (\text{CH}_3\text{O})\text{C}_6\text{Cl}_4(\text{OH})$. Entsteht aus dem Tetrachlorveratrol. Aus heißem Wasser Krystalle. Schmelzp. 185—186°¹⁵⁾.

4-Brom-guajacol $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_2\text{Br} = (\text{CH}_3\text{O})\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}(\text{OH})$. Entsteht durch Bromieren von Guajacol in der Kälte. Nadeln. Schmelzp. 45—46°¹⁶⁾.

Dibrom-guajacol $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2\text{Br}_2 = (\text{CH}_3\text{O})\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_2(\text{OH})$. Prismatische Nadeln. Schmelzp. 94—95°¹⁷⁾.

Tribrom-guajacol $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2\text{Br}_3 = (\text{CH}_3\text{O})\text{C}_6\text{HBr}_3(\text{OH})$. Entsteht bei der Bromierung von Guajacol in Alkohol. Aus Wasser seideglänzende Nadeln. Schmelzp. 115—116°¹⁸⁾.

Tetrabrom-guajacol $\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_2\text{Br}_4 = (\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{Br}_4(\text{OH})$. Entsteht aus Guajacol und großem Überschuß an Brom. Aus Chloroform Prismen. Schmelzp. 162—163°, 160°¹⁹⁾.

1) Einhorn, D. R. P. 224 108, Chem. Centralbl. **1910**, II, 518.

2) Einhorn, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 2238 [1909].

3) Béhal u. Choay, Bulletin de la Soc. chim. [3] **11**, 704 [1894]. — v. Heyden Nachf., D. R. P. 99 057; Chem. Centralbl. **1898**, II, 1190.

4) Tiemann u. Koppe, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 2020 [1881].

5) Freyss, Chem. Centralbl. **1899**, I, 835.

6) Béhal, Annales de Chim. et de Phys. [7] **20**, 426 [1900].

7) Mameli, Gazzetta chimica ital. **37**, II, 366 [1907].

8) Biscaro, Bolletino di Chim. e Farmacol. **46**, 53 [1907]; Chem. Centralbl. **1907**, I, 745.

9) Valeri, Jahresber. über d. Fortschr. d. Tierchemie **1909**, 1289.

10) Einhorn, D. R. P. 105 346; Chem. Centralbl. **1900**, I, 270.

11) Michael, Amer. Chem. Journ. **6**, 339 [1884].

12) Bouveault, Bulletin de la Soc. chim. [3] **17**, 949 [1897].

13) Schryver, Journ. Chem. Soc. **75**, 666 [1899]. — Wellcome, D. R. P. 111 207; Chem. Centralbl. **1900**, II, 550.

14) Peratoner u. Ortoleva, Gazzetta chimica ital. **28**, I, 229 [1898].

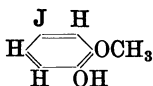
15) Brüggemann, Journ. f. prakt. Chemie [2] **53**, 251 [1896].

16) Hoffmann-La Roche & Co., D. R. P. 105 052; Chem. Centralbl. **1899**, II, 1079.

17) Cousin, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **127**, 759 [1898]; Annales de Chim. et de Phys. [7] **29**, 63 [1903].

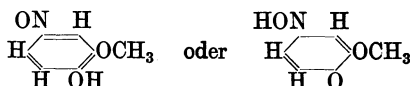
18) Tiemann u. Koppe, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 2017 [1881]. — Hill u. Jenkins, Amer. Chem. Journ. **15**, 164 [1893].

19) Cousin, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **127**, 760 [1898]. — Jackson u. Torrey, Amer. Chem. Journ. **20**, 424 [1898].

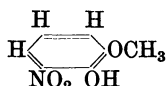
5-Jod-guajacol $C_7H_7O_2J$ 

Entsteht aus dem 5-Aminoguajacol durch Diazotieren und Behandeln mit KJ. Aus Petrol-äther farblose prismatische, nach Nelkenöl riechende Krystalle. Schmelzp. 43°, D 1,5. Mit Wasserdämpfen flüchtig¹⁾. Als Heilmittel **Guajadol**²⁾.

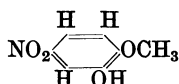
4-Jod-guajacol $C_7H_7O_2J = (CH_3O)C_6H_3J(OH)$. Entsteht aus Acetylguajacol, Jod und Quecksilberoxyd in Gegenwart von CCl_4 und Essigsäureanhydrid. Aus 75proz. Alkohol farblose glänzende Blättchen. Schmelzp. 87—88°³⁾.

5-Nitroso-guajacol, 1-Methoxy-chinon-5-monoxim $C_7H_7O_3N$ 

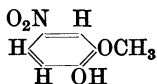
Entsteht aus Guajacol gelöst in Methylalkohol unter Einwirkung von Äthylnitrit bei Gegenwart von Natriummethylat⁴⁾, aus alkoholischer Guajacollösung, Eisessig und Kaliumnitrit bei —2°⁵⁾. Aus Essigester gelbe Täfelchen. Bräunt sich bei 150°, zersetzt sich bei 165°.

3-Nitro-guajacol $C_7H_7O_4N$ 

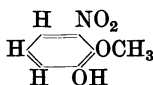
Schmelzp. 103°⁶⁾. Entsteht durch Nitrierung des Acetylguajacols in viel Eisessig.

4-Nitro-guajacol $C_7H_7O_4N$ 

Schmelzp. 104—105°⁷⁾. Entsteht durch Nitrierung des Acetylguajacols.

5-Nitro-guajacol $C_7H_7O_4N$ 

Schmelzp. 103—104°¹⁾⁸⁾. Entsteht aus 5-Nitrosoguajacol durch Oxydation mittels Ferricyankalium in alkalischer Lösung. Aus Wasser gelbe Nadeln.

6-Nitro-guajacol $C_7H_7O_4N$ 

Schmelzp. 62°, 65°. Orangefarben. Entsteht bei der Nitrierung von Guajacol in Eisessiglösung⁹⁾.

3, 5-Dinitro-guajacol $C_7H_6O_6N_2 = (CH_3O)C_6H_2(NO_2)_2(OH)$. Entsteht bei der Nitrierung von Guajacol oder Nitrosoguajacol in verschiedenen Lösungsmitteln^{4) 7) 9) 10)},

¹⁾ Mameli u. Pinna, Arch. della Farmacol. sperim. **6**, 193 [1907]; Chem. Centralbl. **1907**, II, 2045.

²⁾ Chem. Centralbl. **1908**, I, 977.

³⁾ Tassilly u. Leroide, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **144**, 757 [1907]. — Mameli, Gazzetta chimica ital. **37**, II, 375 [1907].

⁴⁾ Rupe, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 2444 [1897].

⁵⁾ Pfo, Monatshefte f. Chemie **18**, 469 [1897].

⁶⁾ Barbier, Bulletin de la Soc. chim. **21**, 562 [1899]. — Reverdin u. Crépieux, Bulletin de la Soc. chim. **29**, 876 [1903]. — Mameli, Gazzetta chimica ital. **37**, II, 375 [1907].

⁷⁾ Meldola, Woolcott u. Wray, Journ. Chem. Soc. **69**, 1330 [1896]. — Cousin, Journ. de Pharm. et de Chim. [6] **9**, 276 [1899]; Chem. Centralbl. **1899**, I, 877. — Paul, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 2773 [1906]. — Mameli, Gazzetta chimica ital. **37**, II, 375 [1907].

⁸⁾ Freyß, Chem. Centralbl. **1901**, I, 739. — Mameli, Gazzetta chimica ital. **37**, II, 375 [1907].

⁹⁾ Komppa, Chem. Centralbl. **1898**, II, 1169. — Kauffmann u. Franck, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 2722 [1906]. — Mameli, Gazzetta chimica ital. **37**, II, 375 [1907].

¹⁰⁾ Herzig, Monatshefte f. Chemie **3**, 825 [1882].

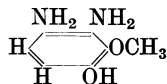
bei der Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf Vanillin¹⁾, bei der Einwirkung von konz. Salpetersäure auf Pinoresinol²⁾, auf Lariciresinol³⁾. Aus verdünntem Alkohol gelbe Blättchen. Schmelzpt. 123—124°⁴⁾, 121—122°⁵⁾, 122°²⁾, 123°¹⁾.

3-Amino-guajacol $C_7H_9O_2N = (CH_3O)C_6H_3(NH_2)(OH)$. Entsteht durch Reduktion von o-Nitroguajacolbenzoat mit Zinn und Salzsäure. Unbeständig. Schmelzpt. 127°⁶⁾. HCl-Salz weiße Nadeln⁷⁾ 8).

5-Amino-guajacol $C_7H_9O_4N = (CH_3O)C_6H_3(NH_2)(OH)$. Entsteht durch Reduktion des 5-Nitrosoguajacols^{4) 9)} oder des 5-Nitroguajacols¹⁰⁾. Aus Wasser Prismen. Schmelzpt. 176 bis 177°^{4) 9)}, 184°¹⁰⁾, 178—180°^{8) 11)}.

3, 5-Diamino-guajacol $C_7H_{10}N_2O_2 = (CH_3O)C_6H_2(NH_2)_2(OH)$. Entsteht durch Reduktion des 3, 5-Dinitroderivates durch Zinn und Salzsäure. Äußerst unbeständig¹²⁾.

5, 6-Diamino-guajacol $C_7H_{10}N_2O_2$

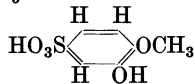


Entsteht aus dem 5-Aminoguajacol durch diverse Operationen. Geht durch den Einfluß des Luftsauerstoffes in ein unsymmetrisches Diaminophenazin über¹³⁾.

Guajacol-5-azo-benzol $C_{12}H_{12}O_2N_2 = (C_6H_5NN)C_6H_3(OH)(OCH_3)$. Entsteht durch Vermischen einer Diazobenzolchloridlösung mit einer Lösung von Guajacol in 4 Mol. Natronlauge. Schmelzpt. 71°¹⁴⁾. Aus Ligroin glänzende derbe Prismen. Schmelzpt. 70,5 bis 71,5°¹⁵⁾.

Guajacol-disazobenzol $C_{19}H_{16}N_4O_2 = (C_6H_5NN)_2C_6H_2(OH)(OCH_3)$. Entsteht wie oben. Aus Alkohol dunkelgraue, violetschimmernde, filzige Nadeln. Schmelzpt. 150—150,5°¹⁵⁾.

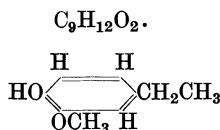
Guajacol-4-sulfonsäure $C_7H_8O_5S$



Entsteht neben der 5-Sulfonsäure bei der Sulfurierung von Guajacol unter 100°¹⁶⁾ oder allein bei der Sulfurierung der Acidylguajacole¹⁷⁾. Therapeutisch unwirksam (?)¹⁸⁾. Schmelzpt. 106 bis 108°¹⁹⁾. Salze²⁰⁾. Konstitution²¹⁾.

Guajacol-5-sulfonsäure $C_7H_8O_5S = (OCH_3)(OH)(SO_3H)C_6H_3$. Entsteht aus reinem Guajacol und konz. Schwefelsäure bei 70—80° neben der 4-Sulfonsäure. Aus Wasser oder verdünntem Alkohol weiße Blättchen, die bei 270° noch nicht schmelzen (?)¹⁶⁾. Therapeutisch unwirksam (?)¹⁸⁾. Konstitution^{22) 23)}. Aus Alkohol + Äther Nadeln. Schmelzpt. 97—98°¹⁹⁾.

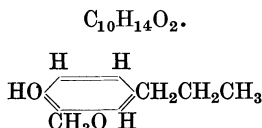
- 1) Menke u. Bentley, Journ. Amer. Chem. Soc. **20**, 316 [1898]; **24**, 176 [1900].
- 2) Bamberger u. Landsiedl, Monatshefte f. Chemie **18**, 488 [1897].
- 3) Hermann, Monatshefte f. Chemie **23**, 1029 [1902].
- 4) Rupe, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 2444 [1897].
- 5) Cousin, Journ. de Pharm. et de Chim. **9**, 276 [1899]; Chem. Centralbl. **1899**, I, 877.
- 6) Barbier, Bulletin de la Soc. chim. [3] **21**, 562 [1899].
- 7) Meldola u. Streatfield, Journ. Chem. Soc. **73**, 690 [1898].
- 8) Mameli, Gazzetta chimica ital. **37**, II, 375 [1907].
- 9) Pfob, Monatshefte f. Chemie **18**, 469 [1897].
- 10) Chem. Fabrik Schering, D. R. P. 76771.
- 11) Mameli u. Pinna, Arch. della Farm. sperim. **6**, 193 [1907]; Chem. Centralbl. **1907**, II, 2044.
- 12) Herzig, Monatshefte f. Chemie **3**, 825 [1882].
- 13) Fichter u. Schwab, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 3339 [1906].
- 14) Mameli u. Pinna, Arch. della Farmacol. sperim. **6**, 193 [1907]; Chem. Centralbl. **1907**, II, 2044. — Colombano u. Bernardi, Gazzetta chimica ital. **37**, II, 464 [1907].
- 15) Jacobson, Jaenicke u. Meyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 2685 [1896].
- 16) Hoffmann-La Roche, D. R. P. 109 789; Chem. Centralbl. **1900**, II, 459; D. R. P. 132 645; Chem. Centralbl. **1902**, II, 236. — Chem. Fabrik v. Heyden, D. R. P. 188 506; Chem. Centralbl. **1907**, II, 1467. — Hähle, Journ. f. prakt. Chemie [2] **65**, 95 [1902].
- 17) Hoffmann-La Roche, D. R. P. 212 389; Chem. Centralbl. **1909**, II, 569.
- 18) Knapp u. Suter, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **50**, 339 [1903].
- 19) Rising, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 3690 [1906].
- 20) Tagliavini, Chem. Centralbl. **1909**, I, 1556.
- 21) Paul, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 4093 [1906].
- 22) Herzig u. Pollak, Monatshefte f. Chemie **25**, 809 [1904].
- 23) Paul, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 2773 [1906].

Äthyl-guajacol, 1-Äthyl-phenidiol-(3,4)-3-methyläther.

Vorkommen: Im Holzteerkreosot¹⁾, im Nadelholzteer²⁾. Siedep. 229—230°, $D_0=1,0959$.

Äthyl-guajacol-carbonat. Schmelzp. 108,5°¹⁾.

Äthyl-guajacol-pikrat $C_6H_3(C_2H_5)(OCH_3)(OH) - C_6H_2(NO_2)_3(OH)$. Orangefarbene Nadeln. Schmelzp. 90°³⁾.

Propyl-guajacol,**1-Propyl-phenidiol-(3,4)-3-methyläther, Cörolignol, Blauöl.**

Vorkommen: Im Buchenholzteeröl⁴⁾, im Fichtenteerkreosot⁵⁾, im Nadelholzteeröl²⁾, im schweren Holzkreosotöl⁶⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Kreosotähnlich riechendes Öl. Siedep. 240 bis 241°. $D_{15} = 1,05645$ ⁴⁾. Siedep. 239—241°²⁾. Siedep. 246°. $D_0 = 1,060$; $D_{15} = 1,049$ ⁶⁾. Wird durch konz. Schwefelsäure rot gefärbt. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid grün, durch Barythydrat blau gefärbt²⁾.

Derivate: Cörolignol-acetat $C_{12}H_{16}O_3 = (CH_3COO)(CH_3O)C_6H_3(C_3H_7)$. Siedep. 365° unter Zersetzung⁴⁾.

Propyl-guajacol-benzoat $(C_6H_5COO)(OCH_3)C_6H_3(C_3H_7)$. Schmelzp. 72°⁶⁾.

Propyl-guajacol-carbonat $CO[OC_6H_3(OCH_3)C_3H_7]_2$. Schmelzp. 66°⁶⁾.

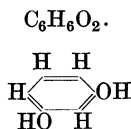
Propylguajacol-pikrat $C_6H_3(C_3H_7)(OCH_3)(OH) \cdot C_6H_2(NO_2)_3(OH)$. Rote Nadeln. Schmelzp. 59°²⁾, 61°³⁾.

Nitro-propyl-guajacol $C_{10}H_{13}NO_4 = (OH)(OCH_3)C_6H_2(NO_2)(C_3H_7)$. Honiggelbe Kristalle. Schmelzp. 124° unter Zersetzung⁴⁾.

Resorcin, m-Dioxy-benzol.

Mol.-Gewicht 110,05.

Zusammensetzung: 65,42% C, 5,49% H.



Bildung: Entsteht bei der Kalischmelze von Galbanumharz, Ammoniakgummiharz⁷⁾, Asa foetida⁸⁾, Acaroidharz und Sagapenum⁹⁾. Bei der trockenen Destillation von Brasilienholzextrakt¹⁰⁾. Beim Schmelzen von Sappanholzextrakt mit Natriumhydrat¹¹⁾. Bei der

1) Béhal u. Choay, Bulletin de la Soc. chim. [3] **11**, 704 [1894].

2) Ström, Archiv d. Pharmazie **237**, 538 [1899].

3) v. Goedicke, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 3043 [1893].

4) Pastrovich, Monatshefte f. Chemie **4**, 188 [1884].

5) Nencki u. Sieber, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **33**, 7 [1886].

6) Parrain, Bulletin de la Soc. chim. [3] **35**, 1098 [1906].

7) Hlasiwetz u. Barth, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **130**, 354 [1864].

8) Hlasiwetz u. Barth, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **138**, 63 [1866].

9) Hlasiwetz u. Barth, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **139**, 78 [1866].

10) Kopp, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **6**, 447 [1873].

11) Schreder, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **5**, 572 [1872].

Kalischmelze von Butein¹⁾, bei der Zersetzung des Quebrachogerbstoffes²⁾. Es entsteht ferner beim Schmelzen von m-Jodphenol³⁾, von p- und m-Benzoldisulfonsäure⁴⁾ mit Kalihydrat. Aus m-Aminophenol und salpetriger Säure⁵⁾. Ferner bei der Kalischmelze, von o-, m- und p-Bromphenol⁶⁾, von Phenol neben Brenzcatechin und Phloroglucin⁷⁾.

Zur **Darstellung** schmilzt man m-Benzoldisulfonsäure mit Ätzkali⁸⁾.

Reaktionen: Mit Eisenchlorid entsteht eine dunkelviolette Färbung⁹⁾. Erhitzt man Resorcin mit überschüssigem Phthalsäureanhydrid einige Minuten lang bis nahe zum Kochen des Anhydrids, so entsteht eine gelbrote Schmelze, welche in verdünnter Natronlauge gelöst die grüne Fluoreszenz des Fluoresceins zeigt¹⁰⁾. Beim Eintröpfeln von Bromwasser in eine wässrige Resorcinlösung entsteht eine Fällung von Tribromresorcin. Versetzt man eine ätherische Resorcinlösung mit einigen Tropfen einer salpetrige Säure enthaltenden Salpetersäure, läßt 24 Stunden stehen und löst die alsdann ausgeschiedenen braunroten Krystalle von Resazoin in Ammoniak, so entsteht eine blauviolette Lösung¹¹⁾. Der Farbstoff geht mit karminroter Färbung, die zinnberot fluorenciert, in Fuselöl¹²⁾. Befeuchtet man ein im Reagenzglas befindliches Gemisch von KNO₂, KHSO₄ und Gips mit Wasser, gibt die Resorcinlösung hinzu und erwärmt, so wird die Flüssigkeit chromgrün, und im oberen Teil des Rohres setzen sich fuchsinrote Tropfen an¹³⁾. Durch Quecksilberoxydnitrat wird Resorcin in wässriger Lösung gefällt¹⁴⁾. Farbenerscheinungen der alkoholischen Lösung durch Einwirkung von Natrium¹⁵⁾. Mit Vanillin und Salzsäure entsteht Rotfärbung¹⁶⁾. Erhitzt man etwas Resorcin mit Formaldehyd und Salzsäure oder Schwefelsäure, so fallen nach kurzer Zeit sehr voluminöse Flocken aus, die beim Eintragen in konz. Schwefelsäure oder beim Erhitzen mit konz. Salzsäure feurig carminrot werden. Resorcin gibt noch in Verdünnung von 1 : 100 000 mit Formaldehyd eine weiße Trübung, die mit viel HCl rosarot wird¹⁷⁾. Gibt man zu einer Resorcinlösung einen Tropfen Ammoniak und dann NaOBr-Lösung, so entsteht eine grüne Färbung (Brenzcatechin dunkelbraun, Hydrochinon braunrot)¹⁸⁾. Mit 10/100 Dioxyacetonlösung und konz. Schwefelsäure entsteht in der Kälte eine Färbung, die der Alkalidichromatlösung ähnelt¹⁹⁾. Die alkoholische oder ätherische Lösung von Resorcin gibt mit der ammoniakalischen Lösung eines reinen Zinksalzes eine schöne blaue Färbung²⁰⁾. Versetzt man eine neutrale oder schwach saure Resorcinlösung mit 10 proz. Kupfersulfatlösung und fügt 10 proz. Cyankaliumlösung hinzu, so erhält man nach gehöriger Verdünnung eine rötlichgelbe Lösung, die grüne Fluoreszenz zeigt²¹⁾. Festes Resorcin mit festem Chinon zusammengebracht färbt sich über ziegelrot allmählich braun²²⁾. Rotfärbung mit Zuckerarten²³⁾.

Zum **qualitativen Nachweis** von Resorcin im Harn wird folgendes Verfahren als geeignet angegeben: 50 ccm Urin werden mit 2 ccm Chloroform ausgeschüttelt, das Chloroform wird abgetrennt und leicht mit Kaliumhydrat erwärmt. Eine auftretende Rosafärbung zeigt die

- 1) Hummel u. Perkin, Proc. Chem. Soc. **19**, 134 [1903].
- 2) Nierenstein, Chem. Centralbl. **1905**, I, 936.
- 3) Körner, Zeitschr. f. Chemie **1868**, 322.
- 4) Garrick, Zeitschr. f. Chemie **1869**, 551. — Barth u. Senhofer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **8**, 1483 [1875].
- 5) Bantlin, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 2101 [1878].
- 6) Blanksma, Chem. Weekblad **5**, 93 [1908]; Chem. Centralbl. **1908**, I, 1051. — Tijmstra, Chem. Weekblad **5**, 96 [1908]; Chem. Centralbl. **1908**, I, 1051.
- 7) Barth u. Schreder, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 420 [1879].
- 8) Genvresse, Bulletin de la Soc. chim. [3] **15**, 409 [1896].
- 9) Hlasiwetz u. Barth, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **130**, 354 [1864].
- 10) v. Baeyer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **183**, 8 [1876].
- 11) Weselsky, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **162**, 276 [1872].
- 12) Bindschedler, Monatshefte f. Chemie **5**, 168 [1884].
- 13) Bornträger, Zeitschr. f. analyt. Chemie **29**, 573 [1890].
- 14) Cremer, Zeitschr. f. Biol. **36**, 121 [1898].
- 15) Kunz-Krause, Archiv d. Pharmazie **236**, 545 [1898].
- 16) Hartwich u. Winkel, Archiv d. Pharmazie **242**, 464 [1904].
- 17) Silbermann u. Ozorovitz, Chem. Centralbl. **1908**, II, 1022.
- 18) Dehn u. Scott, Journ. Amer. Chem. Soc. **30**, 1419 [1908].
- 19) Denigès, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **148**, 173 [1909].
- 20) del Campo Cerdan, Chem. Centralbl. **1909**, II, 474.
- 21) Volcy-Boucher u. Girard, Chem. Centralbl. **1910**, I, 867.
- 22) von Liebig, Chem. Centralbl. **1905**, II, 1024.
- 23) Pinoff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **38**, 3314 [1905].

Anwesenheit von Resorcin an¹⁾. Wird Harn, der Resorcin enthält, nach Zusatz von NH_3 kräftig mit Luft geschüttelt, so tritt eine Grünfärbung ein, die schnell wieder verschwindet. Versetzt man eine wässrige Resorcinlösung mit Ammoniak und einigen Tropfen Chlorzink, Aluminiumacetat- oder Magnesiumchloridlösung und läßt unter dem Einfluß von Luft und Licht 12—24 Stunden stehen, so färbt sich die Flüssigkeit prachtvoll blau und es setzt ein Niederschlag am Boden des Gefäßes ab. Dasselbe tritt ein bei Harn, der Resorcin enthält²⁾.

Bestimmung: Zur quantitativen Bestimmung setzt man zu der wässrigen Lösung des Resorcins titriertes Bromwasser und bestimmt das überschüssige Brom durch Jodkalium und Natriumthiosulfat³⁾. Man kann zur Titration auch Jodjodkaliumlösung bei Gegenwart von Natriumacetat benutzen und mit Natriumthiosulfat zurücktitrieren⁴⁾.

Physiologische Eigenschaften: Es schmeckt süßlich. Nach Verfütterung an Hunde erscheint im Harn eine Resorcindiätherschwefelsäure⁵⁾ und beim Kaninchen Resorcin-glucuronsäure⁶⁾. Die Giftigkeit des Resorcins ist geringer als die von Brenzcatechin und Hydrochinon. In Konzentrationen, in denen die beiden Isomeren töten, tritt beim Frosch keine schädliche Wirkung auf. Bei einem Kaninchen von 1,680 kg Gewicht lösten 0,3 g Resorcin eine Stunde lang heftige klonische Krämpfe aus, nach denen sich das Tier wieder erholte. 0,5 g erwiesen sich als tödlich. Ein anderes Kaninchen von 2,200 kg Gewicht vertrug dagegen 0,5 g Resorcin ohne Unbehagen⁷⁾. Die antifermentative Wirkung ist gering. Alkoholische Gärung wird erst bei 20proz. Lösung verhindert. Dagegen ist es wirksam gegen Schimmelpilze. Auch als Ätzmittel ist es infolge seiner Fähigkeit, Eiweiß zur Koagulation zu bringen, geeignet⁸⁾. Als letale Dosis bei kleineren Tieren wird 0,3 g in 10proz. wässriger Lösung pro Kilogramm angegeben⁹⁾. Als letale Dosis für den Hund bei Einspritzung in die Jugularis werden 0,7—1,0 g pro Kilogramm angegeben (Brenzcatechin 0,04—0,05, Hydrochinon 0,08—0,1 g)¹⁰⁾. In der Behandlung von Hautkrankheiten findet Resorcin weitgehende Verwendung. Pflanzenphysiologisch sind als Grenzwerte für die Wachstumshemmung von Lupinenwerten folgende Zahlen ermittelt worden: $\frac{1}{200}$ Mol. pro Liter bei reinem Resorcin, $\frac{1}{400}$ Mol. bei Resorcin und 1 NaOH und $\frac{1}{800}$ Mol. bei Resorcin und 2 NaOH¹¹⁾. Daß das Resorcin durch die Haut absorbiert wird, ist durch Versuche mit Mäusen nachgewiesen worden¹²⁾. In äquivalenter Lösung von natürlichem oder künstlichem Meerwasser begünstigt es die Parthenogenese von Seeigeleiern¹³⁾. Resorcin besitzt stark hämolytinbindende Eigenschaften¹⁴⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Aus Benzol Nadeln. Aus Wasser, Alkohol oder Äther Tafeln oder kurze dicke, rhombische Säulen¹⁵⁾. Schmelzp. 110° ¹⁶⁾, 118° ¹⁷⁾, 119° , Siedep. $276,5^\circ$, $D_0 = 1,2728$, $D_{15} = 1,2717$, $D_{118} = 1,1923$, $D_{178} = 1,1435$ ¹⁸⁾. Siedep. 280° ¹⁹⁾, 274° . Schmelzp. 118° . Siedep.₉ = 154° (korr.)²⁰⁾. Molekulare Verbrennungswärme

1) Desesquelle, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **42**, 101 [1890]; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **20**, 18 [1890].

2) Kimmyser, Nederlandsch Tijdschrift van Geneeskunde **1883**, 725; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **1883**, 213.

3) Degener, Journ. f. prakt. Chemie [2] **20**, 322 [1879].

4) Richard, Journ. de Pharm. et de Chim. [6] **15**, 217 [1902].

5) Baumann, Zeitschr. f. physiol. Chemie **2**, 342 [1878/79].

6) Kütz, Zeitschr. f. Biol. **27**, 251 [1890].

7) Brieger, Archiv f. Anat. u. Physiol. **1879**, Suppl. 65. — Stolnikow, Zeitschr. f. physiol. Chemie **8**, 235 [1883/84].

8) Andeer, Centralbl. f. d. med. Wissensch. **1880**, 497; **1883**, 849.

9) Chassevant u. Garnier, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **55**, 1584 [1903]; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **1903**, 162.

10) Gibbs u. Hare, Archiv f. Anat. u. Physiol. **1890**, 356. — Platt, Amer. Journ. of med. Sc. **1883**, Jan.

11) True u. Hunkel, Botan. Centralbl. **76**, 289 [1898].

12) Schwenkenbecher, Archiv f. Anat. u. Physiol. **1904**, 121.

13) Delage u. Beauchamp, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **145**, 735 [1908].

14) Walbum, Zeitschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Ther., I. Teil **7**, 544—577 [1910].

15) Groth, Jahresber. d. Chemie **1870**, 2.

16) Fittig u. Mager, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **7**, 1178 [1874]. — Bennet, Pharmaz. Journ. [4] **26**, 758 [1908]; Chem. Centralbl. **1908**, II, 240.

17) Jona, Gazzetta chimica ital. **39**, II, 306 [1909].

18) Calderon, Bulletin de la Soc. chim. **29**, 234 [1878].

19) Gräbe, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **254**, 296, Anm. [1889].

20) Haehn, Zeitschr. f. angew. Chemie **19**, 1670 [1906].

683,1 Cal.¹⁾. Spez. Gewicht der wässrigen Lösung²⁾. Kryoskopisches Verhalten³⁾. Magnetisches Drehungsvermögen 12,1 bei 16,6°⁴⁾. Das zweite Hydroxyl ist nachweisbar sauer, im Gegensatz zu Brenzcatechin⁵⁾. Die Dissoziationskonstante bei 18° K · 10¹⁰ = 3,6⁶⁾. Die verdünnt alkoholische Lösung des Resorcins zeigt bei der Temperatur der flüssigen Luft grünliche Phosphoreszenz⁷⁾. Das ultraviolette Absorptionsspektrum zeigt sehr deutliche Linien in = 2900—2500⁸⁾; Fluoreszenzspektrum⁹⁾.

100 T. Wasser von 0° lösen 86,4 T., von 12,5° 147,3 T., von 30° 228,6 T. Resorcin¹⁰⁾. 100 g Resorcin lösen sich bei 15° in 62 g 90 proz. Alkohol¹¹⁾. 1 g Resorcin löst sich bei 24° in 435 ccm Benzol¹²⁾. Resorcin ist nicht unlöslich in Chloroform und Schwefelkohlenstoff¹³⁾. Reduziert in der Wärme ammoniakalische Silberlösung und Fehlingsche Lösung. Beim Eintragen von Natriumamalgam im CO₂-Strom in eine siedende wässrige Lösung von Resorcin entsteht **Dihydroresorcin**. Aus Benzol glänzende Prismen, Schmelzp. 104—106°¹⁴⁾. Beim Schmelzen mit Natriumhydrat entstehen Phloroglucin, Brenzcatechin und Diresorcin¹⁵⁾. Aus Resorcin und NaNO₂ entsteht **Lackmoid**¹⁶⁾. Beim Erhitzen mit Zinkchlorid auf 140° entstehen kleine Mengen **Umbelliferon**¹⁷⁾. Mit Natriumacetessigester entsteht β -Methylumbelliferon, mit Natriummethylformylessigester entsteht ein isomeres Methylumbelliferon¹⁸⁾. Bei der Benzoylierung in Pyridinlösung entsteht hauptsächlich das Dibenzooat¹⁹⁾. Eine 5 proz. Resorcinlösung gibt mit Lävulose, Sorbose, Rohrzucker und Raffinose in Schwefelsäure-Alkoholgemisch nach 1 Minute langem Erwärmen eine dunkelrote Lösung²⁰⁾. Durch Reduktion nach Sabatier bei 130° wurde sehr wenig cis-Cyclohexandiol 1, 3, Schmelzp. 65°, erhalten²¹⁾. Leitet man Resorcin mit überschüssigem Wasserstoff über auf 250—300° erhitztes Nickel, so entsteht zunächst Phenol und nachher Benzol²²⁾. Durch Einwirkung von Feuchtigkeit tritt Verfärbung ein. Resorcin muß daher in gut schließender Flasche aufbewahrt werden²³⁾. Resorcin wird durch Bleizucker nicht gefällt. Unterschied von Brenzcatechin.

Salze und Derivate: C₆H₆O₂ · NH₃. Entsteht beim Einleiten von trockenem Ammoniakgas in eine Lösung von Resorcin in abs. Äther. Krystalle, an der Luft zerfließend, färbt sich dabei grün, dann indigblau²⁴⁾. — (NaO)C₆H₄(OH) und Na₂O₂C₆H₄²⁵⁾. — (Al₂Cl₄O₂)C₆H₄. Dickes rotbraunes Öl²⁶⁾. — **Resorcin-quecksilberchlorid** C₆H₃(OH)₂HgCl. Aus Chloroform Prismen. Schmelzp. 123° (chloroformfrei). Bei 170° blutrote Färbung²⁷⁾. — **Resorcin-diquecksilber-dichlorid** C₆H₂(OH)₂HgCl₂. Aus Äther Pulver, das sich gegen 200° dunkel färbt, ohne zu schmelzen²⁷⁾.

1) Stohmann u. Langbein, Journ. f. prakt. Chemie [2] **45**, 305 [1892].

2) Traube, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 1569 [1898].

3) Auwers, Zeitschr. f. physikal. Chemie **32**, 51 [1900].

4) Perkin, Journ. Chem. Soc. **69**, 1239 [1896].

5) Koritschoner, Zeitschr. f. angew. Chemie **20**, 644 [1907]. — Thiel u. Römer, Zeitschr. f. physikal. Chemie **63**, 732 [1908].

6) Euler u. Bolin, Zeitschr. f. physikal. Chemie **66**, 75 [1909].

7) Dzierzbicki u. Kowalski, Chem. Centralbl. **1909**, II, 959.

8) Magini, Chem. Centralbl. **1903**, II, 718.

9) Stark u. Meyer, Physikal. Zeitschr. **8**, 250 [1907].

10) Calderon, Bulletin de la Soc. chim. **29**, 234 [1878].

11) Grünhut, Pharmaz. Centralhalle **40**, 329 [1899].

12) Merz u. Straßer, Journ. f. prakt. Chemie [2] **61**, 111 [1900].

13) von Liebig, Chem. Centralbl. **1905**, II, 1024.

14) Merling, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **278**, 28 [1894].

15) Barth u. Schreder, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 504 [1879].

16) Traub u. Hock, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 2615 [1884]. — Wurster, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 2938 [1887].

17) Grimaux, Bulletin de la Soc. chim. [3] **13**, 900 [1895].

18) Michael, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 1794 [1896].

19) Einhorn u. Hollandt, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **301**, 104 [1898].

20) Pinoff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **38**, 3314 [1905].

21) Sabatier u. Mailhe, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **146**, 1195 [1908].

22) Sabatier u. Senderens, Chem. Centralbl. **1905**, I, 1005.

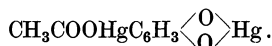
23) Dunlop, Pharmaz. Journ. [4] **28**, 580 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, II, 22.

24) Malin, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **138**, 80 [1866]. — Boker, D. R. P. 40 372.

25) Forcrand, Annales de Chim. et de Phys. [6] **30**, 69 [1893].

26) Claus u. Mercklin, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 2934 [1885].

27) Dimroth, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 2866 [1902].

Mercuriverbindung des Mercuriaceto-resorcins $C_8H_6O_4Hg_2$


Gelbes, sich fettig anführendes Pulver, zersetzt sich in der Hitze, ohne zu schmelzen¹⁾.

Resorcin-aceton $C_6H_4(OH)_2 \cdot CH_3COCH_3$. Schmelzp. 28° ²⁾.

Resorcin-alloxan $C_6H_4(OH)_2 \cdot C_4O_4N_2H_2$. Aus Essigester Kryställchen. Zersetzt sich beim Erhitzen über 200° allmählich³⁾.

Resorcin-dialloxan $C_6H_4(OH)_2 \cdot 2 C_4O_4N_2H_2 + H_2O$. Krystalle. Zersetzt sich allmählich beim Erhitzen über 200° ⁴⁾.

Resorcin-cineol $C_6H_4(OH)_2 + 2 C_{10}H_{18}O$. Glänzende rhombische Blätter. Schmelzp. unscharf $80-85^\circ$ ⁵⁾.

Resorcin-antipyryn $C_6H_4(OH)_2 \cdot C_{11}H_{12}ON_2$. Krystalle. Schmelzp. 101° ⁶⁾.

Resorcin-methylamin $C_6H_4(OH)_2 \cdot 3 CH_3NH_2$. Hellgrüne Krystalle. — $C_6H_4(OH)_2 \cdot 2 CH_3NH_2$. Hellgrüne Krystalle. — $C_6H_4OH(OH_2CH_3)$. Amorphe weiße Masse, Schmelzp. 95° zu roter Flüssigkeit, die zu glänzenden Krystallen erstarrt⁷⁾.

Resorcin-hexamethylentetramin $C_6H_4(OH)_2 \cdot C_6H_{12}N_4$. Nadeln. Zersetzungsp. gegen 200° ⁸⁾. Große, glänzende Prismen. Zersetzungsp. 200° ⁹⁾.

Resorcin-monomethyläther $C_7H_8O_2 = (OH)C_6H_4(OCH_3)$. Entsteht aus Resorcin, Ätzkali und 1 Mol. methylschwefelsaurem Kalium bei 160° ¹⁰⁾, aus Resorcin, Jodmethyl und Natriummethylat¹¹⁾. Flüssig. Siedep. $243-244^\circ$, $243,3-244,3^\circ$ (korr.). Ist auf dem Wasserbad erheblich flüchtig.

Resorcin-dimethyläther $C_8H_{10}O_2 = (CH_3O)C_6H_4(OCH_3)$. Entsteht wie der Monoäther¹⁰⁾. Siedep. $759,4 = 214-215^\circ$, $D_4^1 = 1,0803$, $D_4^{55,8} = 1,0317$, $D_4^{79,2} = 1,0104$, $D_4^{135,5} = 0,9566$, $D_4^{215} = 0,8752$ ¹²⁾. Molekulare Verbrennungswärme $1022,97$ Cal.¹³⁾. Siedep. i. D. = 217° , $D_4^1 = 1,0705$, $D_{15}^{15} = 1,0617$, $D_{25}^{25} = 1,0552$. Magnetisches Drehungsvermögen $15,11$ bei $14,9^\circ$ ¹⁴⁾. Mit Wasserdämpfen flüchtig.

Resorcin-monoäthyläther $C_8H_{10}O_2 = (OH)C_6H_4(OC_2H_5)$. Entsteht aus Mononatriumresorcin und Äthyljodid neben dem Diäther¹⁵⁾. Schwach gelb gefärbte Flüssigkeit. Siedep. $246-247^\circ$ ⁷⁾. Mit Wasserdämpfen flüchtig.

Resorcin-diäthyläther $C_{10}H_{14}O_2 = (C_2H_5O)C_6H_4(OC_2H_5)$. Lange schiefe Prismen. Schmelzp. $12,4^\circ$, Siedep. $756 = 234,4-235,2$ (korr.)¹⁶⁾, sehr leicht flüchtig mit Wasserdämpfen.

Resorcin-dipropyläther $C_{12}H_{18}O_2 = C_6H_4(OC_3H_7)_2$. Siedep. 251° ¹⁷⁾.

Resorcin-diisomyläther $C_{16}H_{26}O_2 = C_6H_4(OC_5H_{11})_2$. Schmelzp. 47° ¹⁸⁾.

Resorcin-äther $C_{12}H_{10}O_3 = O(C_6H_4OH)_2$. Entsteht beim Erhitzen von Resorcin mit konz. Schwefelsäure im Rohr¹⁹⁾, mit rauchender Salzsäure im Rohr²⁰⁾, mit rauchender Schwefelsäure²¹⁾. Braunrotes amorphes Pulver.

1) Leys, Journ. de Pharm. et de Chim. [6] **21**, 388 [1905].

2) Schmidlin u. Lang, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **43**, 2814 [1910].

3) Böhringer & Söhne, D. R. P. 107 720; Chem. Centralbl. **1900**, I, 1113; D. R. P. 113 722; Chem. Centralbl. **1900**, II, 795.

4) Böhringer & Söhne, D. R. P. 114 904; Chem. Centralbl. **1900**, II, 1092.

5) Baeyer u. Villiger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 1209 [1902].

6) Garelli u. Barbieri, Gazzetta chimica ital. **36**, II, 171 [1906].

7) Gibbs, Journ. Amer. Chem. Soc. **28**, 1404 [1906].

8) Moschatos u. Tollens, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **272**, 281 [1893].

9) Grischkewitsch - Trochimowski, Chem. Centralbl. **1910**, I, 735.

10) Habermann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 868 [1877]. — Wallach u. Wüsten, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 151 [1883].

11) Tiemann u. Parisius, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **13**, 2362 [1880]. — Merz u. Strasser, Journ. f. prakt. Chemie [2] **61**, 109 [1900].

12) Schiff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 562 [1886].

13) Stohmann, Journ. f. prakt. Chemie [2] **35**, 27 [1887].

14) Perkin, Journ. Chem. Soc. **69**, 1240 [1896].

15) Kietabl, Monatshefte f. Chemie **19**, 537 [1898].

16) Herzig u. Zeisel, Monatshefte f. Chemie **11**, 301 [1890].

17) Kariof, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **13**, 1677 [1880].

18) Kosta, Gazzetta chimica ital. **19**, 496 [1889].

19) Barth, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **164**, 122 [1872].

20) Barth u. Weidel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 1464 [1877].

21) Kopp, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **6**, 447 [1873]. — Annaheim, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 976 [1877].

Tri-resorcin $C_{18}H_{14}O_4 + 2\frac{1}{2}H_2O = (OH)C_6H_4(OC_6H_4O)C_6H_4(OH) + 2\frac{1}{2}H_2O$. Entsteht bei 72stündigem Erwärmen auf 85° von 4 g Resorcin mit 5 ccm Eisessig und 4 ccm rauchender Salzsäure und Zersetzen des so entstandenen Hydrochlorats durch längeres Kochen mit Wasser. Aus kochendem Wasser metallglänzende dunkelrote Prismen¹⁾.

Resorcin-diphenyläther $C_{18}H_{14}O_2 = C_6H_4(OC_6H_5)_2$. Aus Eisessig tetragonale Prismen. Schmelzp. $61,5^\circ$ ²⁾.

Resorcin-phosphat $C_{18}H_{15}O_7P + H_2O = PO(OC_6H_4OH)_3 + H_2O$. Entsteht durch Erwärmen von Resorcin mit überschüssigem PCl_5 und Zerlegen des erhaltenen Chlorids durch Wasser. Schmelzp. 75° ³⁾.

Resorcin-monoacetat $C_8H_8O_3 = (HO)C_6H_4(OCOCH_3)$. Entsteht aus Resorcin und Essigsäureanhydrid in der Kälte oder aus Resorcin und dem Diacetat. Sirup. Siedep. 283° ⁴⁾.

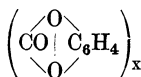
Resorcindiacetat $C_{10}H_{10}O_4 = C_6H_4(OCOCH_3)_2$. Entsteht aus Resorcin und Acetylchlorid. Siedep.₇₀₈ = 273° ⁵⁾, Siedep. 278 unter Zersetzung⁶⁾.

Resorcin-dichloracetal $C_6H_4(OOCH_2Cl)_2$. Vierseitige, farblose Prismen. Schmelzp. $71,5-72^\circ$ ⁷⁾.

Resorcin-monokohlensäureäthylester $C_9H_{10}O_4 = (OH)C_6H_4(OCO_2C_2H_5)$. Schmelzp. $55-57^\circ$. Siedep.₇₁₆ = 274° . Siedep.₁₁ = $170-173^\circ$ ⁸⁾.

Resorcin-dikohlensäureäthylester $C_{12}H_{14}O_6 = C_6H_4(OCO_2C_2H_5)_2$. Entsteht aus Resorcinkalium und Chlorkohlensäureäthylester. Farbloses Öl. Siedep.₂₀₀₋₂₂₀ = $258-260^\circ$; Siedep.₇₆₀ = $298-302^\circ$ ⁹⁾.

Resorcin-carbonat $(C_7H_4O_3)_x$



Entsteht beim Einleiten von Phosgen in eine eisgekühlte Lösung von Resorcin in Pyridin unter häufigem Umschütteln. Amorphes Pulver. Schmelzp. 190° unter Gasentwicklung¹⁰⁾. Aus Oxaläther Krystallpulver, sintert bei 197° . Schmelzp. 202° ¹¹⁾.

Resorcin-phenylurethan $C_{20}H_{16}N_2O_4 = [NH(C_6H_5)CO_2]_2C_6H_4$. Aus Alkohol Tafeln. Schmelzp. 164° ¹²⁾. Durch Spuren von Na wird die Bildung des Urethans sehr beschleunigt¹³⁾.

Resorcin-diphenylurethan $C_{32}H_{24}O_4N_2 = [N(C_6H_5)_2CO_2]_2C_6H_4$. Schmelzp. $129-130^\circ$ ¹⁴⁾.

Arabinose-resorcin $C_{11}H_{14}O_6$. Entsteht, wenn man in die gekühlte Lösung von 5 T. Arabinose und 3,7 T. Resorcin in 6 T. Wasser Salzsäure einleitet. Amorphes Pulver. Verkohlt gegen 275° ¹⁵⁾.

Glucose-resorcin $C_{12}H_{16}O_7$. Entsteht wie oben. Amorphes Pulver¹⁵⁾.

Resorcin-oxalat $[C_6H_4O_2(CO_2)_2]_k$. Bräunliches Pulver. Schmelzp. 260° ¹⁶⁾.

α -Hippuryl-resorcin $C_{15}H_{13}O_4N$. Aus Essigester Krystalle. Schmelzp. 144° (korr.)¹⁷⁾.

β -Hippuryl-resorcin $C_{15}H_{13}O_4N$. Aus Alkohol farblose Nadeln. Schmelzp. 274° (korr.) unter vorheriger Bräunung von 255° an¹⁷⁾.

Dihippuryl-resorcin $C_{24}H_{20}O_6N_2 = [(C_6H_5CONH)CH_2COO]_2C_6H_4$. Aus Essigester seidenglänzende Blättchen. Schmelzp. $179-180^\circ$ (korr.)¹⁷⁾.

1) Hesse, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **289**, 62 [1896].

2) Ullmann u. Sponagel, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **350**, 96 [1906].

3) Secretant, Bulletin de la Soc. chim. [3] **15**, 333 [1896].

4) Knoll & Co., D. R. P. 103 857; Chem. Centralbl. **1899**, II, 948; D. R. P. 122 145; Chem. Centralbl. **1901**, II, 250.

5) Nencki u. Sieber, Journ. f. prakt. Chemie [2] **23**, 149 [1881].

6) Typke, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 552 [1883].

7) Abderhalden u. Kautzsch, Zeitschr. f. physiol. Chemie **65**, 76 [1910].

8) Einhorn, D. R. P. 224 160; Chem. Centralbl. **1910**, II, 519.

9) Wallach, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **226**, 84 [1884].

10) Einhorn, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **300**, 138, 152 [1898].

11) Bischoff u. Hedenström, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 3435 [1902].

12) Snape, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 2429 [1885].

13) Vallée, Annales de Chim. et de Phys. [8] **15**, 387 [1908].

14) Herzog, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 1833 [1907].

15) Fischer u. Jennings, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 1356 [1894].

16) Bischoff u. Hedenström, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 3454 [1902].

17) Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **38**, 2926 [1905].

Resorcin-monoglycolsäure $C_8H_8O_4 = (OH)C_6H_4(OCH_2COOH)$. Aus Wasser Prismen + $\frac{1}{3} H_2O$, aus Toluol Nadeln. Schmelzp. 157—158°¹⁾, 158°²⁾.

Resorcin-diglycolsäure $C_{10}H_{10}O_6 = (COOHCH_2O)C_6H_4(OCH_2COOH)$. Aus Eisessig oder Wasser Nadeln. Schmelzp. 195°¹⁾, 193°²⁾. Mit Wasserdämpfen flüchtig.

Chlor-resorcin $C_6H_5ClO_2 = (OH)_2C_6H_3Cl$. Entsteht beim Eintragen von 1 Mol. SO_2Cl_2 in eine Lösung von Resorcin in abs. Äther. Schmelzp. 89°, Siedep. 255—256°³⁾.

Dichlor-resorcin $C_6H_4Cl_2O_2 = (OH)_2C_6H_2Cl_2$. Entsteht aus Resorcin und 2 Mol. SO_2Cl_2 . Aus Wasser lange rhombische Prismen. Schmelzp. 77°, Siedep. 249°. Sublimiert³⁾.

Trichlor-resorcin $C_6H_3Cl_3O_2 = (OH)_2C_6HCl_3$. Entsteht beim Erwärmen von Resorcin mit überschüssigem Sulfurylchlorid auf 100°, beim Einleiten von Chlor in eine wässrige Resorcinlösung³⁾⁴⁾. Aus Wasser feine Nadeln. Schmelzp. 83°.

Tetrachlor-resorcin $C_6H_2Cl_4O_2 = (OH)_2CCl_4$. Aus Wasser lange Nadeln. Schmelzp. 141°⁵⁾.

Brom-resorcin $C_6H_5BrO_2 = (OH)_2C_6H_3Br$. Entsteht bei 24stündigem Kochen von Brom-2, 4-dioxybenzoesäure mit Wasser. Schmelzp. 91°⁶⁾.

Dibrom-resorcin $C_6H_4Br_2O_2 = (OH)_2C_6H_2Br_2 + H_2O$. Entsteht aus Brom und Resorcin in Schwefelkohlenstoff. Aus Wasser lange Nadeln. Schmelzp. 110—112°⁶⁾.

2, 4-Dibrom-resorcin $C_6H_4Br_2O_2 = (OH)_2C_6H_2Br_2$. Entsteht aus Eosinkalium und 50% Natronlauge⁷⁾ oder aus Dibrom-2, 4-dioxybenzoesäure und 30 T. Wasser bei längerem Kochen⁸⁾⁹⁾. Aus Wasser lange Nadeln. Schmelzp. 82—85°, 91,5—92,5°⁹⁾.

2, 4, 6-Tribrom-resorcin $C_6H_3Br_3O_2 + H_2O = (OH)_2C_6HBr_3$. Entsteht aus Resorcin und Bromwasser¹⁰⁾, aus Resorcin gelöst in Eisessig und 2 Mol. Brom⁴⁾. Aus verdünntem Alkohol kleine Nadeln. Schmelzp. 111°¹¹⁾, 104°²⁾.

Tetrabrom-resorcin $C_6H_2Br_4O_2 = (OH)_2C_6Br_4$. Entsteht beim Erwärmen des Pentabromresorcins mit konz. Schwefelsäure¹²⁾. Aus wässrigem Alkohol kleine Nadeln. Schmelzp. 163°, 167°¹³⁾.

Pentabrom-resorcin $C_6HBr_5O_2 = (OH)C_6Br_4(OBr)$. Entsteht beim Eintragen einer konz. wässrigen Resorcinlösung in überschüssiges Bromwasser. Aus CS_2 große tetragonale Krystalle. Schmelzp. 113,5°¹⁴⁾.

Hexabrom-resorcin $C_6Br_6O_2 = (OBr)_2C_6Br_4$. Entsteht aus dem Pentabromderivat und Brom. Monokline Krystalle. Schmelzp. 136°, $D_{16,5} = 3,188$ ¹⁴⁾.

Monojod-resorcin $C_6H_5JO_2 = (OH)_2C_6H_3J$. Entsteht, wenn man die Lösung von Resorcin und Jod in Äther nach und nach mit Bleioxyd versetzt. Rhomboedrische Prismen. Schmelzp. 67°¹⁵⁾.

Trijod-resorcin $C_6H_3J_3O_2 = (OH)_2C_6HJ_3$. Entsteht aus wässriger Resorcinlösung und Chlorjod¹⁶⁾, und Kaliumjodat und Jod in KJ-Lösung¹⁷⁾ und Jodkalium und Chlorkalk¹⁸⁾. Aus Resorcin und Jod in wässriger Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat usw.¹⁹⁾. Aus CS_2 Nadeln. Schmelzp. 145°.

1) Carter u. Lawrence, Journ. Chem. Soc. **77**, 1225 [1900].

2) Bischoff u. Fröhlich, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 2791 [1907].

3) Reinhard, Journ. f. prakt. Chemie [2] **17**, 322 [1878].

4) Benedikt, Monatshefte f. Chemie **4**, 224 [1883].

5) Zinke u. Fuchs, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 2689 [1892].

6) Zehenter, Monatshefte f. Chemie **8**, 293 [1887].

7) Baeyer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **183**, 57 [1876]. — Hoffmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **8**, 64 [1875].

8) Zehenter, Monatshefte f. Chemie **2**, 478 [1881].

9) Meyer u. Conzetti, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 2106 [1899].

10) Hlasiwetz u. Barth, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **130**, 357 [1864].

11) Benedikt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 2168 [1878].

12) Claassen, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 1440 [1878].

13) Benedikt, Monatshefte f. Chemie **1**, 366 [1880].

14) Stenhouse, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **163**, 184 [1872].

15) Stenhouse, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **171**, 311 [1874].

16) Michael u. Norton, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **9**, 1752 [1876].

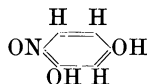
17) Claassen, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 1442 [1878].

18) Degener, Journ. f. prakt. Chemie [2] **20**, 324 [1878].

19) Richard, Journ. de Pharm. et de Chim. [6] **15**, 217 [1902].

Dijod-resorcin-jod $C_6H_3J_3O_2 = (OH)C_6H_2J_2(OJ)$. Beim Versetzen einer alkalischen Resorcinlösung mit einer Lösung von Jod in Jodkalium entsteht ein violetter Niederschlag, das Kaliumsalz. Säuren scheiden die freie Verbindung ab¹⁾.

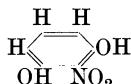
4-Nitroso-resorcin $C_6H_5NO_3 + H_2O$



Entsteht aus einer alkoholischen Lösung von Resorcin, 1 Mol. Natronlauge und 1 Mol. Isoamylnitrit. Aus Wasser goldgelbe Nadeln. Wenig beständig, bräunt sich bei 112°, wird bei 148° ganz schwarz²⁾. Über Konstitution der Äther³⁾. Ein Isomeres (?) lange, gelbgrüne Nadeln, bei 80—100° dunkler werdend, bei 134° verpuffend⁴⁾.

2, 4-Dinitroso-resorcin $C_6H_4N_2O_4 + H_2O = (OH)_2C_6H_2(NO)_2$. Entsteht aus 1 Mol. Resorcin in Wasser, 2 Mol. Essigsäure und 2 Mol. Kaliumnitrit. Gelblichbraune Krystalle. Verpufft bei 115°^{4) 5)}.

2-Nitro-resorcin $C_6H_5NO_4$



Entsteht aus einer ätherischen Resorcinlösung und salpetrige Säure enthaltender Salpetersäure⁶⁾. Entsteht bei der Spaltung von Nitromethylumbelliferon⁷⁾, bei der Nitrierung von Resorcindisulfonsäure und nachfolgender Abspaltung der Sulfogruppen⁸⁾. Aus verdünntem Alkohol orangefarbene Prismen. Schmelzp. 85°⁸⁾. Mit Wasserdämpfen flüchtig.

4-Nitro-resorcin $C_6H_5NO_4 = (OH)_2C_6H_3(NO_2)$. Entsteht ebenso wie das 2-Nitroderivat, auch bei der Oxydation des 4-Nitrosoresorcins durch Wasserstoffsperoxyd und Kalilauge Citronengelbe, haarfeine Nadeln. Schmelzp. 115°⁹⁾.

2, 4-Dinitro-resorcin $C_6H_4N_2O_6 = (OH)_2C_6H_2(NO_2)_2$. Entsteht aus dem 2, 4-Nitroso-derivat und salpetriger Säure¹⁰⁾, oder kalter Salpetersäure. Aus verdünntem Alkohol hellgelbe Blättchen. Schmelzp. 142°¹¹⁾.

4, 6-Dinitro-resorcin $C_6H_4N_2O_6 = (OH)_2C_6H_2(NO_2)_2$. Entsteht beim Eintragen von Resorcindiacetat in das 4—5fache Volumen stark gekühlter rauchender Salpetersäure. Aus Essigäther glasglänzende gelbliche Prismen. Schmelzp. 212,5°¹²⁾, 214,5°¹³⁾.

2, 4, 6-Trinitro-resorcin, Styphninsäure $C_6H_3N_3O_8 = (OH)_2C_6H(NO_2)_3$. Entsteht bei längerem Kochen mit Salpetersäure aus Fernambukholzextrakt¹⁴⁾, Euxanthon¹⁵⁾, Ammoniakgummiharz, Asa foetida, Galbanum, Sagapenum, wässrigem Sandel- oder Gelbholzextrakt¹⁴⁾, Peucedanin¹⁶⁾, Ostruthin¹⁷⁾, Phönicein¹⁸⁾. Bei längerer Einwirkung von rauchender Salpeter-

1) Messinger u. Vortmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 2320 [1889]. — Carswell, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, Ref. 81 [1894].

2) Fèvre, Bulletin de la Soc. chim. **39**, 585 [1883]. — Henrich, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 4191 [1902].

3) Henrich, Chem. Centralbl. **1904**, II, 1539.

4) Barberio, Gazzetta chimica ital. **37**, II, 577 [1907].

5) Fitz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **8**, 631 [1875]. — Kostanecki, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 1345 [1889].

6) Weselsky u. Benedikt, Monatshefte f. Chemie **1**, 887 [1880].

7) Pechmann u. Obermiller, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 667 [1901].

8) Kauffmann & de Pay, D. R. P. 145 190; Chem. Centralbl. **1903**, II, 973; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 725 [1904].

9) Ehrlich, Monatshefte f. Chemie **8**, 426 [1887].

10) Benedikt u. Hübl, Monatshefte f. Chemie **2**, 323 [1881].

11) Kostanecki u. Feinstein, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 3122 [1888].

12) Typke, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 552 [1883].

13) Schiaparelli u. Abelli, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 872 [1883].

14) Will u. Böttger, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **58**, 269 [1846].

15) Erdmann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **60**, 245 [1846].

16) Bothe, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **2**, 311 [1849].

17) Gorup, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **183**, 336 [1876].

18) Kleerekoper, Nederlandsch Tijdschrift voor Pharm. **13**, 303 [1901]; Chem. Centralbl. **1901** II, 1086.

säure auf *m*-Nitrophenol¹⁾, auf Trinitrophenol²⁾, beim Behandeln von Resorcin mit Salpeterschwefelsäure³⁾, bei der Oxydation von Dinitrosoresorcin mit verdünnter Salpetersäure⁴⁾, aus 2, 4-Dinitrosoresorcin mit verdünnter Salpetersäure⁵⁾, aus 4, 6-Dinitrosoresorcin mit Salpeterschwefelsäure⁶⁾, beim Nitrieren von Baptigenin und Baptisin⁷⁾. Darstellung aus Sappanholzextrakt⁸⁾. Aus verdünntem Alkohol, große, schwefelgelbe, hexagonale Krystalle⁹⁾. Schmelzp. 175,5°. Löslich in 88 T. Wasser von 62°. Leicht löslich in Alkohol und Äther. Verpufft bei raschem Erhitzen.

Salze siehe Will u. Böttger, Gräbe¹⁰⁾, Salkowski¹¹⁾, Lippmann¹²⁾.

4-Amino-resorcin $C_6H_7NO_2 = (OH)_2C_6H_3(NH_2)$. Entsteht durch Reduktion von 4-Nitroresorcin mittels Zinn und Salzsäure¹³⁾, von Benzolazoresorcin¹⁴⁾ und von 4-Nitrosoresorcin¹⁵⁾. Die freie Verbindung ist sehr unbeständig. Das salzsaure Salz bildet große, schieferprismatische Krystalle¹⁶⁾.

5-Amino-resorcin. Phloramin $C_6H_7NO_2 = (OH)_2C_6H_3(NH_2)$. Entsteht aus Phloroglucin und bei 0° gesättigtem, wässrigem Ammoniak. Seideglänzende Nadeln. Schmelzp. 146—152°¹⁶⁾.

2, 4-Diamino-resorcin $C_6H_8N_2O_2 = (OH)_2C_6H_2(NH_2)_2$. Entsteht durch Reduktion des 2, 4-Dinitroso-derivates mittels Zinn und Salzsäure¹⁷⁾. Die freie Base färbt sich an der Luft rasch braun, mit NH_3 färbt sie sich violett, scheidet aber an der Luft keine Krystalle ab. Unterschied von 4, 6-Diaminoresorcin (Typke)¹⁸⁾.

4, 6-Diamino-resorcin $C_6H_8N_2O_2 = (OH)_2C_6H_2(NH_2)_2$. Entsteht bei der Reduktion von 4, 6-Dinitrosoresorcin mittels Zinn und Salzsäure¹⁸⁾. Oxydiert sich sehr leicht an der Luft. Aus der ammoniakalischen Lösung scheiden sich beim Durchleiten von Luft kleine, dem Cu_2O ähnliche Krystalle von Aminooxychinonimid $O : C_6H_2(NH_2)(OH) : NH$ aus, die sich bei 310—315° zersetzen¹⁹⁾.

Triamino-resorcin $C_6H_9N_3O_2 = C_6H(NH_2)_3(OH)_2$. Entsteht aus Trinitrosoresorcin mittels Zinn und Salzsäure²⁰⁾. Sehr unbeständig. Das salzsaure Salz bildet Nadeln.

Diazo-resorcin, Resazurin, Resazoin $C_{12}H_7NO_4$. Konstitution²¹⁾. Entsteht aus Resorcin und salpetriger Säure²²⁾. Dunkelrote, kleine Krystalle mit Metallglanz aus Essigäther. Zersetzt sich beim Erhitzen.

Resorcin-2-azobenzol $C_{12}H_{10}O_2N_2 = (OH)_2C_6H_3(N_2C_6H_5)$. Entsteht neben dem 4-Azobenzolderivat aus Resorcin und Diazobenzolnitrat²³⁾.

1) Bantlin, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 2101 [1878].

2) Henriques, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **215**, 340 [1882].

3) Stenhouse, Jahresber. d. Chemie **1871**, 477. — Mery u. Zetter, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 681, 2037 [1879].

4) Fitz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **8**, 631 [1875].

5) Benedikt u. Hübl, Monatshefte f. Chemie **2**, 326 [1881].

6) Kostanecky u. Feinstein, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 3122 [1888].

7) Gorter, Archiv d. Pharmazie **235**, 318 [1897].

8) Stenhouse, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **141**, 224 [1867].

9) Ditscheiner, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **158**, 246 [1871].

10) Gräbe, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **234**, 294 [1889].

11) Salkowski, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **8**, 637 [1875].

12) Lippmann u. Fleißner, Monatshefte f. Chemie **6**, 817 [1885].

13) Weselsky, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **164**, 6 [1872].

14) Meyer u. Kreis, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 1330 [1883].

15) Henrich u. Wagner, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 4195 [1902].

16) Hlasiwetz, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **119**, 202 [1861]. — Pollak, Monatshefte f. Chemie **14**, 1419 [1893].

17) Fitz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **8**, 633 [1875]. — Liebermann u. Kostanecki, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 881 [1884]. — de la Harpe u. Reverdin, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 1405 [1888].

18) Typke, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 556 [1883]. — Kostanecki, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 3116 [1888].

19) Kehrman u. Betsch, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 2102 [1897].

20) Schreder, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **158**, 247 [1871].

21) Nietzki, Dietze u. Mäckler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 3038 [1889].

22) Weselsky u. Benedikt, Monatshefte f. Chemie **1**, 889 [1880]; **5**, 607 [1884]. — Brunner u. Krämer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 1849 [1884]. — Nietzki, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 3367 [1891].

23) Pukall, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 1146 [1887]. — Bechhold, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 2377 [1889].

Resorcin-4-azobenzol $C_{12}H_{10}O_2N_2 = (OH)_2C_6H_3(N_2C_6H_5)$. Entsteht beim Eintragen von Diazobenzolchlorid in geschmolzenes Resorcin¹). Entsteht in zwei stereoisomeren Formen. Schmelzp. 170°, 161°²). Konstitution³).

α -Resorcin-4, 6-disazobenzol $C_{18}H_{14}N_4O_2 = (OH)_2C_6H_2(N_2C_6H_5)_2$. Entsteht neben der γ -Verbindung aus Resorcin, Diazobenzolnitrat und Natronlauge⁴), aus Resorcyllsäure, Diazobenzolchlorid und Natronlauge⁵). Braunrote, verfilzte Nadeln. Schmelzp. 213—215°⁴), 217°⁵).

β -Resorcin-disazobenzol $C_{18}H_{14}H_4O_2 = (OH)_2C_6H_2(N_2C_6H_5)_2$. Aus Alkohol rotbraune mikroskopische Nadeln. Schmelzp. 220°³). Wahrscheinlich unreines γ -Produkt⁶).

γ -Resorcin-2, 4-disazobenzol $C_{18}H_{14}N_4O_2 = (OH)_2C_6H_2(N_2C_6H_5)_2$. Entsteht neben dem Monoazoprodukt aus Resorcin, Diazobenzolchlorid und Natronlauge. Große breite Nadeln. Schmelzp. 220—222°⁷).

Resorcin-2, 4, 6-trisazobenzol $C_{24}H_{18}O_2N_6 = (OH)_2C_6H(N_2C_6H_5)_2$. Entsteht aus Resorcin und frisch bereiteter Diazobenzolchloridlösung. Aus Alkohol und Chloroform braune mikroskopische Nadeln. Entsteht auch aus der symmetrischen (α) und der asymmetrischen (γ) Disazoverbindung. Schmelzp. 254°⁶).

Resorcin-sulfonsäure $C_6H_6SO_5 = (OH)_2C_6H_3(SO_3H)$. Kaliumsalz + 2 H₂O. Krystalle⁸).

Resorcin-disulfonsäure $C_6H_6S_2O_8 + 2 H_2O = (OH)_2C_6H_2(SO_3H)_2$. Aus Resorcin und H₂SO₄⁸)⁹). Zerfließliche Krystallmasse.

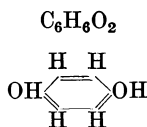
Resorcin-trisulfonsäure $C_6H_6S_3O_{11} = (OH)_2C_6H(SO_3H)_3$. Entsteht beim Erhitzen der Disulfonsäure mit rauchender Schwefelsäure auf 200°⁹).

Resorcin-mono und -dischwefelsäure $(SO_3HO)C_6H_4(OH)$ und $(SO_3HO)_2C_6H_4$. Die Kaliumsalze entstehen aus Resorcin, Ätzkali und Kaliumpersulfat. Das dischwefelsaure Kalium ist unlöslich in Alkohol. $(KSO_4)C_6H_4(OH)$. Triklone Tafeln. Färbt sich mit Eisenchlorid violett. $(KSO_4)_2C_6H_4$. Feine Nadeln. Gibt keine Färbung mit Eisenchlorid¹⁰).

Hydrochinon, p-Dioxy-benzol.

Mol.-Gewicht 110,05.

Zusammensetzung: 65,42% C, 5,49% H.



Vorkommen: Mit Glucose zum Glucosid Arbutin gekuppelt, weit verbreitet. Frei nachgewiesen wurde es im Zuckerbusch (*Protea mellifera*)¹¹), in den Blättern und Blüten der Preiselbeere (*Vaccinium vitis idaea* L.)¹²), in den Blattknospen des Birnbaumes (*Pirus com-*

1) Heumann u. Oeconomides, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 905 [1887]. — B. Fischer u. Wimmer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 1578 [1887]. — Kostanecki, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 3119 [1888].

2) Will u. Pukall, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 1121 [1887].

3) Orndorff u. Thebaud, Amer. Chem. Journ. **26**, 159 [1901].

4) Wallach u. Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 2814 [1882]. — Kostanecki, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 3117 [1888].

5) Limpricht, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **263**, 244 [1891].

6) Orndorff u. Ray, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 3211 [1907]; Amer. Chem. Journ. **44**, 1 [1910].

7) Liebermann u. Kostanecki, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 880 [1884]. — Kostanecki, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 3118 [1888]. — Goldschmidt u. Pollack, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 1341 [1892].

8) H. Fischer, Monatshefte f. Chemie **2**, 337 [1881].

9) Piccard u. Humbert, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **9**, 1480 [1876]. — Tedeschi, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 1267 [1879].

10) Baumann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 1911 [1878].

11) Hesse, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **290**, 317 [1896].

12) Kanger, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **50**, 53 [1903]. — Karges, Justs botan. Jahresber. **1902**, II, 32.

munis¹⁾), in den Röstprodukten des Kaffees²⁾), im Harn eines Alkaptonurikers³⁾); als Hydrochinsonschwefelsäure im Harn von Hunden nach Arbutinfütterung⁴⁾), nach Eingabe von Phenol, innerlich oder äußerlich zugeführt⁵⁾), nach Hydrochinoneingabe⁶⁾), nach Verfütterung von Benzol⁷⁾); als Hydrochinonglucuronsäure im Harn von Kaninchen nach Hydrochinoneingabe⁸⁾).

Bildung: Hydrochinon entsteht bei der trockenen Destillation der Chinasäure⁹⁾), der Oxysalicylsäure¹⁰⁾), von bernsteinsäuren Salzen¹¹⁾ bei der Reduktion von Chinon¹²⁾), bei der Spaltung von Arbutin durch Emulsin¹³⁾), oder durch verdünnte Schwefelsäure¹⁴⁾), bei der Kalischmelze von Saponarin¹⁵⁾), Hydrochinon entsteht bei der Spaltung der Chinäthonsäure durch Salzsäure¹⁶⁾), bei der Kalischmelze der Homogentisinsäure¹⁷⁾), von p-Jodphenol¹⁸⁾), bei der Einwirkung von H₂O₂ und Ferrosulfat auf Benzol bei 45° neben Phenol und Brenzcatechin¹⁹⁾). Es entsteht bei der Oxydation des p-Oxybenzaldehyds mittels H₂O₂ in alkalischer Lösung²⁰⁾), aus Anilin durch elektrolytische Oxydation²¹⁾).

Farbreaktionen: Mit Na₂O₂ + 8 H₂O entsteht in alkoholischer Lösung sofort eine intensiv rötlichgelbe Färbung. Ein Tropfen auf Porzellan wird flüchtig blau. Mit Wasser geht die Färbung in orange über²²⁾). Hydrochinon gibt mit Formaldehyd in stark salzsaurem Lösung eine violettstichig weiße Fällung, die beim Kochen mit konz. Salzsäure hellgelbbraun wird²³⁾). Gibt man zu einer Hydrochinonlösung einen Tropfen NH₃, so wird die Lösung goldgelb, auf weiteren Zusatz von NaOBr-Lösung braunrot (Brenzcatechin dunkelbraun, Resorcin grün)²⁴⁾). Chinon färbt festes Hydrochinon lilablau²⁵⁾). Reaktionen, welche gestatten, Hydrochinon neben Arbutin zu erkennen oder es davon zu unterscheiden, beschreibt Lemaire²⁶⁾). Zum qualitativen Nachweis von Hydrochinon im Harn eignet sich folgende Vorschrift: 50 ccm Urin werden mit 2 ccm Chloroform ausgeschüttelt, das Chloroform wird abgetrennt und leicht mit Kaliumhydrat erwärmt. Dabei tritt bei Anwesenheit von Hydrochinon eine goldgelbe Färbung auf²⁷⁾).

Zur **Bestimmung** von Hydrochinon kann man bei Gegenwart von Alkalibicarbonatlösung mit Jod titrieren²⁸⁾). Bestimmung durch Fehlingsche Lösung²⁹⁾).

- 1) Rivière u. Bailhache, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **139**, 81 [1904].
- 2) Bernheimer, Monatshefte f. Chemie **1**, 456 [1880].
- 3) Gigli, Chem.-Ztg. **29**, 1084 [1905].
- 4) Baumann u. Herter, Zeitschr. f. physiol. Chemie **1**, 244 [1877/78]. — L. Lewin, Virchows Archiv **92**, 517, 531 [1883].
- 5) Baumann, Zeitschr. f. physiol. Chemie **3**, 156—160 [1879].
- 6) Baumann, Archiv f. Anat. u. Physiol. **1879**, 245.
- 7) Baumann, Zeitschr. f. physiol. Chemie **6**, 190 [1882].
- 8) Külz, Zeitschr. f. Biol. **27**, 247 [1890].
- 9) Wöhler, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **51**, 152 [1844]. — Hesse, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **200**, 232 [1880].
- 10) Demole, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **7**, 1441 [1874]. — Rakowski u. Lepert, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **8**, 788 [1875]. — Hlasiwetz, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **175**, 67 [1875].
- 11) Richter, Journ. f. prakt. Chemie [2] **20**, 207 [1879].
- 12) Nietzki, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 1468 [1886].
- 13) Kawalier, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **84**, 358 [1852]. — Bourquelot u. Fichtenholz, Journ. de Pharm. et de Chim. [7] **1**, 62; 104 [1910].
- 14) Streckler, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **107**, 229 [1858] **118**, 292 [1861].
- 15) Barger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 1298 [1902].
- 16) Kossel, Zeitschr. f. physiol. Chemie **4**, 300 [1880].
- 17) Baumann u. Wolkow, Zeitschr. f. physiol. Chemie **15**, 251 [1891].
- 18) Körner, Zeitschr. f. Chemie **1866**, 662, 731.
- 19) Cross, Bevan u. Heiberg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 2018 [1900].
- 20) Dakin, Amer. Chem. Journ. **42**, 490 [1909].
- 21) Höchster Farbwerke, D. R. P. 172 654; Chem. Centralbl. **1906**, II, 724.
- 22) Alvarez, Chem. News **91**, 125 [1905]; Chem. Centralbl. **1905**, I, 1145.
- 23) Silbermann u. Ozorovitz, Chem. Centralbl. **1908**, II, 1022.
- 24) Dehn u. Scott, Journ. Amer. Chem. Soc. **30**, 1419 [1908].
- 25) v. Liebig, Journ. f. prakt. Chemie [2] **72**, 108 Anm. [1905].
- 26) Lemaire, Chem. Centralbl. **1908**, I, 1579.
- 27) Desesquelle, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **42**, 101 [1890]; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **20**, 180 [1890].
- 28) Casolari, Gazzetta chimica ital. **39**, I, 589 [1909].
- 29) Bourquelot u. Fichtenholz, Journ. de Pharm. et de Chim. [7] **1**, 62, 104 [1910].

Physiologische Eigenschaften: Hydrochinon schmeckt schwach süßlich. Nach Eingabe von Hydrochinon erscheint dasselbe bei Hunden im Harn wieder als Hydrochinon-schwefelsäure¹⁾, bei Kaninchen als Hydrochinonglucuronsäure²⁾. Der Harn zeigt nach der Entleerung sehr schön die Erscheinung des Carbolharns, er hat zunächst eine grünlich-braune Färbung, die allmählich, durch Bildung von Chinhydrin, von der Oberfläche aus in Schwarzbraun übergeht. In bezug auf die Giftigkeit steht Hydrochinon zwischen Brenzcatechin und Resorcin. Für Frösche wirken 0,015 g tödlich. Ein Kaninchen von 2330 g Gewicht zeigt nach 1 g Hydrochinon 2 Stunden lang klonische Krämpfe, erholt sich dann aber wieder. Die antifermentative Wirkung zeigen folgende Zahlen. Die 1proz. Lösung verhindert die Eiweißfäulnis und die Alkoholgärung vollständig, die $\frac{1}{2}$ proz. Lösung verhindert die Buttersäuregärung³⁾. Nach Untersuchungen, die Danilewsky an wirbellosen Tieren, Cölenteraten, Echinodermaten, Vermes, Arthropoden, Molusken ausführte, ist Hydrochinon als starkes protoplasmatisches Gift aufzufassen⁴⁾. Als letale Dosis bei intraperitonealer Einverleibung wird pro Kilogramm Gewicht 0,20 g in 10proz. wässriger Lösung angegeben⁵⁾. Die Vergiftungserscheinungen bestehen in Erbrechen, Kopfschmerz, Kollaps. Das Herz wird geschädigt⁶⁾. Als letale Dosis für den Hund wird bei Injektion in die Jugularis 0,08—0,1 g pro Kilogramm angegeben⁷⁾. Die Wirkung auf das Zentralnervensystem ist dieselbe wie beim Phenol.

Pflanzenphysiologisch ist als Grenzwert für die Wachstumshemmung von Lupinenwurzeln $\frac{1}{1600}$ Mol. pro Liter ermittelt worden⁸⁾. Durch Einführung von Hydrochinon in Pflanzen, welche die Einführung von Arbutin gut vertragen, gingen dieselben nach kurzer Zeit ein⁹⁾. Hydrochinon wirkt hemmend auf die Emulsinspaltung des Arbutins¹⁰⁾. Läßt man Hydrochinon mit Maispflanzenbrei in wässriger Lösung 2 Monate stehen, so läßt sich aus dem Reaktionsgemisch ein Hydrochinonglucosid isolieren¹¹⁾. In äquivalenten Lösungen von natürlichem oder künstlichem Meerwasser begünstigt es die Parthenogenese von Seeigeleiern¹²⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Hydrochinon ist dimorph¹³⁾. Aus wässriger Lösung krystallisiert die stabile Form in langen hexagonalen Prismen¹⁴⁾. Beim Sublimieren erhält man die labile Form. Dieselbe bildet monokline Blättchen. Sublimationsgeschwindigkeit in einer Stunde bei 160° und 0,5 mm Druck 4,7 g¹⁵⁾. Schmelzp. 169°¹⁶⁾, 172° (korr.)¹⁷⁾, Siedep. 285°¹⁸⁾, $D = 1,326$ ¹⁹⁾. Molekulare Verbrennungswärme 685,2 Cal.²⁰⁾, 683,0 Cal.²¹⁾, 685,4 Cal. bei konstantem Druck²²⁾. Spez. Gew. der wässrigen Lösung²³⁾. Das zweite Hydroxyl besitzt ganz schwachen Säurecharakter²⁴⁾. Die Dissoziationskonstante bei 0°

1) Baumann u. Preuß, Archiv f. Anat. u. Physiol. **1879**, 243. — Baumann, Zeitschr. f. physiol. Chemie **6**, 183—193 [1882]. — Kanger, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **50**, 71 [1903].

2) Külz, Zeitschr. f. Biol. **27**, 247 [1890].

3) Brieger, Archiv f. Anat. u. Physiol., Suppl. **1879**, 65—66.

4) Danilewsky, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **35**, 105 [1895].

5) Chassevant u. Garnier, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **55**, 1584; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **1903**, 162 [1903].

6) Schröder, Diss. Berlin 1883.

7) Gibbs u. Hare, Archiv f. Anat. u. Physiol. **1890**, 356.

8) True u. Hunkel, Botan. Centralbl. **76**, 289 [1898].

9) Ciamician u. Ravenna, Gazzetta chimica ital. **38**, I, 693 [1908].

10) Fichtenholz, Chem. Centralbl. **1909**, II, 1561.

11) Ciamician u. Ravenna, Chem. Centralbl. **1910**, I, 936.

12) Delage u. Beauchamp, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **145**, 735 [1908].

13) Lehmann, Jahresber. d. Chemie **1877**, 566. — Negri, Gazzetta chimica ital. **26**, I, 76 [1896].

14) Groth, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **3**, 450 [1870].

15) Kempf, Journ. f. prakt. Chemie [2] **78**, 256 [1908].

16) Hlasiwetz, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **175**, 68 [1875]; **177**, 336 [1875].

17) Jona, Gazzetta chimica ital. **39**, II, 306 [1909].

18) Gräbe, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **254**, 296 [1889].

19) Schröder, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 563 [1879].

20) Berthelot u. Luginin, Annales de Chim. et de Phys. [6] **13**, 337 [1888].

21) Stohmann u. Langbein, Journ. f. prakt. Chemie [2] **45**, 305 [1892].

22) Valeur, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **125**, 872 [1897].

23) Traube, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 1569 [1898].

24) Thiel u. Römer, Zeitschr. f. physikal. Chemie **63**, 732 [1908].

$K \cdot 10^{10} = 0,57$, bei $18^\circ K \cdot 10^{10} = 1,1$ ¹⁾). Die Absorptionsreaktion gegen Ammoniak ist normal ²⁾). Hydrochinon in Alkohol fluoresciert ultraviolett, sein Dampf, durch Teslaströme zur Luminescenz gebracht, blauviolett ³⁾). Die verdünnt alkoholische Lösung des Hydrochinons zeigt bei der Temperatur der flüssigen Luft hellblaue Phosphorescenz ⁴⁾). Das ultraviolette Absorptionsspektrum zeigt sehr deutliche Linien in $\lambda = 2900\text{—}2500$ ⁵⁾).

Leicht löslich in Alkohol, Äther und heißem Wasser. 100 Teile Wasser lösen bei 15° 5,85 T., bei $28,5^\circ$ 9,45 T. Hydrochinon. In 11 Benzol löst sich ungefähr 0,2 Hydrochinon ⁶⁾). Läßt sich unzersetzt destillieren ⁷⁾). Wird durch Oxydationsmittel sehr leicht in Chinon übergeführt, z. B. beim Stehen an der Luft. Hydrochinon reduziert Silbernitratlösung beim Erwärmen und Fehlingsche Lösung schon in der Kälte. Gibt mit Bleizucker keinen Niederschlag. Geschwindigkeit der Sauerstoffabsorption ⁸⁾); dieselbe wird beschleunigt durch die Anwesenheit von Manganoxysalzen ⁹⁾ ¹⁰⁾), durch modifiziertes Nickelacetat ¹¹⁾, durch Tierkohle ¹⁰⁾, durch Alkali ¹⁰⁾ ¹²⁾); Hydrochinon wird durch Quecksilberacetat zu Chinhydrin ¹³⁾, durch Diazoniumsalze zu Chinon ¹⁴⁾ oxydiert. Durch direkt oxydierende und durch indirekt oxydierende Enzyme und H_2O_2 tritt Bildung von Chinon und Chinhydrin auf, die schließlich zu einem undefinierten braunen Körper führt ¹⁵⁾. Eine äußerst verdünnte Lösung von Ferrocyanid mit einem kolloidalen Eisensalz oxydiert Hydrochinon bei Gegenwert von H_2O_2 ebenso wie eine Peroxydase ¹⁶⁾. Hydrochinon wird durch Silberpersulfatgemisch zu Maleinsäure neben CO_2 , CO und Ameisensäure oxydiert ¹⁷⁾. Leitet man Hydrochinon mit überschüssigem Wasserstoff über auf $250\text{—}300^\circ$ erhitztes Nickel, so entsteht zunächst Phenol, nachher Benzol ¹⁸⁾. In Gegenwart von Nickel wird Hydrochinon bei 200° zu Chinit reduziert ¹⁹⁾, bei 130° entsteht cis-Chinit, bei $160\text{—}170^\circ$ cis- und trans-Chinit neben Cyclohexanol und Phenol ²⁰⁾. Über gemischte Chinhydrone ²¹⁾.

Salze und Derivate: $(NaO)C_6H_4(OH)$ und $(Na_2O_2)C_6H_4$ ²²⁾. — $C_6H_4(OH)_2 + Pb(C_2H_3O_2)_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Bildet sich beim Auflösen von Hydrochinon in einer warmen Bleizuckerlösung. Schiefe, rhombische Prismen ²³⁾.

Rhomboedrisches Hydrochinonsulphhydrat $3(C_6H_6O_2 \cdot H_2S)$ ²³⁾. — **Prismatisches Hydrochinonsulphhydrat** $4(C_6H_6O_2 \cdot H_2S)$ ²³⁾.

Hydrochinon-sulfit $3(C_6H_6O_2 \cdot SO_2)$. Gelbe rhomboedrische Krystalle. Sehr zeretzlich ²⁴⁾.

Trihydrochinon-hydrochlorid $3C_6H_4(OH)_2 \cdot HCl$. Farblose Krystalle ²⁵⁾.

Dihydrochinon-hydrobromid $2C_6H_4(OH)_2 \cdot HBr$ ²⁶⁾.

1) Euler u. Bolin, Zeitschr. f. physikal. Chemie **66**, 77 [1909].

2) Hantzsch, Zeitschr. f. physikal. Chemie **48**, 318 [1904].

3) Stark u. Meyer, Physikal. Zeitschr. **8**, 250 [1907].

4) Dzierzbicki u. Kowalski, Chem. Centralbl. **1909**, II, 959.

5) Magini, Chem. Centralbl. **1903**, II, 718.

6) Kempf, Chem. Centralbl. **1907**, I, 33.

7) Barth, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **159**, 238 [1871].

8) Lepetit, Bulletin de la Soc. chim. [3] **23**, 629 [1900].

9) Bertrand, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **124**, 1355 [1897].

10) Matsui, Chem. Centralbl. **1909**, II, 120.

11) Job, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **144**, 1266 [1907].

12) Dony, Bull. Acad. Roy. de Belg., Classe des sciences **1908**, 105; Chem. Centralbl. **1908**, I, 2185.

13) Dimroth, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 2867 [1902].

14) Orton u. Everatt, Journ. Chem. Soc. **93**, 1021 [1908].

15) Marchadier, Journ. de Pharm. et de Chim. [6] **21**, 299 [1905].

16) Wolff, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **146**, 781 [1908].

17) Kempf, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 3726 [1906].

18) Sabatier u. Senderens, Chem. Centralbl. **1905**, I, 1005.

19) Ipatiew, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **38**, 75 [1906]; Chem. Centralbl. **1906**, II, 87.

20) Sabatier u. Mailhe, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **146**, 1195 [1908].

21) Urban, Monatshefte f. Chemie **28**, 299 [1907].

22) Forcrand, Annales de Chim. et de Phys. [6] **30**, 69 [1893].

23) Wöhler, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **69**, 299 [1849].

24) Clemm, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **110**, 357 [1859]. — Hesse, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **114**, 300 [1860].

25) Schmidlin u. Lang, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **43**, 2818 [1910].

26) Gomberg u. Cone, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **376**, 238 [1910].

Hydrochinon-aceton $C_6H_4(OH)_2 \cdot CH_3COCH_3$. Krystalle. Unbeständig¹⁾.

Hydrochinon-blausäure $3 C_6H_4(OH)_2 \cdot HCN$. Glänzende Nadeln. Zersetzlich²⁾.

Hydrochinon-diammonium $C_6H_4(OH)_2 \cdot N_2H_4$. Blättchen. Schmelzpt. 154° unter Zersetzung³⁾.

Hydrochinon - diäthylendiamin, Piperazin-hydrochinon $C_6H_4(OH)_2 + C_4H_8(NH_2)_2$. Nadeln. Schmelzpt. 195° unter Zersetzung⁴⁾.

Hydrochinon-hexamethylentetramin $C_6H_4(OH)_2 + C_6H_{12}N_4$. Mikroskopische Krystalle⁵⁾.

Hydrochinon-anilin $C_6H_4(OH)_2 \cdot 2 C_6H_7N$. Weiße, glimmerähnliche Blättchen. Schmelzpunkt $89-90^\circ$ ⁶⁾.

Hydrochinon-p-toluidin $C_6H_4(OH)_2 \cdot 2 C_7H_9N$. Schmelzpt. $95-98^\circ$ ⁶⁾.

Hydrochinon-pyridin $C_6H_4(OH)_2 + C_5H_5N$. Lange Blätter, aus Wasser. Nadeln. Schmelzpt. $81-83^\circ$ ⁷⁾.

Hydrochinon-chinolin $C_6H_4(OH)_2 + 2 C_9H_7N$. Aus Alkohol flache Prismen. Schmelzpt. $98-99^\circ$ ⁷⁾.

Hydrochinon-benzidin $C_6H_4 \begin{cases} \text{OHH}_2\text{N} - \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{OHH}_2\text{N} - \text{C}_6\text{H}_4 \end{cases}$. Kryställchen oder Platten. Schmelzpt. 230° unter Zersetzung⁸⁾.

Hydrochinon-dianisidin $C_{20}H_{22}O_4N_2$. Schmelzpt. $150-157^\circ$ ⁸⁾.

Hydrochinon-antipyrin $C_6H_4(OH)_2 \cdot 2 C_{11}H_{12}ON_2$. Farblose Nadeln. Schmelzpt. 127° ⁹⁾.

Hydrochinon-methylamin $C_6H_4(OH)_2 \cdot 6 CH_3NH_2$. Rosa Krystalle¹⁰⁾.

Hydrochinon-alloxan $C_6H_4(OH)_2 \cdot C_4O_4N_2H_2$. Aus Wasser Prismen. Zersetzungsp. $205-207$ ¹¹⁾.

Hydrochinon-oxalester $C_6H_4(OH)_2 + C_6H_{10}O_4$. Große Blätter ohne scharfen Schmelzpunkt⁷⁾.

Hydrochinon-zimtaldehyd $C_6H_4(OH)_2 + 2 C_9H_8O$. Spießige Krystalle. Schmelzpt. $53-55^\circ$ ⁷⁾.

Hydrochinon-dimethylpyron $C_6H_4(OH)_2 + C_7H_8O_2$. Aus wenig Wasser krystallwasserhaltige Prismen. Schmelzpt. $107-109^\circ$ wasserfrei⁷⁾.

Hydrochinon-amylenhydrat $C_6H_4(OH)_2 + C_5H_{12}O$. Flache Nadeln, sintert bei $90-100^\circ$; bei höherer Temperatur destilliert Amylenhydrat ab⁷⁾.

Hydrochinon-trimethylcarbinol $C_6H_4(OH)_2 + C_4H_{10}O$ ⁷⁾.

Hydrochinon-methyläther $C_7H_8O_2 = (OH)C_6H_4(OCH_3)$. Vorkommen: Als Spaltprodukt des Methylarbutins mittels verdünnter Säuren¹²⁾. Es entsteht aus Hydrochinon und methylschwefelsaurem Kali¹³⁾, oder Jodmethyl und Kaliummethylat¹⁴⁾. Rhombische Blätter oder prismatische Tafeln. Schmelzpt. 53° , Siedep. 243° . Nicht mit Wasserdämpfen flüchtig (Unterschied von Dimethyläther). Reichlich löslich in kaltem Benzol (Unterschied von Hydrochinon).

Hydrochinon-dimethyläther $C_8H_{10}O_2 = (CH_3O)C_6H_4(OCH_3)$. Entsteht aus Hydrochinon und Jodmethyl in alkalischer Lösung¹⁵⁾. Große Blätter. Schmelzpt. $55-56^\circ$ ¹³⁾. Siedep.

1) Habermann, Monatshefte f. Chemie **5**, 329 [1884]. — Schmidlin u. Lang, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **43**, 2817 [1910].

2) Mylius, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 1008 [1886].

3) Curtius u. Thun, Journ. f. prakt. Chemie [2] **44**, 191 [1891]. — Franzen u. Eichler, Journ. f. prakt. Chemie [2] **78**, 160 [1908].

4) Schmidt u. Wichmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 3242 [1891].

5) Moschatos u. Tollens, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **272**, 282 [1893].

6) Kremann u. Rodinis, Monatshefte f. Chemie **27**, 165 [1906].

7) Baeyer u. Villiger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 1208—1211 [1902].

8) Dollinger, Monatshefte f. Chemie **31**, 646 [1910].

9) Garelli u. Barbieri, Gazzetta chimica ital. **36**, II, 171 [1906].

10) Gibbs, Journ. Amer. Chem. Soc. **28**, 1403 [1906].

11) Böhringer u. Söhne, D. R. P. 107 720; Chem. Centralbl. **1900**, I 1113.

12) Schiff, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **206**, 159 [1881]; **221**, 365 [1883].

13) Hlasiwetz u. Habermann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **177**, 338 [1875]; Monatshefte f. Chemie **4**, 753 [1883]. — Bourquelot u. Fichtenholz, Journ. de Pharm. et de Chim. [7] **1**, 104 [1910].

14) Hesse, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **200**, 254 [1880]. — Tiemann u. Müller, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 1939 [1881].

15) Mühlhäuser, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **207**, 252 [1881].

212,6°, $D_{55}^{55} = 1,0526$, $D_{100}^{100} = 1,0386$. Magnetisches Drehungsvermögen 16,44 bei 55,8°¹⁾. Molekulare Verbrennungswärme 1015,076 Cal. 2).

Hydrochinon-äthyläther $C_8H_{10}O_2 = (OH)C_6H_4(OC_2H_5)$. Vorkommen: In kleinen Mengen im Sternanisöl³⁾. Mit Glucuronsäure gekuppelt erscheint er als Chinäthonsäure im Harn nach Phenetolfütterung⁴⁾. Entsteht aus Hydrochinon, KOH und Jodäthyl⁵⁾. Aus Wasser breite, sehr dünne, atlasglänzende Blättchen. Schmelzp. 66°, Siedep. 246 bis 247°.

Hydrochinon-diäthyläther $C_{10}H_{14}O_2 = (C_2H_5O)C_6H_4(OC_2H_5)$. Entsteht aus Hydrochinon, Natriumäthylat und 2 Mol. Äthylbromid⁶⁾. Sehr flüchtige, anisartig riechende Blättchen. Schmelzp. 71—72°⁵⁾.

Hydrochinon-diisobutyläther $C_{14}H_{22}O_2 = (C_4H_9O)C_6H_4(OC_4H_9)$. Fettglänzende Blätter. Siedep. 262°. Mit Wasserdämpfen flüchtig⁷⁾.

Hydrochinon-diisoamyläther $C_{16}H_{26}O_2 = (C_5H_{11}O)C_6H_4(OC_5H_{11})$. Aus Alkohol seidenglänzende Nadeln. Schmelzp. 65°⁸⁾.

Hydrochinon-diphenyläther $C_{18}H_{14}O_2 = C_6H_4(OC_6H_5)_2$. Krystalle. Schmelzp. 77°, Siedep.₇₂₀ = 371—372°⁹⁾.

Hydrochinon-phosphat $C_{18}H_{15}O_7P = PO(OC_6H_4OH)_3$. Entsteht beim Erhitzen von Hydrochinon mit überschüssigem PCl_5 und Zerlegen des erhaltenen Chlorids mit Wasser. Aus Wasser prismatische Nadeln. Schmelzp. 149°¹⁰⁾.

Hydrochinon-diacetat $C_{10}H_{10}O_4 = (C_2H_3O_2)C_6H_4(O_2C_2H_3)$. Entsteht aus Hydrochinon und Essigsäureanhydrid¹¹⁾ oder Acetylchlorid¹²⁾, aus Chinon und Essigsäureanhydrid¹³⁾. Blätter oder Tafeln. Schmelzp. 123—124°. Mit Camphersulfosäure als Katalysator dargestellt. Schmelzp. 118—121°¹⁴⁾.

Hydrochinon-dichloracetat $C_6H_4(OOCCl_2)_2$. Aus Methylalkohol Tafeln. Schmelzp. 127°¹⁵⁾.

Hydrochinon-dipropionat $C_{12}H_{14}O_4 = (C_3H_5O_2)C_6H_4(O_2C_3H_5)$. Aus Alkohol große Blätter. Schmelzp. 113°¹¹⁾.

Hydrochinon-oxalat $[C_6H_4O_2(CO)_2]_x$. Weiße Masse. Schmelzp. oberhalb 280°¹⁶⁾.

Hydrochinon-succinat $[C_6H_4(OOCCl_2)_2]_x$. Grauweißes Pulver. Schmelzp. 265 bis 268°¹⁷⁾.

Hydrochinon-succinein $C_{16}H_{14}O_6 = [(OH)_2C_6H_3]_2C \cdot \overline{CH_2CH_2CO}$. Entsteht aus 2 Mol. Hydrochinon und Bernsteinsäureanhydrid. Aus Alkohol oder Eisessig weiße Nadeln. Schmelzp. 217°¹⁸⁾.

Hippuryl-hydrochinon $C_{15}H_{13}O_4N = [(C_6H_5CONH)CH_2COO]C_6H_4(OH)$. Aus heißem Wasser glänzende Nadeln. Schmelzp. 155—157° (korr.)¹⁹⁾.

Dihippuryl-hydrochinon $C_{24}H_{20}O_6N_2 = [(C_6H_5CONH)CH_2COO]_2C_6H_4$. Aus Alkohol weiße Blättchen. Schmelzp. 220—222° (korr.) unscharf¹⁹⁾.

1) Perkin, Journ. Chem. Soc. London **69**, 1240 [1896].

2) Stohmann, Journ. f. prakt. Chemie [2] **35**, 27 [1887].

3) Bericht d. Firma Schimmel & Co., April **1893**, 56. — Tardy, Bulletin de la Soc. chim. [3] **27**, 990 [1902].

4) Kossel, Zeitschr. f. physiol. Chemie **4**, 296 [1880].

5) Wichelhaus, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 1501 [1879]. — Hantzsch, Journ. f. prakt. Chemie [2] **22**, 462 [1880].

6) Nietzki, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **215**, 145 [1882].

7) Schubert, Monatshefte f. Chemie **3**, 680 [1882].

8) Königs u. Mai, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 2652 [1892].

9) Ullmann u. Sponagel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **38**, 2212 [1905].

10) Secretant, Bulletin de la Soc. chim. [3] **15**, 361 [1896].

11) Hesse, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **200**, 244 [1880].

12) Nietzki, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 470 [1878].

13) Sarauw, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **209**, 128 [1881].

14) Reychler, Bull. Soc. Chim. Belg. **21**, 428 [1907]; Chem. Centralbl. **1908**, I, 1042.

15) Abderhalden u. Kautzsch, Zeitschr. f. physiol. Chemie **65**, 77 [1910].

16) Bischoff u. Hedenström, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 3455 [1902].

17) Bischoff u. Hedenström, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 4076 [1902].

18) Meyer u. Witte, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 2457 [1908].

19) E. Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **38**, 2933 [1905].

Hydrochinon-dikohlensäureäthyläther $C_{12}H_{14}O_6 = C_6H_4(OCO_2C_2H_5)_2$. Entsteht aus Hydrochinonkalium und Chlorkohlensäureäthylester. Aus Alkohol lange Nadeln. Schmelzp. 101° 1); Siedep. 310° 2).

Hydrochinon-carbonat $(C_7H_4O_3)_x = \left(CO \begin{array}{c} \diagup O \\ \diagdown O \end{array} C_6H_4 \right)_x$. Entsteht beim Einleiten von Phosgen in eine Lösung von Hydrochinon in Pyridin. Amorphes, rotstichig-gelbes Pulver. Schmelzp. oberhalb 280° 3). Schmelzp. oberhalb 320° 4).

Hydrochinon-phenylurethan $C_{20}H_{16}N_2O_4 = [NH(C_6H_5)COO]_2C_6H_4$. Aus Alkohol Prismen. Schmelzp. $205-207^\circ$ unter Zersetzung 5).

Hydrochinon-glycolsäure $C_8H_8O_4 = (OH)C_6H_4(OCH_2COOH)$. Aus Toluol Nadeln, oder aus Wasser Prismen und $\frac{1}{3} H_2O$. Schmelzp. 152° 6).

Hydrochinon-diglycolsäure $C_{10}H_{10}O_6 = (COOHCH_2O)C_6H_4(OCH_2COOH)$. Aus Eisessig mikrokristallinisches Pulver. Schmelzp. 251° 6), $250-251^\circ$ 7).

Chlor-hydrochinon $C_6H_5ClO_2 = C_6H_3Cl(OH)_2$. Entsteht aus Chinon und konz. Salzsäure 8), als Zwischenprodukt entsteht Chinhydron 9), oder aus Chlorchinon und schwefliger Säure 10). Monokline Blättchen. Schmelzp. $103-104^\circ$ 11), 106° , Siedep. 263° fast unzersetzt.

2, 5-Dichlor-hydrochinon $C_6H_4Cl_2O_2 = C_6H_2Cl_2(OH)_2$. Entsteht aus Chlorchinon in Chloroform und gasförmiger Salzsäure 8), oder aus 2, 5-Dichlorchinon und schwefliger Säure. Aus siedendem Wasser lange Nadeln. Schmelzp. 166° 8), 172° 12). Aus Aceton monoklin. Schmelzp. $169-170^\circ$, $D^{24} = 1,815$ 13).

2, 6-Dichlor-hydrochinon $C_6H_4O_2Cl_2 = C_6H_2Cl_2(OH)_2$. Entsteht aus 2, 6-Dichlorchinon und schwefliger Säure. Aus verdünntem Alkohol schwach gelbliche Blätter. Schmelzp. $157-158^\circ$ 14), 164° 15), $163-164^\circ$ 16).

2, 3-Dichlor-hydrochinon $C_6H_4O_2Cl_2 = C_6H_2Cl_2(OH)_2$. Entsteht aus Hydrochinon in Äther und SO_2Cl_2 oder aus dem Chinon und schwefliger Säure. Aus Wasser Nadeln. Schmelzp. $144-145^\circ$. Sublimierbar 17).

2, 3, 5-Trichlor-hydrochinon $C_6H_3Cl_3O_2 = C_6HCl_3(OH)_2$. Entsteht aus dem 2, 3, 5-Trichlorchinon und schwefliger Säure 18), aus 2, 5- oder 2, 6-Dichlorchinon und Salzsäure 19), aus Chlorchinonchlorid oder Chinontetrachlorid und schwefliger Säure 17). Große prismatische Krystalle. Schmelzp. 134° 18). Molekulare Verbrennungswärme $594,5$ Cal. 11). Aus wenig Wasser Kryställchen. Schmelzp. 138° 20).

Tetrachlor-hydrochinon $C_6H_2Cl_4O_2 = C_6Cl_4(OH)_2$. Entsteht bei der Reduktion des zugehörigen Chinons 19), aus Chloranil und Salzsäure 11), aus Chloranil und schwefliger Säure 21), aus Chloranil und Hydroxylamin 11), aus Chloranil und Jodphosphor 22), aus Trichlorchinon und Salzsäure 23). Aus Benzol feine, glänzende, monokline Säulen. Schmelzp. 232° 24).

1) Bender, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **13**, 697 [1880].

2) Wallach, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **226**, 85 [1884].

3) Einhorn, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **300**, 154 [1898].

4) Bischoff u. Hedenström, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 3436 [1902].

5) Snape, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 2429 [1885].

6) Carter u. Lawrence, Journ. Chem. Soc. **77**, 1226 [1900].

7) Bischoff u. Fröhlich, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 2797 [1907].

8) Wöhler, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **51**, 155 [1844]. — Levy u. Schultz, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **210**, 138 [1881].

9) Michael u. Cobb, Journ. f. prakt. Chemie [2] **82**, 297 [1910].

10) Städeler, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **69**, 307 [1849].

11) Schultz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 654 [1882].

12) Krafft, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 800 [1877].

13) Fels, Zeitschr. f. Krystallographie **32**, 365 [1900].

14) Faust, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **149**, 155 [1869].

15) Kehrman u. Tiesler, Journ. f. prakt. Chemie [2] **40**, 481 [1889].

16) Dakin, Amer. Chem. Journ. **42**, 491 [1909].

17) Peratoner u. Genco, Gazzetta chimica ital. **24**, II, 377 [1894].

18) Städeler, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **69**, 321 [1849]. — Gräbe, Annalen d. Chemie d. Pharmazie **146**, 25 [1868]. — Stenhouse, Annalen d. Chemie u. Pharmazie, Suppl. **6**, 214 [1868].

19) Levy u. Schultz, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **210**, 153 [1881].

20) Biltz u. Giese, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 4017 [1904].

21) Bouveault, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **129**, 55 [1899].

22) Gräbe, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **146**, 9 [1868]; **263**, 29 [1891].

23) Niemeyer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **228**, 324 [1885].

24) Sutkowski, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 2316 [1886].

Brom-hydrochinon $C_6H_5Br \cdot O_2 = C_6H_3Br(OH)_2$. Entsteht aus Chinon und konz. Bromwasserstoffsäure¹⁾, aus Hydrochinon und Brom²⁾. Seideglänzende Blättchen. Schmelzp. 110—111^{°2)}, 113—115^{°3)}. Sublimiert in Blättchen.

2, 5 (?) -Dibrom-hydrochinon $C_6H_4Br_2O_2 = C_6H_2Br_2(OH)_2$. Entsteht aus Brom und Hydrochinon, in Eisessig⁴⁾. Aus Chinon, oder Bromchinon und Bromwasserstoffsäure¹⁾²⁾. Aus siedendem Wasser lange Nadeln. Schmelzp. 186[°].

2, 6-Dibrom-hydrochinon $C_6H_4Br_2O_2 = C_6H_2Br_2(OH)_2$. Entsteht aus dem Dibromchinon und schwefliger Säure. Blättchen. Schmelzp. 163—164^{°5)}.

Tribrom-hydrochinon $C_6H_3Br_3O_2 = C_6HBr_3(OH)_2$. Entsteht aus Hydrochinon und Brom, in Eisessig, oder aus Chinon und Brom, ebenfalls in Eisessig²⁾. Seideglänzende Nadeln. Schmelzp. 136[°].

Tetrabrom-hydrochinon $C_6H_2Br_4O_2 = C_6Br_4(OH)_2$. Entsteht aus Bromanil und SO_2 ⁶⁾ oder Jodphosphor⁷⁾ oder aus Hydrochinon und Brom mit 1% Aluminium⁸⁾. Aus Eisessig feine Nadelchen. Schmelzp. 244[°].

Dijod-hydrochinon $C_6H_4J_2O_2 = C_6H_2J_2(OH)_2$. Entsteht aus Dijodechinon und Zinnchlorür⁸⁾ oder schwefliger Säure⁹⁾. Aus heißem Wasser lange Nadeln. Schmelzp. 144—145^{°9)}, 142,5^{°10)}.

Nitro-hydrochinon $C_6H_5NO_4 = C_6H_3(NO_2)(OH)_2$. Entsteht aus o-Nitrophenol, Natronlauge und überschwefelsaurem Ammoniak. Aus Wasser rote Pyramiden. Schmelzp. 133—134^{°11)}.

Dinitro-hydrochinon $C_6H_4N_2O_6 = C_6H_2(NO_2)_2(OH)_2 + 1\frac{1}{2} H_2O$. Entsteht beim Kochen von Dinitroarbutin mit verdünnter Schwefelsäure¹²⁾. Beim Nitrieren von Hydrochinondiacetat mittels kalter Salpetersäure und Verseifen des Acetats¹³⁾. Aus Wasser goldglänzende Blättchen. Schmelzp. 135—136[°] unter Bräunung.

2, 3-Diamino-hydrochinon $C_6H_8N_2O_2 = C_6H_2(NH_2)_2(OH)_2$. Entsteht durch Reduktion des 2, 3-Dinitrohydrochinons mittels salzsauren Zinnchlorürs. Oxydiert sich rasch an der Luft¹⁴⁾.

2, 5-Diamino-hydrochinon $C_6H_8N_2O_2 = C_6H_2(NH_2)_2(OH)_2$. Entsteht bei der Reduktion des entsprechenden Diaminochinons mit S_2Cl_2 und Salzsäure. Krystallinisch¹⁵⁾.

Triamino-hydrochinon $C_6H_9N_3O_2 = C_6H(NH_2)_3(OH)_2$. Entsteht beim Behandeln von Nitrodiiminohydrochinon mit salzsaurem Zinnchlorür¹⁶⁾.

Tetramino-hydrochinon $C_6H_{10}N_4O_2 = C_6(NH_2)_4(OH)_2$. Entsteht bei der Reduktion von Dinitrodiaminochinon mit salzsaurem Zinnchlorür. Die freie Base färbt sich an der Luft schnell violett¹⁷⁾.

Hydrochinon-azobenzol $C_{12}H_{10}N_2O_2 = (C_6H_5NN)C_6H_3(OH)_2$. Entsteht aus Hydrochinonmonobenzoat, Diazobenzolchloridlösung und Sodalösung und Verseifen des Benzoats. Aus verdünnter Essigsäure granatrote Nadelchen. Schmelzp. 145—148^{°18)}.

Dihydrochinon-sulfonsäure $C_{12}H_{16}SO_3(?)$. Entsteht beim Auflösen von Hydrochinon in rauchender Schwefelsäure¹⁹⁾.

Hydrochinon-sulfonsäure $C_6H_6SO_5 = (OH)_2C_6H_3 \cdot SO_3H$. Entsteht aus Hydrochinon und einem Gemisch von gewöhnlicher und rauchender Schwefelsäure. Zerfließliche körnige Krystalle. Das Kaliumsalz bildet lange, wasserhelle, monokline Krystalle²⁰⁾.

1) Wichelhaus, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 1504 [1879].

2) Sarauw, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **209**, 105 [1880].

3) Dakin, Amer. Chem. Journ. **42**, 491 [1909].

4) Benedikt, Monatshefte f. Chemie **1**, 345 [1880].

5) Ling, Journ. Chem. Soc. **61**, 562 [1892].

6) Stenhouse, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **91**, 310 [1854].

7) Stenhouse, Annalen d. Chemie u. Pharmazie, Suppl. **8**, 20 [1872].

8) Bodroux, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **126**, 1285 [1898].

9) Seifert, Journ. f. prakt. Chemie [2] **28**, 438 [1883].

10) Metzeler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 2555 [1888].

11) Elbs, Journ. f. prakt. Chemie [2] **48**, 179 [1893].

12) Streckler, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **118**, 293 [1861].

13) Nietzki, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **215**, 143 [1882].

14) Nietzki u. Preußner, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 2247 [1886].

15) Kehrman u. Betsch, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 2101 [1897].

16) Nietzki u. Schmidt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 1658 [1889].

17) Nietzki u. Schmidt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 2117 [1887].

18) Witt u. Johnson, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 1909 [1893].

19) Hesse, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **110**, 201 [1859].

20) Seyda, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 688 [1883].

Hydrochinon-schwefelsäure $C_6H_6SO_5 = (SO_3HO)C_6H_4(OH)$. Das Kaliumsalz entsteht beim Behandeln von Hydrochinonkalium mit Kaliumpyrosulfat. Rhombische Tafeln¹⁾. Aus Alkohol Blättchen²⁾. Siehe Bd. IV, S. 973.

α -Hydrochinon-disulfonsäure $C_6H_6S_2O_8 = (OH)_2C_6H_2(SO_3H)_2$. Entsteht aus Chinasäure und rauchender Schwefelsäure. Sirup³⁾.

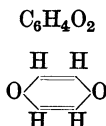
β -Hydrochinon-disulfonsäure $C_6H_6S_2O_8 = (OH)_2C_6H_2(SO_3H)_2$. Entsteht beim Erhitzen von Hydrochinon mit rauchender Schwefelsäure. Lange, dicke, zerfließliche Nadeln⁴⁾.

γ -Hydrochinon-disulfonsäure $C_6H_6S_2O_8 = (OH)_2C_6H_2(SO_3H)_2$. Entsteht beim Behandeln von p-Aminophenoldisulfonsäure mit salpetriger Säure. Amorph⁵⁾.

p-Benzo-chinon, gewöhnliches Chinon.

Mol.-Gewicht 108,03.

Zusammensetzung: 66,65% C, 3,73% H.



Vorkommen: Im Hautsekret des Tausendfüßlers *Julus terrestris*⁶⁾. Im Sekret von *Streptothrix chromogenes* Gasperini⁷⁾.

Bildung: Es entsteht bei der Einwirkung eines Gemenges von Kaliumdichromat oder Braunstein und verdünnter Schwefelsäure auf Chinasäure⁸⁾, auf Hydrochinon⁹⁾, auf Arbutin¹⁰⁾, auf Kaffeeblätter, auf die Blätter von *Ilex aquafolium* und vieler anderer Pflanzen¹¹⁾, auf Anilinschwarz¹²⁾, bei der Gärung des frischen Grases¹³⁾, bei der Oxydation von Betit $C_6H_{12}O_4$ mit Braunstein und Schwefelsäure¹⁴⁾. Entsteht aus Benzol durch Silberperoxyd bei Gegenwart von HNO_3 ¹⁵⁾. Aus Anilin durch elektrolytische Oxydation¹⁶⁾.

Die **Darstellung** erfolgt aus Anilin mittels Chromsäuregemisch¹⁷⁾.

Eine sehr empfindliche **Reaktion** auf in Wasser gelöstes Chinon gibt Liebermann an. Setzt man zu 1–2 Tropfen einer farblosen alkoholischen Hydrocörulignonlösung wässrige Chinonlösung, so färbt sich die Mischung sofort gelbrot und gleichzeitig scheiden sich unter Wiederentfärbung der Lösung die stahlblauen schillernden Nadeln von Cörulignon aus¹⁸⁾.

Zur **Bestimmung** von Chinon benutzt man die Titration mittels Jodkalium und Thiosulfat^{17) 19)}.

Physiologische Eigenschaften: Chinon riecht durchdringend, chlorähnlich. Nach Einführung in den Organismus erscheint es als Hydrochinonätherschwefelsäure und

1) Baumann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 1913 [1878].

2) Chem. Fabr. Schering, D. R. P. 81068.

3) Hesse, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **110**, 201 [1859].

4) Seyda, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 688 [1883].

5) Wilsing, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **215**, 239 [1882].

6) Béhal u. Phisalix, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **131**, 1004 [1900].

7) Beijerinck, Arch. neerland. des sciences exactes et nat. **1900**, 326; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **30**, 531 [1900].

8) Woskresensky, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **27**, 268 [1838].

9) Wöhler, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **51**, 152 [1844].

10) Streckler, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **107**, 233 [1858].

11) Stenhouse, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **89**, 247 [1854].

12) Nietzki, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 1934 [1877]. — Willstätter u. Dorogi, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 4118 [1909].

13) Emmerling, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 1870 [1897].

14) v. Lippmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 1162 [1901].

15) Kempf, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **38**, 3963 [1905].

16) Höchster Farbwerke, D. R. P. 172 654; Chem. Centralbl. **1906** II, 724.

17) Nietzki, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 1468 [1886]. — Schniter, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 2283 [1887]. — Clark, Amer. Chem. Journ. **14**, 555 [1892]. — Valeur, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **129**, 252 [1899]. — Willstätter u. Dorogi, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 2165 [1909].

18) Liebermann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 1615 [1877].

19) Willstätter u. Majima, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **43**, 1171 [1910].

Hydrochinonglucuronsäure im Harn. Chinon wirkt oxydierend auf das Blut unter Bildung von Methämoglobin. Das Chinon selbst wird dabei zu Hydrochinon reduziert. Versuche an Tieren zeigten zunächst starke Reizung der Nerven, welche sich an Schmerzäußerungen erkennen läßt. Bei Einführung per os tritt Erbrechen und schwere Schädigung des Intestinaltractus ein¹⁾. Neuere Untersuchungen an Keimpflanzen, Zweigen, Algen, Schimmelpilzen, Bakterien, Mäusen und Kaulquappen zeigen, daß das Chinon auch in starker Verdünnung sehr giftig wirkt²⁾. Als letale Dosis für Meerschweinchen wird 0,0018 g angegeben bei intravenöser Applikation unter Entstehung von Peritonitis³⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Aus Wasser gelbe, lange, monokline Prismen⁴⁾. Sublimiert in goldgelben Nadeln. Die wässrige Lösung färbt die Haut braun. Schmelzp. 115,7°⁵⁾, $D = 1,307\text{—}1,318$ ⁶⁾. Brechungsvermögen⁷⁾, molekulare Verbrennungswärme 656,8 Cal.⁸⁾, 658,4 Cal.⁹⁾. Das Absorptionsspektrum zeigt ein isotropisches Band und kein Anzeichen für benzolische Struktur¹⁰⁾. Schmelzp. 113,5° und Sublimationsgeschwindigkeit (innerhalb 1 Stunde bei 125° und 15 mm Druck 4 g)¹¹⁾. Benzochinon kann als schwache Säure fungieren ($K_s > 10^{-13}$)¹²⁾. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem, in Alkohol und Äther, ziemlich leicht in kochendem Ligroin¹³⁾. Setzt man eine Lösung von Chinon in ca. 15% Alkohol 5 Monate lang der Sonne aus, so wird es völlig in Hydrochinon verwandelt¹⁴⁾. Auch die ätherische Lösung wird durch Belichtung reduziert¹⁵⁾. Die lichtelektrische Empfindlichkeit ist inkonstant¹⁶⁾. Jodwasserstoff reduziert zu Hydrochinon, ebenso freies Hydroxylamin¹⁷⁾ und gelbes Schwefelammonium¹⁸⁾. Die Reduktion in Gegenwart von Nickel durch Wasserstoff führt bei 190—200° glatt zum Hydrochinon, bei niedriger Temperatur entstehen eventuell die Diole des Cyclohexans¹⁹⁾. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat entsteht Hydrochinondiacetat²⁰⁾. Benzochinon oxydiert im Lichte Äthylalkohol, Isopropylalkohol, Ameisensäure unter Übergang in Hydrochinon; Glycerin, Mannit, Erythrit, Dulcitol, Glucose unter Übergang in Chinhydrin²¹⁾. Es bläut Guajacharzlösung und angesäuerte Jodkaliumstärke²²⁾. Chinon geht allmählich in Huminsubstanz über, auch ohne Mitwirkung von freiem Sauerstoff²³⁾. Wird durch Persulfat-Silbersalzmischung zu Maleinsäure, Kohlensäure, Kohlenoxyd und Ameisensäure oxydiert²⁴⁾. Mit Proteinen gibt Chinon intensiv rote bis ins Braunrote übergehende Färbungen²⁵⁾. Über die außerordentlich große chemische Reaktionsfähigkeit des Chinons²⁶⁾. Chinon + NH₃ bildet bei -15° ein grünlichschwarzes Additionsprodukt²⁷⁾. Bei Vereinigung

1) Otto Schulz, Inaug.-Diss. Rostock 1892; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **22**, 77 [1892]. — Sally Cohn, Inaug.-Diss. Königsberg 1893.

2) Furuta, Bull. Coll. Agric. Tokio **4**, 407 [1902]; Chem. Centralbl. **1902**, II, 385.

3) Béhal u. Phisalix, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **131**, 955, 1004 [1900].

4) Henniges, Jahresber. d. Chemie **1882**, 367. — Hintze, Jahresber. d. Chemie **1882**, 777.

5) Hesse, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **114**, 300 [1860].

6) Schröder, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **13**, 1071 [1880].

7) Nasini u. Anderlini, Gazzetta chimica ital. **24**, I, 160 [1894].

8) Berthelot u. Recoura, Annales de Chim. et de Phys. [6] **13**, 312 [1888].

9) Valeur, Annales de Chim. et de Phys. [7] **21**, 475 [1900].

10) Baly u. Stewart, Journ. Chem. Soc. **89**, 620 [1906]. — Hartley, Proc. chem. Soc. **20**, 160 [1904]. — Hartley u. Leonard, Journ. Chem. Soc. **95**, 34 [1909].

11) Kempf, Journ. f. prakt. Chemie [2] **78**, 256 [1908].

12) Euler u. Bolin, Zeitschr. f. physikal. Chemie **66**, 74 [1909].

13) Hesse, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **200**, 240 [1880].

14) Ciamician, Gazzetta chimica ital. **16**, 111 [1886].

15) Tarbouriech, Bulletin de la Soc. chim. [3] **25**, 313 [1903].

16) Stark u. Steubing, Physikal. Zeitschr. **9**, 481 [1908].

17) Goldschmidt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 213 [1884].

18) Willgerodt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 2470 [1887].

19) Sabatier u. Mailhe, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **146**, 457 [1908].

20) Buschka, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 1327 [1881].

21) Ciamician u. Silber, Rendiconti della R. Accad. dei Lincei [5] **10**, I, 93 [1901]. — Ciamician u. Silber, Rendiconti della R. Accad. dei Lincei [5] **11**, II, 145 [1902].

22) Schaer, Zeitschr. f. Biol. **37**, 326 [1899].

23) Sestini, Chem. Centralbl. **1902**, I, 183.

24) Kempf, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **38**, 3963 [1905]; **39**, 3715 [1906].

25) Raciborski, Chem. Centralbl. **1907**, I, 1595.

26) Michael, Journ. f. prakt. Chemie [2] **79**, 418 [1909].

27) Korczynski, Chem. Centralbl. **1909**, II, 807.

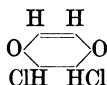
kalter, alkoholischer Lösungen von Chinon und Aminosäureestern entstehen Ester vom Typus des Diglycinochinons ($\text{HO}_2\text{CCH}_2\text{NH})_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{O})_2$ ¹⁾. Ähnliche Verbindungen entstehen mit Diaminen²⁾.

Salze und Derivate: $\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_4\text{Na}_2 + 2 \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$. Tiefblauer Niederschlag, entstanden aus Chinon, gelöst in Äther und Natriumphenolat³⁾.

Chinon-pyridinjodhydrat $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{NHJ}$. Aus Wasser lange Nadeln⁴⁾. Schmelzpt. 254°. — **Chinon-pyridinchlorhydrat** $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{NHCl}$. Aus Wasser dünne Nadeln. Schmelzpt. 223—225°⁴⁾. — **Chinon-pyridinbromhydrat** $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{NHBr}$. Gelbbraune Nadeln. Schmelzpt. 230°⁴⁾. — **Chinon-pyridinfluorhydrat** $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{NHFl}$. Aus Wasser gelbe Schuppen. Schmelzpt. 240—242°⁵⁾. — **Chinon-pyridinnitrat** $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{HNO}_3$. Aus Alkohol gelbe Nadeln. Schmelzpt. 212—214°⁵⁾. — **Chinon-chinolinjodhydrat** $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 \cdot \text{C}_9\text{H}_7\text{N} \cdot \text{HJ}$. Aus Wasser gelbe Nadeln und H_2O . Schmelzpt. 223—225°⁵⁾. — **Chinon-chinolinchlorhydrat** $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 \cdot \text{C}_9\text{H}_7\text{NHCl}$. Helle Nadeln. Schmelzpt. 144—146°⁵⁾.

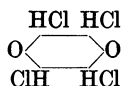
Chinon-pikrat $\text{C}_6\text{H}_4(\text{O})_2 \cdot (\text{OH})\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3$. Gelbe Krystalle. Schmelzpt. 78—79°⁶⁾. **Chinon-cyclopentadien** $\text{C}_6\text{H}_4(\text{O})_2 \cdot \text{C}_5\text{H}_6$. Aus Methylalkohol gelbgrüne Blättchen. Schmelzpt. 77—78°⁷⁾.

Chinon-dichlorid $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{Cl}_2$



Entsteht beim Einleiten von trockenem Chlorgas in mit Kältemischung gekühltes Chinon in Chloroform⁸⁾, oder aus $1\frac{1}{2}$ Mol. SO_2Cl_2 und Hydrochinon¹⁰⁾. Aus Eisessig dünne Tafeln. Schmelzpt. 146°.

Chinon-tetrachlorid $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{Cl}_4$



Entsteht aus dem Dichlorid und Chlor⁹⁾, oder aus 3 Mol. SO_2Cl_2 und Hydrochinon⁹⁾. Aus Eisessig flache Nadeln. Schmelzpt. 226° unter Zersetzung.

Chinon-dibromid $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{Br}_2$. Entsteht aus Chinon und Brom, beide in Chloroform gelöst. Aus Ligroin schwefelgelbe Nadeln. Schmelzpt. 86—87°¹⁰⁾.

Chinon-tetrabromid $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{Br}_4$. Entsteht aus Chinon und 2 Mol. Brom, bei einigem Stehen. Glänzende, äußerst schwer lösliche Schuppen. Schmelzpt. 170—175° unter Zersetzung (Nef)¹⁰⁾.

Gelbes Sulfo-hydrochinon $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{SO}_4(?)$. Entsteht beim Sättigen einer alkoholischen Chinonlösung mit SH_2 . Gelbliche, krystallinische Masse. Schmelzpt. unter 100° unter partieller Zersetzung¹¹⁾.

Chinon-monosemicarbazon $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_3 = \text{NH}_2\text{CONHN} : \text{C}_6\text{H}_4 : \text{O}$. Entsteht aus dem Chinon und der berechneten Menge Semicarbazid. Gelbe Nadelchen. Schmelzpt. 172°; kann durch Lösen in Aceton und Fällen mit Ligroin vom gleichzeitig entstandenen Disemicarbazon befreit werden¹²⁾.

Chinon-disemicarbazon $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_6 = \text{NH}_2\text{CONHN} : \text{C}_6\text{H}_4 : \text{NHNCONH}_2$. Entsteht aus Chinon und 2 Mol. salzsaurem Semicarbazid, rotes krystallinisches Pulver. Schmelzpt. 243°¹²⁾.

Chinon-monoxim $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \cdot \text{OH} \end{array}$ siehe p-Nitrosophenol S. 553.

1) E. Fischer u. Schrader, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **43**, 525 [1910].

2) Siegmund, Journ. f. prakt. Chemie [2] **82**, 409 [1910].

3) Jackson u. Oenslager, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 1614 [1895].

4) Ortoleva u. Stefano, Gazzetta chimica ital. **31**, II, 256 [1901].

5) Ortoleva u. Stefano, Gazzetta chimica ital. **33**, I, 164 [1903].

6) Bruni u. Tornani, Rendiconti della R. Accad. dei Lincei [5] **14**, I, 157 [1905].

7) Albrecht, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **348**, 34 [1906].

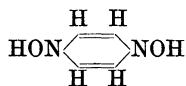
8) Clark, Amer. Chem. Journ. **14**, 556 [1892].

9) Peratoner u. Genco, Gazzetta chimica ital. **24**, II, 384 [1894].

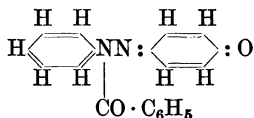
10) Sarauw, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **209**, 111 [1881]. — Nef, Journ. f. prakt. Chemie [2] **42**, 182 [1890].

11) Wöhler, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **69**, 294 [1849].

12) Thiele u. Barlow, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **302**, 329 [1898].

Chinon-dioxim $C_6H_6N_2O_2$ 

Entsteht aus Chinon, Hydrochinon und salzsaurem Hydroxylamin¹⁾, ebenso aus p-Nitroso-phenol²⁾. Kurze farblose oder lange, gelbe feine Nadeln. Zersetzt sich gegen 240°.

p-Benzo-chinon-benzoyl-phenylhydrazon $C_{19}H_{14}O_2N_2$ 

Aus Benzol gelbe Nadeln oder Prismen. Schmelzp. 171°³⁾. Ist dimorph. Hellgelbe Prismen, die sich mit Äther oder bei 100°, langsam auch beim Aufbewahren, in rotgelbe rhomboedrische Krystalle verwandeln. Schmelzp. 171°⁴⁾. Durch Einwirkung von wässerigem Alkali tritt Umlagerung ein in Benzoyloxyazobenzol⁴⁾⁵⁾.

2-Monochlor-chinon $C_6H_3ClO_2 = (O)_2C_6H_2Cl$. Entsteht bei der Oxydation von Chlorhydrochinon mit Chromsäuregemisch⁶⁾. Gelbrote, chinonartig riechende, rhombische Krystalle⁷⁾. Schmelzp. 57°.

2, 3-Dichlor-chinon $C_6H_2Cl_2O_2 = (O)_2C_6H_2Cl_2$. Entsteht beim Destillieren von 2, 3-Dichlorhydrochinon mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure⁸⁾. Gelbe glänzende Täfelchen. Schmelzp. 96°.

2, 5-Dichlor-chinon $C_6H_2Cl_2O_2 = (O)_2C_6H_2Cl_2$. Entsteht bei der Oxydation von 2, 5-Dichlorhydrochinon mit verdünnter Salpetersäure⁶⁾, von 2, 5-Dichloranilin mit Chromsäuregemisch⁶⁾. Aus Chinon, HCl und $K_2Cr_2O_7$ ⁹⁾. Dunkelgelbe monokline Tafeln¹⁰⁾. Schmelzp. 161°.

2, 6-Dichlor-chinon $C_6H_2Cl_2O_2 = (O)_2C_6H_2Cl_2$. Entsteht aus 2, 4, 6-Trichlorphenol und kalter, rauchender Salpetersäure¹¹⁾, aus 2, 4, 6-Trichlorphenol und salpetriger Säure¹²⁾. Aus Alkohol strohgelbe, zollange, trimetrische Prismen. Schmelzp. 120°.

Trichlor-chinon $C_6HCl_3O_2 = (O)_2C_6HCl_3$. Entsteht bei der Einwirkung von Chlor auf Chinon. Beim Kochen von Chinasäure mit Braunstein und Salzsäure¹³⁾, beim Behandeln von Phenol mit Salzsäure und Kaliumchlorat¹⁴⁾, aus p-Aminophenol, konz. Salzsäure und Chlorkalklösung¹⁵⁾. Große gelbe Blättchen. Schmelzp. 165—166°¹⁴⁾. Aus Chloroform + Ligroin Blättchen. Schmelzp. 169—170°¹⁶⁾. Bei der Einwirkung auf Blut entsteht Methämoglobin. Gleichzeitig wirkt es eiweißfällend und verändert das entstandene Methämoglobin bis zu Hämatin¹⁷⁾.

1) Nietzki u. Kehrman, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 614 [1887].

2) Nietzki u. Guiterman, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 429 [1888]. — Lobry, Recueil de travaux chim. des Pays-Bas. **13**, 109 [1894].

3) Mc Pherson, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 2415 [1895].

4) Willstätter u. Veraguth, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 1434 [1907].

5) Auwers u. Eisenlohr, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **369**, 239 [1909].

6) Levy u. Schultz, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **210**, 145 [1881].

7) Grünling, Jahresber. d. Chemie **1883**, 1004.

8) Peratoner u. Genco, Gazzetta chimica ital. **24**, II, 379 [1894]. — Oliveri u. Tortorici, Gazzetta chimica ital. **27**, II, 584 [1897].

9) Ling, Journ. Chem. Soc. **61**, 558 [1892]. — Hantzsch u. Schniter, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 2279 [1887].

10) Fock, Jahresber. d. Chemie **1882**, 777.

11) Faust, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **149**, 153 [1869].

12) Weselsky, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **3**, 646 [1870].

13) Staedeler, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **69**, 318 [1849].

14) Gräbe, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **146**, 22 [1868]; **263**, 28 [1891]. — Knapp u. Schultz, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **210**, 174 [1881].

15) Schmitt u. Andresen, Journ. f. prakt. Chemie [2] **23**, 436 [1881]. — Andresen, Journ. f. prakt. Chemie [2] **28**, 422 [1883].

16) Biltz u. Giese, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 4016 [1904].

17) Otto Schulz, Inaug.-Diss. Rostock 1892; Jahresbericht über die Fortschritte d. Tierchemie **1892**, 78.

Tetrachlor-chinon, Chloranil $C_6Cl_4O_2 = (O)_2C_6Cl_4$. Entsteht bei der Einwirkung eines Gemenges von Salzsäure und Kaliumchlorat auf Phenol¹⁾, Chinasäure²⁾, Salicylsäure, Tyrosin³⁾, m-Aminobenzoesäure⁴⁾, Phenylendiamin⁵⁾, bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Pentachlor-phenol⁶⁾. Aus Benzol goldgelbe Blättchen, monokline Prismen⁷⁾. Schmelzp. 290° im zugeschmolzenen Röhrchen⁸⁾. Einwirkung auf Blut siehe Trichlor-chinon. Nach Einführung in den Organismus erscheinen im Harn Tetrachlorhydrochinon-glucuronsäure und -ätherschwefelsäure⁹⁾.

Brom-chinon $C_6H_3Br \cdot O_2 = C_6H_3Br(O)_2$. Entsteht aus Bromhydrochinon und Eisenchloridlösung. Aus Ligroin Tafeln. Schmelzp. 55—56°. Sublimiert in Nadeln¹⁰⁾.

2, 5-Dibrom-chinon $C_6H_2Br_2O_2 = (O)_2C_6H_2Br_2$. Entsteht aus Dibromhydrochinon und Bromwasser¹⁰⁾¹¹⁾. Aus abs. Alkohol gelbe Körner oder goldglänzende Blättchen. Schmelzp. 188°. Sublimierbar.

2, 6-Dibrom-chinon $C_6H_2Br_2O_2 = (O)_2C_6H_2Br_2$. Entsteht aus 2, 6-Dibrom-4-sulfanilsäure oder 2, 6-Dibrom-4-amidophenol und Chromsäuregemisch¹²⁾, aus Tribromphenol und 5 T. rauchender Salpetersäure¹³⁾, aus Tribromphenolbrom in Eisessig und Bleiacetat¹⁴⁾. Sublimiert, nicht unzersetzt, schon bei 100°. Aus Alkohol große, goldgelbe Blätter. Schmelzp. 131°.

Tribrom-chinon $C_6HBr_3O_2 = (O)_2C_6HBr_3$. Entsteht aus Tribromhydrochinon und Eisenchloridlösung. Aus Alkohol goldgelbe, glänzende Blättchen. Schmelzp. 147°. Sublimiert in feinen, farnkrautähnlichen Blättchen¹⁵⁾.

Tetrabrom-chinon, Bromanil $C_6Br_4O_2 = (O)_2C_6Br_4$. Entsteht aus Chinon und Hydrochinon und überschüssigem Brom¹⁶⁾, aus Benzoessäure und Bromwasser¹⁷⁾, aus Albuminaten und Bromwasser¹⁸⁾, aus Salicylsäure und überschüssigem Brom¹⁹⁾, aus Phenylendiamin und Brom²⁰⁾, aus 1, 3, 5-Tribrombenzol und konz. Salpetersäure²¹⁾, aus Cumarin oder Cumarilsäure und überschüssigem Brom²²⁾, aus Tribromphenol in Eisessig und Brom im Überschuß²³⁾. Aus Eisessig schwefelgelbe, goldglänzende, monokline Blätter²⁴⁾. Schmelzp. 300°²⁰⁾. Sublimiert in schwefelgelben Krystallen.

2, 5-Dijod-chinon $C_6H_2J_2O_2 = (O)_2C_6H_2J_2$. Entsteht aus Hydrochinondiäacetat, Kaliumjodat und verdünnter Schwefelsäure. Aus Alkohol gelbe Nadeln. Schmelzp. 157—159°²⁵⁾.

2, 6-Dijod-chinon $C_6H_2J_2O_2 = (O)_2C_6H_2J_2$. Entsteht aus 2, 6-Dijod-p-aminophenol und Chromsäuregemisch²⁶⁾, aus 2, 4, 6-Trijodphenol und Chromsäure²⁷⁾. Aus Ligroin, goldgelbe, glänzende Blättchen. Schmelzp. 177—179°, 178°²⁸⁾.

- 1) Hofmann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **52**, 57 [1844].
- 2) Staedeler, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **69**, 318 [1849].
- 3) Staedeler, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **116**, 99 [1860].
- 4) Erlenmeyer, Jahresber. d. Chemie **1861**, 404.
- 5) Gräbe, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **263**, 23 [1891].
- 6) Merz u. Weith, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **5**, 460 [1872]. — Beilstein u. Kurbatow, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **192**, 236 [1878].
- 7) Levy u. Schultz, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **210**, 154 [1881].
- 8) Biltz u. Giese, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 4106 [1904].
- 9) Otto Schulz, Inaug.-Diss. Rostock 1892; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **1892**, 78.
- 10) Sarauw, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **209**, 106 [1881].
- 11) Benedikt, Monatshefte f. Chemie **1**, 346 [1880].
- 12) Heinichen, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **253**, 286 [1889].
- 13) Levy u. Schultz, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **210**, 158 [1881].
- 14) Thiele u. Eichwede, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 673 [1900].
- 15) Sarauw, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **209**, 120 [1881].
- 16) Sarauw, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **209**, 126 [1881]. — Ling, Journ. Chem. Soc. **61**, 568 [1892].
- 17) Hübner, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **143**, 255 [1867].
- 18) Hlasiwetz u. Habermann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **159**, 320 [1871].
- 19) Schunck u. Marchlewski, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **278**, 348 [1894].
- 20) Gräbe u. Weltner, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **263**, 33 [1891].
- 21) Losanitsch, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 374 [1882].
- 22) Simonis u. Wenzel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 421 [1900].
- 23) Auwers u. Büttner, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **302**, 133 [1898].
- 24) Arzuni, Jahresber. d. Chemie **1890**, 1371.
- 25) Metzeler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 2555 [1888].
- 26) Seifert, Journ. f. prakt. Chemie [2] **28**, 438 [1883].
- 27) Kehrman u. Messinger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 2377 [1893].
- 28) Willgerodt u. Arnold, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 3351 [1901].

2, 5-Diamino-chinon $C_6H_6O_2N_2 = (O)_2C_6H_2(NH_2)_2$. Violett schimmerndes, kristallinisches Pulver, zersetzt sich bei $325-330^\circ$ 1).

Pheno-chinon $C_{18}H_{16}O_4 = C_6H_4(O)_2 \cdot 2 C_6H_4(OH)$. Entsteht aus den Komponenten in kochendem Ligroin 2). Prächtige rote Nadeln mit grünem Reflex. Schmelzpt. 71° . Sehr flüchtig.

o-Kreso-chinon $C_6H_4(O)_2 + 2 CH_3C_6H_4(OH)$. Rote Nadeln. Schmelzpt. 64° 3).

p-Kreso-chinon $C_6H_4(O)_2 + 2 CH_3C_6H_4(OH)$. Rote Krystallnadeln. Schmelzpt. 62° 3).

Thymo-pheno-chinon $C_6H_4(O)_2 \cdot C_6H_5(OH) \cdot C_6H_3(CH_3)(C_3H_7)(OH)$. Rote Nadeln, die sich nach einigen Tagen in kleine schwärzliche Krystalle verwandeln. Schmelzpt. unscharf gegen 127° 3).

Resorcin-chinon $C_6H_4(O)_2 \cdot C_6H_4(OH)_2$. Fast schwarze Nadeln. Schmelzpt. 90° 4), $D_{20} = 1,405$ 5).

Chinhydron, grünes Hydrochinon $C_{12}H_{10}O_4 = C_6H_4(O)_2 \cdot C_6H_4(OH)_2$. Entsteht beim Vermischen der wässerigen Lösungen von Chinon und Hydrochinon; durch partielle Reduktion von Chinon oder vorsichtige Oxydation von Hydrochinon 6). Grüne metallglänzende, lange Prismen. Schmelzpt. 171° 7). Konstitution 8). $D_{20} = 1,401$ 5).

Brenzcatechin-chinon $C_6H_4(O)_2 \cdot C_6H_4(OH)_2$. Aus Äther lange dunkelgrüne, dunkelrot durchscheinende Nadeln, beginnt schon unter 100° zu schmelzen, ist aber erst bei 150° völlig geschmolzen 9). — $C_6H_4(O)_2 \cdot 2 C_6H_4(OH)_2$. Aus Benzol-Petroläther tiefrote Nadeln. Schmelzpt. ca. 90° . $D_{20} = 1,359$ 5).

α -Naphthol-chinon $C_6H_4(O)_2 \cdot C_{10}H_7(OH)$. Dunkelrote Blättchen. Schmelzpt. ca. 100° unter Zersetzung 9). $C_6H_4(O)_2 \cdot 2 C_{10}H_7(OH)$ dunkelbraune Nadeln. Schmelzpt. ca. 120° unter Zersetzung 9).

β -Naphthol-chinon $C_6H_4(O)_2 \cdot C_{10}H_7(OH)$. Fast schwarze, im durchfallenden Licht rote Blättchen. Schmelzpt. 85° 9).

Purpurogallin, Pyrogallol-chinon $C_{18}H_{14}O_9$ oder $C_{11}H_8O_5$ siehe S. 674.

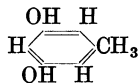
Chinon-sulfonsäure $C_6H_4SO_5 = C_6H_3(SO_3H)(O)_2$. Entsteht aus Hydrochinonsulfosaure oder 4-Aminophenol-2-sulfosäure durch Oxydation mit Bleisuperoxyd. Gelbliche durchsichtige Nadeln. K-Salz bräunlichgelbe Blättchen oder ziegelrote Prismen. Zersetzungspunkt 235° . NH_4 -Salz goldglänzende Tafeln. Verkohlt zwischen $190-195^\circ$ 10).

4. Substituierte zweiwertige Phenole und deren Äther.

Orcin, 1-Methyl-phendiol-(3, 5).

Mol.-Gewicht 124,06.

Zusammensetzung: 67,71% C, 6,50% H.



Vorkommen: In *Rocella Montagnei* Bel, in *Rocella tinctoria* D. C. und in *Dendographa leucophaea* Darbish 11), dieses Vorkommen wird bestritten 12).

1) Kehrman u. Betsch, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 2100 [1897].

2) Wichelhaus, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **5**, 248, 846 [1872]. — Nietzki, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **215**, 134 [1882].

3) Biltris, Chem. Centralbl. **1898**, I, 887.

4) Nietzki, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **215**, 136 [1882].

5) Siegmund, Monatshefte f. Chemie **29**, 1087 [1908].

6) Wöhler, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **51**, 153 [1844]. — Liebermann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 1615 [1877]. — Nietzki, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **215**, 130 [1882]. — Hesse, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **200**, 248 [1880]. — Wichelhaus, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 1500 [1879].

7) Klinger u. Standke, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 1341 [1891].

8) Valeur, Annales de Chim. et de Phys. [7] **21**, 546 [1900].

9) Meyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 1152 [1909].

10) Schultz u. Staebble, Journ. f. prakt. Chemie [2] **69**, 334 [1904].

11) Ronceray, Bulletin de la Soc. chim. [3] **31**, 1101 [1904].

12) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **70**, 500 [1905].

Bildung: Orcin entsteht beim Kochen mehrerer Flechtensäuren mit Alkalien oder bei der trockenen Destillation derselben, z. B. Orsellinsäure, Lecanorsäure¹⁾, Ramalsäure²⁾, Paraorsellinsäureester³⁾, beim Schmelzen von Aloe mit Ätzkali⁴⁾, bei der Kalischmelze von 4-Chlortoluol-3-sulfonsäure⁵⁾, von Brom-m-kresol und von Toluol-3, 5-disulfonsäure⁶⁾, aus Olivaceasäure durch Jodwasserstoffsäure⁷⁾, durch Kochen der Gyrophorsäure aus Gyrophora polyphylla mit siedendem Alkohol⁸⁾. Aus Cetrarsäure entsteht bei 1stündigem Erhitzen mit Zinkstaub und 15proz. Natronlauge Orcin⁹⁾.

Zur **Darstellung** kocht man Erythrin, zweifach orsellinsäuren Erythrit $C_{20}H_{22}O_{10} + 1\frac{1}{2} H_2O$, mit schwach überschüssiger Kalkmilch $\frac{1}{2}$ Stunde lang, filtriert, neutralisiert genau und verdampft auf dem Wasserbad bis fast zur Trockene. Durch Benzol wird dem Rückstand nur das Orcin entzogen¹⁰⁾. Das rohe Orcin kann durch Destillation gereinigt werden¹¹⁾. Die technische Darstellung des Orcins erfolgt aus Toluol¹²⁾.

Reaktionen: Mit Vanillin und Salzsäure entsteht Rotfärbung¹³⁾. Löst man einige Kristalle Orcin in 1 ccm Alkohol und gibt einige Tropfen NH_3 hinzu, so färbt sich die Lösung johannisbeerrot bis violett¹⁴⁾. Als charakteristische Derivate sind das Tribromorcin und das Dibenzoylorcin $C_{21}H_{16}O_4$, Schmelzp. 87° , anzusehen. Mit Na_2O_2 entsteht in alkoholischer Lösung eine fleischfarbene Lösung, die auf Zusatz von Wasser rosensrot wird¹⁵⁾. Beim Behandeln von Orcin mit Chloroform und wenig überschüssigem Alkali entsteht Homofluorescein, dessen alkalische Lösung feuerrot gegen gelbgrün fluoresciert¹⁶⁾. **Zum Nachweis des Orcins in Flechten** kocht man die Flechte einige Minuten lang mit 5proz. Kalilauge, gießt die klare Lösung ab, fügt Chloroform hinzu und erwärmt 10 Minuten lang. Beim Verdünnen mit Wasser zeigt die Lösung eine starke gelbgrüne Fluorescenz¹⁶⁾.

Bestimmung: Man fügt zu der sehr verdünnten Orcinlösung überschüssiges, gegen reines Orcin eingestelltes Bromwasser, wobei das Orcin quantitativ als Tribromorcin ausfällt. Sodann titriert man gegen Jodkaliumlösung¹⁷⁾. Eine titrimetrische Bestimmungsmethode gibt Watt an. 2 g Flechtenpulver werden mit 2 g Na_2CO_3 innig in einem Mörser vermischt und mit Wasser auf 100 ccm aufgefüllt. Man läßt unter häufigem Umschütteln 20 Minuten digerieren, filtriert 50 ccm ab und setzt gegen reines Orcin eingestellte, frisch bereitete Natriumhypochloridlösung und $\frac{1}{10}$ n-arsenige Säurelösung im Überschuß zu. Es wird zurücktitriert und der Endpunkt durch Tüpfeln auf einer Porzellanplatte unter Benutzung einer Jodstärkelösung festgestellt¹⁸⁾.

Physiologische Eigenschaften: Es schmeckt süß. Nach Eingabe von 3 g Orcin zeigte sich beim Hund die Menge der Ätherschwefelsäuren stark vermehrt. Der Hund starb nach dieser Dosis. Der Magen zeigte sich hochgradig angeätzt¹⁹⁾. Bei Kaninchen zeigt der Harn nach Orcineingabe starke Linksdrehung; außerdem erscheint nach großen Dosen neben freiem Orcin ein blauer Farbstoff im Harn²⁰⁾. In natürlichem oder künstlichem Meerwasser gelöst, begünstigt es die Parthenogenese der Seeigeleier²¹⁾. Pflanzenphysiologisch wird als Grenzwert für die Wachstumshemmung der Lupinenwurzel $\frac{1}{400}$ Mol. pro Liter Wasser angegeben²²⁾.

1) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **57**, 232 [1898].

2) Zopf, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **297**, 307 [1897].

3) Lipp u. Scheller, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 1971 [1909].

4) Hlasiwetz u. Barth, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **134**, 288 [1865].

5) Vogt u. Henninger, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **165**, 366 [1873].

6) Neville u. Winther, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 2990 [1882].

7) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **68**, 51 [1903].

8) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **63**, 545 [1901].

9) Simon, Archiv d. Pharmazie **240**, 548 [1902].

10) Stenhouse, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **149**, 291 [1869].

11) Lamparter, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **134**, 256 [1865].

12) Vogt u. Henninger, Bulletin de la Soc. chim. **21**, 373 [1874]. — Winther, D. R. P.

20 713.

13) Hartwich u. Winckel, Archiv d. Pharmazie **242**, 464 [1904].

14) Maseau, Chem. Centralbl. **1901**, II, 60.

15) Alvarez, Chem. News **91**, 125 [1905]; Chem. Centralbl. **1905**, I, 1146.

16) Schwarz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **13**, 543 [1880].

17) Reymann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **8**, 790 [1875].

18) Watt, Journ. Chem. Soc. Ind. **27**, 612 [1908]; Chem. Centralbl. **1908**, II, 639.

19) Baumann u. Herter, Zeitschr. f. physiol. Chemie **1**, 249 [1877/78].

20) Heffter, Ergebnisse d. Physiol. **4**, 250 [1905].

21) Delage u. Beauchamp, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **145**, 735 [1908].

22) True u. Hunkel, Botan. Centralbl. **76**, 289 [1898].

Physikalische und chemische Eigenschaften: Sechsseitige, monokline Säulen¹⁾. Schmelzpunkt 58° (wasserhaltig²⁾), 106,5—108° (wasserfrei³⁾), 100—101° (wasserfrei⁴⁾). Siedep. 288⁵⁾. $D_4 = 1,2895$ ⁶⁾. Wärmewirkung durch Behandeln mit Bromwasser⁷⁾. Lösungswärme des wasserfreien Orcins +3,060 Cal. Neutralisationswärme des wasserhaltigen Orcins durch NaOH 8,246 Cal. für das erste Mol., 7,029 Cal. für das zweite Mol. NaOH⁸⁾. Molekulare Verbrennungswärme 824,72 Cal.⁹⁾. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther, wenig in Chloroform und Schwefelkohlenstoff, ziemlich löslich in Benzol. Aus einer konz. wässrigen Lösung läßt es sich durch gesättigte Kochsalzlösung aussalzen. Färbt sich an der Luft bald rot. Gibt mit Eisenchlorid eine violett-schwarze Färbung. Chlorkalk erzeugt eine dunkelrote Färbung, die bald gelb wird. Es reduziert ammoniakalische Silberlösung. Absorbiert in Gegenwart von NH₃ Sauerstoff und geht in **Orcin** über. Bei der Natronschmelze entstehen hauptsächlich Resorcin und Phloroglucin¹⁰⁾. Beim Erhitzen mit Zinkstaub auf 400° entstehen Toluol und m-Kresol¹¹⁾. Wird in Alkalicarbonatlösung durch Natriumamalgam zum Dihydroorcin reduziert¹²⁾. Bei der Einwirkung von Jodalkyl auf Orcin in alkalischer Lösung entstehen neben Alkyläthern Homologe des Orcins¹³⁾. Die Orcincholesterinverbindung zeigt die Erscheinung der flüssigen Krystalle¹⁴⁾.

Salze und Derivate: **Orcin-ammoniak** C₇H₈O₂ · NH₃. Farblose Krystalle¹¹⁾. — (NaO)C₇H₆(OH) und (Na₂O₂)C₇H₆¹⁵⁾.

Orcin-pikrat C₇H₃O₂ · C₆H₂(NO₂)₃(OH). Orangerote Krystalle. Zerfließt an der Luft¹⁶⁾.

Orcin-hydrobromid (C₇H₃O₂)₂HBr. Farbloser krystallinischer Niederschlag¹⁷⁾.

Orcin-monomethyläther C₈H₁₀O₂ = (CH₃O)(OH)C₆H₃CH₃. Entsteht aus Orcin in alkalischer Lösung mittels Dimethylsulfat neben dem Dimethyläther¹⁸⁾. Hellgelbes Öl. Siedep. 273°¹⁹⁾. Siedep.₁₈ = 144—146°, Siedep.₇₃₄ = 261°. $D_4^{21} = 1,09696$ ²⁰⁾. Siedep. 256 bis 260°. Schmelzpt. 63°⁵⁾. Färbt sich an der Luft rasch braunrot.

Orcin-dimethyläther C₉H₁₂O₂ = (CH₃O)₂C₆H₃CH₃. Entsteht wie der Monoäther aus Orcin und Dimethylsulfat²¹⁾. Hellgelbe Flüssigkeit. Siedep. 244°¹⁹⁾. Siedep.₇₂₀ = 222°²¹⁾.

Orcin-monoäthyläther C₉H₁₂O₂ = (C₂H₅O)(OH)C₆H₃CH₃. Siedep. 265—270°²⁰⁾.

Orcin-diäthyläther C₁₁H₁₆O₂ = (C₂H₅O)₂C₆H₃CH₃. Nadelchen. Schmelzpt. 16—16,5°. Siedep._{747,5} = 251—252°²²⁾ korr.

Orcin-dikohlensäureäthylester C₁₃H₁₆O₆ = CH₃C₆H₃(OCO₂C₂H₅)₂. Entsteht bei der Einwirkung von Chlorkohlensäureäthylester auf Orcinkalium. Siedep. 310—312°²³⁾.

Orcin-diacetat C₁₁H₁₂O₄ = C₇H₆(OOCCH₃)₂. Entsteht aus Orcin und Acetylchlorid. Nadeln. Schmelzpt. 25°²⁴⁾.

Orcin-distearat C₄₃H₇₆O₄. Aus Orcin und Stearinsäure bei 250°. Wachsartig²⁵⁾.

1) Laurent u. Gerhardt, Jahresber. d. Chemie **1847/48**, 761.

2) Hesse, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **117**, 323 [1861].

3) Neville u. Winther, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 2990 [1882].

4) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **57**, 270 [1898].

5) Henrich u. Roters, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 4212 [1908].

6) Schröder, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 1612 [1879].

7) Werner u. Berthelot, Bulletin de la Soc. chim. **43**, 544 [1885].

8) Berthelot u. Werner, Annales de Chim. et de Phys. [6] **7**, 106 [1886].

9) Stohmann, Rodatz u. Herzberg, Journ. f. prakt. Chemie [2] **34**, 315 [1886].

10) Barth u. Schreder, Monatshefte f. Chemie **3**, 645 [1882].

11) Luynes, Jahresber. d. Chemie **1871**, 480.

12) Vorländer u. Kalkow, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 1801 [1897].

13) Herzig u. Mitarbeiter, Monatshefte d. Chemie **11**, 316 [1890]; **27**, 786 [1906].

14) Gaubert, Bulletin de la Soc. franc. Minéral **32**, 62 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, II, 1979.

15) Forcrand, Annales de Chim. et de Phys. [7] **5**, 280 [1895]. — Kunz - Krause, Archiv d. Pharmazie **236**, 545 [1898].

16) Luynes, Zeitschr. f. Chemie **1868**, 703.

17) Gombert u. Cone, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **376**, 237 [1910].

18) Henrich u. Nachtigall, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 889 [1903].

19) Tiemann u. Streng, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 2001 [1881].

20) Henrich, Monatshefte f. Chemie **18**, 173 [1897]; **22**, 239 [1901].

21) Ludwinowsky u. Tambor, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 4039 [1906].

22) Herzig u. Zeisel, Monatshefte f. Chemie **11**, 316 [1890].

23) Wallach, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **226**, 86 [1884].

24) Luynes, Annales de Chim. et de Phys. [4] **6**, 195 [1865].

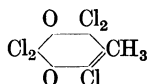
25) Berthelot, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **112**, 363 [1859].

Orcin-dibenzoat $C_{21}H_{16}O_4 = CH_3C_6H_4(OCOC_6H_5)_2$. Entsteht beim Erhitzen von Orcin mit Benzoylchlorid. Aus Petroläther rhombische Tafeln. Schmelzp. $86-87^\circ$ 1).

Orcin-diglykolsäure $C_{11}H_{12}O_6 = CH_3C_6H_3(OCH_2COOH)_2$. Entsteht aus Orcin, Natronlauge und Chloressigsäure. Aus heißem Wasser mikroskopische Nadelchen. Schmelzp. $216-217^\circ$ 2).

Trichlor-orcin $C_7H_5Cl_3O_2 = CH_3C_6Cl_3(OH)_2 + 2\frac{1}{2} H_2O$. Entsteht beim Chlorieren von Orcin in Eisessig. Aus Wasser krystallwasserhaltige Nadeln. Schmelzp. wasserfrei 127° 3).

Pentachlor-orcin, Methyl-pentachlor-1-cyclohexen-dion (3, 5) $C_7H_3Cl_5O_2$



Entsteht aus Orcin mittels Kaliumchlorat und Salzsäure³)⁴). Große Prismen. Schmelzp. $120,5^\circ$. Durch Reduktionsmittel wird es in Trichlororcin übergeführt.

Brom-orcin $C_7H_7BrO_2 = CH_3C_6H_2Br(OH)_2$. Entsteht aus Orcin und 1 Mol. Brom in Wasser. Krystalle. Schmelzp. 135° 5).

Tribrom-orcin $C_7H_5Br_3O_2 = CH_3C_6Br_3(OH)_2$. Entsteht aus Orcin und Bromwasser, oder Brom in CS_2 ⁶). Aus verdünntem Äthylalkohol Nadeln. Schmelzp. 98° 7), 103° 5), 104° 8).

Pentabrom-orcin $C_7H_3Br_5O_2$

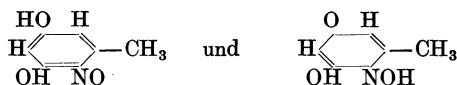


Entsteht aus Orcin und Bromwasser⁹). Große, blaßgelbe trikline Krystalle¹⁰). Schmelzp. 126° 9), $125-126^\circ$ 1). Durch Kochen mit Ameisensäure entsteht Tribromorcin¹¹).

Jod-orcin $C_7H_7JO_2 = CH_3C_6H_2J(OH)_2$. Entsteht aus Orcin in Äther und Jod und Bleioxyd. Aus Benzol Prismen. Schmelzp. $86,5^\circ$ 12).

Trijod-orcin $C_7H_5J_3O_2 = CH_3C_6J_3(OH)_2$. Entsteht aus Orcin und Chlorjod. Aus Schwefelkohlenstoff breite, bräunliche Tafeln¹³). Aus Orcin und Jod in Wasser bei Gegenwart von Natriumacetat¹⁴).

2-Nitroso-orcin, Oxytolu-o-quinon-monoxim $C_7H_7O_3N$



Entsteht aus Orcin in absolut alkoholischer Kalilauge und Amylnitrit in zwei Modifikationen¹⁵), welche aber identische Alkalisalze geben¹⁶). Gelbe α -Modifikation. Schmelzp. $157-162^\circ$ 17). Rote β -Modifikation, Schmelzp. $160-166^\circ$ 18). Leitfähigkeit in Wasser der roten Form $k = 0,051$, der gelben Form $k = 0,037$ 19). Konstitutionsbeweis²⁰).

1) Lipp u. Scheller, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 1972 [1909].

2) Saarbach, Journ. f. prakt. Chemie [2] **21**, 162 [1880].

3) Zincke, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 318 [1893].

4) Stenhouse, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **163**, 175 [1872].

5) Lamparter, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **134**, 258 [1865].

6) Stenhouse, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **68**, 96 [1848]; **203**, 298 [1880].

7) Hesse, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **117**, 313 [1861].

8) Jaeger, Chem. Centralbl. **1909**, I, 1703.

9) Stenhouse, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **163**, 180 [1872].

10) Rammelsberg, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **169**, 255 [1873].

11) Claassen, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 1440 [1878].

12) Stenhouse, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **171**, 310 [1874].

13) Stenhouse, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **134**, 212 [1865].

14) Richard, Journ. de Pharm. et de Chim. [6] **15**, 217 [1902].

15) Henrich, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 3419 [1899]; Monatshefte f. Chemie **18**, 142 [1897]; **22**, 232 [1901].

16) Farmer u. Hantzsch, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 3108 [1899].

17) Henrich, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 1433 [1900].

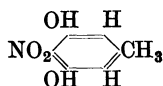
18) Henrich, Monatshefte f. Chemie **18**, 160 [1897].

19) Hantzsch u. Sluiter, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 162 [1906].

20) Henrich, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 882 [1903].

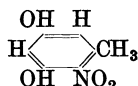
Dinitroso-orein $C_7H_6N_2O_4 = CH_3C_6H(NO)_2(OH)_2 + H_2O$. Darstellung aus Orcin, alkoholischer Kalilauge und Amylnitrit¹⁾. Gelbliches Krystallpulver. Färbt sich bei 110° dunkel ohne zu schmelzen²⁾.

α -Nitro-orein $C_7H_7NO_4$



Entsteht aus einer mit Eis gekühlten ätherischen Lösung von Orcin und der molekularen Menge rauchender HNO_3 ($D = 1,515$). Den Ätherrückstand behandelt man mit Wasserdampf. Das α -Produkt geht über. Aus Alkohol orangefarbige Nadeln. Schmelzp. 127°³⁾.

β -Nitro-orein $C_7H_7NO_4$



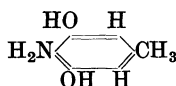
Entsteht neben dem α -Derivat, es ist aber nicht mit Wasserdämpfen flüchtig. Aus Benzol braune, krystallbenzolhaltige Krystalle. Schmelzp. 122° (benzolfrei)³⁾.

2, 4-Dinitro-orein $C_7H_6N_2O_6 = CH_3C_6H(NO_2)_2(OH)_2$. Entsteht aus Dinitrosoorein und Salpetersäure. Tiefgelbe rhomboedrische Blättchen. Schmelzp. 164,5°^{1) 2)}.

β -Dinitro-orein $C_7H_6N_2O_6$. Entsteht aus Orcin und Toluol, das mit NO_2 gesättigt ist. Aus Alkohol goldgelbe Nadeln. Schmelzp. 109—110°⁴⁾.

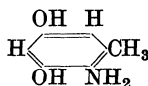
Trinitro-orein $C_7H_5N_3O_8 = CH_3C_6(NO_2)_3(OH)_2$. Entsteht durch Nitrieren von Orcin⁵⁾, aus Homopteroearpin und rauchender Salpetersäure⁶⁾. Lange gelbe Nadeln. Schmelzp. 162°. 163,5°. Zersetzt sich bald oberhalb des Schmelzpunktes mit schwacher Explosion.

4-Amino-orein $C_7H_9O_2N$



Das salzsaure Salz entsteht bei der Reduktion des α -Nitrooreins mittels Zinnchlorür und Salzsäure. Das salzsaure Salz bildet weiße Nadeln ohne Krystallwasser⁷⁾.

2-Amino-orein $C_7H_9O_2N$



Entsteht durch Reduktion des Nitrosooreins und des β -Nitrooreins durch Zinnchlorür und konz. Salzsäure. Nadelchen. Sehr unbeständig. Das salzsaure Salz enthält 2 Mol. Krystallwasser und bildet beilförmige Krystalle^{7) 8)}.

Triamino-orein $C_7H_{11}N_3O_2 = CH_3C_6(NH_2)_3(OH)_2$. Bei der Reduktion von Trinitroorein mittels Zinn und Salzsäure entsteht das salzsaure Salz. Die freie Base geht an der Luft sofort in das Amino-diimino-orein über⁹⁾.

Amino-diimino-orein $C_7H_9N_3O_2 + 2 H_2O = CH_3C_6(NH_2)(NH)_2(OH)_2$. Entsteht durch Reduktion des Trinitrooreins mittels Natriumamalgam. Das zuerst entstehende Triaminoorein geht an der Luft sofort in das Aminodiiminoorein über. Kleine dunkelgrüne, metallglänzende Nadeln⁹⁾.

Azo-orein $C_{14}H_{11}NO_3$. Entsteht bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf eine ätherische Orcinlösung. Aus Eisessig dunkelbraune Krystalle¹⁰⁾.

1) Henrich, Monatshefte f. Chemie **18**, 160 [1897].

2) Stenhouse u. Groves, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **188**, 353 [1877].

3) Weselsky, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **7**, 441 [1874]. — Henrich u. Meyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 885 [1903].

4) Leeds, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 483 [1881].

5) Stenhouse, Zeitschr. f. Chemie **1871**, 227. — Merz u. Zeller, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 2038 [1879].

6) Cazeneuve u. Hugouneq, Bulletin de la Soc. chim. **50**, 643 [1888].

7) Henrich u. Meyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 885 [1903].

8) Henrich, Monatshefte f. Chemie **18**, 164 [1897]; **19**, 483 [1898]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 1104 [1897].

9) Stenhouse, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **167**, 167 [1873].

10) Weselsky, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **7**, 440 [1874]. — Krämer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 1882 [1884].

Orcin-azobenzol $C_{13}H_{12}N_2O_2 = CH_3C_6H_2(OH)_2(N_2C_6H_5)$. Entsteht beim Vermischen wässriger Lösungen von Orcin und Diazobenzolnitrat. Aus Eisessig dunkelrote Nadeln. Schmelzp. 183° 1).

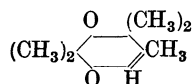
Orcin-disazobenzol $C_{19}H_{16}O_2N_4 = CH_3C_6H(OH)_2(N_2C_6H_5)_2$. Entsteht aus Orcin und $2\frac{1}{2}$ Mol. Diazoamidobenzol. Aus Alkohol oder Eisessig scharlachrote Nadeln. Schmelzp. $229-230^\circ$ unter Zersetzung²⁾.

Orcin-disulfonsäure $C_7H_8S_2O_8 = CH_3C_6H(SO_3H)_2(OH)_2$. Entsteht beim Erwärmen von Orcin mit überschüssiger konz. Schwefelsäure auf $60-80^\circ$ 3).

Orcin. Hauptbestandteil der käuflichen Orseille. Entsteht bei der Oxydation von Orcin an der Luft oder durch Einwirkung von H_2O_2 in Gegenwart von Ammoniak⁴⁾.

Dimethyl-orcin $C_9H_{12}O_2$. Entsteht aus Orcin und Methyljodid in Natriumäthylatlösung. Aus Benzol farblose Nadeln. Schmelzp. $145-147^\circ$. Siedep.₁₇ = $160-170^\circ$. Konstitution unbekannt⁵⁾.

Tetramethyl-orcin $C_{11}H_{16}O_2$

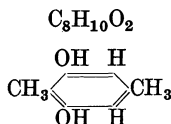


Entsteht gleichfalls bei der Methylierung von Orcin mittels Jodmethyl und Alkali. Siedep.₁₇ = 128° . Schmelzp. 63° 5).

Triäthyl-orcin-äthyläther $C_{15}H_{24}O_2$. Entsteht aus Orcin, Jodäthyl und äthylalkoholischer Kalilauge. Siedep.₂₀ = $175-180^\circ$ 6).

Triäthyl-orcin $C_{13}H_{20}O_2$. Entsteht durch Verseifung des Äthylesters mittels Salzsäure. Aus abs. Alkohol Nadeln. Schmelzp. $142-144^\circ$ 6).

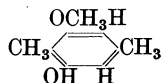
β -Orcin, 1,4-Dimethyl-phendiol-(3,5).



Bildung: Entsteht beim Kochen von β -Pikroerythrin mit Barytwasser⁷⁾ oder von Barbatinsäure mit Kalk⁸⁾, bei der Behandlung von 6-Amino-1,4,2-Xylenol mit HNO_2 9).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schmelzp. $161-163^\circ$ 5). Siedep. $277-280^\circ$ 9). In Wasser viel weniger löslich als Orcin. Färbt sich an der Luft in Gegenwart von NH_3 äußerst rasch hellrot. Gibt mit verdünnter Natronlauge und etwas Chloroform erhitzt eine tiefrote Färbung mit grüner Fluoreszenz.

Derivate: β -Orcin-methyläther $C_9H_{12}O_2$



Entsteht bei der Behandlung von Orcin oder Orcincarbonsäure mit Jodmethyl und Alkali. Siedep.₁₇ = $160-170^\circ$. Schmelzp. $118-121^\circ$ 5).

Dichlor- β -orcin $C_8H_8Cl_2O_2$. Aus Ligroin lange Nadeln. Schmelzp. 142° 8).

Tetrachlor- β -orcin $C_8H_6Cl_4O_2$. Aus Ligroin große Prismen. Schmelzp. 109° 8).

Dibrom- β -orcin $C_8H_8Br_2O_2$. Aus Ligroin lange Nadeln. Schmelzp. 155° 8).

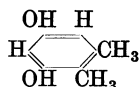
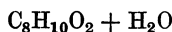
- 1) Typke, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 1579 [1877].
- 2) Simon, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **329**, 304 [1903].
- 3) Hesse, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **117**, 324 [1861].
- 4) Robiquet, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **15**, 292 [1835]. — Dumas, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **27**, 145 [1838]. — Kane, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **39**, 39 [1841]. — Liebermann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **7**, 247 [1874]; **8**, 1649 [1875]. — Zulkowski u. Peters, Monatshefte f. Chemie **11** 23, 1 [1890].
- 5) Herzig u. Wenzel, Monatshefte f. Chemie **24**, 912 [1903]; **27**, 787, 799 [1906].
- 6) Herzig u. Zeisel, Monatshefte f. Chemie **11**, 316 [1890].
- 7) Stenhouse, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **68**, 104 [1848]. — Lamparter, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **134**, 248 [1865]. — Menschutkin, Bulletin de la Soc. chim. **2**, 42 [1864].
- 8) Stenhouse u. Groves, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **203**, 287 [1880].
- 9) Kostanecki, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 2321 [1880].

Tetrabrom- β -orcain $C_8H_6Br_4O_2$. Aus Ligroin große Prismen. Schmelzp. 101° ¹⁾.

Jod- β -orcain $C_8H_6JO_2$. Aus Ligroin Krystalle. Schmelzp. 93° ¹⁾.

Nitroso- β -orcain $C_8H_6(NO)O_2$. Aus Eisessig kleine rote Prismen ¹⁾.

1, 2-Dimethyl-phendiol-(3, 5).



Vorkommen: Unter den Spaltstücken der Cetrarsäure nach der Behandlung mit Zinkstaub und Natronlauge ²⁾.

Darstellung: Es entsteht bei der Spaltung des Methylenbisorcains mittels Zinkstaub und Natronlauge ³⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Aus wenig heißem Wasser fast farblose Prismen. Schmelzp. $136\text{--}137^\circ$ (wasserfrei). $FeCl_3$ -Reaktion indigoblaue Färbung, die unter Abscheidung eines grauweißen Niederschlages verschwindet.

Derivate: Dibenzoat. Aus abs. Alkohol farblose Prismen. Schmelzp. $100\text{--}102^\circ$ ³⁾.

Dibrom-1, 2-dimethyl-3, 4-phendiol $C_8H_8O_2Br_2$. Schmelzp. 98° . Löslich in Benzol ²⁾.

Tribrom-1, 2-dimethyl-3, 4-phendiol $C_8H_7O_2Br_3$. Schmelzp. 112° . Unlöslich in Benzol ²⁾.

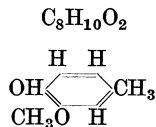
Tetrabrom-dimethyl-cyclo-hexandion $C_8H_6O_2Br_4$. Aus Eisessig schwach gelbliche, am Licht sich dunkler färbende rhombische Tafeln und Säulen. Schmelzp. $128\text{--}129^\circ$ unter Zersetzung ³⁾.

Dimethyl-phendiol-disazobenzol $(CH_3)_2C_6(N_2C_6H_5)_2(OH)_2$. Entsteht aus dem Phenol und $2\frac{1}{2}$ Mol. Diazoamidobenzol in alkoholischer Lösung. Aus Alkohol hellrote Nadeln. Schmelzp. 229° unter Zersetzung ³⁾.

Kreosol, Homobrenzcatechin-, Methyl-phendiol-(3, 4)-3-methyläther.

Mol.-Gewicht 138,08.

Zusammensetzung: 69,52% C, 7,30% H.



Vorkommen: Im Nadelholztee ⁴⁾. Im Ylang-Ylang-Öl ⁵⁾.

Bildung: Bei der trockenen Destillation des Buchenholzes und des Guajacharzes ⁶⁾, des Pinosinols ⁷⁾, beim Glühen der α -Homovanillinsäure mit Kalk ⁸⁾.

Darstellung: Zur Darstellung behandelt man die bei $217\text{--}222^\circ$ siedenden Anteile des Buchenholzkreosots mit Äther und wenig verdünnter Natronlauge. Nach zweimaligem Ausäthern säuert man an und nimmt das freie Phenol mit Äther auf. Den Ätherrückstand reinigt man über das Kaliumsalz ⁹⁾. Trennung von Guajacol ¹⁰⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schwach aromatisch riechendes Öl. Siedep. $221\text{--}222^\circ$. $D_0 = 1,1112$ ¹¹⁾. Siedep.₅₀ = $130,5^\circ$. $D_{15}^{15} = 1,0956$, $D_{25}^{25} = 1,0886$. Magnetisches

¹⁾ Stenhouse u. Groves, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **203**, 287 [1880].

²⁾ Simon, *Archiv d. Pharmazie* **244**, 459 [1906].

³⁾ Simon, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **329**, 305 [1903].

⁴⁾ Ström, *Archiv d. Pharmazie* **237**, 537 [1899].

⁵⁾ Bericht der Firma Schimmel & Co. **1903**, I; *Chem. Centralbl.* **1903**, I, 1087. — Bacon, *The Philippine Journ. of. Sc.* **3**, 65 [1908]; *Chem. Centralbl.* **1908**, II, 946.

⁶⁾ Richter, *Archiv d. Pharmazie* **244**, 96 [1906].

⁷⁾ Bamberger u. Vischner, *Monatshefte f. Chemie* **21**, 951 [1900].

⁸⁾ Tiemann u. Nagai, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **10**, 206 [1877].

⁹⁾ Mendelsohn, *Diss. Berlin* **1877**, 12.

¹⁰⁾ v. Heyden Nachf., *D. R. P.* 56 003. — Kumpf, *D. R. P.* 87 971.

¹¹⁾ Béhal u. Choay, *Bulletin de la Soc. chim.* [3] **11**, 704 [1894].

Drehungsvermögen 15,4 bei 17,2°¹⁾. Farblose Prismen. Schmelzp. 5,5°. Siedep._{22,5} = 113,5°. $D_4^{25} = 1,0919$; $n_D^{25} = 1,5353$ ²⁾. Dielektrizitätskonstante, elektrische Absorption³⁾. In jedem Verhältnis mischbar mit Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform, Eisessig. Liefert mit rauchender Jodwasserstoffsäure oder beim Schmelzen mit Kali Homobrenzcatechin⁴⁾.

Salze und Derivate: $(KO)(CH_3O)C_6H_3CH_3 + 2H_2O$. Nadeln⁵⁾. — $Ba[O(CH_3O)C_6H_3CH_3]_2 + 3H_2O$. Kleine Schuppen⁵⁾.

Kreosol-methyläther, Homobrenzcatechin-dimethyläther $C_9H_{12}O_2 = (CH_3O)_2C_6H_3CH_3$. Vorkommen: Im Buchenholzkreosot⁶⁾.

Entsteht beim Schmelzen von Papaverin mit Kali⁷⁾, aus Kreosolkalium und Methyljodid in Methylalkohol⁶⁾, aus Homobrenzcatechinkalium¹⁾. Siedep. 218°, 216—218°. $D_0 = 1,0589$ ⁸⁾. Siedep._{i.D.} = 220°. $D_4^1 = 1,0653$, $D_{15}^{15} = 1,0562$, $D_{25}^{25} = 1,0491$. Magnetisches Drehungsvermögen 17,5 bei 15°¹⁾. Siedep. 218°. Schmelzp. 24°⁹⁾.

Kreosol-äthyläther $C_{10}H_{14}O_2$. Siedep. 223—224°¹⁰⁾, $D_0 = 1,0325$.

Kreosol-acetat $C_{10}H_{12}O_3$. Aus Kreosol und Essigsäureanhydrid. Siedep. 246—248°¹¹⁾.

Kreosol-chloracetat $C_{10}H_{11}ClO_3$. Schwach gelblich gefärbtes Öl¹²⁾.

Kreosol-carbonat $C_{17}H_{18}O_5$. Aus Kreosolnatrium und Phosgen. Schmelzp. 145°¹³⁾.

Kreosol-pikrat $C_8H_{10}O_2 \cdot C_6H_2(NO_2)_3(OH)$. Aus Alkohol orange gelbe Nadeln. Schmelzp. 112°²⁾, 96°¹⁴⁾.

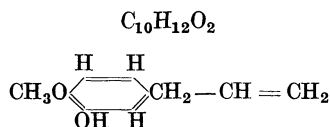
Kreosol-glykolsäure $C_{10}H_{12}O_4 = (CH_3O)C_6H_3CH_3(OCH_2COOH)$. Nadeln. Schmelzp. 84—85°. Siedep. 275° unter Zersetzung¹⁵⁾.

Kreosol-sulfonsäure $C_8H_{10}SO_5 = (CH_3O)(OH)C_6H_2CH_3(SO_3H)$. Entsteht beim Erwärmen von Kreosol mit konz. Schwefelsäure auf 60°. Hellgelber, sehr hygroskopischer Sirup⁴⁾¹⁶⁾.

Betelphenol, Chavibetol, 1²-Propenyl-phenidiol-(3, 4)-4-methyläther.

Mol.-Gewicht 164,1.

Zusammensetzung: 73,12% C, 7,37% H.



Vorkommen: Im ätherischen Blätteröl von Piper Betle L.¹⁷⁾.

Darstellung: Zur Isolierung aus dem ätherischen Öl behandelt man das Rohöl zunächst mit verdünnten Laugen und unterwirft das durch Ansäuern und Ausäthern erhaltene Phenolgemisch der fraktionierten Destillation im Vakuum. Zur Identifizierung benutzt man den Benzoyl ester, Schmelzp. 49—50°. Aus Safrol entsteht es durch Einwirkung von Bromäthyl und Magnesium bei Wasserbadtemperatur neben Allyl-4-brenzcatechin¹⁸⁾.

1) Perkin, Journ. Chem. Soc. **69**, 1239 [1896].

2) de Vries, Recueil d. travaux chim. des Pays-Bas **28**, 276 [1909]; Chem. Centralbl. 1909, II, 979.

3) Drude, Zeitschr. f. physikal. Chemie **23**, 310 [1897].

4) Tiemann u. Koppe, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 2025 [1881].

5) Hlasiwetz, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **106**, 339 [1853].

6) Tiemann u. Mendelsohn, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **8**, 1137 [1875].

7) Goldschmiedt, Monatshefte f. Chemie **4**, 705 [1883].

8) Cousin, Annales de Chim. et de Phys. [7] **13**, 524 [1898].

9) Luff, Perkin jun. u. Robinson, Journ. Chem. Soc. **97**, 1134 [1910].

10) Hlasiwetz, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **106**, 352 [1858].

11) Tiemann u. Mendelsohn, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 58 [1877].

12) Einhorn u. Hütz, Archiv d. Pharmazie **240**, 639 [1902].

13) v. Heyden Nachf., D. R. P. 58 129.

14) Gödicke, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 3045 [1893].

15) Lederer, D. R. P. 83 538.

16) Biechele, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **151**, 109 [1869].

17) Bericht der Firma Schimmel & Co. **1889**, I, 6; **1891**, II, 5; **1907**, II, 13. — Bertram u. Gildemeister, Journ. f. prakt. Chemie [2] **39**, 349 [1889].

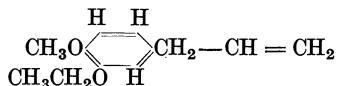
18) Grignard, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **151**, 324 [1910].

Physikalische und chemische Eigenschaften: Siedep.₁₂₋₁₃ = 131—132°, Siedep. 254 bis 255°. $D_{15} = 1,067$ (Bertram u. Gildemeister¹⁾). Siedep.₁₅ = 138—140°²⁾. Schmelzpt. 8,5°, Siedep.₄ = 107—109°, $D_{15} = 1,0690$, $n_D^{20} = 1,54134$ ¹⁾, $D_{16} = 1,065$, $n_D = 1,5397$, $MR = 48,3$ (ber. für Phenoläther $C_{10}H_{12}O_2$ ⁴⁾ = 47,7)³⁾. Molekulare Verbrennungswärme 1286,9 Cal.⁴⁾.

Die alkoholische Lösung wird durch $FeCl_3$ intensiv grün gefärbt. Durch Oxydation des Acetylchavibetols mit wässriger $KMnO_4$ -Lösung entsteht Acetisovanillinsäure $(CH_3O)(CH_3COO)C_6H_3COOH$ ⁵⁾.

Derivate: Chavibetol-methyläther $C_{11}H_{14}O_2 = (CH_3O)_2C_6H_3(C_3H_5)$. Entsteht aus der Natriumverbindung und Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung. Siedep. 247 bis 248°. Er ist identisch mit dem Methyläther des Eugenols. Das Tribromid des Methyläthers $C_{11}H_{13}Br_3O_2$ schmilzt bei 78—79°⁵⁾. Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ entsteht Protocatechusäure.

Chavibetol-äthyläther $C_{12}H_{16}O_2$



$D = 1,013$, $t^0 = 11,5$, $n_D = 1,5276$, $MR = 58,3$ (ber. 57,2)⁶⁾.

Acetylbetelphenol, Chavibetolacetat $C_{12}H_{14}O_3 = (CH_3O)(CH_3COO)C_6H_3(C_3H_5)$. Entsteht beim Kochen von Betelphenol mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat. Siedep.₁₁ = 150°, Siedep. 275—277°. Es erstarrt im Kältegemisch und schmilzt bei -5° ⁵⁾. Siedep.₁₂ = 160—163°²⁾.

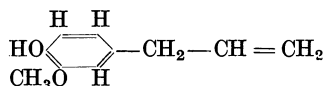
Benzoylbetelphenol, Chavibetolbenzoat $C_{17}H_{16}O_3 = (CH_3O)(C_6H_5COO)C_6H_3(C_3H_5)$. Entsteht beim Kochen von Betelphenol mit überschüssigem Benzoylchlorid. Schmelzpt. 49 bis 50°⁵⁾.

Eugenol, 1²-Propenyl-phenidiol-(3,4)-3-methyläther.

Mol.-Gewicht 164,1.

Zusammensetzung: 73,12% C, 7,37% H.

$C_{10}H_{12}O_2$.



Vorkommen: In den ätherischen Ölen: Galgantöl (Alpinia officinarum Hance)⁷⁾, Kalmusöl (Acorus Calamus)⁸⁾, ätherischen Öl aus den Blättern und dem Rhizom von Asarum arifolium⁹⁾, japanischen Sternanisöl (Illicium religiosum Sieb)¹⁰⁾, Ylang-Ylang-Öl (Cananga odorata)¹¹⁾, Canangaöl¹²⁾, Boldoblätteröl (Peumus Boldus Mol)¹³⁾, Zimtblätteröl (Cinnamomum zeylanicum Breyne)¹⁴⁾, Ceylonzimtrindenöl¹⁵⁾, Rindenöl von Cinnamomum

1) Bericht der Firma Schimmel & Co. 1889, I, 6; 1891, II, 5; 1907, II, 13. — Bertram u. Gildemeister, Journ. f. prakt. Chemie [2] 39, 349 [1889].

2) Grignard, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. 151, 324 [1910].

3) Eykman, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft 23, 862 [1890].

4) Stohmann, Zeitschr. f. physikal. Chemie 10, 415 [1892].

5) Bertram u. Gildemeister, Journ. f. prakt. Chemie [2] 39, 349 [1889].

6) Eykman, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft 23, 861 [1890].

7) Horst, Pharmaz. Ztg. f. Rußland 39, 378 [1900].

8) Thoms u. Beckström, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft 35, 3187, 3195 [1902].

9) Miller, Archiv d. Pharmazie 240, 373 [1902].

10) Eykman, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft 14, Ref. 1720 [1881]; 18, Ref. 281 [1885]. — Tardy, Thèse Paris 1902.

11) Bericht der Firma Schimmel & Co. 1896, I, 62; 1899, I, 9; 1901, II, 57; 1902, I, 64; 1903, I, 79. — Bacon, The Philippine Journ. of Sc. 3, 65 [1908]; Chem. Centralbl. 1908, II, 946.

12) Bericht der Firma Schimmel & Co. 1899, I, 9.

13) Tardy, Journ. de Pharm. et de Chim. [6] 19, 132 [1904].

14) Stenhouse, Annalen d. Chemie u. Pharmazie 95, 103 [1855]. — Schoer, Archiv d. Pharmazie 220, 492 [1882]. — Weber, Archiv d. Pharmazie 230, 232 [1892].

15) Bericht der Firma Schimmel & Co. 1902, I, 69.

pedatinervium¹⁾, japanischen Zimtöl (Cinnamomum Loureirii Nees [Nickeiöl]²⁾, Campheröl (Laurus camphora)³⁾, Cullilavanrindenöl (Cinnamomum culilavan Nees)⁴⁾, Nelkenzimtöl (Persea caryophyllata Mart.)⁵⁾, Sassafrasöl (Sassafras officinale Nees)⁶⁾, Massoyrindenöl (Massoya aromatica)⁷⁾, Lorbeerblätteröl (Laurus nobilis)⁸⁾, Apopinöl (Laurus spec.)⁹⁾, Blätteröl von Umbellularia californica¹⁰⁾, Rosenöl¹¹⁾, Cassieblütenöl (Acacia Farnesiana und Acacia Cavenia)¹²⁾, Cascarrillrindenöl (Croton Eluteria Bennett)¹³⁾, Weißzimtöl (Canella alba Murray)¹⁴⁾, Pimentöl (Pimenta officinalis Lindl.)¹⁵⁾, Blätteröle von Myrcia und Pimentaarten¹⁶⁾, Grünblätteröl von Pimenta acris¹⁷⁾, westindischen Bayölen¹⁸⁾, Öl aus Baybeeren von den Bermudainseln¹⁹⁾, Nelkenöl (Eugenia caryophyllata Thunb.)²⁰⁾, ätherischen Öl von Ocimum Basilicum²¹⁾, Blätteröl von Selasih besar²²⁾, Öl von Labiaten aus dem Sachsenwalde und von Amani in Deutsch-Ostafrika²³⁾, ätherischen Öl von Geum urbanum²⁴⁾, Patschuliöl (Pogostemon Patschouly Pellett.)²⁵⁾, Blätteröl von Psidium Guayava (Djamboe)²⁶⁾, Myrrhenöl²⁷⁾, ätherischen Öl der Muskatnuß von Ceylon²⁸⁾, im Zimtrindenöl von Mahé (Seychellen)²⁹⁾, im Basilicumöl (Ocimum minimum L.)³⁰⁾, in einem Nelkenöl von den Seychellen³¹⁾, im Wurzelrindenöl von Cinnamomum zeylanicum Breyn.³²⁾, im Blätteröl von Cinnamomum Tamala, dem sog. Mutterzimt³³⁾, im Holzöl von Dacrydium Franklinii³⁴⁾, im Puglia-Olivenöl³⁵⁾.

- 1) Goulding, Diss. London **1903**; Journ. Chem. Soc. **83**, 1097 [1903].
- 2) Bericht der Firma Schimmel & Co. **1904**, II, 100. — Keimatsu, Journ. Pharm. of Japan **1906**, 105; Apoth.-Ztg. **21**, 306 [1906].
- 3) Bericht der Firma Schimmel & Co. **1886**, I, 5.
- 4) Bericht der Firma Schimmel & Co. **1897**, I, 12.
- 5) Trommsdorff, Neues Journ. d. Pharmazie **23**, I, 7 [1831].
- 6) Grimaux u. Ruotte, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **68**, 928 [1869]. — Pomeranz, Monatshefte f. Chemie **11**, 101 [1890]. — Power u. Kleber, Pharmaz. Revue **14**, 101 [1896].
- 7) Bericht der Firma Schimmel & Co. **1888**, II, 43.
- 8) Bericht der Firma Schimmel & Co. **1899**, I, 31. — Molle, Diss. Basel 1903.
- 9) Keimatsu, Journ. of the Pharm. Soc. of Japan **1903**, No. 253.
- 10) Power u. Lees, Journ. Chem. Soc. **85**, 629 [1904].
- 11) von Soden u. Treff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 1094 [1904].
- 12) Bericht der Firma Schimmel & Co. **1903**, II, 17.
- 13) Thoms u. Fendler, Apoth.-Ztg. **14**, 562 [1899]; Archiv d. Pharmazie **238**, 680 [1900].
- 14) Meyer u. von Reiche, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **47**, 224 [1843]. — Brunn, Proc. Wiscon. Pharm. Assoc. **1893**, 36.
- 15) Bonastre, Trommsdorffs Neues Journ. f. Pharmazie **11**, I, 127 [1825]; Journ. de Pharm. **11**, 187 [1825]; **13**, 466 [1827]. — Oeser, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **31**, 277 [1864]. — Bericht der Firma Schimmel & Co. **1889**, I, 39; **1904**, I, 80.
- 16) Markoe, Pharm. Journ. London [3] **8**, 1005 [1878]. — Power u. Kleber, Pharmaz. Rundschau New York **13**, 60 [1895]. — Mittmann, Archiv d. Pharmazie **227**, 529 [1889].
- 17) Bericht der Firma Schimmel & Co. **1903**, II, 13.
- 18) Bericht der Firma Schimmel & Co. **1904**, II, 13.
- 19) Bericht der Firma Schimmel & Co. **1905**, I, 86; **1910**, II; Chem. Centralbl. **1910**, II, 1755.
- 20) Erdmann, Journ. f. prakt. Chemie [2] **56**, 143 [1897]. — Umney, Pharmac. Journ. London [3] **25**, 950 [1895]. — Verley u. Boelsing, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 3354 [1901]. — Bericht der Firma Schimmel & Co. **1903**, I, 53. — Spurge, Pharmac. Journ. **70**, 701 [1903]. — Bericht der Firma Schimmel & Co. **1903**, II, 52. — Thoms, Archiv d. Pharmazie **241**, 592 [1903].
- 21) Jahresber. d. Botan. Gartens von Buitenzorg **1898**, 28.
- 22) van Romburgh, Acad. Wissensch. Amsterdam **1900**, 446.
- 23) Walter Busse, Über Heil- und Würzpflanzen Deutsch-Ostafrikas 1904.
- 24) Bourquelot u. Hérissé, Journ. de Pharm. et de Chim. [6] **18**, 369 [1903].
- 25) Bericht der Firma Schimmel & Co. **1904**, I, 71.
- 26) Altan, Pharmaz. Post **37**, 713 [1904]; Chem. Centralbl. **1905**, I, 266.
- 27) Lewinsohn, Archiv d. Pharmazie **244**, 418 [1906].
- 28) Power u. Salway, Journ. Chem. Soc. **91**, 2041 [1907].
- 29) Berichte der Firma Schimmel & Co. **1908**, II; Chem. Centralbl. **1909**, I, 23.
- 30) Berichte der Firma Schimmel & Co. **1909**, I; Chem. Centralbl. **1909**, I, 1564.
- 31) Haensel, Geschäftsbericht **1908/09**; Chem. Centralbl. **1909**, I, 1477.
- 32) Pilgrim, Pharmac. Weekblad **46**, 50 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, I, 534.
- 33) Berichte der Firma Schimmel & Co. **1910**, I; Chem. Centralbl. **1910**, I, 1720.
- 34) Berichte der Firma Schimmel & Co. **1910**, II; Chem. Centralbl. **1910**, II, 1757.
- 35) Canzoneri, Gazzetta chimica ital. **27**, II, 1 [1897]. — Wehmer, Die Pflanzenstoffe 1911. S. 601.

Bildung: Entsteht bei der Destillation von Olivil oder Pyrolivilsäure [aus dem Harz des Olivenbaumes] (?)¹⁾. Eugenol bildet sich aus Coniferylalkohol durch Behandlung mit Natriumamalgam²⁾. Entsteht aus dem Gein, einem Eugenolglykosid, welches sich in der Wurzel von *Geum urbanum* findet, durch Einwirkung eines spezifischen Enzyms, Gease, das in derselben Wurzel vorkommt³⁾.

Isolierung aus ätherischen Ölen: Nach der Abscheidung des Eugenols mittels 3proz. Kalilauge usw. unterwirft man die erhaltenen Rohphenole der fraktionierten Destillation und benutzt zur Prüfung die zwischen 250—255° siedenden Anteile. Von chemischen Reaktionen ist hervorzuheben, daß Eisenchlorid mit Eugenol in alkoholischer Lösung eine blaue Färbung gibt. Zur weiteren Identifizierung dient das Acetat, Schmelzp. 31°, und das Benzoat, Schmelzp. 69—70°.

Reaktionen: Löst man 1 ccm Eugenol in 5 ccm Essigsäureanhydrid und gibt dazu etwas geschmolzenes Chlorzink, so entsteht eine blaßgelbe Färbung, die beim Stehen verschwindet. Mit 1 Tropfen konz. Schwefelsäure wird die Lösung erst braun, dann schnell purpurn, schließlich weinrot⁴⁾. Gibt man gleiche Mengen Eugenol und konz. Schwefelsäure in einem trockenen Reagensglase zusammen, so erhält man nach dem Erkalten eine fast schwarze feste Masse, die in dünner Schicht rot erscheint. Gibt man auf 10 Tropfen Eugenol 1 Tropfen konz. Schwefelsäure, so wird die Mischung zuerst violettrot, dann blauviolett⁵⁾. Gibt man zu wenig Eugenol die 2—2½fache Menge einer 10proz. Lösung von Mercurisulfat in 25proz. Schwefelsäure, so erscheint ein schwaches, eine Zeitlang andauerndes Violett⁶⁾. Mit Vanillin und Salzsäure entsteht Rotfärbung⁷⁾.

Zur **quantitativen Bestimmung** des Eugenols im Nelkenöl empfiehlt Thoms die Darstellung und Wägung des Benzoyl Eugenols⁸⁾. Verley und Bölsing empfehlen zur Bestimmung des Eugenols die Veresterung mit Acetanhydrid und Pyridin als Katalysator⁹⁾. Nach Umney bringt man eine bestimmte Menge Nelkenöl in ein Schimmelsches Cassiakölbchen mit graduiertem Hals, setzt 10proz. wässrige Kalilauge hinzu und erwärmt. Nach dem Abkühlen auf 15° wird mit Wasser aufgefüllt, das nicht in Reaktion getretene Öl wird in den Hals getrieben und sein Volumen abgelesen¹⁰⁾. Durch vorhergehendes Verseifen des im Nelkenöl enthaltenen Aceteugenols und Anbringung einer Korrektur soll sich diese Methode auf 2% Genauigkeit bringen lassen¹¹⁾. Schimmel & Co. empfehlen als Verbesserung der Methode Anwendung von 5- oder auch 3proz. Natronlauge¹²⁾. Thoms hat seine Methode dahin abgeändert, daß man zunächst 5 g Nelkenöl mit 20 g 15proz. Natronlauge ½ Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Auf der Flüssigkeit scheidet sich alsbald das Sesquiterpen ab. Man trennt durch einen Scheidetrichter diese Schicht ab und benzoylet das in der alkalischen Lösung befindliche Eugenol¹³⁾. Nach einer neueren Methode wird das Eugenol zunächst als Eugenolnatrium dem ätherischen Öl entzogen, dann nach dem Ansäuern das Eugenol selbst mit Pentan ausgeschüttelt. Nach Vertreibung des Pentans kann das Eugenol als solches gewogen werden¹⁴⁾.

Physiologische Eigenschaften: Das Eugenol widersteht im Körper den oxydativen Angriffen des Organismus. Es verläßt den Tierkörper zum größeren Teil in Form einer sehr unbeständigen Ätherschwefelsäure, zum geringen Teil in ungebundenem Zustand. Die toxische Wirkung scheint nicht bedeutend zu sein¹⁵⁾¹⁶⁾. Ein mittelgroßer Hund vertrug täglich

1) Sobrero, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **54**, 88 [1845].

2) Tiemann, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **9**, 418 [1876].

3) Bourquelot u. Hérissé, *Compt. rend. de l'Acad. des Sc.* **140**, 870 [1905].

4) Chapman, *The Analyst* **25**, 313 [1900]; *Chem. Centralbl.* **1901**, I, 205.

5) Klunge, *Zeitschr. f. analyt. Chemie* **23**, 76 [1884].

6) Burgess, *The Analyst* **25**, 256 [1900]; *Chem. Centralbl.* **1900**, II, 1164.

7) Hartwich u. Winkel, *Archiv d. Pharmazie* **242**, 464 [1904].

8) Thoms, *Zeitschr. f. analyt. Chemie* **30**, 738 [1891].

9) Verley u. Bölsing, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **34**, 3359 [1901].

10) Umney, *Pharmac. Journ. London* [3] **25**, 950 [1895].

11) Spurge, *Pharmac. Journ.* [4] **16**, 70, 757 [1903]; *Chem. Centralbl.* **1903**, II, 1093.

12) Bericht der Firma Schimmel & Co. **1903**, II, 52.

13) Thoms, *Archiv d. Pharmazie* **241**, 601 [1903].

14) Reich, *Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm.* **16**, 497 [1908]; **18**, 401 [1909]; *Chem. Centralbl.* **1908**, II, 1895; **1909**, II, 1704.

15) Kühling, *Inaug.-Diss. Berlin* 1887; *Centralbl. f. d. med. Wissensch.* **1888**, 27.

16) Giacosa, *Annali di Chimie e Farmacol.* **4**, Ser. III, 273 [1886]; *Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie* **16**, 80 [1886].

7—8 g. Danach trat regelmäßig starke Polyurie auf, zuweilen auch Durchfall¹⁾. Vom Menschen werden 3 g in geteilten Dosen innerhalb 12 Stunden ohne nennenswerte Störung vertragen. Größere Dosen bewirkten Schwindel und rauschartigen Zustand. Die fäulniswidrige Wirkung des Eugenols übertrifft die des Phenols. 0,25% verhindern die Fäulnis von Harn und von Bouillon²⁾.

Physikalische Eigenschaften: Nach Nelken riechendes Öl. Siedep. 251°, $D_8 = 1,063$). Siedep._{723,5} = 246°, Siedep.₇₆₀ = 247,5°, $D_0 = 1,0779$, $D_{18,5} = 1,0630$ ⁴⁾). Siedep. 253—254°⁵⁾, $D_{14} = 1,0703$ ⁶⁾, Siedep.₁₂₋₁₃ = 128—129°; Siedep. 250—251°. $D_{15} = 1,072$ ⁷⁾). Siedep.₁₅ = 127°⁸⁾. $D_{14,5} = 1,072$, $n_\alpha = 1,5385$, $n_d = 1,5439$, $n_\beta = 1,5574$, $n_\gamma = 1,5692$; $MR = 48,3$, (ber. 47,7)⁹⁾. Siedep.₁₂₋₁₃ = 123°, Siedep.₇₄₉ = 252°¹⁰⁾, Siedep._{i.D.} = 253,5°, $D_4^1 = 1,0785$, $D_{15}^{15} = 1,0696$, $D_{25}^{25} = 1,0633$. Magnetisches Drehungsvermögen 18,72 bei 15,8°¹¹⁾. Molekulare Verbrennungswärme 1286,9 Cal.¹²⁾. Dielektrizitätskonstante 6,0¹³⁾. Destillationsgeschwindigkeit mit Wasserdampf¹⁴⁾. $D_{15} = 1,0702$. Siedep.₇₄₇ = 253—254°, $n_D^{19} = 1,54205$. Benzoat Schmelzp. 69—70°¹⁵⁾. Siedep. 244,5°. $D_{20} = 1,0689$; $n_D = 1,54437$. Verbrennungswärme 1304 Cal. Spezifische Wärme 0,5024¹⁶⁾. Molekulare, magnetische Empfindlichkeit = $-1063 \cdot 10^{-7}$, berechnet $-1072 \cdot 10^{-7}$ ¹⁷⁾.

Chemische Eigenschaften: Durch Oxydation mittels Chromsäure verbrennt das Eugenol vollständig zu Kohlensäure und Essigsäure¹⁸⁾. Durch Oxydation mittels $KMnO_4$ entsteht Vanillinsäure¹⁹⁾. Bei der Oxydation des Methyleugenols mittels $KMnO_4$ erhält man Veratrumssäure²⁰⁾. Aus dem Eugenoläthyläther entsteht durch Oxydation mit Chromsäuregemisch Methyläthylprotocatechusäure¹⁸⁾. Durch Oxydation des Aceteugenols mittels $KMnO_4$ in essigsaurer Lösung entsteht Acet- α -homovanillinsäure und weiter Acetvanillinsäure²¹⁾. Überführung in Propylbrenzcatechin¹⁵⁾. Bei der Entmethylierung von Eugenol wird die Allylseitenkette angegriffen²²⁾. Aus Hüblscher Lösung absorbiert Eugenol 6 Atome J, aus Wallerscher Lösung 2 Atome Jod²³⁾. Durch Schmelzen mit Ätzkali wird Eugenol im wesentlichen in Isoeugenol umgelagert²⁴⁾. Durch den Glycerinauszug von *Russula delica* wird das Eugenol zu Dehydrodieugenol $C_{20}H_{22}O_4$, Schmelzp. 105—106°, oxidiert. Dasselbe Produkt entsteht durch Einwirkung von $FeCl_3$ -Lösung²⁵⁾. Durch Erhitzen von Eugenol in 20proz. Natronlauge mit Formaldehyd auf 60° entsteht Eugenolalkohol. Nadeln aus Petroläther. Schmelzp. 37—38°²⁶⁾. Als schwaches Phenol wird es der ätzalkalischen Lösung durch Äther usw. entzogen und durch Wasserdampf abgeblasen²⁷⁾.

1) Kühling, Inaug.-Diss. Berlin 1887; Centralbl. f. d. med. Wissensch. 1888, 27.

2) Giacomini, Annali di Chimie e Farmacol. 4, Ser. III, 273 [1886]; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie 16, 80 [1886].

3) Oeser, Annalen d. Chemie u. Pharmazie 131, 279 [1864].

4) Wassermann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie 179, 369 [1875].

5) Jahrb. d. Pharmazie 1893, 462.

6) Tiemann u. Kraatz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft 15, 2066 [1882].

7) Bertram u. Gildemeister, Journ. f. prakt. Chemie [2] 39, 352 [1889].

8) Fournier, Bulletin de la Soc. Chim. [4] 7, 27 [1910].

9) Eykman, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft 23, 862 [1890].

10) Erdmann, Journ. f. prakt. Chemie [2] 56, 146 [1897].

11) Perkin, Journ. Chem. Soc. 69, 1247 [1896].

12) Stohmann, Zeitschr. f. physikal. Chemie 10, 415 [1892].

13) Mathews, Journ. of Physical Chem. 9, 641 [1905]; Chem. Centralbl. 1906, I, 224.

14) Hardy u. Richens, The Analyst 32, 197 [1907]; Chem. Centralbl. 1907, II, 560.

15) Walbaum, Journ. f. prakt. Chemie [2] 68, 238 [1903].

16) Frankforter u. Lando, Journ. Amer. Chem. Soc. 27, 641 [1905].

17) Pascal, Bulletin de la Soc. chim. [4] 5, 1118 [1909].

18) Wassermann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie 179, 369, 387 [1875].

19) Erlenmeyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft 9, 273 [1876].

20) Graebe u. Borckmann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie 158, 282 [1871]. — Bertram u. Gildemeister, Journ. f. prakt. Chemie [2] 39, 354 [1889].

21) Tiemann u. Nagai, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft 10, 201 [1877].

22) Delange, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. 130, 659 [1900].

23) Ingle, Journ. Soc. Chem. Ind. 23, 422 [1904]; Chem. Centralbl. 1904, II, 506.

24) Graebe u. Kraft, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft 39, 797 [1906].

25) Cousin u. Hérissey, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. 146, 1413 [1908]; Journ. de Pharm. et de Chim. [6] 28, 49 [1908]; Chem. Centralbl. 1908, II, 508.

26) Manasse, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft 35, 3845 [1902].

27) Störmer u. Kippe, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft 36, 3994 [1903].

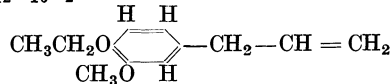
Eugenol wird in ätherisch-salzsaurer Lösung durch Sonnenlicht nicht polymerisiert¹⁾. Durch Reduktion mittels Platinschwarz entsteht **Dihydroeugenol** $(\text{CH}_3\text{O})(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_3(\text{C}_3\text{H}_7)$. Siedep.₁₅ = 124°; Siedep. 246—248°²⁾.

Salze und Derivate: $\text{Ba}(\text{OC}_{10}\text{H}_{11}\text{O})_2$. Blättchen, wenig löslich in kaltem Wasser³⁾. — **Lithium-eugenolat** $(\text{LiO})\text{C}_9\text{H}_8(\text{OCH}_3)$. Aus Alkohol gut kristallisiertes Salz. Nur im Vakuum haltbar⁴⁾. — **Blei-eugenolat** $\text{Pb}[\text{OC}_9\text{H}_8(\text{OCH}_3)]_2$. Undeutlich kristallinisch, sehr hoch schmelzend. Wird durch Wasser zersetzt⁴⁾.

Eugenol-hexamethylentetramin $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot (\text{CH}_3\text{O})(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_3(\text{C}_3\text{H}_5)$. Nach Nelken riechende Krystalle. Schmelzpt. 80—85°⁵⁾.

Eugenol-methyläther s. diesen S. 654.

Eugenol-äthyläther $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_2$



Entsteht aus Äthylbromid, Eugenol und Kalilauge⁶⁾. Flüssig. Siedep. 254°, $D_0 = 1,0260$, $D_{18,5} = 1,0117$ ⁶⁾, $D = 1,021$, $t^0 = 9,5$, $\text{MG} = 192$, $\text{MV} = 188,1$, $n_\alpha = 1,5256$, $n_d = 1,5301$, $n_\beta = 1,5426$, $n_\gamma = 1,5529$, $\text{MR} = 58,1$, (ber. 57,2)⁷⁾.

Polymer Eugenol-äthyläther $(\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_2)_x$. Entsteht bei der Destillation von Eugenoläthyläther. Aus Alkohol Blättchen. Schmelzpt. 125°. Sublimierbar⁶⁾.

Eugenol- β -bromäthyläther $\text{C}_3\text{H}_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Br})$. Entsteht aus Eugenol, Äthylbromid und Natronlauge. Aus verdünntem Alkohol weiße Krystalle. Schmelzpt. 26 bis 27°. Siedep.₇ = 160—170°⁸⁾.

Eugenol-vinyläther $\text{C}_3\text{H}_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)(\text{OCH}:\text{CH}_2)$. Entsteht aus dem β -Bromäthyläther durch Destillation über Ätzkali. Flüssig. Siedep. 260—262°⁸⁾.

Eugenol-propyläther $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_2 = (\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})(\text{CH}_3\text{O})\text{C}_6\text{H}_3(\text{C}_3\text{H}_5)$. Siedep. 263—265°, $D_{16} = 1,0024$ ⁹⁾. Siedep. 270,5°, $D_{15} = 1,0032$ ¹⁰⁾. Wird durch verdünnte KMnO_4 -Lösung in Methylpropylprotocatechusäure übergeführt.

Eugenol-isopropyläther $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_2 = [(\text{CH}_3)_2\text{CHO}](\text{CH}_3\text{O})\text{C}_6\text{H}_3(\text{C}_3\text{H}_5)$. Siedep. 252 bis 254°, $D_{17} = 0,999$ ⁹⁾.

Eugenol-allyläther $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_2 = (\text{C}_3\text{H}_5\text{O})(\text{CH}_3\text{O})\text{C}_6\text{H}_3(\text{C}_3\text{H}_5)$. Siedep. 267—270°, $D_{15} = 1,018$ ⁹⁾.

Eugenol-isobutyläther $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_2 = (\text{C}_4\text{H}_9\text{O})(\text{CH}_3\text{O})\text{C}_6\text{H}_3(\text{C}_3\text{H}_5)$. Siedep. 272—274°, $D_{15} = 0,985$ ⁹⁾.

Eugenol-isoamyläther $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_2 = (\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O})(\text{CH}_3\text{O})\text{C}_6\text{H}_3(\text{C}_3\text{H}_5)$. Siedep._{746,5} = 300,6 bis 301,7°, nicht unzersetzt. $D_{14,8} = 0,97291$, $n_d = 1,51284$, $\text{MR} = 71,76$ (ber. 70,36)¹¹⁾.

Eugenol-hexyläther $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_2 = (\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O})(\text{CH}_3\text{O})\text{C}_6\text{H}_3(\text{C}_3\text{H}_5)$. Siedep. 296—300°⁹⁾.

Acetonyl-eugenol $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_3 = (\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{O})(\text{CH}_3\text{O})\text{C}_6\text{H}_3(\text{C}_3\text{H}_5)$. Entsteht beim Erwärmen von Eugenol und Chloraceton, gelöst in Alkohol, mit KOH. Gelbbraunes Öl, nicht destillierbar¹²⁾.

Eugenol-methylenäther, Safrol s. dieses S. 660.

Dieugenol-äthylenäther $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{O}_4 = (\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_9\text{H}_8\text{O})_2\text{C}_2\text{H}_4$. Schuppen. Wenig löslich in kaltem Alkohol und Äther⁹⁾.

Dieugenol-isopropylenäther $\text{C}_{23}\text{H}_{28}\text{O}_4$. Nadeln. Schmelzpt. 56—58°⁹⁾.

Dieugenol-normal-propylenäther $\text{C}_{23}\text{H}_{28}\text{O}_4$. Rhombische Prismen. Schmelzpt. 82,5°⁹⁾.

Eugenol-pikryläther $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_8 = [(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_2\text{O}](\text{CH}_3\text{O})\text{C}_6\text{H}_3(\text{C}_3\text{H}_5)$. Entsteht aus Eugenol und Pikrylchlorid. Aus Eisessig feine gelbe Nadeln. Schmelzpt. 92—93°¹²⁾

1) Francesconi u. Puxeddu, Gazzetta chimica ital. **39**, I, 203 [1909].

2) Fournier, Bulletin de la Soc. chim. [4] **7**, 27 [1910].

3) Williams, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **107**, 241 [1858].

4) Frankforter u. Lando, Journ. Amer. Chem. Soc. **27**, 642 [1905].

5) Moschatos u. Tollens, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **272**, 285 [1893].

6) Wassermann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **179**, 375 [1875].

7) Eykman, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 862 [1890].

8) Wohl u. Berthold, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **43**, 2179—2181 [1910].

9) Cahours, Jahresber. d. Chemie **1877**, 580.

10) Pond, Maxwell u. Norman, Journ. Amer. Chem. Soc. **21**, 960 [1899].

11) Costa, Gazzetta chimica ital. **19**, 496 [1889].

12) Einhorn u. Hofe, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 2465 [1894].

13) Einhorn u. Frey, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 2458 [1894].

Eugenol-2, 4-dinitrophenyläther $C_{16}H_{14}N_2O_6 = [(NO_2)_2C_6H_3O](CH_3O)C_6H_3(C_3H_5)$. Entsteht aus Eugenol und Chlor-2, 4-dinitrobenzol. Aus Alkohol gelbe Nadeln. Schmelzp. 114 bis 115° 1).

Eugenol-schwefelsäure $C_{10}H_{12}O_5S = [(OH)SO_2O](CH_3O)C_6H_3(C_3H_5)$. Entsteht aus Eugenol und Chlorsulfonsäure. **Kaliumsalz**. Schmelzp. 203° unter Zersetzung²⁾. **Äthylester**. Siedep. 240° unter Zersetzung³⁾.

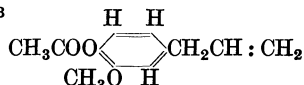
Eugenol-phosphit $C_{10}H_{13}PO_4 = [(OH)_2PO](CH_3O)C_6H_3(C_3H_5)$. Entsteht neben Eugenolanhydrid beim Erwärmen von Eugenol mit dem gleichen Volumen PCl_3 . Gelbes Pulver⁴⁾.

Eugenol-phosphorsäure $C_{10}H_{13}O_5P = [PO(OH)_2O](CH_3O)C_6H_3(C_3H_5)$. Entsteht aus Eugenol und $POCl_3$. Wasserhaltig, aus Benzol oder Äther feine Nadelchen. Schmelzp. $46-50^\circ$. Wasserfrei aus Benzol kurze derbe Prismen. Schmelzp. 105° , an der Luft zerfließlich⁵⁾.

Trieugenol-phosphat $C_{30}H_{33}PO_7 = PO[O(CH_3O)C_6H_3(C_3H_5)]_3$. Entsteht aus Eugenol und $POCl_3$. Braungelbes Öl¹⁾.

Eugenol-formiat $C_{11}H_{12}O_3 = (HCOO)(CH_3O)C_6H_3(C_3H_5)$. Entsteht aus Eugenol, Ameisensäure und Phosgen in Pyridinlösung. Farblose Flüssigkeit. Siedep.₂₀ = 150° 6).

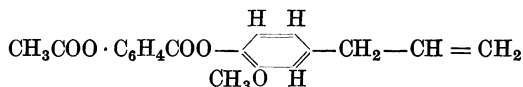
Eugenol-acetat $C_{12}H_{14}O_3$



Vorkommen: Im Nelkenöl⁷⁾.

Entsteht aus Eugenol und Essigsäureanhydrid beim Kochen⁸⁾, oder in Gegenwart von konz. Schwefelsäure, Acetylchlorid, Natriumacetat, Pyridin oder Chlorzink in der Kälte⁹⁾. Aus Alkohol rhombische, farblose Tafeln. Schmelzp. $30-31^\circ$. Siedep. 270° 8). $D_{15} = 1,08427$). Schmelzpunkt 29° , Siedep._{8,5} = $145-146^\circ$, Siedep.₇₅₂ = $281-282^\circ$, Siedep.₇₅₀ = $278-279^\circ$ 9). Molekulare Verbrennungswärme $1498,5 \text{ Cal.}$ 10). Mit Wasserdämpfen flüchtig. Durch Oxydation mit Essigsäure und Kaliumpermanganat entstehen Acet- α -homovanillinsäure und darauf Acetvanillinsäure.

Acetsalicylsäureester des Eugenols $C_{19}H_{18}O_5$



Vorkommen: Im Nelkenöl¹¹⁾.

Eugenol-kohlensäurechlorid $(ClCO)(CH_3O)C_6H_3(C_3H_5)$. Entsteht aus Eugenol und Phosgen in Chinolin. Gelbliches Öl. Siedep.₁₇ = 174° 12).

Eugenol-carbonat $C_{21}H_{22}O_5 = CO[O(CH_3O)C_6H_3(C_3H_5)]_2$. Entsteht durch Einleiten von Phosgen in wässrige Eugenolnatriumlösung. Schmelzp. $93-94^\circ$ 13).

Eugenol-glykolsäure $C_{12}H_{14}O_4 = (HOOCCH_2O)(CH_3O)C_6H_3(C_3H_5)$. Entsteht aus Chloressigsäure, Eugenol und Natronlauge¹⁴⁾. Aus siedendem Wasser lange Nadeln. Schmelzpunkt $80-81^\circ$, 75° 15), 94° 16). Aus Wasser kristallisiert die Säure mit 1 Mol. Krystallwasser. Schmelzp. 81° . Schmelzp. der wasserfreien Säure 100° 17). Geht beim Erhitzen mit Kalilauge auf 150° in Isoeugenolglykolsäure über.

1) Einhorn u. Frey, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 2458 [1894].

2) Verley, Bulletin de la Soc. chim. [3] **25**, 46 [1901].

3) Bayer & Co., D. R. P. 73 165.

4) Oeser, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **131**, 280 [1864].

5) Böhringer & Söhne, D. R. P. 98 552; Chem. Centralbl. **1898** II, 950.

6) Einhorn u. Hollandt, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **301**, 113 [1898].

7) Erdmann, Journ. f. prakt. Chemie [2] **56**, 143 [1897].

8) Tiemann u. Nagai, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 202 [1877].

9) Freyss, Chem. Centralbl. **1899** I, 835. — Merck, D. R. P. 103 581; Chem. Centralbl. **1899**, II, 927; D. R. P. 109 445; Chem. Centralbl. **1900**, II, 407.

10) Stohmann, Zeitschr. f. physikal. Chemie **10**, 421 [1897].

11) Erdmann, Journ. f. prakt. Chemie [2] **56**, 152 [1897].

12) Eichhorn, D. R. P. 224 108; Chem. Centralbl. **1910**, II, 518.

13) v. Heyden Nachf., D. R. P. 58 129.

14) Saarbach, Journ. f. prakt. Chemie [2] **21**, 158 [1880]. — Gassmann, Bulletin de la Soc. chim. [3] **15**, 826 [1896].

15) Krafft, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 1870 [1895].

16) Lambling, Bulletin de la Soc. chim. [3] **17**, 360 [1897].

17) Clauser, Monatshefte f. Chemie **22**, 123 [1901].

Eugenol-glucosid $C_{16}H_{22}O_7 = (C_6H_{11}O_5O)(CH_3O)C_6H_3(C_3H_5)$. Entsteht aus Eugenol-kalium und Acetochlorhydrase. Aus Wasser Nadeln. Schmelzp. $132^\circ 1$).

Eugenol-benzoat $(C_6H_5COO)(CH_3O)C_6H_3(C_3H_5)$. Monokline Prismen ²⁾ aus Alkohol. Schmelzp. $67-69^\circ 3$).

Phenylcarbamidsaures Eugenol, Eugenol-phenylurethan $C_{17}H_{17}NO_3 = [NH(C_6H_5)COO](CH_3O)C_6H_3(C_3H_5)$. Entsteht aus Eugenol und Phenylcarbonimid bei 100° . Aus Ligroin Nadeln. Schmelzp. $95,5^\circ 4$).

Eugenol-diphenylurethan $[N(C_6H_5)_2COO](CH_3O)C_6H_3(C_3H_5)$. Entsteht aus Eugenol und Diphenylharnstoffchlorid in Pyridinlösung. Schmelzp. $107-108^\circ 5$).

Dieugenol-bernsteinsäureester $C_{24}H_{26}O_6 = C_2H_4[COO(CH_3O)C_6H_3(C_3H_5)]_2$. Entsteht aus Bernsteinsäurechlorid und Eugenol. Aus Eisessig oder Alkohol treppenförmig angeordnete Prismen. Schmelzp. $89,5-90^\circ 6$).

Eugenol-camphersäureester $C_{20}H_{26}O_5 = (HO_2CC_8H_{14}COO)(CH_3O)C_6H_3(C_3H_5)$. Kristalle. Schmelzp. $115,5^\circ 7$).

Eugenol-pentachlorid, Trichlor-eugenol-dichlorid $C_{10}H_9Cl_5O_2 = (OH)(OCH_3)C_6Cl_3(CH_2 \cdot CHCl \cdot CH_2Cl)$. Entsteht beim Einleiten von Chlor in Eugenol in Chloroformlösung bei starker Kühlung bis zur Sättigung. Krystallartige Masse ⁸⁾.

Trichlor-eugenol-hydroxyd $C_{10}H_{11}Cl_3O_4 = (OH)(OCH_3)C_6Cl_3[CH_2CH(OH)CH_2(OH)]$. Entsteht aus dem Pentachlorid beim Erwärmen mit verdünnter Kalilauge. Amorphes, braunes Pulver ⁸⁾.

Brom-eugenol-bromid $C_{10}H_{12}O_2Br_2 = (OH)(OCH_3)C_6H_2Br(CH_2CHBrCH_3)$. Entsteht unter gewissen Bedingungen bei der Einwirkung von 1 Mol. Brom auf Eugenol in Chloroformlösung bei stark erniedrigter Temperatur. Durch Kochen der Verbindung mit verdünnter Kalilauge geht dieses Dibromid über in

Brom-eugenol-hydroxyd $(OH)(OCH_3)CH_2Br[CH_2CH(OH)CH_3]$. Schmelzp. $79-82^\circ 8$).

Dibrom-eugenol-dibromid $C_{10}H_{10}O_2Br_4 = (OH)(CH_3O)C_6HBr_2(CH_2 \cdot CHBr \cdot CH_2Br)$. Entsteht durch Einwirkung vom Brom auf eine ätherische Lösung von Eugenol. Schmelzp. $118-119^\circ$. Wird durch Kochen mit Alkohol oder wässrigem Aceton nicht verändert, unlöslich in Äther ⁹⁾.

Dibrom-eugenol $C_{10}H_{10}O_2Br_2 = (OH)(OCH_3)C_6HBr_2(CH_2 \cdot CH = CH_2)$. Entsteht aus dem Dibromid durch Kochen mit Zinkstaub in alkoholischer Lösung. Aus Alkohol hexagonale Prismen. Schmelzp. $59^\circ 9$).

Tribrom-eugenol-dibromid $C_{10}H_9O_2Br_5 = (OH)(CH_3O)C_6Br_3(C_3H_5Br_2)$. Entsteht bei der Einwirkung von 1 Mol. Brom auf das Dibrom-eugenol-dibromid im Rohr bei 100° . Amorph ¹⁰⁾.

Tribrom-eugenol $C_{10}H_9O_2Br_3 = (OH)(CH_3O)C_6Br_3(C_3H_5)$. Entsteht aus dem Dibromid durch Kochen mit Zinkstaub. Aus Petroläther Kristalle. Schmelzp. $74^\circ 10$).

Tribrom-eugenol-bromid $C_{10}H_{10}O_2Br_4 = (OH)(CH_3O)C_6Br_3(CH_2CHBrCH_3)$. Entsteht ebenso wie das Brom-eugenolbromid bei Einwirkung von 3 Mol. Brom. Aus Alkohol trikline Kristalle. Schmelzp. $118,5^\circ 8$). Löslich in Äther. Durch Erwärmen mit verdünnter Kalilauge entsteht das

Tribrom-eugenol-hydroxyd $(OH)(OCH_3)C_6Br_3[CH_2CH(OH)CH_3]$. Schmelzp. $137^\circ 8$).

5-Nitro-eugenol $C_{10}H_{11}NO_4 = (CH_3O)(OH)C_6H_2(NO_2)(C_3H_5)$. Entsteht aus Eugenol und rauchender Salpetersäure in abs. Äther. Aus Ligroin große, gelbrote, trikline Kristalle. Schmelzp. $43-44^\circ$. Mit Wasserdämpfen flüchtig ¹¹⁾.

1) Michael, Amer. Chem. Journ. **6**, 340 [1884].

2) Blaß, Chem. Centralbl. **1910**, II, 872.

3) Power u. Salway, Journ. Chem. Soc. **91**, 2041 [1907].

4) Snape, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 2432 [1885].

5) Herzog, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 1834 [1907].

6) Rogow, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **29**, 198 [1897]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 1795 [1897].

7) Schryver, Journ. Chem. Soc. London **75**, 666 [1899].

8) Frankforter u. Lando, Journ. Amer. Chem. Soc. **27**, 641 [1905].

9) Hell u. Chasanowitz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 823 [1885]. —

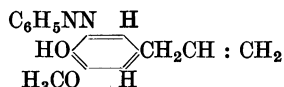
Auwers u. Müller, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 124 [1902].

10) Hell u. Anwandter, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 2085 [1895].

11) Weselsky u. Benedikt, Monatshefte f. Chemie **3**, 388 [1882].

5-Amino-eugenol $C_{10}H_{14}O_2N = (CH_3O)(OH)C_6H_2(NH_2)(C_3H_5)$. Entsteht aus Eugenol-5-azobenzol durch Reduktion mittels Zinn und Salzsäure in alkoholischer Lösung. Aus Ligroin oder kochendem Wasser weiße Schuppen. Schmelzp. 114° 1).

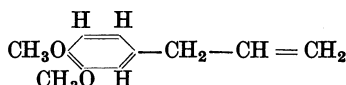
Eugenol-5-azobenzol $C_{16}H_{16}O_2N_2$



Entsteht aus Eugenol und frisch bereiteter Diazobenzollösung in ätzalkalischer Lösung. Aus Alkohol dunkelrote Nadeln. Schmelzp. $76-77^\circ$ 2). Aus sehr verdünntem Alkohol gelbe Blättchen. Schmelzp. $79-80^\circ$, die bei 1stündigem Erhitzen auf 60° in die roten Nadeln, Schmelzp. $75-76^\circ$, übergehen 1).

Eugenolmethyläther.

$C_{11}H_{14}O_2$



Vorkommen: Im Citronellöl (Andropogon Nardus L.) 3), im Maticoöl 4), im ätherischen Öl von Asarum europaeum 5), im kanadischen Schlangenzwurzöl (Asarum canadense L.) 6), im ätherischen Öl von Asarum arifolium 7), im Ylang-Ylangöl 8), im Paracotorindenöl 9), im Rindenöl von Cinnamomum pedatinervium 10), im Culilawanrindenöl (Cinnamomum Culilawan Nees) 11), im kalifornischen Lorbeerbaumöl (Umbellularia californica Nuttall) 12), im Cassieöl (Acacia Cavenia) 13), im Bayblätteröl (Myrcia und Pimenta spec.) 14), im Pimentöl (Pimenta officinalis Lindl.) 15), im Laserpitiumfruchtöl 16), im Öl von Evodia simplex Cordem. (Rutaceae) 17), im Lorbeerblätteröl 18), im ätherischen Holzöl von Dacrydium Franklinii 19), in einem Betelblätteröl von Java 20), im Champacablütenöl (Michelia spec.) 21).

Bildung: Durch Erwärmen von Eugenolnatrium mit Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung entsteht Eugenolmethyläther 22). Durch Methylierung von Bethelphenol 23). Aus Veratrol, Allyljodid und Zinkstaub, $\frac{1}{2}$ Stunde lang gekocht 24).

1) Oddo u. Puxeddu, Gazzetta chimica ital. **35**, I, 62 [1904]; Gazzetta chimica ital. **36**, II, 1 [1906].

2) Borsche u. Streitberger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 4135 [1904].

3) Bericht der Firma Schimmel & Co. **1898**, II, 17; **1899**, II, 20; **1900**, I, 11.

4) Bericht der Firma Schimmel & Co. **1898**, II, 36.

5) Petersen, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 1063 [1888].

6) Power, Diss. Straßburg **1880**; Proc. Amer. Pharm. Assoc. **28**, 464 [1880]; Pharmaz. Rundschau New York **6**, 101 [1888]. — Power u. Lees, Journ. Chem. Soc. **81**, 67 [1902].

7) Miller, Archiv d. Pharmazie **240**, 380 [1902].

8) Bericht der Firma Schimmel & Co. **1903**, I, 79.

9) Wallach u. Rheindorff, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **271**, 300 [1892].

10) Goulding, Diss. London **1903**; Journ. Chem. Soc. **83**, 1097 [1903].

11) Bericht der Firma Schimmel & Co. **1897**, I, 12. — Gildemeister u. Stephan, Archiv d. Pharmazie **235**, 583 [1897].

12) Power u. Lees, Journ. Chem. Soc. **85**, 631 [1904].

13) Bericht der Firma Schimmel & Co. **1903**, II, 17.

14) Markoe, Pharmac. Journ. London [3] **8**, 1005 [1878]. — Power u. Kleber, Pharmaz. Rundschau New York **13**, 60 [1895]. — Mittmann, Archiv d. Pharmazie **227**, 529 [1889].

15) Bericht der Firma Schimmel & Co. **1904**, I, 79.

16) Heinrich Hänsel, Geschäftsbericht **1906**, April—Sept.; Chem. Centralbl. **1906**, II, 1496.

17) Bericht der Firma Schimmel & Co. **1906**, II; Chem. Centralbl. **1906**, II, 1497.

18) Bericht der Firma Schimmel & Co. **1906**, I; Chem. Centralbl. **1906**, I, 1498.

19) Bericht der Firma Schimmel & Co. **1910**, II; Chem. Centralbl. **1910**, II, 1757.

20) Bericht der Firma Schimmel & Co. **1907**, II, 13; Chem. Centralbl. **1907**, II, 1741.

21) Bericht der Firma Schimmel & Co. **1907**, II, 18; Chem. Centralbl. **1907**, II, 1741.

22) Graebe u. Boreckmann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **158**, 282 [1871].

23) Bertram u. Gildemeister, Journ. f. prakt. Chemie [2] **39**, 349 [1889].

24) Moureu, Bulletin de la Soc. chim. [3] **15**, 652 [1896]; Annales de Chim. et de Phys. [7] **15**, 119 [1898].

Zur **Darstellung** aus ätherischen Ölen ist man auf die fraktionierte Destillation angewiesen. Zur Identifizierung stellt man das Tribromid, Schmelzpt. 78—79°, dar, indem man die ätherische Lösung mit Brom versetzt.

Physikalische Eigenschaften: Siedep. 244—245°¹⁾, Siedep.₁₁ = 128—129°, Siedep. 248 bis 249°²⁾. $D_{11} = 1,041$; $n_x = 1,5328$, $n_d = 1,5373$, $n_\beta = 1,5511$, $n_\gamma = 1,5631$; $MR = 53,4$ (ber. 52,6)³⁾. Siedep.₁₄ = 142—145°. $D_{15} = 1,043$, $n_{D_{15}} = 1,5367^4)$, $n_{D_{17}} = 1,5383^5)$.

Chemische Eigenschaften: Bei der Oxydation mittels Kaliumpermanganat entsteht Veratrumsäure neben wenig 4,5-Dimethoxyphenylelessigsäure⁶⁾. Die Reduktion mittels Natrium und abs. Alkohols führt zum Dimethoxy-propyl-benzol $(CH_3O)_2C_6H_3$ (C_9H_7)⁷⁾. Bei der Behandlung mit Mercuriacetat entsteht ein Additionsprodukt $(CH_3O)_2 \cdot C_6H_3 \cdot [C_3H_5(OH)(HgC_2H_3O_2)]$, und zwar ein Gemisch von zwei Isomeren, von denen das eine durch Behandlung mit wässriger KCl-Lösung eine Chlorverbindung gibt $(CH_3O)_2C_6H_3 [C_3H_5(HgCl)(OH)]$. Schmelzpt. 112—113°, löslich in Alkohol, fast unlöslich in Wasser⁴⁾⁸⁾. Durch Einwirkung von alkoholischem Alkali geht der Eugenolmethyläther in den Isoeugenolmethyläther über⁹⁾. Wird durch Bestrahlung bei Gegenwart von Jod nicht verändert¹⁰⁾.

Derivate: Ein isomerer Eugenol-methyläther (?) soll beim Erhitzen von Eugenol mit Baryt und Zink entstehen. Siedep. 237°¹¹⁾.

Bromeugenol-methyläther-dibromid $C_{11}H_{13}Br_2O_2 = (CH_3O)_2C_6H_2Br(CH_2CHBrCH_2Br)$. Entsteht, wenn man die ätherische Methyleugenollösung mit Brom versetzt. Lange, feine Nadeln. Schmelzpt. 77—78°¹²⁾. Dasselbe Bromid entsteht aus Methylchavibetol und Brom.

Bromeugenol-methyläther $C_{11}H_{13}BrO_2 = (CH_3O)_2C_6H_2Br(C_3H_5)$. Entsteht aus dem Bromid durch Behandeln mit Zinkstaub in alkoholischer Lösung. Flüssig. Siedep.₂₀ = 190°. $D_0 = 1,3959$ ¹²⁾.

Dibromeugenol-methyläther $C_{11}H_{12}Br_2O_2 = (CH_3O)_2C_6HBr_2(C_3H_5)$. Entsteht durch Behandlung des Dibromeugenolkaliums mit Jodmethyl. Aus Alkohol. Schmelzpt. 29,5°¹³⁾.

Dibromeugenol-methyläther-dibromid $C_{11}H_{12}Br_4O_2 = (CH_3O)_2C_6HBr_2(C_3H_5Br_2)$. Entsteht durch Bromierung des Dibromeugenol-methyläthers. Aus Alkohol silberglänzende Blättchen. Schmelzpt. 65°¹³⁾.

Eugenol-methyläther-nitrit $C_{11}H_{14}O_2 \cdot N_2O_3$. Entsteht beim Versetzen einer essigsauren Lösung des Methyläthers mit $NaNO_2$. Feine gelbe Nadeln. Schmelzpt. 118°¹⁴⁾, 125°¹⁵⁾. Unlöslich in Wasser. Siehe auch Methyleugenol- α -nitrosit.

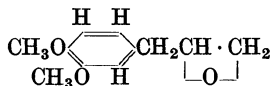
Methyleugenol- α -nitrosit $(OCH_3)_2C_6H_2(CH_2CHNOCH_2NO_2)$. Aus Methyleugenol und HNO_2 . Amorphes Pulver. Schmelzpt. 130° unter Zersetzung¹⁶⁾.

Methyleugenol- β -nitrosit. Entsteht aus dem α -Produkt durch Kochen mit abs. Alkohol. Sirupös.¹⁶⁾

Methyleugenol-monoozonid $C_{11}H_{14}O_2 \cdot O_3$. Entsteht bei 10stündiger Einwirkung von 6proz. Ozon. Dicker Sirup, der in Flamme mäßig heftig verpufft¹⁷⁾.

Methyleugenol-triozonid $C_{11}H_{14}O_2 \cdot O_9$. Entsteht, wenn man eine Lösung von Methyleugenol 10 Stunden mit 15proz. Ozon behandelt. Leicht gelblich gefärbte, halbfeste Masse, die an der Flamme heftig explodiert¹⁷⁾.

- 1) Matsumoto, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 123 [1878].
- 2) Bertram u. Gildemeister, Journ. f. prakt. Chemie [2] **39**, 353 [1889].
- 3) Eykman, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 862 [1890]; Recueil d. travaux chim. des Pays-Bas **14**, 189 [1895].
- 4) Bernardini u. Balbiano, Gazzetta chimica ital. **36**, I 277 [1906].
- 5) Abati, Gazzetta chimica ital. **40**, II, 91 [1910].
- 6) Petersen, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 1062 [1888]. — Luff, Perkin jun. u. Robinson, Journ. Chem. Soc. **97**, 1139 [1910].
- 7) Delange, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **130**, 659 [1900].
- 8) Balbiano u. Paolini, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 3581 [1903].
- 9) Ciamician u. Silber, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 1165 [1890].
- 10) Ciamician u. Silber, Chem. Centralbl. **1909**, I, 1558.
- 11) Church, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **7**, 1551 [1874].
- 12) Wassermann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 236 [1877]; Jahresber. d. Chemie **1879**, 520.
- 13) Hell, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 2083 [1895].
- 14) Petersen, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 1061 [1888].
- 15) Wallach, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **271**, 307 [1892].
- 16) Rimini, Gazzetta chimica ital. **34**, II, 288 [1904].
- 17) Riko Majima, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 3668 [1909].

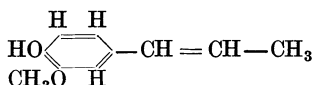
Methyleugenol-oxyd $C_{11}H_{14}O_3$ 

Entsteht aus Methyleugenol und Jod und gelbem Quecksilberoxyd bei Gegenwart von wässerigem Äther und Behandeln des so gebildeten Jodhydrins mit gepulvertem Kalihydrat. Siedep.₁₅ = 165—170°¹).

Isoeugenol, 1¹-Propenyl-phenliol-(3, 4)-3-methyläther.

Mol.-Gewicht 164,1.

Zusammensetzung: 73,12% C, 7,37% H.



Vorkommen: Frei in ätherischen Ölen. Im Ylang-Ylangöl (Cananga odorata)²). Im ätherischen Öl der Muskatnuß von Ceylon³).

Bildung: Es entsteht beim Glühen von Homoferulasäure mit Kalk⁴). Bei 16—20stündigem Erhitzen auf 140° von 5 T. Eugenol mit 12 T. KOH und 18 T. Fuselöl⁵). Aus Eugenol und 10% amyalkoholischem Natrium⁶). Aus Vanillin durch Einwirkung von Magnesium-äthyljodid⁷). Bei der trockenen Destillation des Pinoresinols⁸). Durch Erhitzung von Eugenolkalium auf 200° im Vakuum oder indifferenten Gasatmosphäre⁹).

Zur **Isolierung** aus ätherischen Ölen schüttelt man zunächst mit Natronlauge aus und fraktioniert die Rohphenole im Vakuum. Man fängt die Fraktion 142—147° bei ca. 12 mm Druck auf und identifiziert durch die Acetylverbindung, Schmelzp. 79,8°, oder das Benzoat, Schmelzp. 103—104°. Charakteristisch ist auch das Dibromid des Isoeugenolmethyläthers. Schmelzp. 101—102°.

Reaktionen: Löst man 1 cem Isoeugenol in 5 cem Essigsäureanhydrid und gibt etwas geschmolzenes Chlorzink hinzu, so färbt sich die Lösung hellrosa, mit 1 Tropfen konz. Schwefelsäure rosa, schnell in hellbraun übergehend¹⁰). Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid olivgrün gefärbt.

Dem Isoeugenol sollen **antiseptische Eigenschaften** zukommen¹¹).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Erstarrt im Kältegemisch zu Nadeln. Siedep. 258—262°, $D_{16} = 1,080^4$), $D = 1,09$, $t^0 = 18$, $n_d = 1,5680$. $MR = 49,3$ (ber. 47,7)¹²). Molekulare Verbrennungswärme 1278,1 Cal.¹³). Siedep.₂₀ = 150—152°⁵). Siedep.₁₆ = 140 bis 142°¹⁴). Siedep.₁₂ = 137—140° (synthetisch)⁷). Siedep.₁₀₀ = 193,5° (i. D.), Siedep._{i. D.} = 267,5, $D_4^{15} = 1,0994$, $D_{15}^{15} = 1,0907$, $D_{25}^{25} = 1,0839$. Magnetisches Drehungsvermögen 21,45 bei 19,3°¹⁵). $n_D^{18} = 1,5785^{16}$). Als schwaches Phenol läßt es sich aus alkalischer Lösung durch

1) Fourneau u. Tiffeneau, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **141**, 662 [1905].

2) Bericht der Firma Schimmel & Co. **1901**, II, 57; Chem. Centralbl. **1903**, I, 1087. — Bacon, The Philippine Journ. of Sc. **3**, 65 [1908]; Chem. Centralbl. **1908**, II, 946.

3) Power u. Salway, Journ. Chem. Soc. **91**, 2041 [1907].

4) Tiemann u. Kraaz, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 2063 [1882].

5) Tiemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 2871 [1891]. — Einhorn u. Frey, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 2455 [1894].

6) Gassmann, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **124**, 39 [1897].

7) Béhal u. Tiffeneau, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **132**, 563 [1901]; Bulletin de la Soc. chim. [4] **3**, 308 [1908].

8) Bamberger u. Vischner, Monatshefte d. Chemie **21**, 952 [1900].

9) Fritzsche & Co., D. R. P. 179 948; Chem. Centralbl. **1907**, I, 434.

10) Chapman, The Analyst **25**, 313 [1900]; Chem. Centralbl. **1901**, I, 205.

11) Kobert, Chem. Centralbl. **1907**, I, 419.

12) Eykman, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 862 [1890].

13) Stohmann, Zeitschr. f. physikal. Chemie **10**, 415 [1892].

14) Fournier, Bulletin de la Soc. chim. [4] **7**, 27 [1910].

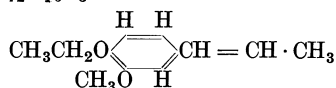
15) Perkin, Journ. Chem. Soc. **69**, 1247 [1896].

16) Abati, Gazzetta chimica ital. **40**, II, 91 [1910].

Äther usw. ausziehen und durch Wasserdampf abblasen¹⁾. Durch Oxydation beim Überleiten über eine glühende Platinspirale entsteht wenig Vanillin²⁾. Durch Oxydation mit Eisenchloridlösung in alkoholischer Lösung entsteht das **Dehydrodiisoeugenol** C₂₀H₂₂O₄. Farblose Nadeln oder flache Blättchen. Schmelzp. 133° (korr.). Durch den Glycerinauszug von *Russula delica* unter Luftdurchleiten entsteht dasselbe Produkt³⁾. Durch Reduktion mittels Platinschwarz entsteht **Dihydroeugenol** (CH₃O)(OH)C₆H₃(C₃H₇). Siedep. 246—248°. Siedep.₁₅ = 124—125°⁴⁾. Durch mehrstündiges Erhitzen von Isoeugenol in Alkohol mit rauchender Salzsäure entsteht **Diisoeugenol** C₂₀H₂₄O₄. Weiße Nadeln. Schmelzp. 180°⁵⁾. Auch durch direktes Sonnenlicht bei Gegenwart von konz. Salzsäure erfolgt Polymerisation⁶⁾.

Derivate: Isoeugenol-methyläther (s. diesen S. 659).

Isoeugenol-äthyläther C₁₂H₁₆O₃



Entsteht aus Isoeugenol und Diäthylsulfat in alkalischer Lösung. Aus Alkohol fast farblose Schuppen. Schmelzp. 64°. Unlöslich in Wasser⁷⁾.

Isoeugenol-propyl-äther C₁₃H₁₈O₂ = (C₃H₇O)(CH₃O)C₆H₃(C₃H₅). Entsteht aus Eugenolpropyläther und alkoholischem Kali oder aus Isoeugenolkalium und Propylbromid. Prismen. Schmelzp. 53—54°. Siedep. 280—281°⁸⁾.

Acetonyl-isoeugenol C₁₃H₁₆O₃ = (CH₃COCH₂O)(CH₃O)C₆H₃(C₃H₅). Gelbes dickflüssiges Öl⁹⁾.

Isoeugenol-pikryläther C₁₆H₁₃N₃O₈ = [(NO₂)₃C₆H₂O](CH₃O)C₆H₃(C₃H₅). Aus Eisessig glänzende gelbe Nadeln. Schmelzp. 145—146°¹⁰⁾.

Isoeugenol-2,4-dinitrophenyläther C₁₆H₁₄N₂O₆ = [(NO₂)₂C₆H₃O](CH₃O)C₆H₃(C₃H₅). Aus abs. Alkohol glänzende gelbe Nadeln. Schmelzp. 129—130°¹⁰⁾.

Isoeugenol-benzoat (C₆H₅COO)(CH₃O)C₆H₃(C₃H₅). Schmelzp. 103—104°¹¹⁾.

Isoeugenol-acetat C₁₂H₁₄O₃ = (CH₃COO)(CH₃O)C₆H₃(C₃H₅). Entsteht aus Isoeugenol und Essigsäureanhydrid. Aus Benzol-Ligroin glänzende rhombische¹²⁾ Nadeln. Schmelzp. 79—80°. Siedep. 282—283°¹³⁾. Molekulare Verbrennungswärme 1489 Cal.¹⁴⁾¹⁵⁾

Di-isoeugenol-diacetat C₂₄H₂₈O₆ = C₂₀H₂₂O₂(OOC₂H₃)₂. Entsteht aus Isoeugenol und 1½ Mol. CH₃COCl bei 54—80°. Aus Alkohol Nadeln. Schmelzp. 150—151°¹³⁾.

Di-isoeugenol = C₂₀H₂₂O₂(OH)₂. Entsteht durch Verseifung des Diacetats durch 5% alkoholisches Kali¹³⁾¹⁵⁾. Entsteht auch durch Erhitzen von Isoeugenol mit starker alkoholischer Salzsäure⁷⁾. Aus verdünntem Alkohol feine Nadeln. Schmelzp. 180—181°, 178°¹⁶⁾, 180°⁵⁾.

Isoeugenol-glykolsäure C₁₂H₁₄O₄ = [HO₂CCH₂O](CH₃O)C₆H₃(C₃H₅). Entsteht durch Umlagerung der Eugenolglykolsäure mittels alkoholischen Kalis oder aus Isoeugenol und Chloressigsäure. Schmelzp. 116°. 1 T. löst sich in 1727 T. Wasser¹⁷⁾. Schmelzp. 92 bis 94°¹⁸⁾.

1) Stoermer u. Kippe, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 3994 [1903].

2) Trillat, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **133**, 823 [1901].

3) Cousin u. Hérissey, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **147**, 247 [1908].

4) Fournier, Bulletin de la Soc. chim. [4] **7**, 27 [1910].

5) Puxeddu, Gazzetta chimica ital. **39**, I, 136 [1909].

6) Puxeddu, Gazzetta chimica ital. **39**, I, 204 [1909].

7) Puxeddu, Gazzetta chimica ital. **39**, I, 134 [1909].

8) Pond, Maxwell u. Norman, Amer. Chem. Journ. **21**, 961 [1899].

9) Einhorn u. Hofe, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 2465 [1894].

10) Einhorn u. Frey, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 2457 [1894].

11) Power u. Salway, Journ. Chem. Soc. **91**, 2042 [1907].

12) Blaß, Chem. Centralbl. **1910**, II, 872.

13) Tiemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 2873 [1891].

14) Stohmann, Zeitschr. f. physikal. Chemie **10**, 421 [1892].

15) Haarmann & Reimer, D. R. P. 57 568. — Merck, D. R. P. 103 581; Chem. Centralbl. **1899**, II, 927; D. R. P. 109 445; Chem. Centralbl. **1900**, II, 407.

16) v. Heyden Nachf., D. R. P. 70 274.

17) Denozza, Gazzetta chimica ital. **23**, I, 554 [1893].

18) Gassmann, Bulletin de la Soc. chim. [3] **15**, 827 [1896]. — Krafft, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 1870 [1895].

Isoeugenol-schwefelsäure $C_{10}H_{12}O_5S = (SO_2OH)(CH_3O)C_6H_3(C_3H_5)$. Das Kaliumsalz entsteht durch 2stündiges Kochen des eugenolschwefelsauren Kaliums mit 10 proz. Kalilauge. Kaliumsalz, Schmelzp. 223°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser¹⁾.

Isoeugenol-phosphorsäure $C_{10}H_{13}O_5P = [PO(OH)_2O](CH_3O)C_6H_3(C_3H_5)$. Entsteht aus der Eugenolphosphorsäure beim Erhitzen mit verdünnter wässriger Kalilauge. Krystallisiert + 1 Mol. H_2O . Schmelzp. 105—106°, wasserfrei 133°²⁾.

Isoeugenol-formiat $C_{11}H_{12}O_3 = (HCOO)(CH_3O)C_6H_3(C_3H_5)$. Siedep.₂₀ = 155—160°³⁾.

Isoeugenol-propionat $C_{13}H_{16}O_3 = (C_2H_5COO)(CH_3O)C_6H_3(C_3H_5)$. Öl. Siedep. 288 bis 292°, Siedep.₄₀ = 181—185°⁴⁾.

Isoeugenol-kohlensäurechlorid $C_6H_3(C_3H_5)(OCH_3)(OCOCl)$. Entsteht aus Isoeugenol und Phosgen in Chinolinlösung. Öl. Siedep.₁₅ = 155—157°⁵⁾.

Isoeugenol-carbonat $C_{21}H_{22}O_5 = CO[O(CH_3O)C_6H_3(C_3H_5)]_2$. Entsteht durch Erhitzen von 1 Mol. Diphenylcarbonat und 2 Mol. Isoeugenol. Schmelzp. 112—113°⁶⁾.

Isoeugenol-dibromid $C_{10}H_{12}O_2Br_2 = (OH)(CH_3O)C_6H_3(CHBr \cdot CHBr \cdot CH_3)$. Entsteht auf Zusatz von Brom in CS_2 zu einer Lösung von Isoeugenol in CS_2 . Ziemlich zersetzlich. Färbt sich an der Luft violett oder blau. Aus Ligroin Prismen. Schmelzp. 94—95°⁷⁾. Aus Benzin silbergraue Krystallflittern. Schmelzp. 95°⁸⁾. Durch Stehenlassen einer mit Wasser versetzten Lösung des Dibromids in Aceton und Eindunsten derselben entsteht

α -Oxy- β -brom-dihydro-iseoeugenol $(OH)(CH_3O)C_6H_3[CH(OH)CHBrCH_3]$. Sirup, der sich auch im Vakuum nicht unzersetzt destillieren läßt⁷⁾.

Monobrom-iseoeugenol-dibromid $C_{10}H_{11}O_2Br_3 = (OH)(CH_3O)C_6H_2Br[(CHBr)_2CH_3]$. Entsteht wie das Isoeugenol-dibromid bei längerer Einwirkung des Broms, z. B. beim Verdunsten der CS_2 -Lösung. Aus Eisessig. Schmelzp. 132—133°⁷⁾. Aus Eisessig oder Benzin. Schmelzp. 138°⁸⁾. Beim Stehenlassen wie oben entsteht

α -Oxy- β -brom-monobrom-dihydro-iseoeugenol $(OH)(CH_3O)C_6H_2Br[CH(OH)CHBrCH_3]$. Aus Eisessig farblose Krystalle. Schmelzp. 135—136°⁷⁾.

5-Monobrom-iseoeugenol $C_{10}H_{11}O_2Br = (OH)(CH_3O)C_6H_2Br(CH = CH - CH_3)$. Entsteht bei der Reduktion des Dibromids mittels Jodwasserstoffsäure. Weißes, amorphes Pulver⁸⁾.

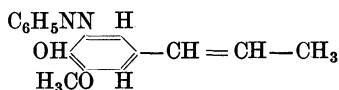
2, 5-Dibrom-iseoeugenol-dibromid $C_{10}H_{10}O_2Br_4 = (OH)(CH_3O)C_6H_2Br_2[(CHBr)_2CH_3]$. Entsteht beim direkten Bromieren des Monobromiseoeugenoldibromids. Aus Benzin und etwas Benzol oder Eisessig dicke, glänzende Krystalle. Schmelzp. 124°⁸⁾, 118—119°⁷⁾.

2, 5-Dibrom-iseoeugenol $C_{10}H_{10}O_2Br_2 = (OH)(CH_3O)C_6H_2Br_2(CH = CH - CH_3)$. Entsteht bei der Reduktion des Dibromids mittels Zink und Bromwasserstoffsäure. Aus Benzol oder Eisessig farblose Nadeln. Schmelzp. 102°⁸⁾.

2, 5, 6-Tribrom-iseoeugenol-dibromid $C_{10}H_9O_2Br_5 = (OH)(CH_3O)C_6H_2Br_3[(CHBr)_2CH_3]$. Entsteht aus dem Tetrabromid durch Erhitzen mit 1 Mol Brom im Einschlußrohr bei Wasserbadtemperatur. Aus Eisessig oder Benzin Nadelchen. Schmelzp. 130°⁸⁾.

2, 5, 6-Tribrom-iseoeugenol $C_{10}H_9O_2Br_3 = (OH)(CH_3O)C_6H_2Br_3(CH = CH - CH_3)$. Entsteht bei der Reduktion des Dibromids mittels Jodwasserstoffsäure in Eisessiglösung oder beim Erhitzen mit wässrigem Aceton. Aus verdünntem Eisessig seideglänzende Nadeln. Schmelzp. 118°⁸⁾.

Isoeugenol-5-azobenzol $C_{16}H_{16}O_2N_2$



Entsteht aus Isoeugenol und frisch bereiteter Diazobenzollösung in ätzalkalischer Lösung. Braunes amorphes Pulver⁹⁾¹⁰⁾.

1) Verley, Bulletin de la Soc. chim. [3] 25, 47 [1901].

2) Böhringer & Söhne, D. R. P. 98 522; Chem. Centralbl. 1898, II, 950.

3) Einhorn u. Hollandt, Annalen d. Chemie u. Pharmazie 301, 114 [1898].

4) Merk, D. R. P. 103 581, 109 445; Chem. Centralbl. 1899, II, 927; 1900, II, 407.

5) Einhorn, D. R. P. 224 108; Chem. Centralbl. 1910, II, 518.

6) v. Heyden Nachf., D. R. P. 99 057; Chem. Centralbl. 1898, II, 1190.

7) Auwers u. Müller, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft 35, 117 ff. [1902].

8) Hell u. Portmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft 28, 2089 [1895]. —

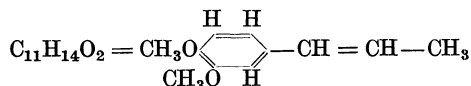
Zincke u. Hahn, Annalen d. Chemie u. Pharmazie 329, 1 [1903].

9) Borsche u. Streitberger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft 37, 4135 [1904].

10) Puxeddu, Chem. Centralbl. 1906, II, 1124.

5 (?) -Nitro-isoegenol $C_{10}H_{11}O_4N = (OH)(CH_3O)C_6H_2(NO_2)(C_3H_5)$. Entsteht aus Isoegenol und Salpetersäure ($D = 1,48$) in Eisessiglösung. Aus Amyl- oder Isobutylalkohol amorphes gelbes Pulver. Zersetzt sich gegen 150° , ohne zu schmelzen¹⁾.

Isoegenol-methyläther



Vorkommen: Im ätherischen Öl von *Asarum arifolium* Michx.²⁾

Darstellung: Entsteht beim Erwärmen von Eugenolmethyläther mit alkoholischem Kali³⁾. Entsteht ferner, wenn man Methylvanillin bei gelinder Hitze auf einen Überschuß von Äthylmagnesiumbromid einwirken läßt⁴⁾. Zur Darstellung methyliert man Isoegenol mittels Dimethylsulfat (Francesconi u. Puxeddu)⁵⁾.

Zur **Isolierung** aus ätherischen Ölen ist man auf die fraktionierte Destillation angewiesen. Zur Identifizierung stellt man das Dibromid vom Schmelzp. $99-101^\circ$ dar.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Flüssig. Siedep. $263^{0,3}$, $260-263^\circ$ (synthetisch)⁴⁾. $D_{11,5} = 1,064$, $n_D = 1,5720$. $MR = 55,0, 52,6$ (ber.)⁵⁾. Siedep.₂₃ = $157-158,5^\circ$. $D_{15} = 1,069$, $n_D^{15,5} = 1,5676$ ⁶⁾. Molekulare Verbrennungswärme $1448,0$ Cal. 7). Bei der Behandlung mit Jod und gelbem Quecksilberoxyd entsteht Dimethoxy-3,4-hydratropaaldehyd, Schmelzp. 44° ⁸⁾. Durch Mercuriacetat entstehen zwei Verbindungen $C_{10}H_{16}O_4$, Schmelzp. $120-121^\circ$ und $88-89^\circ$, die identisch sind mit den aus Methyleugenol und $KMnO_4$ erhaltenen Glykolen⁹⁾, α -Glykol, aus Alkohol glänzende Prismen, Schmelzp. $120-121^\circ$, β -Glykol, aus wässrigem Alkohol glänzende Prismen, Schmelzp. $87,5-88,5^\circ$ ¹⁰⁾. Leitet man in eine ätherische Isoegenolmethylätherlösung Salzsäure bis zur Sättigung, so erhält man daraus den **Methyläther des Diisoegenols**, aus wenig Alkohol und Petroläther Nadelchen. Schmelzp. 106° ¹¹⁾, aus Wasser und Alkohol weiße Nadeln. Schmelzp. 106° ¹²⁾. Setzt man Isomethyleugenol bei Gegenwart von Jod über ein Jahr dem Licht aus, so entsteht gleichfalls **Diisomethyleugenol**, Schmelzp. 96° ¹³⁾. Bei der Oxydation mit Chromsäure-Essigsäure entstehen Methylvanillin und Acetaldehyd, mit $KMnO_4$ Veratrumsäure¹⁴⁾. Durch Reduktion mittels Natrium und Alkohol entsteht 1-Propyl-3,4-dimethoxybenzol. Siedep. $246-247^\circ$ ¹⁵⁾.

Derivate: Isoegenol-methyläther-dibromid $C_{11}H_{14}O_2Br_2 = (CH_3O)_2C_6H_3(CHBr \cdot CHBr \cdot CH_3)$. Entsteht beim Eintröpfeln unter Kühlung von Brom in die Lösung von Isoegenolmethyläther in Äther. Schmelzp. 101° ¹⁶⁾¹⁷⁾. Durch Einwirkung von Aceton und Wasser entsteht daraus

α -Oxy- β -bromdihydro-isoegenol-methyläther $(CH_3O)_2C_6H_3[CH(OH) \cdot CHBr \cdot CH_3]$, weiße Krystalle. Aus Ligroin Schmelzp. 78° ¹⁷⁾.

1) Puxeddu u. Comella, Gazzetta chimica ital. **36**, II, 450 [1906].

2) Miller, Archiv d. Pharmazie **240**, 381 [1902].

3) Ciamician u. Silber, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 1165 [1890]. — Francesconi u. Puxeddu, Gazzetta chimica ital. **39**, I, 207 [1909]. — Mannich u. Jacobsohn, Archiv d. Pharmazie **248**, 151 [1910].

4) Béhal u. Tiffeneau, Bulletin de la Soc. chim. [4] **3**, 309 [1908].

5) Eykman, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 862 [1890].

6) Bernardini u. Balbiano, Gazzetta chimica ital. **36**, I, 279 [1906].

7) Stohmann, Zeitschr. f. physikal. Chemie **10**, 415 [1892].

8) Bougault, Annales de Chim. et de Phys. [7] **25**, 559 [1902].

9) Kolokolow, Berichte d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **29**, 23 [1897]; Chem. Centralbl. **1897**, I, 915.

10) Balbiano, Paolini u. Bernardini, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 3581 [1903]. — Bernardini u. Balbiano, Gazzetta chimica ital. **36**, I, 279 [1906].

11) Tibor Széki, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 2422 [1906].

12) Francesconi u. Puxeddu, Gazzetta chimica ital. **39**, I, 208 [1909].

13) Ciamician u. Silber, Chem. Centralbl. **1909**, I, 1558.

14) Ciamician u. Silber, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 1164 [1890].

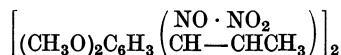
15) Thoms, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 860 [1903].

16) Hell u. Portmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 2090 [1895].

17) Mannich u. Jacobsohn, Archiv d. Pharmazie **248**, 151 [1910].

Isoeugenol-methyläther-pikrat $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{C}_3\text{H}_5) \cdot (\text{OH})\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3$. Rotbraune Nadeln. Schmelzp. 40—45°¹⁾.

Isomethyleugenol-nitrosit $[\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_5]_2$

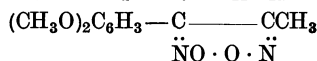


Entsteht, wenn man eine Lösung von Isoeugenolmethyläther in Ligroin mit einer wässrigen Lösung von Natriumnitrit versetzt und dann verdünnte Schwefelsäure hinzutropft²⁾). Unbeständiges Pulver. Schmelzp. 107° unter Zersetzung²⁾.

β -Nitro-isomethyleugenol $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{NO}_4 = (\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_3[\text{CH} : \text{CH}(\text{NO}_2)\text{CH}_3]$. Entsteht bei der Behandlung des Nitrosits mit alkoholischem Kali. Aus Methylalkohol goldgelbe Nadeln. Schmelzp. 72°³⁾.

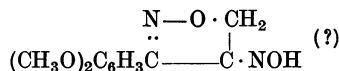
Isomethyleugenol-nitrosochlorid $[\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{NCl}]_2 = [(\text{CH}_3\text{O}) \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}(\text{NO})\text{CHClCH}_3]_2$. Entsteht aus Isomethyleugenol, Amylnitrit und Salzsäure in Eisessiglösung. Aus Benzol + Äther. Schmelzp. 110° unter Zersetzung³⁾.

α -Diisonitroso-isomethyleugenol-superoxyd $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4$



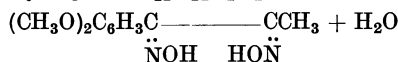
Entsteht aus Isoeugenolmethyläther, gelöst in Eisessig und konz. KNO_2 -Lösung. Aus Alkohol goldgelbe Krystalle. Schmelzp. 118°²⁾.

β -Derivat $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4$



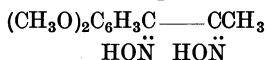
Entsteht durch Kochen des α -Derivates mit konz. alkoholischem Kali. Schmelzp. 171 bis 172° unter Zersetzung²⁾.

α -Diisonitroso-isomethyleugenol $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4$



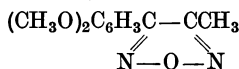
Entsteht beim Behandeln des Superoxydes mit Zinkstaub und Eisessig in abs. alkoholischer Lösung. Aus Alkohol Krystalle. Schmelzp. 112°²⁾.

β -Diisonitroso-isomethyleugenol $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4$



Entsteht aus dem α -Derivat bei mehrstündigem Erhitzen auf oberhalb 112°. Krystalle. Schmelzp. 196°²⁾.

Diisonitroso-isomethyleugenol-anhydrid $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3$

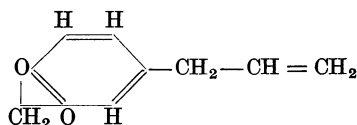
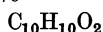


Entsteht aus dem Superoxyd und konz. Salzsäure oder dem α -Diisonitrosomethylisoeugenol und verdünnter Kalilauge. Stäbe. Schmelzp. 75°²⁾.

Safrol, 1²-Propenyl-pheniol-(3,4)-methylenäther.

Mol.-Gewicht 162,1.

Zusammensetzung: 74,03% C, 6,22% H.



¹⁾ Bruni u. Tornani, Chem. Centralbl. **1904**, II, 954.

²⁾ Angeli, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 3996 [1891]. — Malagnini, Gazzetta chimica ital. **24**, II, 19 [1894].

³⁾ Wallach u. Besckke, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **332**, 335 [1904].

Vorkommen: Im ätherischen Öl von *Asarum arifolium* Mich.¹⁾, im japanischen Sternanisöl (*Illicium religiosum* Sieb.)²⁾, im Kobuschiöl (*Magnolia Kobus* D. C.)³⁾, im Sassafrasö (*Sassafras officinalis* Nees.)⁴⁾, im Campheröl (*Laurus camphora*)⁵⁾, im Apopinöl (*Laurus spec.*)⁶⁾, im Zimtblätteröl (*Cinnamomum zeylanicum* Breyne)⁷⁾, im Rinden-⁸⁾ und Blätteröl⁹⁾ von *Cinnamomum Oliveri* Bail., im Rindenöl von *Cinnamomum pedatinervium*¹⁰⁾, im ätherischen Pichurimbohnenöl (*Nectandra Puchury major* Nees und N. P. minor Nees)¹¹⁾, im kalifornischen Lorbeerbaumbblätteröl (*Umbellularia californica* Nutt.)¹²⁾, im Massoyrindenöl (*Massoya spec.*)¹³⁾, im Campherrotöl¹⁴⁾, im ätherischen Öl der Muskatnuß von Ceylon¹⁵⁾, im Rindenöl von *Cinnamomum Mercadoi* Vid.¹⁶⁾, im Wurzelrindenöl von *Cinnamomum zeylanicum* Breyne¹⁷⁾, im Rindenöl von *Atherosperma moschatum* Lab.¹⁸⁾, im Ylang-Ylangöl (*Anonaceae cananga odorata* Hook f. A. Thoms)¹⁹⁾.

Bildung: Synthesenversuch ausgehend von Piperonal und Methylalkohol²⁰⁾.

Zur **Isolierung** aus den ätherischen Ölen ist man auf die Destillation angewiesen. Man fängt die von 230—235° übergehenden Anteile und läßt in einer Kältemischung krystallisieren²¹⁾. Zur **Identifizierung** eignet sich das Pentabromid, Schmelzp. 169—170°, und die Überführung in das Isosafrol durch Kochen mit alkoholischem Kali, wodurch der Siedepunkt auf 254° und das Volumgewicht auf 1,127 steigt. Auch die durch Oxydation mittels KMnO_4 herbeigeführte Bildung von Piperonal ist charakteristisch.

Reaktionen: Löst man 1 ccm Safrol in 5 ccm Essigsäureanhydrid und gibt etwas geschmolzenes Chlorzink hinzu, so färbt sich die Lösung blaßblau, verblassend und allmählich in hellbraun übergehend, mit 1 Tropfen konz. Schwefelsäure hell smaragdgrün, dann braungrün, schließlich bräunlich²²⁾. Mit Vanillin und Salzsäure entsteht Rotfärbung²³⁾.

Physiologische Eigenschaften: Bei Verfütterung zeigt ein großer Hund schon bei 0,75 g Erbrechen. Der größte Teil des eingeführten Safrols wird durch die Lunge unverändert ausgeschieden. Im Harn findet sich bei Hunden wie bei Kaninchen Piperonylsäure. Eine Vermehrung von Ätherschwefelsäure findet nicht statt. Die letale Dose vom Magen aus oder subcutan injiziert beträgt 1,0 g pro Kilogramm, intravenös zugeführt 0,2 g pro Kilogramm Gewicht. Das Safrol wirkt lähmend. Es tritt Narkose ein und schließlich geht das Tier an einer Lähmung des Atemzentrums zugrunde. Läßt man Warmblüter längere Zeit

1) Miller, Archiv d. Pharmazie **240**, 376 [1902].

2) Eykman, Mitteil. d. Deutsch. Gesellschaft f. Natur- u. Völkerkunde Ostasiens **23** [1881]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, Ref. 1720 [1881]; Recueil des travaux d. chim. Pays-Bas. **4**, 32 [1885]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, Ref. 281 [1885]. — Bericht der Firma Schimmel & Co. **1885**, II, 29; **1893**, II, 46. — Tardy, Thèse Paris **1902**; Bulletin de la Soc. chim. [3] **27**, 987 [1902]. — Berichte der Firma Schimmel & Co. **1909**, I; **1910**, I, 99; Chem. Centralbl. **1909**, I, 1565; **1910**, I, 1719.

3) Bericht der Firma Schimmel & Co. **1903**, II, 81.

4) Saint Evre, Annales de Chim. et de Phys. [3] **12**, 107 [1844]; Annalen d. Chemie u. Pharmazie **52**, 396 [1844]. — Power u. Kleber, Pharmaz. Revue **14**, 101 [1896]; Chem. Centralbl. **1897**, II, 42.

5) Bericht der Firma Schimmel & Co. **1885**, II, 7.

6) Keimatzu, Journ. Pharm. Soc. of Japan **1903**, No. 253.

7) Weber, Archiv d. Pharmazie **230**, 232 [1892]; Bericht der Firma Schimmel & Co. **1902**, II, 86.

8) Baker, Pharmaz. Ztg. **42**, 859 [1897].

9) Bericht der Firma Schimmel & Co. **1887**, I, 38.

10) Goulding, Diss. London **1903**; Journ. Chem. Soc. **83**, 1099 [1903].

11) Semmler, Ätherische Öle **4**, 146 [1907].

12) Power u. Lees, Journ. Chem. Soc. **85**, 638 [1904].

13) Bericht der Firma Schimmel & Co. **1888**, II, 43.

14) Bericht der Firma Schimmel & Co. **1902**, II; Chem. Centralbl. **1902**, II, 1207.

15) Power u. Salway, Journ. Chem. Soc. **91**, 2053 [1907].

16) Bacon, Chem. Centralbl. **1909**, II, 1449.

17) Pilgrim, Pharmac. Weekblad **46**, 50 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, I, 534.

18) Flückiger, Pharmaz. Centralhalle **29**, 9 [1888]. — Wehmer, Die Pflanzenstoffe, 1911. S. 234.

19) Bacon, The Philippine Journ. of Sc. **3**, 65 [1908]; Chem. Centralbl. **1908**, II, 946. — Mücke, Der Pflanzler **4**, 257 [1908]; Chem. Centralbl. **1909**, I, 173.

20) Medinger, Monatshefte f. Chemie **27**, 237 [1906].

21) Nakazo Sugiyama, Berichte der Firma Schimmel & Co. **1902**, II, 16.

22) Chapman, The Analyst **25**, 313 [1900]; Chem. Centralbl. **1901**, I, 205.

23) Hartwich u. Winkel, Archiv d. Pharmazie **242**, 464 [1904].

hindurch unter dem Einfluß kleiner Safroldosen, so bewirkt es wie Phosphor hauptsächlich in der Leber und der Niere hochgradige fettige Einlagerung, beobachtet an Katzen und Kaninchen. Eine lokal reizende Wirkung kommt dem Safrol nicht zu¹⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Monokline Krystalle²⁾. Schmelzp. 8°. Siedep. 232°, $D_{18} = 1,0956$ ³⁾, Siedep.₁₆ = 110—111°⁴⁾. $D_0 = 1,1141$ (flüssig)⁵⁾, $D = 1,110$, $t^0 = 12^\circ$, $n_d = 1,5420$; MR = 45,9, ber. = 45,8⁶⁾, $n_d = 1,5728$ ⁷⁾, $n_D^{17} = 1,5430$ ⁸⁾. $D_{15} = 1,1058$ bis 1,1060, $n_D^{17,5} = 1,53917$; Erstarrungspunkt +11,2°⁹⁾, $D_{15} = 1,105—1,107$, $\alpha_D \pm 0^\circ$, $n_D^{20} = 1,536—1,540$. Erstarrungspunkt etwa +11°. Siedep.₇₅₉ etwa 233°¹⁰⁾. Molekulare Verbrennungswärme 1244,7 Cal.¹¹⁾. Dielektrizitätskonstante = 2,52¹²⁾. Sehr beständig gegen Reduktionsmittel. Beim Erwärmen mit alkoholischem Kali entsteht Isosafrol.

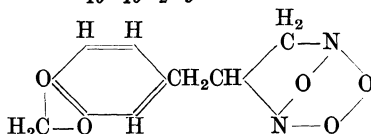
Bei der Oxydation des Safrols mit Permanganat wird Piperonal und Piperonylsäure erhalten¹³⁾. Bei sehr vorsichtiger Oxydation mittels 1/2 proz. Permanganatlösung entsteht zunächst das Methylen-p-m-dioxybenzylglykol ($(CH_2O_2)_2C_6H_3(CH_2CHOHCH_2OH)$) und daraus die α -Homopiperonylsäure ($(CH_2O_2)_2C_6H_3(CH_2COOH)$) neben Piperonal- und Piperonylsäure¹⁴⁾. Durch Einwirkung von Jod und gelbem Quecksilberoxyd entsteht zunächst das Jodhydrin¹⁵⁾, das durch Eisessig und Zinkstaub in Safrol zurückverwandelt wird¹⁶⁾. Bei der Einwirkung von Mercuriacetat entstehen 2 Additionsverbindungen, deren HgCl-Verbindungen sich durch Behandeln der Quecksilberacetatverbindungen mit wässriger NaCl-Lösung darstellen lassen. $(CH_2O_2)_2C_6H_3[C_3H_5(HgCl)(OH)]$, α ein weißes, kristallinisches Pulver. Zersetzungspunkt 170°. β prismatische Nadeln aus Alkohol. Schmelzp. 138°¹⁷⁾. Beide Verbindungen regenerieren Safrol¹⁸⁾. Bei der Reduktion nach Sabatier entstehen Dihydrosafrol, Siedep. 228° und m-Propylphenol¹⁹⁾. Dihydrosafrol, Siedep.₁₄ = 105°, entsteht gleichfalls bei der Reduktion mittels Platinschwarz⁴⁾. Durch 1/2 stündiges Kochen mit konz. Ameisensäure wird Safrol fast gar nicht angegriffen²⁰⁾. Läßt man auf eine Lösung von Safrol in Benzol und Wasser 4 Stunden einen lebhaften Ozonstrom einwirken, so hinterbleibt nach der Zersetzung Homopiperonal ($(CH_2O_2)_2C_6H_3(CH_2CHO)$, Siedep.₁₀ = 143 bis 144°²¹⁾.

Bei der Belichtung in Gegenwart von Jod bleibt Safrol fast ganz unverändert; bei Gegenwart von Benzaldehyd entsteht eine Verbindung C_7H_6O , $C_{10}H_{10}O_2$. Schmelzp. 150—180°²²⁾. Safrol wird auch in ätherisch-salzsaurer Lösung durch Sonnenlicht nicht verändert²³⁾. Trennung von Isosafrol durch die Mercuriacetatreaktion s. bei Methylchavicol S. 596²⁴⁾. Erhitzt man Safrol mit äthylalkoholischem Kali unter Druck auf etwa 150°, so findet Umlagerung in der Seitenkette statt und gleichzeitig Anlagerung von Äthylalkohol unter Bildung von

- 1) Heffter, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **35**, 350 [1895].
- 2) Arzruni, Jahresber. d. Chemie **1876**, 910.
- 3) R. Schiff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 1935 [1884].
- 4) Fournier, Bulletin de la Soc. chim. [4] **7**, 27 [1910].
- 5) Grimaux u. Ruotte, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **152**, 88 [1870].
- 6) Eykman, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 862 [1890]. — Muraoaka, Recueil d. travaux chim. des Pays-Bas **4**, 43 [1885].
- 7) Tiemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 2872 [1891].
- 8) Abati, Gazzetta chimica ital. **40**, II, 91 [1910].
- 9) Bericht der Firma Schimmel & Co. **1902**, I, 102; Chem. Centralbl. **1902**, I, 1060.
- 10) Bericht der Firma Schimmel & Co. **1904**, I, 140.
- 11) Stohmann, Zeitschr. f. physikal. Chemie **10**, 415 [1892].
- 12) Drude, Zeitschr. f. physikal. Chemie **23**, 310 [1897]. — Mathews, Chem. Centralbl. **1906**, I, 224.
- 13) Polek, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 2861 [1889].
- 14) Tiemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 2883 [1891]. — Luff, Perkin jun. u. Robinson, Journ. Chem. Soc. **97**, 1139 [1910].
- 15) Bougault, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **131**, 529 [1900].
- 16) Bougault, Bulletin de la Soc. chim. [3] **25**, 446 [1901].
- 17) Balbiano u. Luzzi, Chem. Centralbl. **1902**, II, 844; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 3579 [1903].
- 18) Balbiano, Paolini u. Luzzi, Gazzetta chimica ital. **36**, I, 273 [1906].
- 19) Henrard, Chem. Weekblad **4**, 630 [1907]; Chem. Centralbl. **1907**, II, 1512.
- 20) Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 2185 [1908].
- 21) Semmler u. Bartelt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 2751 [1908].
- 22) Ciamician u. Silber, Chem. Centralbl. **1909**, I, 1558.
- 23) Francesconi u. Puxeddu, Gazzetta chimica ital. **39**, I, 202 [1909].
- 24) Balbiano, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 1502—1506 [1909].

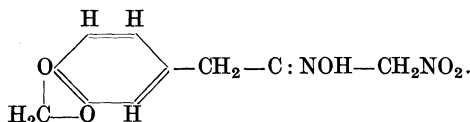
Äthoxymethyl-isoeugenol $(\text{OH})(\text{OCH}_2\text{OC}_2\text{H}_5)\text{C}_6\text{H}_3(\text{C}_3\text{H}_5)$. Siedep.₂₂ = 172° ¹⁾. Durch Erwärmen mit Bromäthyl und Magnesium auf dem Wasserbad entsteht neben Allyl-4-brenzcatechin etwas Chavibetol²⁾. Bei der Einwirkung von Nitrosobenzol auf Safrol entsteht neben Azoxybenzol die Verbindung $(\text{CH}_2\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}:\text{CH}:\text{CH}:\text{NC}_6\text{H}_5)$. Aus Alkohol lichtempfindliche gelbe Nadeln. Schmelzp. 193° ³⁾.

Derivate: α -Safrol-nitrosit $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_5$



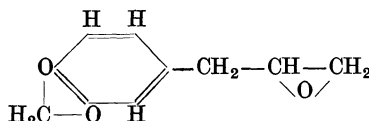
Entsteht beim Einleiten von N_2O_3 in eine ätherische Safrollösung⁴⁾ oder auch durch Eintropfen von verdünnter Schwefelsäure in ein Gemisch von Safrol, gelöst in Ligroin, und NaNO_2 , gelöst in Wasser. Pulver. Schmelzp. gegen 130° unter Zersetzung⁵⁾.

β -Safrol-nitrosit, 1³-Nitro-piperyl-acetoxim $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_5$



Entsteht aus dem α -Nitrosit beim Kochen mit abs. Alkohol⁴⁾, oder beim Kochen 25 proz. Schwefelsäure. Schmelzp. 92° ⁵⁾.

Safrol-oxyd $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_3$

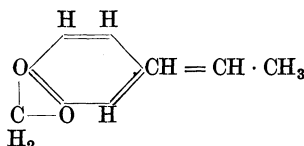
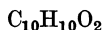


Es entsteht bei der Einwirkung von J und gelbem Quecksilberoxyd auf Safrol in Gegenwart von wässrigem Äther und Behandlung des dabei gebildeten Jodhydrins mit gepulvertem Kalihydrat. Siedep.₁₅ = 160 – 165° ⁶⁾.

Bromsafrol-dibromid $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_2\text{Br}_2 = (\text{CH}_2\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}[\text{CH}_2\text{CHBrCH}_2\text{Br}]$. Entsteht aus Safrol in ätherischer Lösung und Brom. Schmelzp. 54° ⁷⁾.

Safrol-pentabromid $\text{C}_{10}\text{H}_5\text{Br}_5\text{O}_2$ (?) Entsteht bei Einwirkung von Brom auf Safrol. Schmelzp. 169 – 170° ⁸⁾.

Isosafrol, 1¹-Propenyl-phenidiol-(3,4)-methylenäther.



Vorkommen: Vielleicht im Ylang-Ylangöl (*Cananga odorata*)⁹⁾.

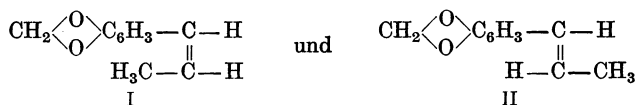
- 1) Pomeranz, D. R. P. 122701; Chem. Centralbl. **1901**, II, 447.
- 2) Grignard, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **151**, 324 [1910].
- 3) Angeli, Alessandri u. Pegna, Atti della R. Accad. dei Lincei [5] **19**, I, 650 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, II, 302.
- 4) Angeli, Gazzetta chimica ital. **23**, II, 127 [1893].
- 5) Angeli u. Rimini, Gazzetta chimica ital. **25**, II, 200 [1895].
- 6) Fourneau u. Tiffeneau, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **141**, 662 [1905].
- 7) Woy, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, Ref. 204 [1890].
- 8) Grimaux u. Ruotte, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **152**, 88 [1869]. — Schiff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 1937 [1884].
- 9) Bacon, The Philippine Journal of Science **3**, 65 [1908]; Chem. Centralbl. **1908**, II, 946.

Bildung: Entsteht aus Safrol bei 24stündigem Erwärmen auf dem Wasserbad mit alkoholischer Kalilauge¹⁾, bei mehrstündigem Erhitzen mit 5% trockenem Natriumäthylat auf 200°²⁾, beim Kochen mit einer 10proz. Lösung von Natrium in Amylalkohol³⁾, beim Erhitzen mit $\frac{1}{5}$ Teil trockenem, gepulvertem Kalis⁴⁾. Entsteht neben Methylenätherhomokaffeesäure beim 5stündigen Kochen von Piperonal mit Propionsäureanhydrid und propionsaurem Natrium⁵⁾. Durch Einwirkung von Magnesiumäthyljodid auf Piperonal entsteht Äthylpiperonylalkohol, der durch Erwärmen Wasser verliert und so in Isosafrol übergeht⁶⁾. Synthese aus Piperonal und α -Brompropionsäureäthylester bei Gegenwart von Zink⁷⁾.

Reaktionen: Löst man 1 ccm Isosafrol in 5 ccm Essigsäureanhydrid und gibt etwas geschmolzenes Chlorzink hinzu, so färbt sich die Lösung zunächst rosa, dann bräunlichrosa, schließlich braun, mit 1 Tropfen konz. Schwefelsäure vorübergehend schwach rosa, beim Stehen rötlich⁸⁾.

Physiologische Eigenschaften: Beim Hund tritt schon bei kleinen Dosen Erbrechen ein. Beim Kaninchen verläßt der größte Teil des Isosafrols den Organismus durch die Lunge. Im Harn läßt sich Piperonylsäure nachweisen. Frösche bieten bei der Vergiftung das Bild einer vollkommenen zentralen Lähmung. Die letale Dose beim Kaninchen beträgt bei intravenöser Applikation 0,3 g pro Kilogramm. Bei mehrfacher Verabreichung kleiner Dosen treten nur nervöse Symptome auf. Eine fettige Entartung der Leber usw. wie beim Safrol tritt nicht auf⁹⁾. Versuche mit Isosafrol an Kaninchen zeigten intensive Wirkung auf das Nervensystem, die Gefäße und Parenchymzellen der lebenswichtigen Bauchorgane. Nach Einatmung, wie auch nach Resorption vom subcutanen Gewebe aus, bewirkt es als hervorstechendste Erscheinung Venenerweiterung. Diese läßt sich beim Menschen bereits durch Aufpinseln hervorrufen. Als Folgeerscheinung der Gefäßveränderungen wurde beim Menschen sehr starker Juckreiz beobachtet¹⁰⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Erstarrt nicht bei -18° . Siedep. 246 bis 248°. Molekulare Verbrennungswärme 1234,5 Cal.¹¹⁾. $D = 1,128$, $t^0 = 12,0^\circ$, $n_D = 1,5763$; MR = 47,6 (ber. 45,8), $D_{11,5} = 1,126$. Siedep. 247—249°¹²⁾. Siedep.₇₆₁ = 254,0 bis 254,5°. Siedep.₄ = 105—106°. $D_{15} = 1,1275$; $n_D^{15} = 1,58066$ ¹³⁾. Siedep.₁₆ = 125—126°¹⁴⁾. Siedep. 244° (synthetisch)⁷⁾. Nach den neuesten Untersuchungen existieren 2 Modifikationen des Isosafrols, ein cis-(I) und ein trans-Isosafrol (II)



Die Trennung der Isomeren gelang bei Aufarbeitung eines Handelsproduktes. Zunächst wurde durch Pikrinsäure das schwerlösliche, bereits bekannte Pikrat der β -Verbindung gefällt. Die völlige Trennung von α - und β -Isosafrol erfolgte sodann durch Destillation mit Wasserdampf im Vakuum, wobei nur Safrol und α -Isosafrol übergehen, während das β -Safrol als Pikrat zurückbleibt. Die auf diese Weise erhaltene α -Verbindung zeigte sich durch Safrol ver-

1) Ciamician u. Silber, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 1160 [1890]. — Eykman, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 859 [1890].

2) Angeli, Gazzetta chimica ital. **23**, II, 101 [1893].

3) Gassmann, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **124**, 40 [1897].

4) Wagner, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **29**, 16 [1897]; Chem. Centralbl. **1897**, I, 914.

5) Moureu, Bulletin de la Soc. chim. [3] **15**, 659 [1896]. — Eykman, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 2749 [1889].

6) Mameli, Gazzetta chimica ital. **34**, II, 409 [1904].

7) Wallach, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **357**, 77 [1907].

8) Chapman, The Analyst **25**, 313 [1900]; Chem. Centralbl. **1901**, I, 205.

9) Heffter, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **35**, 364 [1895].

10) Waldvogel, Münch. med. Wochenschr. **52**, 206 [1905].

11) Stohmann, Zeitschr. f. physikal. Chemie **10**, 415 [1892].

12) Eykman, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 859 [1890].

13) Bericht der Firma Schimmel & Co. **1905**, I, 45. — Semmler, Atherische Öle 1907, S. 149.

14) Fournier, Bulletin de la Soc. chim. [4] **7**, 27 [1910].

unreinigt, welches mittels der Mercuriacetatreaktion entfernt werden konnte. Die reinen Verbindungen zeigten folgende Konstanten:

α-Isosafrol Siedep.₉ = 108,7—109,2°; Siedep._{13,5} = 116,2—116,5°; Siedep.₇₆₀ = 242,2 bis 242,5°; Siedep.₇₄₃ = 241,3—242,5°. $D_{17,5}^{21} = 1,1073$; $n_D^{18} = 1,5678$. Mol.-Refr. gef. 47,55, ber. 45,39. Pikrat nicht beständig.

β-Isosafrol Siedep.₉ = 116,5—117,2°; Siedep._{11,5} = 123°; Siedep.₇₆₈ = 252,4—252,7°; Siedep.₇₄₃ = 251,0—251,3°. $D_{17,5}^{21} = 1,1227$; $n_D^{18} = 1,5786$. Mol.-Refr. gef. 47,93, ber. 45,39. Pikrat Schmelzp. 74°. Durch Addition von Brom liefern beide dasselbe Isosafrolbromid und bei der Oxydation mittels Mercuriacetat dasselbe Glykol¹⁾. Dielektrizitätskonstante²⁾. Molekulare magnetische Empfindlichkeit = $-1015 \cdot 10^{-7}$, berechnet $-1011 \cdot 10^{-7}$ ³⁾. Durch Oxydation entsteht aus Isosafrol zunächst die Piperonylcarbonsäure $(CH_2O_2)C_6H_3(CO_2COOH)$ und aus dieser durch weitere Oxydation Piperonal und Piperonylsäure^{4) 5)}. Die Reduktion des Isosafrols mittels Natrium und abs. Alkohol führt zum Dihydrosafrol $(CH_2O_2)C_6H_3(C_3H_7)$, Öl, Siedep. 228°, und außerdem zum m-Propylphenol $(OH)C_6H_4(C_3H_7)$ ^{5) 6) 7)}. Dieselben Produkte entstehen bei der Reduktion nach Sabatier und Sendrens⁸⁾. Die Reduktion mittels Platinschwarz führt gleichfalls zum Dihydrosafrol, Siedep.₁₄ = 105°⁹⁾. Einwirkung von Mercuriacetat führt zum Glykol $(CH_2O_2)C_6H_3[C_3H_5(OH)_2]$. Schmelzp. 101 bis 102°^{1) 10)}. Bei der Behandlung mit Jod und gelbem Quecksilberoxyd entsteht der Methylen-3, 4-dioxyhydratropaaldehyd¹¹⁾. Isosafrol lagert beim Einleiten von trockenem Salzsäuregas 1 Mol. HCl an. Die entstehende Verbindung tauscht bei Einwirkung von Na-Alkoholat das Halogen gegen den betreffenden Alkylrest aus. Methylat $C_{10}H_{10}O_2 + CH_4O$, Siedep.₅ = 110—112°, $D_{15} = 1,1116$, $n_D^{15} = 1,51619$. Äthylat, Siedep._{3,5} = 110—111°, $D_{15} = 1,0796$, $n_D^{15} = 1,50884$. Amylat, Siedep._{13,5} = 136—137°, $D_{15} = 1,0258$, $n_D^{15} = 1,49775$. Durch Essigsäure entsteht aus dem Methylat ein polymeres Isosafrol. Schmelzp. 90 bis 91°, Siedep.₃ = 220°¹²⁾. Läßt man PCl_5 auf Isosafrol einwirken, so entsteht ein Produkt, das durch Kochen mit starkem alkoholischen Kali in das Keton $(CH_2OO)C_6H_3(COCH_2CH_3)$, Schmelzp. 39° übergeht¹²⁾. Setzt man ein Gemisch von Isosafrol und Benzaldehyd längere Zeit dem Lichte aus, so erhält man eine Verbindung $C_7H_6O \cdot C_{10}H_{10}O_2$, weißes amorphes Pulver. Schmelzp. 170—180°¹³⁾. Trennung von Safrol durch die Mercuriacetatreaktion s. Methylchavicol S. 596¹⁴⁾.

Derivate: Di-isosafrol $(C_{10}H_{10}O_2)_2$. Entsteht bei 5stündigem Erhitzen auf 160° von Isosafrol mit dem gleichen Volumen Alkohol, der mit Salzsäuregas gesättigt ist¹⁵⁾. Dasselbe Produkt entsteht durch langdauernde Bestrahlung in Gegenwart von Jod¹⁶⁾ und durch Einwirkung von PCl_5 auf Isosafrol¹⁷⁾. Feine Nadeln. Schmelzp. 145°.

Methoxymethyl-isoeugenol $C_{11}H_{14}O_3 = (CH_3OCH_2O)(OH)C_6H_3(C_3H_5)$. Entsteht durch 6—8stündiges Erhitzen von Isosafrol mit methylalkoholischem Kali auf 160—170°. Dickes Öl. Siedep.₁₆ = 173°¹⁸⁾.

β-Isosafrol-pikrat $(CH_2O_2)C_6H_3(C_3H_5) \cdot (OH)C_6H_2(NO_2)_3$. Glänzende rote stabile Nadeln. Schmelzp. 73°¹⁹⁾.

1) Hoering u. Baum, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 3076 [1909].

2) Drude, Zeitschr. f. physikal. Chemie **23**, 310 [1897].

3) Pascal, Bulletin de la Soc. chim. [4] **5**, 1118 [1909].

4) Eykmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 859 [1890].

5) Ciamician u. Silber, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 1159 [1890].

6) Delange, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **130**, 660 [1900].

7) Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 1034 [1903].

8) Henrard, Chem. Weekblad **4**, 630 [1907]; Chem. Centralbl. **1907**, II, 1512.

9) Fournier, Bulletin de la Soc. chim. [4] **7**, 27 [1910].

10) Bouschmakin, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 3490 [1891]. — Balbiano u. Luzzi, Chem. Centralbl. **1902**, II, 844; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 3580 [1903].

11) Bougault, Annales de Chim. et de Phys. [7] **25**, 548 [1902].

12) Vorländer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **341**, 28 [1905]. — Bericht der Firma Schimmel & Co. **1905**, I; Chem. Centralbl. **1905**, I, 1470.

13) Ciamician u. Silber, Chem. Centralbl. **1909**, I, 1558.

14) Balbiano, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 1502 [1909].

15) Angeli u. Mole, Gazzetta chimica ital. **24**, II, 127 [1894].

16) Ciamician u. Silber, Chem. Centralbl. **1909**, I, 1557.

17) Hoering u. Baum, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 1914 [1908].

18) Ciamician u. Silber, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 1472 [1892].

19) Bruni u. Tornani, Chem. Centralbl. **1904**, II, 954.

Isosafrol-nitrosit, Isosafrol-nitrit $[C_{10}H_{10}O_5N_2]_2 = [(CH_2O_2)C_6H_3 \cdot CH(NO)CH(NO_2)CH_3]_2$. Entsteht neben Isosafroldioximsuperoxyd aus Isosafrol, gelöst in Eisessig und Kaliumnitrit. Mikroskopische Krystalle. Schmelzp. 132° 1), 128° 2).

β -Nitro-isosafrol, Piperonyl- β -nitro-propylen $C_{10}H_9NO_4 = (CH_2O_2)C_6H_3[CH : C(NO_2)CH_3]$. Beim Übergießen von Isosafrolnitrosit mit alkoholischem Kali³). Aus Alkohol goldglänzende Schuppen. Schmelzp. 98° 1) 2) 3).

Isosafrol-nitrosochlorid $[C_{10}H_{10}O_3NCl]_2 = [(CH_2O_2)C_6H_3(CH(NO)CHClCH_3)]_2$. Entsteht aus Isosafrol in Eisessig und Isoamylnitrit oder durch Einleiten von NOCl in ein abgekühltes Gemisch aus gleichen Teilen Isosafrol und Chloroform⁴). Aus Benzol kleine Krystalle. Schmelzp. 150° unter Zersetzung. Sehr schwer löslich. Durch Einwirkung von Natrium-methylat entsteht ein Oxim $C_{11}H_{13}NO_4 = (CH_2O_2)C_6H_3[C : (NOH)CH(OCH_3)CH_3]$. Schmelzpunkt 74° . Siedepunkt im Vakuum $200-205^\circ$ 2).

Diisonitroso-isosafrol-peroxyd $C_{10}H_8N_2O_4 = (CH_2O_2)C_6H_3C \text{---} CCH_3$. Entsteht

$$\begin{array}{c} \ddot{N} \cdot O \cdot O \cdot \ddot{N} \\ \parallel \quad \parallel \end{array}$$

neben Isosafrolnitrit aus Isosafrol und Kaliumnitrit⁵), bei mehrstündigem Kochen des Nitrits mit Alkohol¹), bei der Oxydation des α -oder β -Dioxims mittels rotem Blutlaugensalz und Kalilauge⁶). Gelbe Nadeln. Schmelzp. 124° .

α -Diisonitroso-isosafrol $C_{10}H_{10}N_2O_4 = (CH_2O_2)C_6H_3C \text{---} CCH_3$. Entsteht bei der

$$\begin{array}{c} \ddot{N}OH \quad \ddot{N}OH \\ \parallel \quad \parallel \end{array}$$

Reduktion des Superoxyds durch Zinkstaub und Eisessig in absolut alkoholischer Lösung. Aus Benzol Prismen. Schmelzp. 159° 5).

β -Diisonitroso-isosafrol $C_{10}H_{10}N_2O_4 = (CH_2O_2) \cdot C_6H_3C \text{---} CCH_3$. Entsteht aus dem

$$\begin{array}{c} \ddot{N}OH \quad \ddot{N}OH \\ \parallel \quad \parallel \end{array}$$

α -Produkt durch Umlagerung mittels Erwärmen auf 159° . Aus Alkohol Prismen. Schmelzpunkt 209° unter Zersetzung⁵).

Diisonitroso-isosafrol-anhydrid $C_{10}H_8N_2O_3 = (CH_2O_2)C_6H_3C \text{---} CCH_3$. Entsteht

$$\begin{array}{c} \text{N} \text{---} O \text{---} \text{N} \\ | \quad | \end{array}$$

beim Erhitzen von Diisonitroso-isosafrolperoxyd mit Zinn und konz. Salzsäure. Aus Alkohol Blättchen. Schmelzp. 86° 5).

Isosafrol-dichlorid $C_{10}H_{10}O_2Cl_2 = (H_2CO_2)C_6H_3[(CHCl)_2CH_3]$. Entsteht, wenn man Chlor unter Kühlung in Isosafrol, das in der 5fachen Menge CCl_4 gelöst ist, einleitet. Dickflüssiges, gelbliches Öl, das sich beim Stehen leicht dunkler färbt. Siedepunkt ca. 270° unter Zersetzung. Siedep.₁₁ = $164-166^\circ$ nicht ganz ohne Zersetzung⁶). $D_{18} = 1,31$ 7). Durch Erwärmen mit wässriger Acetonlösung bei Gegenwart von gekörntem Marmor erhält man das

α -Oxy- β -chlor-dihydroisofafrol $(CH_2O_2)C_6H_3[CH(OH)CHClCH_3]$. Bräunlichgelbes Öl, das auch im Vakuum nicht unzersetzt destilliert. $D^{17,5} = 1,28$ 7).

Isosafrol-dibromid $C_{10}H_{10}O_2Br_2 = (CH_2O_2)C_6H_3(CHBrCHBrCH_3)$. Entsteht aus Isosafrol in Äther gelöst und Brom unter starker Kühlung und Umschütteln. Farbloses Öl⁸). Schmelzp. 51° 9), $52-53^\circ$ 10). Durch Erwärmen mit wässriger Acetonlösung entsteht das

α -Oxy- β -brom-dihydro-isosafrol $(CH_2O_2)C_6H_3[CH(OH)CHBrCH_3]$. Schwach gelbliches Öl. $D^{18} = 1,568$ 7). Siedep.₂₀ = $150-160^\circ$ 11).

α -Keto-dihydro-isosafrol $(CH_2O_2)C_6H_3(COCH_2CH_3)$. Entsteht durch Einwirkung von Natriummethylalkoholat auf das Dibromid. Siedep.₁₃ = $153-154^\circ$. Schmelzp. 39° 8), 38° 12).

α -Methoxy- β -brom-dihydroisofafrol $(CH_2O_2)C_6H_3[CH(OCH_3)CHBrCH_3]$. Entsteht durch Kochen des Dibromids mit Methylalkohol¹³). Schmelzp. $75-76,5^\circ$ 13). Siedep.₁₅ = 166

1) Angeli, Gazzetta chimica ital. **22**, II, 336, 464 [1892].

2) Wallach u. Müller, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **332**, 331 [1904].

3) Bruni u. Tornani, Chem. Centralbl. **1904**, II, 954.

4) Tilden u. Forster, Journ. Chem. Soc. **65**, 332 [1894].

5) Angeli, Gazzetta chimica ital. **22**, II, 464 [1892]; **24**, II, 336 [1894].

6) Böttcher, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 263 [1909].

7) Höring, D. R. P. 174 496; Chem. Centralbl. **1906**, II, 1223.

8) Wallach u. Pond, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 2719 [1895].

9) Höring u. Baum, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 3080 [1909].

10) Mannich u. Jacobsohn, Archiv d. Pharmazie **248**, 166 ff. [1910].

11) Mameli, Gazzetta chimica ital. **39**, II, 163 [1909].

12) Höring, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **38**, 3468 [1905].

13) Pond, Erb u. Ford, Journ. Amer. Chem. Soc. **24**, 340 [1902].

bis 169°¹). Siedep.₈ = 158—164°²). Siedep.₄ = 148—149°²). Geht durch Erhitzen mit Natriummethylat über in

α-Methoxy-isosafrol (CH₂O₂)C₆H₃[C(OCH₃)CHCH₃]. Siedep.₁₂ = 143—146°¹).

Isosafrol-oxyd C₁₀H₁₀O₃ = (CH₂O₂)C₆H₃($\begin{array}{c} \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_3 \\ | \\ \text{O} \end{array}$). Entsteht aus dem Dibromid

über die α-Acetoxy-β-bromverbindung durch alkoholisches Kali. Siedep.₉ = 140—142°⁴), Siedep.₁₂ = 143—147°, D₁₇ = 1,2128⁵). Siedep.₁₃ = 144—148°³). Bei der Destillation unter gewöhnlichen Druck entsteht das

β-Keto-dihydro-isosafrol (CH₂O₂)C₆H₃(CH₂COCH₃). Siedep. 283—284°⁴), Siedep.₇₆₀ = 283—284°, Siedep.₁₀ = 149—151°, D_{17,5} = 1,2107⁵).

Monobrom-isosafrol-dibromid C₁₀H₉O₂Br₃ = (CH₂O₂)C₆H₂Br[(CHBr)₂CH₃]. Entsteht bei der Einwirkung von 2 Mol. Brom auf ätherische Isosafrollösung. Aus Aceton und Äther farblose Krystalle. Schmelzp. 110—111°⁶). Kochen mit wässriger Acetonlösung unter Zusatz von gekörntem Marmor²) führt zum

α-Oxy-β-brom-dihydro-bromisosafrol (CH₂O₂)C₆H₂Br[CH(OH)CHBrCH₃]. Große farblose Krystalle. Schmelzp. 89°²)⁶).

Kochen mit Methylalkohol führt zum

α-Methoxy-β-brom-dihydro-bromisosafrol (CH₂O₂)C₆H₂Br[CH(OCH₃)CHBrCH₃]. Aus Methylalkohol Nadeln oder Prismen. Schmelzp. 75—76,5°⁶)⁷).

Brom-isosafrol (CH₂O₂)C₆H₂Br(CH : CH · CH₃). Entsteht durch Behandeln des Dibromids mit Zinkstaub in einer Lösung von Benzol und Alkohol. Siedep.₁₆ = 165—170°. Aus Petroläther umkrystallisiert, Schmelzp. 30—33°⁸).

Dibrom-isosafrol-dibromid C₁₀H₈O₂Br₄ = (CH₂O₂)C₆HBr₂[(CHBr)₂CH₃]. Man erhält es durch Eintragen von Isosafrol in überschüssiges Brom. Aus Benzin große Nadeln. Schmelzpunkt 130°²). Kocht man das Tetrabromid mit einem Alkohol 2—3 Stunden auf dem Wasserbade, so wird das α-Bromatom gegen den betreffenden Alkylrest ausgetauscht²).

α-Methoxy-β-brom-dihydro-dibromisosafrol (CH₂O₂)CHBr₂[CH(OCH₃)CHBrCH₃]. Aus Methylalkohol Krystalle. Schmelzp. 111°³).

Dibrom-isosafrol (CH₂O₂)C₆HBr₂(CH : CH · CH₃). Entsteht durch Behandlung des Dibromids mit Zinkstaub in einer Lösung von Benzol und Alkohol. Feine Nadeln. Schmelzpunkt 149—150°⁸).

Tribrom-isosafrol-dibromid C₁₀H₇O₂Br₅ = (CH₂O₂)C₆Br₃[(CHBr)₂CH₃]. Entsteht beim Zutropfen von viel Brom zu Isosafrol bei 32—35°. Aus Benzol-Alkohol kleine Würzchen. Schmelzp. 196,5—197°⁸).

Tribrom-isosafrol (CH₂O₂)C₆Br₃(CH : CH · CH₃). Entsteht durch Behandlung des Dibromids mit Zinkstaub in einer Lösung von Benzol und Alkohol. Aus Benzol-Alkohol umkrystallisiert Schmelzp. 110—111°⁸). Aus Ligroin glänzende Nadeln, Schmelzp. 109—110°⁹).

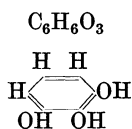
Tribrom-dihydroisosafrol (CH₂O₂)C₆Br₃ · CH₂CH₂CH₃. Entsteht, wenn man das Pentabromid mit konz. Jodwasserstoffsäure kocht. Aus Petroläther Nadeln, Schmelzp. 72—74°⁸).

5. Dreiwertige Phenole und deren Äther.

Pyrogallol, 1,2,3-Phentriol.

Mol.-Gewicht 126,05.

Zusammensetzung: 57,12% C, 4,80% H.



- 1) Höring, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 3082 [1908].
- 2) Höring, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **38**, 3464 [1905].
- 3) Mannich u. Jacobsohn, Archiv d. Pharmazie **248**, 166 ff. [1910].
- 4) Höring, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **38**, 2297 ff. [1905].
- 5) Höring, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **38**, 3481 [1905].
- 6) Pond u. Siegfried, Journ. Amer. Chem. Soc. **25**, 265 [1903].
- 7) Pond, Erb u. Ford, Journ. Amer. Chem. Soc. **24**, 340 [1902].
- 8) Höring, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 1602 ff. [1907].
- 9) Ciamician u. Silber, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 1163 [1890].

Bildung: Es entsteht bei der trockenen Destillation der Gallussäure¹⁾, bei der Destillation des Hämatoxylin²⁾, beim Erhitzen von α - oder β -Chlorphenolsulfonsäure mit Ätzkali auf 180—190°³⁾, durch Einwirkung von Alkali auf 2, 6-Dihalogen-1-phenol-4-sulfosäure und Abspaltung der Sulfo-Gruppe aus der entstandenen Pyrogallol-5-sulfosäure⁴⁾. Zur Darstellung destilliert man ein Gemenge von 1 T. Gallussäure mit 2 T. grob gepulvertem Bimsstein im Kohlensäurestrom⁵⁾. Man reinigt das Rohprodukt durch Destillation im Vakuum.

Reaktionen: Reine Eisenoxydullösungen geben mit Pyrogallol nur eine weiße Trübung; bei Gegenwart von wenig Eisenoxyd entsteht eine blaue Färbung, die rasch in braunrot übergeht⁶⁾. Ein empfindliches Reagens auf Pyrogallol bildet die salpetrige Säure, welche die wässrige Lösung sofort bräunt⁷⁾. Durch Jodlösung wird Pyrogallol in wässriger oder alkoholischer Lösung purpurrot gefärbt⁸⁾. Essigsäures Blei gibt einen weißen Niederschlag von $C_6H_3(OH)_2[OPb(OH)]$. Löst man Pyrogallol in wenig Alkohol und gibt einige Tropfen Ammoniak hinzu, so färbt sich die Lösung schwärzlichbraun, auf Zusatz von Jod in alkoholischer Lösung bis zur Sättigung geht die Farbe in schwarz über⁹⁾. Mit $Na_2O_2 + 8 H_2O$ entsteht in alkoholischer Lösung eine rötlichbraune oder trübrote Färbung, die auf Zusatz von Wasser in intensiv rot mit gelbem Rand übergeht¹⁰⁾. Mit Vanillin und Salzsäure entsteht Rotfärbung¹¹⁾. Beim Erhitzen mit Weinsäurelösung entsteht intensive Violettfärbung¹²⁾. Zum qualitativen Nachweis von Pyrogallol im Harn wird folgendes Verfahren empfohlen: 50 ccm Harn werden mit 2 ccm Chloroform ausgeschüttelt, das Chloroform wird abgetrennt und leicht mit festem Kaliumhydrat erwärmt. Eine violette Färbung zeigt Pyrogallol an¹³⁾.

Physiologische Eigenschaften: Pyrogallol schmeckt bitter. Das in den Organismus eingeführte Pyrogallol wird teilweise als gepaarte Schwefelsäure durch den Harn wieder ausgeschieden. Der Urin hat eine schwarzbraune Färbung¹⁴⁾. Außerdem findet sich im Harn noch ein Umwandlungsprodukt, das mit konz. Salpetersäure eine feuerrote Färbung gibt²⁾. Die Ausscheidung geht außerordentlich rasch vor sich¹⁵⁾. Im Organismus selbst wirkt das Pyrogallol sehr intensiv auf die roten Blutkörperchen ein infolge von Sauerstoffabsorption¹⁶⁾. Infolgedessen tritt bei Pyrogallolvergiftung Methämoglobinurie auf¹⁴⁾¹⁷⁾. Das Blut erscheint bei den Sektionen braun und dicklich. In den Nieren sind die Harnkanälchen von dunkelbraunroten, bisweilen schwarzen Pigmentmassen erfüllt¹⁷⁾¹⁸⁾. Nach Pyrogalloleingabe entstehen ausgedehnte Gefäßveränderungen¹⁹⁾. Als Nebenwirkung ist die Steigerung der Chloridausscheidung im Harn zu erwähnen²⁰⁾. Läßt man konz. wässrige Pyrogallollösung unter Luftabschluß auf Blut einwirken, so wird das Blut in eine in Wasser und Alkohol ganz unlösliche eigenartige Substanz von rotbrauner Farbe verwandelt, die unter dem Namen Hämogallol als Arzneimittel eingeführt ist²¹⁾. Wiederholte Einspritzung kleiner Mengen von

1) Braconnot, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **1**, 26 [1832]. — Pelouze, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **10**, 159 [1834].

2) Perkin u. Yates, *Journ. Chem. Soc.* **81**, 245 [1902].

3) Petersen u. Bæhr, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **157**, 136 [1871].

4) Aktien-Gesellschaft f. Anilinfabrikation, D. R. P. 207 374; *Chem. Centralbl.* **1909**, I, 1128.

5) Liebig, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **101**, 48 [1857]. — Luynes u. Esperandieu, *Zeitschr. f. Chemie* **1865**, 702. — Thorpe, *Jahresber. d. Chemie* **1881**, 558.

6) Jaquemin, *Bulletin de la Soc. chim.* **21**, 222 [1874]. — Cazeneuve u. Linossier, *Bulletin de la Soc. chim.* **44**, 114 [1885].

7) Schönbein, *Zeitschr. f. analyt. Chemie* **1**, 319 [1862].

8) Nasse, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **17**, 1166 [1884].

9) Maseau, *Chem. Centralbl.* **1901**, II, 60.

10) Alvarez, *Chem. News* **91**, 125 [1905]; *Chem. Centralbl.* **1905**, I, 1145.

11) Hartwich u. Winckel, *Archiv d. Pharmazie* **242**, 464 [1904].

12) Carletti, *Chem. Centralbl.* **1909**, II, 934.

13) Desesquelle, *Compt. rend. de la Soc. de Biol.* **42**, 101 [1890]; *Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie* **20**, 180 [1890].

14) E. Baumann u. Herter, *Zeitschr. f. physiol. Chemie* **1**, 249 [1877/78].]

15) Jüdel, *Med.-chem. Untersuchungen. Tübingen* 1868, Heft 3. S. 422.

16) Personne, *Compt. rend. de l'Acad. des Sc.* **69**, 749 [1870].

17) Albert Neißer, *Zeitschr. f. klin. Medizin* **1**, 88 [1879].

18) Afanassiew, *Virchows Archiv* **68**, 472 [1884].

19) Silbermann, *Virchows Archiv* **117**, 304 [1889].

20) Kast, *Zeitschr. f. physiol. Chemie* **12**, 279 [1888].

21) Wedl, *Sitzungsber. d. Wiener Akad.* **64**, 405 [1871]. — R. Kobert, *Sitzungsber. d. Dorpater Naturforscher-Gesellschaft* **1891**, 446.

Pyrogallol unter die Haut bewirkt beim Kaninchen 1. eine konstante starke Steigerung der Gesamtschwefelausscheidung (von 0,0290 g auf 0,0469 g resp. 0,0477 g auf 0,0589 g); 2. eine Veränderung des Verhältnisses zwischen Gesamtschwefel und Neutralschwefel, und zwar in dem Sinne, daß sie eine Herabsetzung der Oxydationsvorgänge im Organismus beweist; 3. eine Abnahme der ausgeschiedenen gepaarten Benzoessäure, so daß auch die synthetischen Funktionen unter der Pyrogaloleinwirkung herabgesetzt erscheinen¹⁾. Neißer²⁾ hat die Einwirkung des Pyrogallols auf Kaninchen sehr genau untersucht. Bei 1 g pro Kilogramm Tier zeigt der Harn Methämoglobinurie, in den Nieren fand sich der bekannte Methämoglobinfrakt der Harnkanälchen. Bei 2 g pro Kilogramm trat nach 1—2 Stunden der Tod ein, das Blut zeigt schokoladenartige Farbe. Auch nach äußerlicher Applikation können schwere Vergiftungserscheinungen, selbst nach ganz geringen Dosen, eintreten³⁾. Durch protrahierte Vergiftung mit Pyrogallol werden beim Kaninchen Organveränderungen erzeugt, die mit denen menschlicher perniziös anämischer Organe die weitgehendste Ähnlichkeit besitzen. Sie bestehen in lymphoider Umwandlung des Knochenmarks und myeloider Umwandlung der Milz und der Leber⁴⁾. Nach Pyrogallolvergiftung von Kaninchen zeigt das Blut, das ausgesprochen sepiafarben aussah, eine starke Verminderung der Alkaleszenz⁵⁾. In äquivalenter Lösung von natürlichem oder künstlichem Meerwasser begünstigt es die Parthenogenese von Seeigeleiern⁶⁾. Der Tod nach Pyrogallolvergiftung erfolgt durch Erstickung infolge Sauerstoffmangels⁷⁾, durch Kollaps oder auf mechanischem Wege durch Gerinnselbildung. Als letale Dosis für den Hund ist angegeben 0,025 g pro Kilogramm⁸⁾. Das Kaninchen dürfte ca. 3—4 mal soviel pro Kilogramm vertragen⁸⁾. Bei Einspritzung in die Jugularis liegt die letale Dosis beim Hund zwischen 0,08—0,1 g⁹⁾. Bei intraperitonealer Applikation sind neuerdings 0,80 g in 10 proz. wässriger Lösung pro Kilogramm angegeben¹⁰⁾. Pflanzenphysiologisch ist als Grenzwert für die Wachstumshemmung von Lupinenwurzeln eine Lösung von $\frac{1}{1600}$ Mol. pro Liter, frisch verwendet, und $\frac{1}{6400}$ Mol. pro Liter nach längerem Aufbewahren der Lösung gefunden worden¹¹⁾. Über Pyrogallol als Desinficiens hat V. Bovet gearbeitet¹²⁾. Pyrogallol wirkt auf die Bildung von Antikörpern günstig ein¹³⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Dünne Blätter und Nadeln. Schmelzp. 132,5 bis 133,5°, $D = 1,453$ ¹⁴⁾. Molekulare Verbrennungswärme 639,0 Cal.¹⁵⁾. Neutralisationswärme¹⁶⁾. Magnetisches Drehungsvermögen 13,03 bei 16°¹⁷⁾. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther. Die Lösung in Alkalien absorbiert rasch Sauerstoff und bräunt sich dabei (Anwendung zur Gasanalyse). Am wirksamsten ist eine Lösung von ca. 0,25 g Pyrogallol in 10 ccm Kalilauge $D = 1,050$, bei stärkerer Konzentration wird weniger Sauerstoff absorbiert¹⁸⁾. Ist Kalilauge im Überschuß vorhanden, so wird bei der Sauerstoffabsorption sehr wenig Kohlenoxyd gebildet; 1 Mol. Pyrogallol vermag 3 Atome Sauerstoff aufzunehmen¹⁹⁾.

1) Bonnani, Bull. Accad. med. di Roma **26**, Heft 8 [1900]; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **1900**, 571.

2) Albert Neißer, Zeitschr. f. klin. Medizin **1**, 88 [1879].

3) Vollmar, Deutsche med. Wochenschr. **1896**, 45.

4) v. Domarus, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **58**, 341 [1908].

5) Kraus, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **26**, 212 [1890].

6) Delage u. Beauchamp, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **145**, 735 [1908].

7) Personne, Zeitschr. f. Chemie **1869**, 728. — Quinquaud, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **1885**, 86; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **1886**, 115.

8) Vitali, Bolletino di Chim. e Farmacol. **1893**, 449.

9) Gibbs u. Hare, Archiv f. Anat. u. Physiol. **1890**, 359.

10) Chassevant u. Garnier, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **55**, 1584 [1903]; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **1903**, 162.

11) True u. Hunkele, Botan. Centralbl. **76**, 289 [1898].

12) Bovet, Journ. f. prakt. Chemie **19**, 445 [1879].

13) Madsen u. Tallquist, Zeitschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Ther. [1] **2**, 469 [1909]; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **1909**, 1070.

14) Schröder, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 563 [1879].

15) Stohmann u. Langbein, Journ. f. prakt. Chemie [2] **45**, 305 [1892].

16) Forcrand, Annales de Chim. et de Phys. [6] **30**, 81 [1893].

17) Perkin, Journ. Chem. Soc. **69**, 1240 [1896].

18) Weil u. Zeitler, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **205**, 264 [1880]. — Schaer, Archiv d. Pharmazie **243**, 203 [1905].

19) Berthelot, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **126**, 1066 [1898].

Über die Produkte, die bei der Sauerstoffabsorption entstehen¹⁾. Bei Gegenwart von Natronlauge absorbiert Pyrogallol am besten Sauerstoff bei 0,25 g in 10 ccm von $D = 1,03$, bei Gegenwart von Soda 0,25 g in 10 ccm von $D = 1,03$ ²⁾. Es reduziert Gold-, Silber- und Quecksilberoxydullösungen. Mit überschüssigem Eisenoxydsalz entsteht Purpurogallin, dasselbe entsteht auch bei der Oxydation mittels Chromsäure, Silbernitrat, $KMnO_4$ und freiem Sauerstoff oder mittels elektrolytischer Oxydation³⁾. Verbindet sich nicht mit Hydroxylamin⁴⁾. Bei der Einwirkung von Bromäthyl und Kali tritt Kernsubstitution auf unter teilweiser Reduktion zu Brenzcatechinderivaten⁵⁾. Pyrogallol ist auf Grund der Messung der Leitfähigkeit als einbasisch zu betrachten⁶⁾. Pyrogallol als solches wirkt auf die photographische Platte ein⁷⁾. Durch Reduktion nach Sabatier entsteht bei sehr niedrig gehaltener Temperatur Cyclo-hexan-triol (1, 2, 3-). Sehr hygroscopische Tafeln. Schmelzpt. 67° ⁸⁾. Bei der Oxydation von Pyrogallol mittels Laccase wird stets CO_2 , kein CO gebildet⁹⁾. Bei der Einwirkung von Arsensäure auf Pyrogallol entsteht die Dipyrogallusarsensäure $(OH)_2C_6H_3O - As(OH)(O) - OC_6H_3(OH)_2$. Auch Antimonsäure und Phosphoroxychlorid reagieren mit Pyrogallol¹⁰⁾.

Salze und Derivate: $C_6H_6O_3 \cdot NH_3$. Voluminöser Niederschlag¹¹⁾. — $NaC_6H_5O_3$, $Na_2C_6H_4O_3$, $Na_3C_6H_3O_3$ ¹²⁾. — $4 C_6H_6O_3 \cdot 3 PbO$. Entsteht beim Fällen von Pyrogallol mit Bleizucker¹³⁾. — $C_6H_4O_3 : SbOH$. Farblose Krystalle. $C_6H_4O_3 : SbF$, (Cl, Br, J)¹⁴⁾. — $C_6H_3O_3 : Sb$. Mikroskopische Krystalle¹⁵⁾. — $C_6H_3O_3 : Bi$. Gelber krystallinischer Niederschlag¹⁶⁾. — $C_6H_4O_3 : BiJ$ ¹⁷⁾.

Pyrogallol-aceton $C_6H_3(OH)_3 \cdot 3 (CH_3COCH_3)$ ¹⁸⁾.

Pyrogallol-hexamethylenetetramin $2 C_6H_3(OH)_3 \cdot C_6H_{12}N_4$. Blättchen. Zersetzt sich bei $160-170^\circ$, ohne zu schmelzen¹⁹⁾. $C_6H_3(OH)_3 \cdot C_6H_{12}N_4$. Kleine Nadeln. Zersetzungsp. 145° ²⁰⁾.

Pyrogallol-anilin $C_6H_3(OH)_3 \cdot 2 C_6H_5NH_2$. Schmelzpt. $55-56^\circ$ ²¹⁾.

Pyrogallol-alloxan $C_6H_3(OH)_3 \cdot C_4O_4N_2H_2 + 2 H_2O$. Nadeln oder Prismen. Zersetzt sich gegen 230° ²²⁾.

Pyrogallol-trialloxan $C_6H_3(OH)_3 \cdot 3 C_4O_4N_2H_2$. Feine Nadeln, allmähliche Zersetzung über 200° ²³⁾.

Pyrogallol-cineol $C_6H_3(OH)_3 + C_{10}H_{18}O$. Flächenreiche Prismen ohne scharfen Schmelzpunkt²⁴⁾.

Pyrogallol-chinolin $C_6H_3(OH)_3 \cdot 3 C_9H_7N$. Flache Prismen. Schmelzpt. $56-57^\circ$ ²⁴⁾.

Pyrogallol-kaffein $C_6H_3(OH)_3 \cdot C_8H_{10}O_2N_4 + 4 H_2O$. Nadel förmige Krystalle. Schmelzpunkt ca. 70° ²⁵⁾.

1) Berthelot, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **126**, 1459 [1898].

2) Weil u. Goth, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 2666 [1881].

3) Perkin u. Perkin, Proc. Chem. Soc. **19**, 58 [1903]; **20**, 18 [1904].

4) Baeyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 163 [1886].

5) Hirschel, Monatshefte f. Chemie **23**, 181 [1902].

6) Thiel u. Römer, Zeitschr. f. physikal. Chemie **63**, 732 [1908].

7) Ward, Proc. Cambridge Philos. Soc. **13**, I, 3 [1905]; Chem. Centralbl. **1905**, I, 1105.

8) Sabatier u. Mailhe, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **146**, 1196 [1908].

9) Foà, Biochem. Zeitschr. **11**, 395 [1908].

10) Biginelli, Gazzetta chimica ital. **39**, II, 281 [1909].

11) Hantzsch, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 3076 [1899].

12) Forcrand, Annales de Chim. et de Phys. [6] **30**, 83 [1893].

13) Stenhouse, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **45**, 4 [1843].

14) Causse, Annales de Chim. et de Phys. [7] **14**, 550 [1898].

15) Causse u. Bayard, Bulletin de la Soc. chim. [3] **7**, 794 [1892].

16) Causse, Bulletin de la Soc. chim. [3] **9**, 704 [1893]. — Richard, Chem. Centralbl.

1900, II, 629.

17) Hoffmann - La Roche, D. R. P. 94 287; Chem. Centralbl. **1898**, I, 230; D. R. P. 100 419; Chem. Centralbl. **1899**, I, 764.

18) Schmidlin u. Lang, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **43**, 2818 [1910].

19) Moschatos u. Tollens, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **272**, 283 [1893].

20) Grischkewitsch - Trochimowski, Chem. Centralbl. **1910**, I, 735.

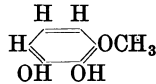
21) Mylius, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 1003 [1886].

22) Böhringer & Söhne, D. R. P. 107720; Chem. Centralbl. **1900**, I, 1113; D. R. P. 113 722; Chem. Centralbl. **1900**, II, 795.

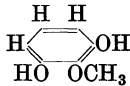
23) Böhringer & Söhne, D. R. P. 114904; Chem. Centralbl. **1900**, II, 1092.

24) Baeyer u. Villiger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 1208 ff. [1902].

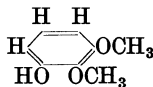
25) Ultée, Chemisch Weekblad **7**, 32 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, I, 519.

α - oder 1-Pyrogallol-monomethyläther $C_7H_8O_3$ 

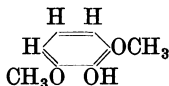
Entsteht bei der Methylierung von Pyrogallolcarbonsäureester durch Diazomethan, Trennung der Äthersäuren und Abspaltung von Kohlensäure. Wasserhelles Öl, das zu Nadeln erstarrt. Schmelzp. 37—40°, Siedep.₁₅₋₁₆ = 146—147°¹⁾. Schmelzp. 38—41°, Siedep.₄₈ = 163—164°²⁾.

 β - oder 2-Pyrogallol-monomethyläther $C_7H_8O_3$ 

Entsteht aus Guajacolsulfonsäure durch Kalischmelze. Schmelzp. 66—67°³⁾. Aus Benzol. Schmelzp. 85—87°, Siedep.₂₄ = 154—155°²⁾.

Pyrogallol-1, 2-dimethyläther $C_8H_{10}O_3$ 

Entsteht über den Pyrogallolcarbonsäuredimethylester. Wasserhelle Flüssigkeit. Siedep. 233—235°, Siedep.₁₇ = 122—123°¹⁾.

Pyrogallol-1, 3-dimethyläther $C_8H_{10}O_3$ 

Vorkommen: Im Buchenholzkreosot⁴⁾, im Scheihöl⁵⁾.

Entsteht aus Pyrogallol, Ätzkali und Methyljodid. Aus Wasser Prismen. Schmelzp. 51—52°, Siedep. 253°⁴⁾. Schmelzp. 51°⁵⁾, 49°, Siedep.₁₄ = 140—141°⁶⁾. Aus Syringasäure durch Erhitzen auf 240—270°. Schmelzp. 54,8°, Siedep. 262,7°⁷⁾. Siedep. 258°. Schmelzp. 55—56°⁸⁾. — **Pikrat** $C_8H_{10}O_3 \cdot C_6H_3N_3O_7$. Gelbe Nadeln. Schmelzp. 53°⁹⁾, 61°⁷⁾.

Pyrogallol-trimethyläther $C_9H_{12}O_3 = (CH_3O)_3C_6H_3$. Entsteht aus Pyrogallol, Jodmethyl und Kalilauge¹⁰⁾. Auch aus Pyrogallol und Dimethylsulfat. Schmelzp. 45°¹¹⁾. Aus verdünntem Alkohol lange Nadeln. Schmelzp. 47°, Siedep. 235° (korr.)¹⁰⁾, 241° (korr.)¹²⁾. $D_{45}^{45} = 1,1118$, $D_{75}^{75} = 1,0987$, $D_{100}^{100} = 1,0925$. Magnetisches Drehungsvermögen 17,0 bei 48,7°¹²⁾.

Pyrogallol-monoäthyläther $C_8H_{10}O_3 = (OH)_2C_6H_3(OC_2H_5)$. Entsteht neben dem Di- und Triäthyläther aus Pyrogallol, Ätzkali und äthylschwefelsaurem Kali in abs. Alkohol¹³⁾. Trennung der 3 Äther¹⁴⁾. Nadeln. Schmelzp. 95°¹³⁾. Schmelzp. 102—104°¹⁵⁾. Mit Wasserdämpfen flüchtig.

Pyrogallol-diäthyläther $C_{10}H_{14}O_3 = (OH)C_6H_3(OC_2H_5)_2$. Darstellung s. oben. Aus sehr verdünntem Alkohol Krystalle. Schmelzp. 79°, Siedep. 262°¹³⁾¹⁴⁾, 263—65°, Schmelzp. 79—80°¹⁶⁾. Mit Wasserdämpfen flüchtig.

- 1) Herzig u. Pollack, Monatshefte f. Chemie **25**, 507 ff. [1904].
- 2) Herzig u. Pollack, Monatshefte f. Chemie **25**, 813 ff. [1904].
- 3) Hoffmann-La Roche & Co., D. R. P. 109 789; Chem. Centralbl. **1900**, II, 459.
- 4) Hofmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 333 [1878].
- 5) Jeancard u. Satie, Bulletin de la Soc. chim. [3] **31**, 480 [1904].
- 6) Rosauer, Monatshefte f. Chemie **19**, 557 [1898].
- 7) Gräbe u. Heß, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **340**, 235 [1905].
- 8) Basler Chem. Fabrik, D. R. P. 162 658; Chem. Centralbl. **1905**, II, 1062.
- 9) v. Gödicke, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 3045 [1893].
- 10) Will, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 607 [1888].
- 11) Perkin u. Weizmann, Journ. Chem. Soc. **89**, 1650 [1906].
- 12) Perkin, Journ. Chem. Soc. **69**, 1241 [1896].
- 13) Benedikt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **9**, 125 [1876]. — Hofmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 798 [1878].
- 14) Weselsky u. Benedikt, Monatshefte f. Chemie **2**, 212 [1881].
- 15) Perkin u. Wilson, Proc. Chem. Soc. **18**, 215 [1902].
- 16) Basler Chem. Fabrik D. R. P. 162 658; Chem. Centralbl. **1905**, II, 1062.

Pyrogallol-triäthyläther $C_{12}H_{18}O_3 = C_6H_3(OC_2H_5)_3$. Aus verdünntem Alkohol Kristalle. Schmelzp. 39° ¹⁾), Siedep.₁₅ = $136-138^\circ$ ³⁾.

Pyrogallol-anhydrid $C_{24}H_{14}O_7 = 2 C_{12}H_6O_3 + H_2O$. Entsteht beim Erhitzen von Pyrogallol mit rauchender Salzsäure auf $160-180^\circ$. Schwarzes Pulver⁴⁾.

Pyrogallol-monoacetat $C_8H_8O_4 = (OH)_2C_6H_3(OCOCH_3)$. Entsteht aus Pyrogallol und Acetylchlorid auf dem Wasserbad. Aus Wasser glänzende Nadelchen. Schmelzp. 171° ⁵⁾), Siedep.₂₅ = ca. 185° ⁶⁾.

Pyrogallol-diacetat $C_{10}H_{10}O_5 = (OH)C_6H_3(OCOCH_3)_2$. Entsteht aus Pyrogallol und Essigsäureanhydrid. Schmelzp. $110-111^\circ$ (Knoll)⁵⁾.

Pyrogallol-triacetat $C_{12}H_{12}O_6 = C_6H_3(OCOCH_3)_3$. Entsteht aus Pyrogallol, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat⁷⁾ oder Essigsäureanhydrid bei Gegenwart einer Mineralsäure⁸⁾. Schmelzp. 165° ⁷⁾.

Pyrogallol-urethan $C_9H_9N_3O_6 = (NH_2CO_2)_3C_6H_3$. Aus Alkohol glänzende Blätter. Schmelzp. 178° ⁹⁾.

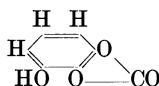
Pyrogallol-phenylurethan $C_{27}H_{21}N_3O_6 = [NH(C_6H_5)CO_2]_3C_6H_3$. Aus Äther-Alkohol mikroskopische Nadeln. Schmelzp. 178° ¹⁰⁾.

Pyrogallol-diphenylurethan $C_{33}H_{25}N_3O_6 = [N(C_6H_5)_2CO_2]_3C_6H_3$. Schmelzp. $211,5$ bis $212,5^\circ$ ¹¹⁾.

Benzolsulfonsaures Pyrogallol $C_{24}H_{18}S_3O_9 = (C_6H_5SO_3)_3C_6H_3$. Schmelzp. $140-142^\circ$ ¹²⁾.

Pyrogallol-triskohlensäureäthylester $C_{15}H_{18}O_9 = C_6H_3(OCO_2C_2H_5)_3$. Entsteht aus Pyrogallol und Chlorameisensäureester in Pyridinlösung. Aus Alkohol Prismen. Schmelzp. $58-60^\circ$ ⁵⁾.

Pyrogallol-carbonat $C_7H_4O_4$



Entsteht beim Einleiten von Phosgen in eine Lösung von Pyrogallol in Pyridin und Xylol. Aus Benzol Nadeln oder Tafeln. Schmelzp. $132-133^\circ$ ¹³⁾.

Dipyrogallol-tricarbonat $C_{16}H_6O_9 = CO \left[O \cdot C_6H_3 \left\langle \begin{array}{c} O \\ O \end{array} \right\rangle CO \right]_2$

Entsteht wie oben bei Anwendung von mehr Phosgen. Aus viel Benzol Blättchen. Schmelzp. 177° ¹³⁾.

Pyrogallol-glykolsäure $C_6H_3 \left\langle \begin{array}{c} (OH)_2 \\ OCH_2COOH \end{array} \right\rangle$. Entsteht aus Pyrogallol, Chloressigsäure und Natronlauge. Aus Wasser umkristallisiert. Schmelzp. $153-154^\circ$. Die alkalische Lösung färbt sich an der Luft schnell braun. Weniger giftig als Pyrogallol¹⁴⁾.

Pyrogallol-diglykolsäure $C_6H_3 \left\langle \begin{array}{c} OH \\ (OCH_2COOH)_2 \end{array} \right\rangle$. Entsteht wie die Monosäure. Die alkalische Lösung bleibt an der Luft unverändert. Weniger giftig als Pyrogallol¹⁴⁾.

Pyrogallol-triglykolsäure $C_{12}H_{12}O_9 = C_6H_3(OCH_2COOH)_3$. Entsteht aus Pyrogallol, Monochloressigsäure und Natronlauge. Aus Wasser lange rhombische Nadeln. Schmelzpunkt 198° ¹⁵⁾.

1) Benedikt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **9**, 125 [1876]. — Hofmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 798 [1878].

2) Weselsky u. Benedikt, Monatshefte f. Chemie **2**, 212 [1881].

3) Hirschel, Monatshefte f. Chemie **23**, 182 [1902].

4) Böttinger, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **202**, 280 [1880].

5) Einhorn u. Hollandt, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **301**, 107 [1898]. — Knoll & Co., D. R. P. 104 663; Chem. Centralbl. **1899**, II, 1037.

6) Knoll & Co., D. R. P. 122 145; Chem. Centralbl. **1901**, II, 270.

7) Knoll & Co., D. R. P. 105 240; Chem. Centralbl. **1900**, I, 250.

8) Lederer, D. R. P. 124 408; Chem. Centralbl. **1901**, II, 903.

9) Gattermann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **244**, 46 [1888].

10) Snape, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 2430 [1885].

11) Herzog, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 1834 [1907].

12) Georgescu, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 418 [1891].

13) Einhorn, Cobliner u. Pfeiffer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 106 ff. [1904].

14) Akt.-Ges. für Anilinfabrikation, D. R. P. 155 568; Chem. Centralbl. **1904**, II, 1443.

15) Giacosa, Journ. f. prakt. Chemie [2] **19**, 398 [1879].

Arabinose-Pyrogallol $C_{11}H_{14}O_7$. Amorphes Pulver. Zersetzt sich gegen 240° 1).

Glucose-Pyrogallol $C_{12}H_{16}O_8$. Amorphes Pulver 1).

Monochlor-pyrogallol $C_6H_5O_3Cl = C_6H_2Cl(OH)_3$. Entsteht aus Pyrogallol und SO_2Cl_2 . Schmelzpt. 143° 2).

Dichlor-pyrogallol $C_6H_4O_3Cl_2 = C_6HCl_2(OH)_3$. Entsteht wie oben. Schmelzpt. 128° 2).

Trichlor-pyrogallol $C_6H_3O_3Cl_3 = C_6Cl_3(OH)_3 + 3 H_2O$. Entsteht beim Einleiten von Chlor in Pyrogallol in Eisessig 3), aus Pyrogallol und SO_2Cl_2 2), aus Gallussäure und Chlor 4), aus Leukogallol oder Mairogallol und Zinkstaub 5). Feine Nadeln. Schmelzpt. (wasserfrei) 177° 5), 175° 2).

Mairogallol $C_{18}H_7Cl_{11}O_{10}$. Entsteht aus Pyrogallol gelöst in Eisessig und gasförmigem Chlor. Rhombische Prismen. Schmelzpt. 190° unter Bräunung 6).

Leukogallol $C_{18}H_3Cl_{12}O_{12} + 2 H_2O$. Entsteht aus Pyrogallol und Chlor. Krystallinische Krusten. Schmelzpt. 104° unter Entwicklung von HCl und H_2O 5) 6).

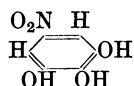
Monobrom-pyrogallol $C_6H_5BrO_3 = C_6H_2Br(OH)_3$. Entsteht aus dem entsprechenden Carbonat durch Kochen mit Wasser. Aus Benzol derbe Prismen. Zersetzungsp. 140° , nachdem bei 120° Schwärzung eingetreten ist 7).

Dibrom-pyrogallol $C_6H_4Br_2O_3 = C_6HBr_2(OH)_3$. Entsteht gleichfalls über das entsprechende Carbonat. Aus Benzol lange Nadeln. Schmelzpt. 158° unter Dunkelfärbung 7).

Tribrom-pyrogallol $C_6H_3Br_3O_3 = C_6Br_3(OH)_3$. Entsteht aus Pyrogallol und Brom 8) oder aus Tannin und Brom 3). Glänzende flache Nadeln.

Xanthogallol $C_{18}H_4Br_4O_6$. Entsteht beim Erhitzen von Pyrogallol oder Tribrom-pyrogallol mit Brom und Wasser. Glänzende gelbe Blättchen. Schmelzpt. 122° 9). Sublimiert bei 130° teilweise unzersetzt 10).

5-Nitro-pyrogallol $C_6H_2(NO_2)(OH)_3 + H_2O$



Entsteht beim Einleiten von salpetriger Säure in Pyrogallol, gelöst in Äther, bei 0° . Lanne dünne, bräunlichgelbe Nadeln oder dicke Prismen. Verliert bei 100° das Krystallwasser und schmilzt dann unter Zersetzung bei 205° 11).

5-Amino-pyrogallol $C_6H_2(NH_2)(OH)_3$. Entsteht durch Reduktion des 5-Nitropyrogallols mittels Zinn und Salzsäure. Oxydiert sich äußerst leicht 11).

4-Nitro-pyrogallol $C_6H_5O_5N = C_6H_2(NO_2)(OH)_3$. Entsteht aus dem Nitropyrogallolcarbonat. Aus Wasser oder Benzol gelbe, zu Warzen vereinigte Nadeln. Schmelzpt. 162° 12).

4-Amido-pyrogallol-hydrochlorid $C_6H_2(OH)_3(NH_2) \cdot HCl$. Entsteht aus dem 4-Nitroprodukt durch Reduktion mittels Zinn und Salzsäure. Aus Alkohol und Essigester Nadeln 12).

4, 6-Dinitro-pyrogallol $C_6H_4N_2O_7 = C_6H(NO_2)_2(OH)_3$. Entsteht bei der Einwirkung von Salpeterschwefelsäuregemisch auf das Pyrogallolcarbonat. Aus viel Wasser gelbe Nadeln. Schmelzpt. 208° 12).

4, 6-Diamido-pyrogallol-hydrochlorid $C_6H(OH)_3(NH_2)_2 \cdot 2 HCl$. Entsteht durch Reduktion der zugehörigen Nitroverbindung. In konz. Salzsäure und Essigester unlösliche Nadeln. Die wässrige Lösung oxydiert sich sehr rasch an der Luft 12).

Pyrogallol-azobenzol $C_{12}H_{10}N_2O_3 = (OH)_3C_6H_2(N_2C_6H_5)$. Entsteht beim Versetzen einer alkalischen Pyrogallollösung mit Diazobenzolnitrat. Aus Eisessig kleine rote Nadeln 13).

1) E. Fischer u. Jennings, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 1361 [1894].

2) Peratoner, Gazzetta chimica ital. **28**, I, 227 [1898].

3) Webster, Journ. Chem. Soc. **45**, 205 [1884].

4) Biérix, Bulletin de la Soc. chim. [3] **15**, 906 [1896].

5) Hantzsch u. Schniter, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 2035 [1887].

6) Stenhouse u. Groves, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **179**, 237 [1875].

7) Einhorn, Cobliner u. Pfeiffer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 112 ff. [1907].

8) Hlasiwetz, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **142**, 250 [1867].

9) Stenhouse, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **177**, 191 [1875].

10) Theurer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **245**, 335 [1888].

11) Barth, Monatshefte f. Chemie **1**, 882 [1880].

12) Einhorn, Cobliner u. Pfeiffer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 114 [1904].

13) Stelbins, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **13**, 44 [1880].

Purpurogallin, Pyrogallol-chinon $C_{18}H_{14}O_9$, nach Perkin u. Steven¹⁾ $C_{11}H_8O_5$. Entsteht bei der Oxydation von Pyrogallol mit Silberlösung²⁾, mit Chromsäurelösung³⁾, mit Platinschwarz⁴⁾, beim Stehen einer Pyrogallollösung an der Luft⁵⁾, aus den Komponenten⁶⁾, aus Gallussäure und KNO_2 ⁷⁾, bei der elektrolytischen Oxydation⁸⁾. Rote Nadeln. Schmelzp. über 220° . Sublimiert nicht unzersetzt in granatroten Nadeln.

Pyrogallol-schwefelsäure $C_6H_6SO_6 = (OH)_2C_6H_3(OSO_2OH)$. Entsteht aus Pyrogallol, Kalilauge und Kaliumpersulfat. Das Kaliumsalz bildet Nadeln⁹⁾.

Pyrogallol-sulfonsäure $C_6H_6SO_6 + \frac{1}{2} H_2O = (OH)_3C_6H_2(SO_3H) + \frac{1}{2} H_2O$. Entsteht beim Auflösen von Pyrogallol in Schwefelsäure¹⁰⁾, aus Pyrogallol und $H_2S_2O_7$ ¹¹⁾, beim Erwärmen von Pyrogallol und Schwefelsäure ($D = 1,84$) auf dem Wasserbad¹²⁾. Außerordentlich leicht in Wasser löslich. Kaliumsalz bildet spießartige Krystalle¹³⁾. $(C_6H_5O_6S)_2Sr + 2H_2O$, kleine weiße Krystalle¹⁴⁾.

Pyrogallol-disulfonsäure $C_6H_6O_9S_2 + 4 H_2O = (OH)_3C_6H(SO_3H)_2 + 4 H_2O$. Entsteht aus Pyrogallol, konz. Schwefelsäure und kristallisierter Pyroschwefelsäure¹⁵⁾. $C_6H_4O_9S_2Sr + 3 H_2O$, weiße Krystallmasse¹⁴⁾.

Methyl-pyrogallol-dimethyläther $C_9H_{12}O_3 = CH_3 \cdot C_6H_2(OH)(OCH_3)_2$.

Vorkommen: Im Buchenholzkreosot¹⁶⁾. Krystalle. Schmelzp. 36° , Siedep. $265^{16)}$. Schmelzp. $29-30^\circ$, Siedep.₁₂ = $145-146^{17)}$.

Propyl-pyrogallol-methyläther, Propyl-phentriol-(3, 4, 5)-methyläther $C_{10}H_{14}O_3 = C_3H_7 \cdot C_6H_2(OH)_2OCH_3$.

Vorkommen: Im Birkenrindenteer¹⁸⁾, in den Destillationsprodukten des Pinoreci-nols¹⁹⁾. Stark lichtbrechende Flüssigkeit. Siedep. 290° (korr.). $D_{15} = 1,10228$ ¹⁸⁾.

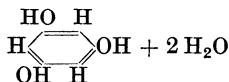
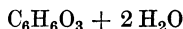
Pikamar, Propyl-pyrogallol-dimethyläther $C_{11}H_{16}O_3 = C_3H_7 \cdot C_6H_2(OH)(OCH_3)_2$.

Vorkommen: Im Buchenholzkreosot²⁰⁾. Flüssig. Siedep. $285^{21)}$, Siedep.₁₈ = 153 bis $158^{22)}$.

Phloroglucin, 1, 3, 5-Phentriol.

Mol.-Gewicht 126,05.

Zusammensetzung: 57,12% C, 4,80% H.



Vorkommen: Phloroglucin kommt in der Natur als Bestandteil der Glucoside Phloridzin, Glycyphyllin, Hesperidin, Naringin und der Farnsäuren vor. Das freie Vorkommen ist nach

- 1) Perkin u. Steven, Proc. Chem. Soc. **18**, 74 [1902].
- 2) Girard, Zeitschr. f. Chemie **1870**, 86.
- 3) Wichelhaus, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **5**, 848 [1872].
- 4) Clermont u. Chautard, Jahresber. d. Chemie **1882**, 683.
- 5) Struve, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **163**, 162 [1872]. — Loew, Journ. f. prakt. Chemie [2] **15**, 322 [1877].
- 6) Nietzki u. Steinmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 1278 [1887].
- 7) Hooker, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 3260 [1887].
- 8) Perkin u. Perkin, Proc. Chem. Soc. **19**, 58 [1903]; **20**, 18 [1904].
- 9) Baumann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 1913 [1878].
- 10) Personne, Bulletin de la Soc. chim. [2] **12**, 169 [1869]; **20**, 531 [1873].
- 11) Schiff, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **178**, 179 [1875].
- 12) Delage, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **131**, 450 [1900].
- 13) Aktien-Ges. f. Anilinfabrikation, D. R. P. 207 374; Chem. Centralbl. **1909**, I, 1128.
- 14) Delage, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **136**, 760 [1903].
- 15) Delage, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **132**, 421 [1901].
- 16) Hofmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 1371 [1879].
- 17) Rosauer, Monatshefte f. Chemie **19**, 557 [1898].
- 18) Pastrovich, Monatshefte f. Chemie **4**, 182 [1883].
- 19) Bamberger u. Vischner, Monatshefte f. Chemie **21**, 955 [1900].
- 20) Reichenbach, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **8**, 224 [1833].
- 21) Hofmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **8**, 67 [1875].
- 22) Niederist, Monatshefte f. Chemie **4**, 487 [1883].

den neuesten kritischen Untersuchungen zweifelhaft¹⁾. Die Rotfärbung mit Vanillinsalzsäure²⁾ und mit Toluidinnitrat und Kaliumnitrit³⁾, Reaktionen, die zu der Annahme geführt haben, daß das Phloroglucin in den Pflanzen weit verbreitet vorkäme⁴⁾, sind, soweit das Phloroglucin nicht aus etwa vorhandenen Glucosiden durch die für die Reaktion nötige Säure abgespalten wird, meist auf die Tannoide der betreffenden Pflanzenteile, wie Platanrinde, Eichenrinde, Chinarinde, Tee, Rhizoma Filicis usw. zurückzuführen. Die Reaktionen treten ein bei allen Phloroglykotannoiden, beim Eichenrinden- und Chinarindentannoid. Bei den Gallussäuretannoiden usw. treten sie nicht ein (Hartwich und Winckel).

Bildung: Phloroglucin entsteht bei der Spaltung des Phloretins mit Kalilauge⁵⁾, der Felixsäure⁶⁾, des Filmarons durch Natronlauge und Zinkstaub⁷⁾, des Apigenins⁸⁾, des Luteolins, des Genisteins⁹⁾, des Methylluteolins¹⁰⁾, des Robinins¹¹⁾, des Vitexins und des Saponareins¹²⁾ des Homoeriodictyols (Eriodictyon californicum)¹³⁾, des Quebrachogerbstoffes¹⁴⁾ durch Kochen mit Alkali; bei der Kalischmelze von Quercetin¹⁵⁾, Maclurin¹⁶⁾, Catechin und Kino¹⁷⁾, Gummigutt¹⁸⁾, Scoparin¹⁹⁾, Drachenblut²⁰⁾, Nataloin²¹⁾, Lotoflavin²²⁾, Styra²³⁾, des Phlobaphens von Butea frondosa²⁴⁾, des Pannatannins²⁵⁾, des Farbstoffs aus Rosa gallica²⁶⁾; beim Behandeln von Morin C₁₂H₈O₅ mit Natriumamalgam oder mit Kalilauge²⁷⁾, bei der Natronschmelze von Benzoltrisulfonsäure, von Phenol²⁸⁾, von Resorcin²⁹⁾, von Orcin³⁰⁾, bei der Kalischmelze von Phloroglucintricarbonsäuretriäthylester³¹⁾, von 3, 5-Dibromphenol³²⁾. Erhitzt man Malonsäureäthylester mit Natriummalonester auf 145°, so entsteht Phloroglucindicarbonsäureäthylester³³⁾. Es entsteht ferner bei der Kalischmelze des Trimethylquercetins aus Fagopyrum-Rutin³⁴⁾, bei der Kalischmelze des Sakuranetins (aus der Rinde von Prunus Pseudo-Cerasus Lindl. var. Sieboldi Maxim)³⁵⁾.

1) Möller, Berichte d. Deutsch. pharmaz. Gesellschaft **7**, 344 [1897]; Chem. Centralbl. **1897**, II, 1157. — Hartwich u. Winckel, Archiv d. Pharmazie **242**, 462 [1904].

2) Lindt, Zeitschr. f. wissensch. Mikroskopie **2**, 495 [1885].

3) Weselsky, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **9**, 216 [1876].

4) Waage, Berichte d. Deutsch. botan. Gesellschaft **8**, 250 [1890]. — Tunmann, Chem. Centralbl. **1909**, II, 1813.

5) Hlasiwetz, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **96**, 120 [1855].

6) Boehm, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **302**, 175 [1898].

7) Kraft, Archiv d. Pharmazie **242**, 493 [1904].

8) Perkin, Journ. Chem. Soc. **71**, 809 [1897]. — Vongerichten, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 2904 [1900].

9) Perkin, Proc. Chem. Soc. **16**, 181 [1900].

10) Vongerichten, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 2342 [1900].

11) Perkin, Proc. Chem. Soc. **17**, 87 [1901].

12) Barger, Journ. Chem. Soc. **89**, 1210 [1906].

13) Power u. Tutin, Journ. Chem. Soc. **91**, 892 [1907].

14) Nierenstein, Chem. Centralbl. **1905**, I, 936.

15) Hlasiwetz, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **112**, 98 [1859].

16) Hlasiwetz u. Pfaundler, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **127**, 357 [1863].

17) Hlasiwetz, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **134**, 118 [1865].

18) Hlasiwetz u. Barth, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **138**, 68 [1866].

19) Hlasiwetz, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **138**, 190 [1866].

20) Hlasiwetz u. Barth, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **134**, 283 [1865].

21) Tschirch u. a., Archiv d. Pharmazie **239**, 240 [1901].

22) Dunstan u. Henry, Chem. Centralbl. **1901**, II, 594.

23) L. van Itallie, Nederlandsch Tijdschrift voor Pharm. **13**, 193 [1901]; Chem. Centralbl. **1901**, II, 553.

24) Hill, Proc. Chem. Soc. **19**, 133 [1903].

25) Altan, Journ. de Pharm. et de Chim. [6] **18**, 497 [1903].

26) Naylor u. Chappel, Pharmaceut. Journ. [4] **19**, 231 [1904]; Chem. Centralbl. **1904**, II, 1405.

27) Hlasiwetz, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **143**, 297 [1867].

28) Barth u. Schreder, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 417 [1879].

29) Barth u. Schreder, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 506 [1879].

30) Barth u. Schreder, Monatshefte f. Chemie **3**, 649 [1882].

31) Baeyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 3458 [1885].

32) Blau, Monatshefte f. Chemie **7**, 632 [1886].

33) Moore, Proc. Chem. Soc. **19**, 276 [1903]; Journ. Chem. Soc. London **85**, 165 [1903].

34) Wunderlich, Archiv d. Pharmazie **246**, 248 [1908].

35) Asahina, Archiv d. Pharmazie **246**, 269 [1908].

Zur **Darstellung** schmilzt man 1 T. Maclurin mit 3 T. KOH und etwas Wasser, bis die Masse anfängt breiig zu werden. Dann löst man die Schmelze, säuert an und äthert aus. Den Ätherrückstand löst man in Wasser und fällt mit Bleizucker, wodurch die gleichzeitig entstandene Protocatechusäure gefällt wird. Das Filtrat wird durch Schwefelwasserstoff entbleit und ausgeäthert¹⁾. Darstellung aus Resorcin²⁾, aus Trinitrobenzol³⁾. Zur Reinigung löst man 11 g käufliches Phloroglucin in 1500 ccm Salzsäure $D = 1,06$. Aus dieser Lösung krystallisiert nach mehrtägigem Stehen etwa vorhandenes Diresorcin aus⁴⁾.

Reaktionen: Phloroglucin gibt mit Eisenchloridlösung eine blaviolette Färbung⁵⁾. Vermischt man eine stark verdünnte wässrige Phloroglucinlösung mit Anilinnitrat und Kaliumnitrit, so scheidet sich nach kurzer Zeit der zinnroter Niederschlag von Benzolazophloroglucin ab⁶⁾. Diese Reaktion zeigen auch andere Phenole⁷⁾. Eine frisch bereitete Lösung von 1 T. Vanillin in 100 T. Alkohol, 100 T. Wasser und 600 T. konz. Salzsäure wird von Phloroglucin hellrot gefärbt⁸⁾. Diese Reaktion ist aber auch nicht typisch für Phloroglucin, denn auch Thymol, Guajacol, Resorcin, Orcin, Pyrogallol, Eugenol, Safrol und noch andere Phenole zeigen dieselbe, wenn auch in verschiedenen Nuancen⁹⁾. Mit $\text{Na}_2\text{O}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ entsteht in alkoholischer Lösung sofort eine blaviolette Färbung, die auf Zusatz von Wasser zunächst immer intensiver violett wird, bald aber nimmt sie langsam ab und ist nach 24 Stunden fast verschwunden¹⁰⁾. Gibt man zu einer Phloroglucinlösung einen Tropfen NH_3 und darauf NaOBr-Lösung, so entsteht eine tiefviolette Färbung¹¹⁾. Mit Holzstoff und Salzsäure entsteht eine kirschrote Färbung, wobei in etwas konz. Lösungen ein violetter Niederschlag entsteht¹²⁾. Beim Erwärmen mit Formalin und Salzsäure entsteht eine weißliche Trübung¹³⁾.

Physiologische Eigenschaften: Es schmeckt süßlich. Phloroglucin besitzt keine eiweißgerinnenden Eigenschaften, es verhindert vielmehr die Blutgerinnung. Auf Bakterien wirkt es nicht ein, Fäulnisvorgänge werden verlangsamt, Schimmelbildung eher befördert als verhindert¹⁴⁾. Nach anderen Angaben soll es ähnlich dem Pyrogallol wirken¹⁵⁾. Die Angaben darüber, ob es den Organismus verändert oder unverändert verläßt, sind widersprechend¹⁶⁾. Angaben über die Giftigkeit von Stolnikow¹⁷⁾, wonach es für Frösche ebenso giftig sein soll als Pyrogallol, dürften unrichtig sein. Nach neueren Untersuchungen ist es für Frösche unwirksam¹⁸⁾. Die letale Dosis für Hunde bei Einspritzung in die Jugularis liegt zwischen 1,0—1,2 g pro Kilogramm Tier¹⁵⁾. Intraperitoneal wird 1,0 g in 10proz. wässriger Lösung angegeben¹⁹⁾. Bei Kaninchen bringt es in Dosen von 0,5 g subcutan gegeben gar keine Wirkung hervor¹⁶⁾. Pflanzenphysiologisch wird als Grenzwert für die Wachstumshemmung von Lupinenwurzeln angegeben $\frac{1}{400}$ Mol. im Liter Wasser²⁰⁾. Die Lösung von Phloroglucin in künst-

1) Hlasiwetz u. Pfaundler, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **127**, 358 [1863]. — Benedikt, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **185**, 114 [1877].

2) Barth u. Schreder, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **12**, 503 [1879]. — Tiemann u. Will, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **14**, 954 [1881]; **18**, 1323 [1885]. — Kraup, *Monatshefte f. Chemie* **10**, 724 [1889].

3) Weidel u. Pollak, *Monatshefte f. Chemie* **21**, 20 [1900].

4) Fraps, *Amer. Chem. Journ.* **24**, 270 [1900].

5) Baeyer, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **19**, 159 [1886].

6) Weselsky, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **8**, 967 [1875]; **9**, 216 [1876].

7) Cazeneuve u. Hugouenq, *Bulletin de la Soc. chim.* **49**, 339 [1888].

8) Lindt, *Zeitschr. f. analyt. Chemie* **26**, 260 [1887].

9) Hartwich u. Winckel, *Archiv d. Pharmazie* **242**, 464 [1904].

10) Alvarez, *Chem. News* **91**, 125 [1905]; *Chem. Centralbl.* **1905**, I, 1146.

11) Dehn u. Scott, *Journ. Amer. Chem. Soc.* **30**, 1418 [1908]; *Chem. Centralbl.* **1908**, II, 1638.

12) Czapek, *Zeitschr. f. physiol. Chemie* **27**, 161 [1899].

13) Goldschmidt, *Journ. f. prakt. Chemie* [2] **72**, 536 [1905].

14) Andeer, *Centralbl. f. d. med. Wissensch.* **1884**, 193.

15) Gibbs u. Hare, *Archiv f. Anat. u. Physiol.* **1890**, 314 u. 344.

16) Pittinger, *Inaug.-Diss. Würzburg* 1895. — Heffter, *Ergebnisse d. Physiol.* **4**, 251 [1905].

17) Stolnikow, *Zeitschr. f. physiol. Chemie* **8**, 235 [1884].

18) Straub, *Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol.* **48**, 20 [1902].

19) Chassevant u. Garnier, *Compt. rend. de la Soc. de Biol.* **55**, 1584 [1903]; *Jahresber über d. Fortschritte d. Tierchemie* **1903**, 162.

20) True u. Hunkel, *Botan. Centralbl.* **76**, 289 [1898].

lichem oder natürlichem Meerwasser begünstigt die Parthenogenese von Seeigeleiern¹⁾. Phloroglucin besitzt stark hämolysinbindende Eigenschaften²⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Aus Wasser große rhombische Tafeln³⁾ Das Hydrat $C_6H_6O_3 + 2 H_2O$ schmilzt im geschlossenen Röhrchen bei 113—116°⁴⁾. Verliert das Krystallwasser bei 100°. Schmelzpunkt bei raschem Erhitzen 217—219°, bei langsamem Erhitzen 200—209°⁵⁾. Lösungswärme in Wasser —1,643 Cal. (wasserfrei), Hydrat —6,670 Cal. Neutralisationswärme für das erste Mol. NaOH 8,347 Cal., für das zweite Mol. NaOH 8,386 Cal., für das dritte 1,536; total = 18,269 Cal.⁶⁾. Molekulare Verbrennungswärme 617,650 Cal.⁷⁾. Nach den Ergebnissen der Untersuchung des Absorptionsspektrums besitzt Phloroglucin die Enolstruktur⁸⁾. Gegen sauerstoffhaltige Radikale reagiert Phloroglucin immer als Phenol⁴⁾. Phloroglucin liefert in wässriger Lösung bei 50° mit $KHCO_3$ phloroglucincarbonsaures Salz. Der mittlere Wert der Gleichgewichtskonstante $\frac{(Ph \cdot H) + \alpha_{II}(KHCO_3)}{\alpha_{II}(Ph \cdot CO_2K)}$ ergibt sich zu 0,11⁹⁾. Phloroglucin ist nach Messung der Leitfähigkeit als zweibasisch zu betrachten¹⁰⁾. Phloroglucin ist gegen Bestrahlung empfindlich, wie die Inkonstanz der lichtelektrischen Empfindlichkeit zeigt¹¹⁾. Phloroglucin reagiert auch bei Abwesenheit von Alkali mit Phenylisocyanat¹²⁾. Nach der Art, wie Phloroglucin mit tertiären Aminen reagiert, ist es als Hydroxydiketotetrahydrobenzol aufzufassen¹³⁾.

Sublimiert zum Teil unzersetzt. Löst sich wasserfrei in 118 T., wasserhaltig in 93 T. Wasser von gewöhnlicher Temperatur¹⁴⁾. Ist leicht löslich in Alkohol und Äther. Wird aus der wässrigen Lösung zum Teil durch NaCl ausgesalzen. Läßt sich aus neutralen Lösungen leichter ausäthern als aus sauren¹⁵⁾. Phloroglucin absorbiert in alkalischer Lösung Sauerstoff¹⁶⁾, reduziert Fehlingsche Lösung. Wird von Natriumamalgam in neutral gehaltener Lösung zu Cyclohexantriol $C_6H_{12}O_3$ reduziert¹⁷⁾. Durch Einwirkung von Jodmethyl und Jodäthyl und alkoholischem Kali entstehen Homologe des Phloroglucins¹⁸⁾. Gibt mit Metallsalzen außer Bleiessig keine Fällung. Gelatine wird durch Phloroglucin nicht gefällt¹⁹⁾. Phloroglucin gibt mit K_2CO_3 und Glycerin im Kohlensäurestrom bei gewöhnlicher Temperatur Phloroglucincarbonensäure. Bei 180° entsteht eventuell eine Dicarbonensäure²⁰⁾. Verwendung zur quantitativen Bestimmung des Holzschliffs²¹⁾. Ein Zusatz von Natriumbisulfit in sehr kleiner Menge hindert die Veränderung der wässrigen Pyrogallolllösung²²⁾. Bei der Einwirkung von Formaldehyd auf 2 Mol. Phloroglucin entstehen neben Methylenbisphloroglucin Kondensationsprodukte, die bei der Spaltung mittels Natronlauge und Zinkstaub neben Phloroglucin Dimethyl- und Trimethylphloroglucin geben²³⁾.

- 1) Delage u. Beauchamp, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **145**, 735 [1908].
- 2) Walbum, Zeitschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Ther. [1] **7**, 544 [1910].
- 3) Wülfing, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 298 [1887].
- 4) Kaufler, Monatshefte f. Chemie **21**, 994 [1900].
- 5) Baeyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 2186 [1886].
- 6) Werner, Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellschaft **19**, 29 [1887].
- 7) Stohmann u. a., Journ. f. prakt. Chemie [2] **33**, 469 [1886].
- 8) Hartley, Dobbie u. Lauder, Proc. Chem. Soc. **18**, 171 [1902]; Journ. Chem. Soc. **81**, 929 [1902]. — Hedley, Proc. Chem. Soc. **22**, 106 [1906].
- 9) af Hällström, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **38**, 2288 [1905].
- 10) Thiel u. Römer, Zeitschr. f. physikal. Chemie **63**, 732 [1908].
- 11) Stark u. Steubing, Physikal. Zeitschr. **9**, 481 [1908].
- 12) Michael u. Cobb, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **363**, 75 [1908].
- 13) Michael u. Smith, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **363**, 55 [1908].
- 14) Boehm, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **302**, 175 [1898].
- 15) Tiemann u. Will, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 954 [1881]; **18**, 1323 [1885].
- 16) Weyl u. Goth, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 2673 [1881].
- 17) Wislicenus, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 358 [1894].
- 18) Herzig u. Zeisel, Monatshefte f. Chemie **9**, 221, 898 [1888]. — Margulies, Monatshefte f. Chemie **9**, 1046 [1888]. — Spitzer, Monatshefte f. Chemie **11**, 104 [1890]. — Reisch, Monatshefte f. Chemie **20**, 493 [1899]. — Herzig u. Theuer, Monatshefte f. Chemie **21**, 852 [1900]. — Herzig u. Erthal, Monatshefte f. Chemie **31**, 827 [1910].
- 19) Nierenstein, Chem. Centralbl. **1906**, I, 941.
- 20) Brunner, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **351**, 324 [1907].
- 21) Cross, Bevan u. Briggs, Chem.-Ztg. **31**, 725 [1907].
- 22) Lumière u. Seyewitz, Chem. Centralbl. **1908** I, 309.
- 23) Boehm, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **318**, 261 [1901]; **329**, 269ff. [1903].

Salze und Derivate: $C_6H_3(OH)_3 \cdot 3 PbO$. Entsteht beim Fällen von Phloroglucin durch Bleiessig.

Phloroglucin-ammoniak $C_6H_3(OH)_3 \cdot NH_3$. Weißer, krystallinischer Niederschlag. Schmelzp. 88—91°. Unbeständig¹⁾.

Phloroglucin-hexamethylenetetramin $C_6H_{12}N_4 \cdot C_6H_3(OH)_3$. Nadeln²⁾.

Phloroglucin-trialloxan $C_6H_3(OH)_3 \cdot 3 C_4H_2O_3N_2 + H_2O$. Nadeln. Zersetzt sich allmählich beim Erhitzen über 200°³⁾.

Phloroglucin-trimethylammonium $(C_6H_6O_3)_2N(C_2H_5)_3$. Schmelzp. 165—167°⁴⁾.

Phloroglucin-triäthylammonium $(C_6H_6O_3)_2N(C_2H_5)_3$. Schmelzp. 103—104°⁴⁾.

Phloroglucin-tripropyl-ammonium $(C_6H_6O_3)_2N(C_3H_7)_3$. Schmelzp. 87—91°⁴⁾.

Phloroglucin-triisooamyl-ammonium $(C_6H_6O_3)_2N(C_4H_9)_3$. Schmelzp. 97—100°⁴⁾.

Phloroglucin-triisobutyl-ammonium $(C_6H_6O_3)_2N(C_4H_9)_3$. Schmelzp. 103—107°⁴⁾.

Phloroglucin-kafein $C_6H_3(OH)_3 \cdot C_8H_{10}O_2N_4 + 2 H_2O$. Schmelzp. ca. 185°⁵⁾.

Phloroglucin-hydrobromid $(C_6H_6O_3)_2HBr$. Farblos⁶⁾.

Phloroglucin-monomethyläther $C_7H_8O_3 = (CH_3O)C_6H_3(OH)_2$. Entsteht beim Kochen von Trimethylquercetin aus Fagopyrum-Rutin mit alkoholischer Kalilauge⁷⁾, auch durch Digestion des Cotoins mit Natronlauge und Zinkstaub⁸⁾, aus Rhamnetin und Quercetintetramethyläther mittels alkoholischem Kali⁹⁾. Entsteht aus Phloroglucin und mit Salzsäure gesättigtem Methylalkohol neben dem Dimethyläther¹⁰⁾, aus 3,5-Diaminophenolmethyläther¹¹⁾. Krystallmasse. Schmelzp. 75—78°, Siedep.₁₆ = 213°¹⁰⁾. Siedep.₁₂ = 188 bis 189°¹¹⁾. — **Phloroglucin-monomethyläther-disazobenzol** $(CH_3O)C_6H(N_2C_6H_5)_2(OH)_2$. Orangerote Nadeln. Schmelzp. 251—252°⁹⁾.

Phloroglucin-dimethyläther $C_8H_{10}O_3 = (CH_3O)_2C_6H_3(OH)$. Entsteht neben dem Monomethyläther. Aus Benzol + Ligroin Kryställchen. Schmelzp. 36—38°, Siedep.₁₇ = 172 bis 175°¹²⁾.

Phloroglucin-trimethyläther $C_9H_{12}O_3 = (CH_3O)_3C_6H_3$. Entsteht aus dem Dimethyläther oder direkt aus Phloroglucin¹³⁾. Darstellung aus Cotorindenrückständen¹⁴⁾. Aus Petroläther zentimeterlange Nadeln. Schmelzp. 52°¹⁵⁾, Siedep. 255,5°¹³⁾. Aus Petroläther weiße Nadeln. Schmelzp. 52°¹⁶⁾. Entsteht auch aus Phloroglucin und Diazomethan. Schmelzp. 52,5°¹⁷⁾, 50—52°¹⁸⁾. Mit Wasserdämpfen flüchtig.

Phloroglucin-monoäthyläther $C_8H_{10}O_3 = (C_2H_5O)C_6H_3(OH)_2$. Entsteht aus salzsaurem Diaminophenol durch Kochen mit Wasser¹⁹⁾, bei der Darstellung des Diäthyläthers als Nebenprodukt²⁰⁾. Entsteht auch bei der Zersetzung von Quercetintetraäthyläther mittels alkoholischer Kalilauge⁹⁾. Aus Wasser lichtgelbe Blätter + 2 H₂O. Schmelzp. 84—86°, Siedep.₁₅ = 220°¹⁹⁾. Schmelzp. 72—73°²⁰⁾, Siedep.₃₀ = 220—221°²¹⁾.

Phloroglucin-diäthyläther $C_{10}H_{14}O_3 = (C_2H_5O)_2C_6H_3(OH)$. Entsteht beim Behandeln von Phloroglucincarbonsäure oder von Phloroglucin mit Alkohol und Salzsäure neben Phloro-

1) Michael u. Hibbert, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 4387 [1907].

2) Moschatos u. Tollens, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **272**, 283 [1893].

3) Böhringer u. Söhne, D. R. P. 114 904; Chem. Centralbl. **1900**, II, 1091.

4) Michael u. Smith, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **363**, 55 [1908].

5) Ultée, Chemisch Weekblad **7**, 32 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, I, 519.

6) Gomberg u. Cone, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **376**, 237 [1910].

7) Wunderlich, Archiv d. Pharmazie **246**, 248 [1908].

8) Boehm, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **329**, 273 [1903].

9) Perkin u. Allison, Proc. Chem. Soc. **16**, 181 [1900]; Journ. Chem. Soc. **81**, 471 [1902].

10) Weidel u. Pollak, Monatshefte f. Chemie **21**, 23 [1900].

11) Herzig u. Aigner, Monatshefte f. Chemie **21**, 435 [1900].

12) Pollak, Monatshefte f. Chemie **18**, 737 [1897].

13) Will, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 603 [1888]. — Herzig u. Kaserer, Monatshefte f. Chemie **21**, 876 [1900].

14) Friedländer u. Schnell, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 2152 [1897].

15) Hesse, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **276**, 328 [1893].

16) Mannich, Archiv d. Pharmazie **242**, 505 [1904].

17) Nierenstein, Chem. Centralbl. **1906** I, 553.

18) Herzig u. Wenzel, Monatshefte f. Chemie **27**, 784 [1906].

19) Herzig u. Aigner, Monatshefte f. Chemie **21**, 444 [1900].

20) Weidel u. Pollak, Monatshefte f. Chemie **18**, 357 [1897].

21) Pollak, Monatshefte f. Chemie **18**, 745 [1897].

glucid¹⁾ 2). Aus Wasser lange glänzende Nadeln. Schmelzp. 75° 2), 88—89°; Siedep.₂₀ = 188 bis 189° 1). Mit Wasserdämpfen flüchtig.

Phloroglucin-triäthyläther C₁₂H₁₈O₃ = (C₂H₅O)₃C₆H₃. Entsteht aus Phloroglucin, Alkohol und Jodäthyl²⁾ 3). Krystalle. Schmelzp. 43° 2), Siedep.₂₄ = 175° 4). Mit Wasserdämpfen flüchtig.

Phloroglucin-triphenyläther C₂₄H₁₈O₃ = C₆H₃(OC₆H₅)₃. Entsteht aus Phenolat, symm. Tribrombenzol und Kupferpulver. Aus Alkohol Nadeln oder Prismen. Schmelzp. 112° (korr.), Siedep.₂₀ = 290—293° 5).

Phloroglucin-triacetat C₁₂H₁₂O₆ = C₆H₃(C₂H₃O₂)₃. Entsteht aus Phloroglucin und Acetylchlorid⁶⁾. Aus Alkohol kleine Prismen. Schmelzp. 104—106° 7).

Phloroglucin-monobenzoat C₁₃H₁₀O₄ = C₆H₃(OH)₂(OOC₆H₅). Entsteht aus der entsprechenden Carbonsäure. Dünne Blätter oder Nadeln. Schmelzp. 194—195° (198—199° korr.)⁸⁾.

Phloroglucin-phenylurethan C₂₇H₂₁N₃O₆ = C₆H₃(OCONHC₆H₅)₃. Entsteht aus Phloroglucin und 3 Mol. Phenylcarbonimid. Gelbliches Pulver. Schmelzp. 123° 9). Ein isomeres Produkt entsteht aus Phloroglucin und Phenylisocyanat. Aus Benzol oder Alkohol weiße Nadeln, bei 186° erweichend und bei 190—192° schmelzend¹⁰⁾. Aus Alkohol oder Eisessig farblose Krystalle. Schmelzp. 190—191° 11).

Phloroglucin-benzolsulfonsäureester C₂₄H₁₈S₃O₉ = C₆H₃(OSO₂C₆H₅)₃. Entsteht aus Phloroglucin und Benzolsulfonsäurechlorid. Schmelzp. 115—117° 12).

Phloroglucin-tris-kohlensäuremethylester C₁₂H₁₂O₉ = C₆H₃(OCO₂CH₃)₃. Entsteht aus Phloroglucin und Chlorkohlensäuremethylester in alkalischer Lösung. Glänzende Prismen. Schmelzp. 99—100° (korr.)¹³⁾.

Phloroglucin-tris-kohlensäure-äthylester C₁₅H₁₈O₉ = C₆H₃(OCOOC₂H₅)₃. Entsteht aus Phloroglucin, Chlorkohlensäureäthylester und Alkali. Siedep.₁₉ = 245,5—247° 14).

d-Glucose-phloroglucin C₁₂H₁₆O₈ = (C₆H₁₁O₅)C₆H₃(OH)₂. Entsteht aus d-Glucoseapigenin durch Spaltung mittels konz. NaOH. Aus Alkohol und Äther weiße amorphe Masse, sehr hygroskopisch. $[\alpha]_D^{20} = 24,20$ in Wasser (C = 3,100), $[\alpha]_D^{20} = -24,95$ in Alkohol (C = 5,25)¹⁵⁾.

Xylose-phloroglucid (C₁₁H₁₂O₆). Amorph¹⁶⁾.

Arabinose-phloroglucid (C₁₁H₁₂O₆). Bleiglättefarbiges Pulver¹⁷⁾.

d-Glucose-phloroglucid (C₁₂H₁₂O₆). Gelbbrauner amorpher Niederschlag. Zersetzt sich gegen 200° 17).

d-Fruktose-phloroglucid C₃₆H₃₄O₁₇. Blaugrünes amorphes Pulver. Zersetzungspunkt über 250° 17).

d-Galaktose-phloroglucid C₃₆H₃₈O₁₉. Ziegelrotes amorphes Pulver. Zersetzungspunkt 210° 17).

d-Mannose-phloroglucid C₃₆H₃₈O₁₉. Ledergelb, amorph. Färbt sich bei 250° dunkel¹⁷⁾.

Furfurol-phloroglucid C₁₁H₈O₄. Dunkler Niederschlag¹⁸⁾.

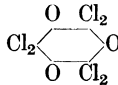
- 1) Pollak, Monatshefte f. Chemie **18**, 745 [1897].
- 2) Will u. Albrecht, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 2106 [1884].
- 3) Benedikt, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **178**, 97 [1875].
- 4) Herzig u. Zeisel, Monatshefte f. Chemie **9**, 218 [1888].
- 5) Ullmann u. Sponagel, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **350**, 102 [1906].
- 6) Hlasiwetz, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **119**, 201 [1861].
- 7) Herzig, Monatshefte f. Chemie **6**, 888 [1885].
- 8) E. Fischer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **371**, 309 [1910].
- 9) Goldschmidt u. Meißler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 269 [1890].
- 10) Michael, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **38**, 48 [1905].
- 11) Dieckmann, Hoppe u. Stein, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 4637 [1904].
- 12) Georgescu, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 418 [1891].
- 13) Fischer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **371**, 304 [1910].
- 14) Kaufler, Monatshefte f. Chemie **21**, 994 [1900].
- 15) Vongerichten u. Müller, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 243 [1906].
- 16) Counciler, Chem.-Ztg. **1894**, 1617.
- 17) Counciler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 27 [1895].
- 18) Goodwin u. Tollens, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 315 [1904]. — Votoček u. Krauz, Chem. Centralbl. **1909**, II, 1652.

Phloroglucid, Pentaoxy-diphenyl $C_{12}H_{10}O_5 + 2H_2O = (OH)_2C_6H_3-C_6H_2(OH)_3$ ¹⁾. Entsteht beim Erhitzen von Phloroglucin mit Jodwasserstoffsäure ($D = 1,5$) oder mit Salzsäure auf 140° ²⁾, mit konz. Salzsäure auf 100° ³⁾, beim Erhitzen von Phloroglucin für sich⁴⁾, mit Phloretinsäure oder mit Protocatechusäure⁵⁾ oder mit $POCl_3$ ⁶⁾. Aus Wasser mikroskopische Blättchen. Verliert das Krystallwasser bei 120° . Ist auf den tierischen Organismus ohne Einwirkung¹⁾.

Triphloroglucid $C_{18}H_{14}O_7 + 2H_2O$. Entsteht bei 24stündigem Erhitzen von Phloroglucin, Eisessig und Salzsäure $D = 1,19$ im Rohr auf 85° und Verseifen des so erhaltenen Chlorids. Dunkelgelbes Krystallpulver⁷⁾.

Trichlor-phloroglucin $C_6H_3Cl_3O_3 = C_6Cl_3(OH)_3 + 3H_2O$. Entsteht beim Einleiten von trockenem Chlor in Phloroglucin mit Chloroform⁸⁾, mit Eisessig⁹⁾. Aus Hexachlortriketo-hexylen $C_6Cl_6O_3$ und Zinnchlorür oder Jodwasserstoff¹⁰⁾, aus Phloroglucin und SO_2Cl_2 ¹¹⁾. Aus Alkohol oder Essigsäure dicke, farblose Nadeln, die 3 Mol. Krystallwasser enthalten. Schmelzp. 134° ¹⁰⁾.

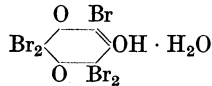
Hexachlor-triketo-R-hexylen $C_6Cl_6O_3$



Entsteht beim Einleiten von trockenem Chlor in eine Lösung von scharf getrocknetem Phloroglucin in Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff. Siedep.₁₈₋₂₀ = $150-151^\circ$, $268-269^\circ$, Schmelzp. 48° . Durch Zinnchlorür wird es zu Trichlorphloroglucin $C_6Cl_3(OH)_3$ reduziert. Durch Einwirkung von Wasser entstehen Tetrachloraceton und Dichloressigsäure⁹⁾.

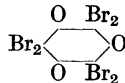
Tribrom-phloroglucin $C_6H_3Br_3O_3 = C_6Br_3(OH)_3 + 3H_2O$. Entsteht aus Phloroglucin und Bromwasser¹²⁾ oder aus Brom und Phloroglucin in Eisessig¹³⁾. Durch Reduktion von Hexabromtriketo-hexylen¹⁴⁾. Prismatische Krystalle. Schmelzp. $149-151^\circ$ ¹³⁾, $152-153^\circ$ ¹⁴⁾. Über die Zersetzung durch Alkalien¹⁶⁾.

Pentabrom-diketo-oxy-R-hexenhydrat $C_6H_3Br_5O_4$



Entsteht aus Phloroglucin in wässriger Lösung und Brom, das in zwei Portionen zugesetzt wird, bei 45° . Durch Umlösen aus Ätherbenzin und eindichten lassen bernsteingelbe große Krystalle. Schmelzp. $119-120^\circ$ unter Zersetzung. Durch Einwirkung von Wasser entsteht Tribromphloroglucin, ebenso beim Erhitzen und durch Reduktion¹⁴⁾.

Hexabrom-triketo-R-hexylen $C_6Br_6O_3$



Entsteht aus Phloroglucin in wässriger Lösung und viel Brom, das in 3 Portionen zugesetzt wird. Aus Schwefelkohlenstoff große monokline Tafeln. Schmelzp. $146-147^\circ$, bei $170-180^\circ$

- 1) Herzig u. Kohn, Monatshefte f. Chemie **29**, 679 [1908].
- 2) Vongerichten u. Müller, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 243 [1906].
- 3) Herzig u. Pollak, Monatshefte d. Chemie **15**, 703 [1894].
- 4) Piccard, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **7**, 891 [1874].
- 5) Benedikt, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **185**, 118 [1877].
- 6) Schiff, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **172**, 358 [1874].
- 7) Hesse, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **276**, 336 [1893].
- 8) Webster, Journ. Chem. Soc. **47**, 423 [1885].
- 9) Hazura u. Benedikt, Monatshefte f. Chemie **6**, 706 [1885].
- 10) Zincke u. Kegel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 1476 [1889].
- 11) Peratoner u. Finocchiaro, Gazzetta chimica ital. **24**, I, 243 [1894].
- 12) Hlasiwetz, Jahresber. d. Chemie **1855**, 702.
- 13) Herzig, Monatshefte f. Chemie **6**, 885 [1885].
- 14) Zincke u. Kegel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 1732 [1890].
- 15) Hazura u. Benedikt, Monatshefte f. Chemie **6**, 704 [1885].
- 16) Herzig u. Kaserer, Monatshefte f. Chemie **23**, 573 [1902].

tritt Zersetzung ein. Durch die Einwirkung des Lichtes entsteht **Phlorobromin** $C_5Br_8O_2$, durch Erhitzen mit Wasser und durch Reduktion Tribromphloroglucin¹⁾.

Phlorobromin, Oktobrom-acetyl-aceton $C_5Br_8O_2 = CBr_3-CO-CBr_2-CO-CBr_3$. Entsteht aus einer kalten, stark verdünnten wässrigen Lösung von Phloroglucin und 8 T. Brom. Aus heißem Benzol stark glänzende dicke Nadeln. Schmelzp. 154—155°^{1) 2)}.

Trinitroso-phloroglucin $C_6H_3N_3O_6 = C_6(NO)_3(OH)_2$. Entsteht aus Phloroglucin, Kaliumnitrit und Eisessig. Warzig gruppierte Nadeln³⁾.

Nitro-phloroglucin $C_6H_5NO_5 = C_6H_2(NO_2)(OH)_3$. Entsteht aus Phloroglucin und schwacher Salpetersäure. Aus Wasser rotgelbe Schuppen oder Blättchen⁴⁾.

Trinitro-phloroglucin $C_6H_3N_3O_9 = C_6(NO_2)_3(OH)_3 + H_2O$. Entsteht aus Trinitroso-phloroglucin und Salpeterschwefelsäure⁵⁾. Aus Phloroglucintriacetat und rauchender Salpetersäure⁶⁾. Aus Wasser gelbe hexagonale Krystalle. Verliert das Krystallwasser bei 100°, beginnt bei 130° zu sublimieren, schmilzt entwässert bei 167° und explodiert bei höherer Temperatur.

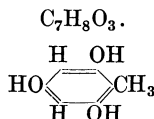
Triamino-phloroglucin $C_6H_9N_3O_3 = C_6(NH_2)_3(OH)_3$. Entsteht bei der Reduktion des Trinitro-phloroglucins mittels Zinnchlorür und Salzsäure⁶⁾.

Phloroglucin-disazobenzol $C_{18}H_{14}N_4O_3 = (OH)_3C_6H(N:NC_6H_5)_2$. Entsteht beim Mischen warmer alkoholischer Lösungen von 1 Mol. Phloroglucin und 2 Mol. Diazoaminobenzol⁷⁾. Goldbraune, mikroskopische Blättchen. Schmelzp. 228—230° unter Zersetzung⁸⁾.

Phloroglucin-trisazobenzol $C_{24}H_{18}N_6O_3 = (OH)_3C(N_2C_6H_5)_3$. Entsteht aus Phloroglucin mit überschüssigem Diazobenzolsulfat in verdünnter Sodalösung. Aus Nitrobenzol und Alkohol grünlänzende, feine Nadeln, die bei 300° noch nicht geschmolzen sind⁹⁾.

Phloroglucin-sulfonsäure $C_6H_6SO_6 = (OH)_3C_6H_2(SO_3H)$. Entsteht beim Zusammenreiben von Phloroglucin und Pyroschwefelsäure. Das Kaliumsalz bildet aus verdünntem Alkohol lange abgeplattete Nadeln¹⁰⁾.

Methyl-phloroglucin, 2, 4, 6-Trioxo-toluol.



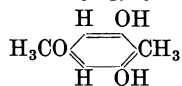
Vorkommen: Unter den Spaltungsprodukten der Filixsäure durch Natronlauge und Zinkstaub¹¹⁾, des Rottlerins durch Barythydrat oder Natronlauge¹²⁾, des Filmarons mittels Natronlauge und Zinkstaub.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Es entsteht aus 2, 4, 6-Triaminotoluol durch Kochen mit Wasser¹³⁾, bei der Kalischmelze von Durasantalin¹⁴⁾. Aus Essigester + Xylol Nadeln. Aus Wasser Tafeln. Wird bei 170—180° braungelb. Schmelzp. 214—216° unter Zersetzung¹³⁾. Sublimiert unzersetzt¹¹⁾. 0,006 g töten Frösche von mittlerer Größe. Die Erscheinungen sind zentralnervöser Natur¹⁵⁾.

Methyl-phloroglucin-disazobenzol $C_{19}H_{16}O_3N_4 = C(OH)_3(CH_3)(N_2C_6H_5)_2$. Rote haarfeine Nadeln. Schmelzp. 236—237°¹¹⁾.

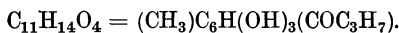
Methyl-phloroglucin-tribenzoat $(CH_3)C_6H_2(OCOC_6H_5)_3$. Aus Alkohol derbe abgeschrägte Prismen. Schmelzp. 111—112°¹¹⁾.

- 1) Zincke u. Kegel, Berichte d. Deutsch. Chem. Gesellschaft **23**, 1732 [1890].
- 2) Hazura u. Benedikt, Monatshefte f. Chemie **6**, 704 [1885].
- 3) Benedikt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 1375 [1878].
- 4) Hlasiwetz, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **119**, 200 [1861].
- 5) Benedikt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 1376 [1878].
- 6) Nietzki u. Moll, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 2185 [1893].
- 7) Weselsky u. Benedikt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 226 [1879].
- 8) Perkin, Journ. Chem. Soc. **71**, 190 [1897].
- 9) Perkin, Journ. Chem. Soc. **71**, 1154 [1897].
- 10) Schiff, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **178**, 191 [1875].
- 11) Boehm, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **302**, 177 ff. [1898].
- 12) Telle, Archiv d. Pharmazie **244**, 455 [1906]. — Thoms, Archiv d. Pharmazie **244**, 640 [1906]. — Herrmann, Archiv d. Pharmazie **245**, 572 [1907].
- 13) Weidel, Monatshefte f. Chemie **19**, 224 [1898]; Chem. Centralbl. **1899**, II, 504.
- 14) Perkin, Journ. Chem. Soc. **97**, 222 [1910].
- 15) Straub, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **48**, 20 [1902].

Methyl-phloroglucin- α -methyläther $C_8H_{10}O_3$ 

Entsteht durch Einleiten von Salzsäure in trockenes in absolutem Methylalkohol gelöstes Methylphloroglucin. Aus Xylol farblose, glänzende, dünne Krystallnadeln. Schmelzpt. 124° . Siedep.₂₀ = $195\text{--}198^\circ$ ¹⁾.

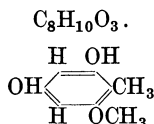
Methylphloroglucin-trimethyläther $C_6H_2(OCH_3)_3(CH_3)$. Schmelzpt. $+10\text{--}13^\circ$. Siedep.₁₆ = $149\text{--}151^\circ$ ²⁾.

Methylphloroglucin-butanon.

Vorkommen: Unter den Spaltstücken der Flavaspidsäure nach längerem Kochen mit absolutem Alkohol³⁾.

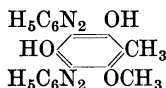
Physikalische und chemische Eigenschaften: Aus heißem Wasser farblose Nadeln. Schmelzpunkt $161\text{--}162^\circ$ ³⁾.

Derivate: Methylphloroglucinbutanon-azobenzol $(CH_3)C_6(NNC_6H_5)(OH)_3(COC_3H_7)$. Scharlachrote Krystalle. Schmelzpt. 182° ⁴⁾. Dieselbe Verbindung entsteht auch bei der Behandlung von Flavaspidsäure⁴⁾, von Phloraspin⁵⁾ und von Filmaron⁶⁾ mit Diazoamidobenzol.

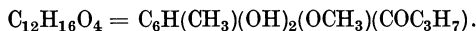
Methyl-phloroglucin- β -methyläther.

Vorkommen: Unter den Spaltungsprodukten des Aspidins⁷⁾, des α -Kosins⁸⁾ durch Zinkstaub und 15proz. Natronlauge, des Filmarons durch die Kalischmelze⁶⁾. Aus Wasser rechtwinklige Tafeln oder Prismen und 1 H_2O . Schmelzpt. 91° (wasserhaltig), $117\text{--}119^\circ$ (wasserfrei)⁷⁾, $117\text{--}118^\circ$ ⁶⁾.

Methyl-phloroglucin- β -methyläther-disazobenzol $C_{20}H_{18}O_3N_4$



Aus Alkohol rote Nadeln. Schmelzpt. 204° ⁹⁾.

Aspidinol, Methylphloroglucin-methyläther-butanon.

Vorkommen: Im Filixextrakt¹⁰⁾¹¹⁾. In den Rhizomen von *Aspidium filix mas*, *Aspidium spinulosum* und *Athyrium filix femina*¹²⁾. In den Spaltprodukten des Filmarons¹³⁾.

Eigenschaften, Derivate usw. s. unter Farnsäuren Bd. I, S. 890 ff.

1) Weidel, Monatshefte f. Chemie **19**, 224 [1898]; Chem. Centralbl. **1899**, II, 504.

2) Herzig u. Theuer, Monatshefte f. Chemie **21**, 855 [1900].

3) Boehm, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **329**, 317 ff. [1903].

4) Boehm, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **317**, 282 ff. [1901].

5) Boehm, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **329**, 338 [1903].

6) Kraft, Chem. Centralbl. **1902**, II, 533; Archiv d. Pharmazie **242**, 493 [1904].

7) Boehm, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **302**, 177 ff. [1898].

8) Lobeck, Archiv d. Pharmazie **239**, 678 [1901].

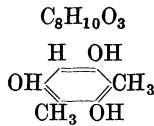
9) Boehm, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **318**, 251 [1901].

10) Boehm, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **38**, 48 [1896]. — Kraft, Chem. Centralbl. **1902**, II, 533.

11) Hausmann, Archiv d. Pharmazie **237**, 559 [1899].

12) Boehm, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **318**, 245 [1901].

13) Kraft, Archiv d. Pharmazie **242**, 493 [1904].

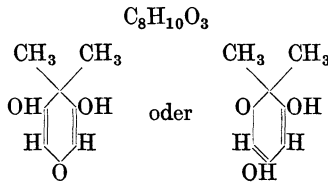
Dimethyl-phloroglucin, 2, 4, 6-Trioxo-1, 3-dimethyl-benzol.

Vorkommen: Unter den Spaltprodukten der Filixsäure¹⁾, des Kosins²⁾, des Rottlerins³⁾, des Filmarons⁴⁾, durch Zinkstaub und 15proz. Natronlauge.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Es entsteht aus 2, 4, 6-Triaminoxylol durch Kochen mit Wasser. Krystallisiert aus Wasser mit 3 Mol. H₂O, die bei 100° entweichen. Schmelzp. 163°⁵⁾. 0,020 g bringen vorübergehend die Initialerscheinungen der Monomethyl-phloroglucinvergiftung hervor⁶⁾.

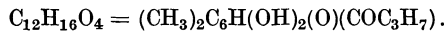
Dimethyl-phloroglucin-azobenzol C₁₄H₁₄O₃N₂ = C(OH)₃(CH₃)₂(N₂C₆H₅). Braune Nadeln. Schmelzp. 200°⁷⁾.

Dimethyl-phloroglucin-4-methyläther C(OCH₃)(OH)₂(CH₃)₂. Aus Benzol Blättchen. Schmelzp. 100—101°, Siedep.₂₁ = 188°⁵⁾.

Filixsäure, sek. 1, 1-Dimethyl-phloroglucin.

Vorkommen: Unter den Spaltprodukten von Filixsäure, Aspidin, Flavaspidsäure, Albaspidin, Alboannin und Flavopannin mittels Natronlauge und Zinkstaub⁸⁾, unter den Spaltprodukten des Filmarons⁴⁾.

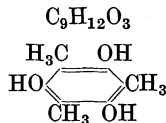
Darstellung, Eigenschaften und Derivate s. unter Farnsäuren Bd. I, S. 890 ff.

Filixsäure-butanon.

Vorkommen: Unter den Spaltprodukten der Filixsäure mittels Natronlauge und Zinkstaub⁹⁾. Unter den Spaltprodukten des Filmarons⁴⁾.

Darstellung, Eigenschaften und Derivate s. unter Farnsäuren Bd. I, S. 890 ff.

Pharmakologisch ist dieser Körper als die spezifisch wirksame Komponente der Körper der Filixsäuregruppe anzusehen, da er auf den Tierkörper die gleichen charakteristischen Wirkungen, wenn auch in geringerer Intensität, ausübt wie die Stammsubstanzen⁹⁾.

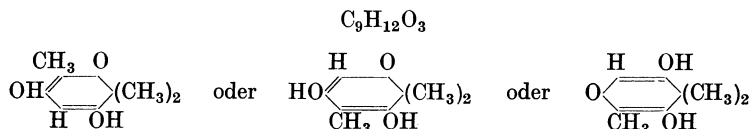
Trimethyl-phloroglucin, 2, 4, 6-Trioxo-1, 3, 5-trimethyl-benzol.

- 1) Boehm, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **302**, 181 [1898].
 2) Lobeck, Archiv d. Pharmazie **239**, 672 [1901].
 3) Telle, Archiv d. Pharmazie **244**, 455 [1906]. — Thoms, Archiv d. Pharmazie **244**, 640 [1906]. — Herrmann, Archiv d. Pharmazie **245**, 572 [1907].
 4) Kraft, Archiv d. Pharmazie **242**, 493 [1904].
 5) Weidel u. Wenzel, Monatshefte f. Chemie **19**, 237 [1898]; Chem. Centralbl. **1899**, II, 504.
 6) Straub, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **48**, 20 [1902].
 7) Boehm, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **318**, 251 [1901].
 8) Boehm, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **38**, 35 [1896]; Annalen d. Chemie u. Pharmazie **302**, 171 [1898]; **307**, 249 [1899]; **318**, 231, 253, [1901]; **329**, 269, 310, 321, **338** [1903].
 9) Boehm, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **318**, 230 ff. [1901].

Vorkommen: Unter den Spaltprodukten der Filixsäure¹⁾, des Rottlerins²⁾, des Kosins³⁾, des Filmarons⁴⁾, durch Zinkstaub und 2proz. Natronlauge.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Es entsteht durch Kochen von Triamino-mesitylen mit Wasser⁵⁾ und bei der Einwirkung von Jodmethyl auf Phloroglucin neben anderen Homologen⁶⁾. Aus Eisessig oder Xylol Nadeln. Schmelzp. 184°⁶⁾. Aus Wasser prismatische Nadeln mit 3 Mol. H₂O. Ist pharmakologisch ganz unwirksam⁷⁾.

Methyl-filicinsäure, sek. 1,1-(3 oder 5)-Trimethyl-phloroglucin.



Vorkommen: Unter den Spaltungsprodukten der Filixsäure bei Behandlung mit Zinkstaub und Natronlauge⁸⁾.

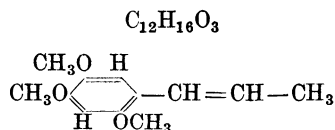
Darstellung, Eigenschaften und Derivate s. unter Farnsäuren Bd. I, S. 890 ff.

6. Substituierte dreiwertige Phenole und deren Äther.

Asaron, 1¹-Propenyl-phenetriol-(2, 4, 5).

Mol.-Gewicht 208,12.

Zusammensetzung: 69,19% C, 7,75% H.



Vorkommen: Im ätherischen Öl der Haselwurz (*Asarum europaeum*)⁹⁾, im Calmusöl (*Acorus calamus*)¹⁰⁾, im Maticoöl (*Piper angustifolium* Ruiz und Par)¹¹⁾, im Blätter- und Wurzelöl von *Asarum arifolium*¹²⁾; das Asaron scheint beim Trocknen der Rhizome von *Asarum europaeum* und *Acorus calamus* zu verschwinden¹³⁾.

Bildung: Es entsteht durch 7stündiges Erhitzen von Asarylaldehyd mit Propionsäureanhydrid und Natriumpropionat auf 150° neben 2, 4, 5-Trimethoxy-β-methylzimtsäure¹⁴⁾.

1) Boehm, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **302**, 181 [1898].

2) Telle, *Archiv d. Pharmazie* **244**, 455 [1906]. — Thoms, *Archiv d. Pharmazie* **244**, 640 [1906]. — Herrmann, *Archiv d. Pharmazie* **245**, 572 [1907].

3) Lobeck, *Archiv d. Pharmazie* **239**, 672 [1901].

4) Kraft, *Archiv d. Pharmazie* **242**, 439 [1904].

5) Herzig, Pollak u. Rohm, *Monatshefte f. Chemie* **21**, 507 [1900].

6) Margulies, *Monatshefte f. Chemie* **9**, 1046 [1888].

7) Straub, *Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol.* **48**, 20 [1902].

8) Boehm, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **329**, 292 [1903].

9) Goertz, Pfaff, *System der Materia medica* **3**, 229 [1814]. — Lassaigue u. Feneuille, *Journ. de Pharm. et de Chim.* **6**, 561 [1820]. — Schmidt, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **53**, 156 [1845].

10) Thoms u. Beckström, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **35**, 3187, 3195 [1902]. — Beckström, *Inaug.-Diss.* Berlin 1902.

11) Bericht der Firma Schimmel & Co. **1898**, II, 37. — Thoms, *Naturforscher-Versammlung Breslau; Pharmaz. Ztg.* **49**, 811 [1904].

12) Miller, *Archiv d. Pharmazie* **240**, 384 [1902].

13) Brissemoret u. Combes, *Bulletin des Sciences Pharmacol.* **13**, 368 [1906]; *Chem. Centralbl.* **1907**, I, 130.

14) Gattermann u. Eggers, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **32**, 290 [1899].

Darstellung: Die Isolierung des Asarons erfolgt am besten durch fraktionierte Destillation im Vakuum. Man fängt dabei die unter 10 mm Druck bei 165° übergehenden Anteile auf und bestimmt deren physikalische Konstanten. Von Derivaten sind das Pikrat, Schmelzpunkt 81—82°, das Dibromid, Schmelzpunkt 83°, und die Oxydationsprodukte Asarylaldehyd und Asaronsäure hervorzuheben.

Pharmakologisch ist das Haselwurzöl seit Jahrhunderten als Brechmittel und gelegentlich als Abortivmittel benutzt worden. Selbst bei innerer Anwendung kann es erysipelartige Schwellung und Rötung der äußeren Haut hervorrufen¹⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Monokline Krystalle. Schmelzpunkt 59°, Siedep. 296°²⁾, Schmelzpunkt 61°³⁾, $D_{18} = 1,165$, Schmelzpunkt 67°⁴⁾. Molekulare Verbrennungswärme (fest) 1576,7 Cal.⁵⁾, $D_{11} = 1,091$, $n_{\alpha} = 1,5648$, $n_d = 1,5719$, $n_{\beta} = 1,5931$, $n_{\gamma} = 1,6142$, M. R. = 62,5 (gef.), 59,0 (ber.)⁶⁾. Schmelzpunkt 61°⁷⁾. Etwas löslich in siedendem Wasser, leicht in Ligroin, Alkohol, Äther, Chloroform und Eisessig. Bei der Oxydation mittels alkalischer MnO_4 -Lösung entstehen neben CO_2 Essigsäure, Oxalsäure⁸⁾, Asarylaldehyd, $(OCH_3)_3C_6H_2(CHO)$, Schmelzpunkt 114°⁸⁾, und Asaronsäure $(CH_3O)_3C_6H_2COOH$, Schmelzpunkt 144°⁹⁾¹⁰⁾. Bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol geht es über in Dihydroasarone = 2, 4, 5-Trimethoxypropylbenzol. Siedep. 258—260°, Siedep.₃₈ = 159—160°¹¹⁾. Mit alkoholischer Salzsäure behandelt entsteht das Diasaron $C_{24}H_{32}O_6$. Aus wenig Alkohol Nadeln. Schmelzpunkt 100°¹²⁾. Durch Einwirkung von Arsen- oder Phosphorsäure auf eine 50 proz. Lösung von Asaron in Pinen entsteht Paraasarone $(C_{12}H_{16}O_3)_3$, glasartige, kristallinische Masse, die bei 173° durchsichtig wird und bei 203° schmilzt¹³⁾. Durch Einwirkung von Mercuriacetat in Wasser auf Asaron in Benzol entsteht α -Trimethoxybenzylaldehyd $(CH_3O)_3C_6H_2(CH_2CH_2CHO)$. Krystallaggregate. Schmelzpunkt 47—48°, Siedep.₁₅ = 184°¹⁴⁾. Siedep.₇₆₀ = 275°¹⁵⁾. Durch Addition von Salzsäure entsteht eine intensiv gefärbte Verbindung, die aber nicht isoliert werden konnte¹⁶⁾.

Derivate: Asaron-dibromid $C_{12}H_{16}Br_2O_3 = (CH_3O)_3C_6H_2(CHBrCHBrCH_3)$. Entsteht aus Asaron und Brom in CCl_4 -Lösung¹⁷⁾. Hellgelbe, sehr veränderliche Krystalle. Schmelzpunkt 83°¹⁵⁾. 85—86°¹⁹⁾. Durch Einwirkung von Natriummethylat in der Kälte entsteht

α -Methoxy- β -brom-dihydroasarone $(OCH_3)_3C_6H_2[CH(OCH_3)CHBrCH_3]$. Am Licht sich allmählich grau bis schwarz färbende blättrige Nadeln. Schmelzpunkt 77,5°¹⁸⁾.

Bei Einwirkung von überschüssigem Natriummethylat auf das Dibromid in der Hitze bildet sich ein Öl. Siedep._{9,5} = 176—177°¹⁸⁾. Durch Reinigung wurde daraus das Keto-dihydroasarone $(CH_3O)_3C_6H_2(COCH_2CH_3)$, farblose Nadeln, Schmelzpunkt 108°, Siedep.₁₃ = 186°, erhalten¹⁹⁾.

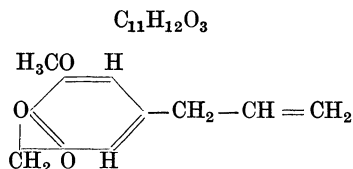
Asaron-pikrat $C_{18}H_{19}O_{10}N_3 = (CH_3O)_3C_6H_2(C_3H_5) \cdot C_6H_2(OH)(NO_2)_3$. Braunschwarze Nadeln. Schmelzpunkt 81—82°²⁰⁾.

- 1) Mitchel, Med. News 1891. — Kobert, Intoxikationen 1906. S. 132.
- 2) Butlerow u. Rizza, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft 17, 1159 [1884].
- 3) Poleck, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft 17, 1415 [1884].
- 4) Will, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft 21, 615 [1888].
- 5) Stohmann, Zeitschr. f. physikal. Chemie 10, 415 [1892].
- 6) Eyk mann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft 22, 3172 [1889]; 23, 862 [1890].
- 7) Gattermann u. Eggers, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft 32, 290 [1899].
- 8) Fabinyi u. Széki, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft 39, 1211 [1906].
- 9) Fabinyi u. Széki, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft 39, 3680 [1906].
- 10) Butlerow u. Rizza, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft 19, 1 [1887]. — Thoms u. Beckström, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft 35, 3190 [1902].
- 11) Ciamician u. Silber, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft 23, 2294 [1890]. — Klages, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft 32, 1440 [1899].
- 12) Tibor Széki, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft 39, 2423 [1906].
- 13) Thoms u. Beckström, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft 35, 3191 ff. [1902].
- 14) Cirelli u. Balbiano, Gazzetta chimica ital. 36 I, 283 [1906].
- 15) Tibor Széki, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft 39, 2419 [1906].
- 16) Vorländer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie 341, 28 [1905].
- 17) Butlerow u. Rizza, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft 17, 1160 [1884].
- 18) Beckström, Archiv d. Pharmazie 242, 100 [1904].
- 19) Paolini, Gazzetta chimica ital. 40, I, 113 [1910].
- 20) Bruni u. Tornani, Chem. Centralbl. 1904, II, 954.

Myristicin, 1²-Propenyl-pentriol-3,4-methylen-5-methyläther.

Mol.-Gewicht 192,09.

Zusammensetzung: 68,72% C, 6,29% H.



Vorkommen: In den hochsiedenden Anteilen des Muskatblüten- bzw. Macisöls (*Myristica fragrans* Houtt.)¹⁾, im Petersiliensamenöl (*Petroselinum sativum* Hoffm.)²⁾, im ätherischen Öl aus Muskatnüssen von Ceylon³⁾.

Zur **Darstellung** befreit man das Petersilienöl durch Behandlung mit Natriumcarbonatlösung, 2proz. Kalilauge und Natriumbisulfidlösung von Säuren, Phenolen, Aldehyden und Ketonen und fraktioniert sodann (Thoms)²⁾. Man benutzt die bei einem Druck von 10 mm bei 140–145° siedende Fraktion. Zur Identifizierung dient das Dibromdibromid und die Umlagerung in das Isomyristicin.

Reaktionen: Erhitzt man 1 Tropfen Myristicin mit 1 ccm 90proz. Lösung von Trichloressigsäure in Salzsäure, so tritt eine rotviolette Färbung auf, bei Isomyristicin ist dieselbe blauviolett, während Apiol diese Reaktion nicht gibt⁴⁾.

Das Myristicin ist in seiner **physiologischen Wirkung** verglichen mit dem Apiol nahezu wirkungslos⁵⁾. Bei Fröschen und Fischen tritt allmähliche zentrale Lähmung ein. Bei Hühnern zeigen sich Reizerscheinungen der Magenschleimhäute und vakuoläre Degeneration der Leberzellen. Bei Meerschweinchen und Kaninchen zentrale Lähmungserscheinungen. Blutaustritte in den Magen, Leber schwer verändert, teilweise ähnlich Phosphorvergiftung. Die injizierten Dosen betragen bei den Kaninchen 1–1,76 g innerhalb 3 Tagen⁶⁾. Die physiologische Wirkung reinen Myristicins ist geringer als die narkotische Wirkung der Muskatnuß⁷⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Siedep.₁₀ = 142°, D₂₅ = 1,141⁸⁾. Siedep.₁₅ = 149,5, D₁₉ = 1,1425. Es läßt sich durch starke Abkühlung nicht zum Erstarren bringen⁹⁾. Siedep.₄₀ = 171–173°, D₂₀⁰ = 1,1437, α_d = +0° 6', n_D²⁰ = 1,54032, n_D^{45,5} = 1,52927¹⁰⁾.

Es läßt sich durch Natrium und Alkohol nicht reduzieren. Bei der Oxydation mittels KMnO₄ entstehen Myristicinaldehyd und Myristicinsäure¹¹⁾. Durch Erhitzen mit alkoholischem Kali tritt Umlagerung in Isomyristicin ein. Daneben entsteht ein Körper vermutlich folgender Konstitution (CH₃O)(OH)(OCH₂OC₂H₅)C₆H₂(C₃H₅)⁹⁾. Bei der Behandlung mit Mercuriacetat entsteht neben einer isomeren Verbindung eine Additionsverbindung (CH₂O₂)(CH₃O)C₆H₂C₃H₅(OH)HgC₂H₃O₂. Aus Benzol weiße Kryställchen. Schmelzp. 111°. Sie gibt mit einer gesättigten Chlorkaliumlösung die Verbindung (CH₂O₂)(CH₃O)C₆H₂C₃H₅(OH)HgCl. Aus Alkohol weiße Krystalle. Schmelzp. 127°¹²⁾. Bei der Einwirkung von 1 Mol. HgO und Jod auf 2 Mol. Myristicin entsteht ein Jodhydrin des Myristicins¹⁶⁾. Über die Trennung von Isomyristicin durch die Mercuriacetareaktion siehe Methylchavicol S. 596).

1) Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 1803 [1890].

2) Bignami u. Testoni, Gazzetta chimica ital. **30**, I, 240 [1900]. — Thoms, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 3451 [1903]; **41**, 2756 [1908].

3) Power u. Salway, Journ. Chem. Soc. **91**, 2054 [1907]; **93**, 1653 [1908].

4) Jürß, Bericht der Firma Schimmel & Co. **1904**, I, 159.

5) Lutz u. Oudin, Bulletin des Sc. de Pharmacol. **16**, 68 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, I, 1254. — Chevalier, Chem. Centralbl. **1910**, I, 1799.

6) Jürß, Bericht der Firma Schimmel & Co. **1904**, I, 161–165.

7) Power u. Salway, Amer. Journ. of Pharmacy **80**, 563 [1908]; Chem. Centralbl. **1909**, I, 1102.

8) Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 1803 [1890].

9) Thoms, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 3447 ff. [1903].

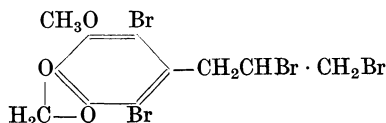
10) Power u. Salway, Journ. Chem. Soc. **91**, 2055 [1907].

11) Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 3818 [1891]. — Salway, Journ. Chem. Soc. **95**, 1208 [1909].

12) Rimini, Gazzetta chimica ital. **34**, II, 291 [1904].

13) Rimini u. Olivari, Chem. Centralbl. **1907**, II, 234.

Derivate: Dibrom-myristicin-dibromid $C_{11}H_{10}O_3Br_4$

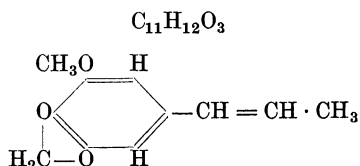


Entsteht bei Einwirkung überschüssigen Broms auf Myristicin in Eisessig. Weißes Krystallpulver. Schmelzp. $130^{\circ}1$). Aus Alkohol + Essigester. Schmelzp. $128-129^{\circ}2$).

Myristicin- α -nitrosit $C_{11}H_{12}N_2O_6 = (CH_2O_2)(CH_3O)C_6H_2(C_3H_5N_2O_3)$. Entsteht neben viel Harz aus Myristicin und salpetriger Säure. Gelbliches Pulver. Schmelzp. $130^{\circ}3$).

Myristicin- β -nitrosit ließ sich nicht isolieren, sondern wurde durch Schwefelsäure sofort übergeführt in Dioxymethylenmethoxyphenyl-nitroacetone $(CH_2O_2)(CH_3O)C_6H_2[CH_2COCH_2NO_2]$. Aus Alkohol glänzende Schuppen. Schmelzp. $132-133^{\circ}3$).

Isomyristicin, 1¹-Propenyl-phenetriol-3, 4-methylen-5-methyläther.



Bildung: Es entsteht aus Myristin bei der Vakuumdestillation über Natrium⁴) oder durch Erwärmen von Myristicin mit Kalihydrat und abs. Alkohol auf dem Wasserbad¹).

Zur Identifizierung dient das Dibromid, Schmelzp. 109° , und das Dibromdibromid, Schmelzp. 156° .

Reaktion: Erhitzt man 1 Tropfen Isomyristicin mit 1 ccm einer 90proz. Lösung von Trichloressigsäure in Salzsäure, so tritt eine intensive blauviolette Färbung auf. Myristicin gibt eine rotviolette, ApioI gar keine Färbung⁵).

Das **physiologische Verhalten** ist dem des Myristicins durchaus ähnlich, nur wird das Isomyristicin sehr schwer resorbiert. Auch hierbei zeigt die Leber fettige Degeneration⁵).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Aus verdünntem Alkohol farblose Prismen. Schmelzp. $44-45^{\circ}4$). Aus Alkohol Nadeln. Schmelzp. 44° , Siedep.₁₈ = 166° , $n_D^{45,5} = 1,56551$ 2). Durch Oxydation mittels $KMnO_4$ entsteht **Myristicin-aldehyd** $(CH_2O_2)(CH_3O)C_6H_2(CHO)$, Schmelzp. 130° , Siedep. $290-295^{\circ}1$ 6), und weiter **Myristicinsäure** $(CH_2O_2)(CH_3O)C_6H_2(COOH)$ Schmelzp. $208-210^{\circ}$. Selbst im Vakuum nicht ganz ohne Zersetzung destillierbar¹ 6). Durch Reduktion mittels Natrium in alkoholischer Lösung entsteht **Dihydromyristicin** $(CH_2O_2)(CH_3O)C_6H_2(C_3H_7)$. Siedep.₁₇ = $149-150^{\circ}1$). Als Nebenprodukt entsteht 1-Propyl-5-methoxy-3-phenol¹), durch dessen Oxydation man nach erfolgter Methylierung zur 3, 5-Methoxybenzoesäure gelangt⁷). Bei der Einwirkung von 2 Mol. HgO und J bei Gegenwart von wässrigem Äther entsteht der Methoxy-methylendioxy-hydratropaaldehyd. Öl. Siedep. $288-290^{\circ}$ ohne Zersetzung. Bei der Einwirkung von 1 Mol. HgO und J entsteht ein Jodhydrin des Isomyristicins⁸). Trennung von Myristicin durch Mercuriacetreaktion siehe bei Methylchavicol S. 596⁹).

1) Thoms, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 3447 ff. [1903].

2) Power u. Salway, Journ. Chem. Soc. **91**, 2055 [1907].

3) Rimini, Gazetta chimica ital. **34**, II, 291 [1904].

4) Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 1803 [1890].

5) Jürß, Bericht der Firma Schimmel & Co. **1904**, I, 159.

6) Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 3818 [1891]. — Salway, Journ. Chem. Soc. **95**, 1208 [1909].

7) Richter, Berichte d. Deutsch. pharmaz. Gesellschaft **17**, 152 [1907]; Chem. Centralbl. **1907**, I, 1742.

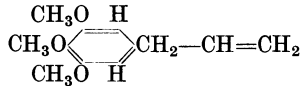
8) Rimini u. Olivari, Atti R. Accad. dei Lincei [5] **16**, I, 663 [1907]; Chem. Centralbl. **1907**, II, 234.

9) Balbiano, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 1506 [1909].

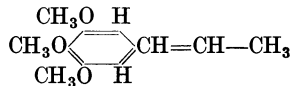
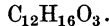
Elemicin, 1²-Propenyl-phenetriol-(3, 4, 5)-trimethyläther.

Mol.-Gewicht 208,1.

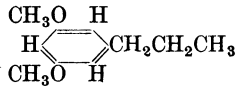
Zusammensetzung: 69,19% C, 7,75% H.

**Vorkommen:** Unter den hochsiedenden Anteilen des Elemiöls (Canarium commune L.)¹⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Nach der Reinigung durch Erhitzen mit Ameisensäure zeigt das Elemicin den Siedep.₁₀ = 144—147°. $D^{20} = 1,063$ und $n_D = 1,52848$ ²⁾. Bei der Reduktion mittels Natrium und Alkohol entsteht eine Verbindung $C_{12}H_{18}O_3$, während die Oxydation mittels Kaliumpermanganat in Acetonlösung zur Trimethylgallussäure führt¹⁾. Durch Behandlung mit Ozon entsteht Trimethyl-homogallussäurealdehyd $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_2\text{CHO})$, Siedep.₁₀ = 162—165° und Trimethyl-homogallussäure $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_2\text{COOH})$. Schmelzp. 119—120°³⁾. Durch Behandlung mit Alkalien oder durch Destillieren über Natrium geht das Elemicin in das Isoelemicin über.

Isoelemicin, 1²-Propenyl-phenetriol-(3, 4, 5)-trimethyläther.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Entsteht aus dem Elemicin durch Behandlung mit Alkalien oder durch Destillation über Na. Dabei steigt der Siedepunkt. Siedep.₁₀ = 153 bis 156°, $D^{20} = 1,073$, $n_D = 1,54679$ ²⁾. Bei der Oxydation mittels Ozon entsteht der Trimethylgallusaldehyd $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{C}_6\text{H}_2(\text{CHO})$. Siedep.₁₀ = 163—165°, Schmelzp. 75°³⁾. Durch Reduktion mittels Natrium und Alkohol entsteht 3, 5-Dimethoxy-1-n-propylbenzol



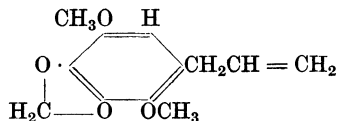
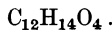
Es wird also neben der Reduktion der Propenylkette das paraständige OCH_3 durch H ersetzt⁴⁾.

Isoelemicin-dibromid $C_{12}H_{16}O_3Br_2 = (\text{CH}_3\text{O})_3\text{C}_6\text{H}_2(\text{CHBr} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_3)$. Entsteht aus Isoelemicin und Brom in Tetrachlorkohlenstofflösung. Aus Petroläther Krystalle. Schmelzp. 89—90°²⁾.

7. Substituierte vierwertige Phenole.**Apiol, 1²-Propenyl-phenetrol-3, 4-methylen-2, 5-dimethyläther, Petersiliencampher.**

Mol.-Gewicht 222,11.

Zusammensetzung: 64,83% C, 6,35% H.

1) Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 1768 ff. [1908].2) Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 2185 ff. [1908].3) Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 1919 ff. [1908].4) Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 2556 ff. [1908].

Vorkommen: In den Petersiliensamen (*Petroselinum sativum* Hoffm.)¹⁾. Hauptbestandteil des venezuelanischen Campherholzöles²⁾.

Darstellung: Zur Isolierung aus den ätherischen Ölen ist man auf die fraktionierte Vakuumdestillation angewiesen. Man fängt die bei 10 mm Druck bis ca. 150° übergehenden Anteile gesondert auf und versucht den Rückstand durch Abkühlen zum Erstarren zu bringen. Gelingt dies nicht, so fraktioniert man weiter bei gewöhnlichem Druck und isoliert die Fraktion gegen 290—295°. Charakteristische Derivate sind das Tribromapiol, Schmelzp. 88—89°, das Isoapiol, Schmelzp. 55—56° und dessen Dibrom- und Monobromprodukt.

Physiologische Eigenschaften: Es gelang nicht, nach Verfütterung von Apiol an Hunde und Kaninchen, Stoffwechselprodukte zu isolieren. Das Apiol dürfte vom Körper sehr schwer resorbiert werden. Die Wirkung ist qualitativ ähnlich der des Saftrol. Quantitativ ist zur Erzeugung derselben Erscheinungen ungefähr die 6fache Menge erforderlich. Um beim Frosch Narkose zu erzeugen, bedarf es 0,03 g. Kleinere Dosen zeigen Wirkung auf das Herz. Beim Warmblüter gelang es nicht, Symptome einer akuten Apiolwirkung zu erzielen. Bei Einspritzung von Apiol zeigte sich stets am Applikationsort eine nekrotisch-eitrige Infiltration. Eine länger fortgesetzte Zufuhr von Apiol wurde dagegen nie länger als 8, höchstens 10 Tage vertragen. Es zeigt sich sodann neben einer fettigen Degeneration der Leber eine starke Verätzung der Schleimhaut des Darmes³⁾. Albuminurie und Hämaturie⁴⁾. Eine pharmakologische Untersuchung der bei der Destillation des Petersiliensamens erhaltenen Fraktionen ist von Lutz und Oudin ausgeführt, ohne daß eindeutige Resultate dabei erzielt worden wären⁵⁾. Nach weiteren Versuchen an Hunden ruft die Injektion Blutdruckverminderung hervor, außerdem tritt Apnoe auf⁶⁾. Die beiden Apiole sind Erreger der motorischen Nerven. Giftigkeit⁷⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Sehr lange Nadeln von Petersiliengeruch. Schmelzp. 30°, D = 1,015⁸⁾, Siedep. 294°, Siedep.₃₄ = 179°⁹⁾. Molekulare Verbrennungswärme 1499,6 Cal.¹⁰⁾, D₁₄ = 1,176, n_D = 1,533, n_D = 1,538, n_B = 1,5510, n_γ = 1,5619, M. R. = 59 (ber. 58,6)¹¹⁾. Krystallisationsgeschwindigkeit¹²⁾, Schmelzwärme und spez. Wärme¹³⁾. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit blutroter Farbe. Bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch entsteht Apiolaldehyd (CH₃O)₂(CH₂O)₂C₆H(CHO). Bei der Oxydation mit KMnO₄ entsteht Apiolsäure (CH₃O)₂(CH₂O)₂C₆H(COOH). Bei längerem Kochen mit alkoholischem Kali entsteht Isoapiol¹⁴⁾. Aus der Benzollösung des Apiols erhält man mittels einer wässrigen Mercuracetatlösung die Verbindung (CH₂O)₂(CH₃O)₂C₆H[C₃H₅(OH)(HgC₂H₃O₂)], aus Alkohol Nadeln. Schmelzp. 157—158°¹⁵⁾. Durch Zink und Natronlauge wird Apiol zurückgebildet¹⁶⁾. Trennung von Isoapiol durch die Mercuriacetatreaktion siehe Methylchavicol (S. 596)¹⁷⁾.

Derivate: Brom-apiol-dibromid C₁₂H₁₃B₃O₄ = (CH₃O)₂(CH₂O)₂C₆Br(CH₂CHBrCH₂Br). Entsteht, wenn man 2 Mol. Brom in Schwefelkohlenstoff zu einer Lösung von Apiol ebenfalls in Schwefelkohlenstoff unter Kühlung zufließen läßt. Aus abs. Alkohol farblose flache Nadeln. Schmelzp. 88—89°¹⁸⁾.

1) Blanchet u. Sell, *Annalen d. Chemie u. Pharmazie* **6**, 301 [1833]. — Gerichten, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **9**, 1477 [1876].

2) Bericht der Firma Schimmel & Co. **1897**, I, 52.

3) Heffter, *Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol.* **35**, 368 [1895]. — Jürss, *Berichte der Firma Schimmel & Co.* **1904**, I, 165.

4) Jaksch, *Vergiftungen*, in *Notnagels Handbuch* 1897.

5) Lutz u. Oudin, *Bulletin des Sc. de Pharmacol.* **16**, 68 [1909]; *Chem. Centralbl.* **1909** I, 1254.

6) Lutz, *Bulletin des Sc. de Pharmacol.* **17**, 7 [1910]; *Chem. Centralbl.* **1910**, I, 1275.

7) Chevalier, *Bulletin des Sc. de Pharmacol.* **17**, 128 [1910]; *Chem. Centralbl.* **1910**, I, 1799.

8) Gerichten, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **9**, 1477 [1876].

9) Ciamician u. Silber, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **21**, 913 [1888].

10) Stohmann, *Zeitschr. f. physikal. Chemie* **10**, 415 [1892].

11) Eykman, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **23**, 862 [1890].

12) Bruni u. Padoa, *Chem. Centralbl.* **1903**, II, 876.

13) Tammann, *Zeitschr. f. physikal. Chemie* **29**, 70 [1899].

14) Ciamician u. Silber, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **21**, 1623 [1888].

15) Balbiano, Paolini u. Mammola, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **36**, 3582 [1903].

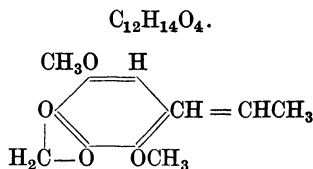
16) Balbiano, Paolini u. Mammola, *Gazzetta chimica ital.* **36**, I, 286 [1905].

17) Balbiano, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **42**, 1502 [1909].

18) Ginsberg, *Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft* **21**, 2514 [1888].

Apiol-nitrosit $C_{12}H_{14}O_7N_2 = (CH_2O)_2(CH_3O)_2C_6H(CH_2CHNOCH_2NO_2)$. Entsteht äußerst schwer bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Apiol. Citronengelbes Pulver. Schmelzp. 138° unter Zersetzung¹⁾.

Isoapiol, 1¹-Propenyl-phentetrol-3, 4-methylen-2, 5-dimethyläther.



Bildung: Entsteht bei 10–15stündigem Kochen von 25 g Apiol mit 50 g KOH und 250 ccm abs. Alkohol²⁾.

Physiologisch übt das Isoapiol eine ausgesprochene Wirkung auf das vasomotorische System aus. Sonst wirkt es ähnlich wie Apiol. Es verursacht Kopfschmerzen, Trunkenheit, Verdauungsstörungen, Fieber³⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Aus verdünntem Alkohol große Blätter oder quadratische monokline⁴⁾ Tafeln. Schmelzp. $55\text{--}56^\circ$, Siedep. $303\text{--}304^\circ$, Siedep.₃₃ = 189° ²⁾. Molekulare Verbrennungswärme 1489,0 Cal.⁵⁾, $D_{12} = 1,197$, $D_{11} = 1,200$, $n_\alpha = 1,5639$, $n_d = 1,5703$, $n_\beta = 1,5892$, $n_\gamma = 1,6062$, $MR = 60,9$ (ber. 58,6)⁶⁾. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Äther, Essigäther, Aceton, Benzol und in heißem Alkohol. $KMnO_4$ oxydiert zu Apiolsäure $(CH_3O)_2(CH_2O)_2C_6H(COOH)$. Schmelzp. 175° ⁷⁾, Apionylglyoxylsäure $(CH_3O)_2(CH_2O)_2C_6H(COCOOH)$, Schmelzp. $160\text{--}172^\circ$ und Apiolaldehyd $(CH_3O)_2(CH_2O)_2C_6H(CHO)$, Schmelzp. 102° , Siedep. 315° ²⁾. Beim Erhitzen mit methylalkoholischem Kali entsteht 1²-Propenylphentetrol-dimethyläther $(CH_3O)_2(OH)_2C_6H(C_3H_5)$. Mit Natrium und abs. Alkohol entstehen **Dihydroapiol** $C_{12}H_{16}O_4$, Schmelzpunkt 35° , Siedep. 292° , und ein Phenol $(C_3H_7)C_6H_2(OH)(OCH_3)_2$, Siedep.₃₆ = 168° , Siedep. $277\text{--}278^\circ$ ⁷⁾, Siedep.₁₂ = $149,5\text{--}151^\circ$ ⁸⁾. Im Anschluß an dieses Phenol gelang der Konstitutionsbeweis für das Petersilienapiol⁹⁾. Durch Einwirkung von Jod und gelbem Quecksilberoxyd bei Anwesenheit von feuchtem Äther entsteht der **Dimethoxy-methylen-dioxy-hydratropa-aldehyd** $(CH_3O)_2(CH_2O)_2C_6H\left(\text{CH}\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CHO} \end{matrix}\right)$ Farblose Flüssigkeit. Siedep. 305° , $D_{15} = 1,246$ ¹⁰⁾. Aus Isoapiol entsteht unter Einwirkung von Mercuriacetat das **Glykol** $(CH_2O)_2(CH_3O)_2C_6H[(CHOH)_2CH_3]$. Weiße Nadeln. Schmelzp. 120° ¹¹⁾. Trennung von Apiol durch die Mercuriacetatreaktion s. Methylchavicol S. 596¹²⁾. Mit Salzsäure entsteht ein gefärbtes Additionsprodukt, das sich jedoch nicht isolieren läßt¹³⁾.

Derivate: Isoapiol-dibromid $C_{12}H_{14}Br_2O_4 = (CH_3O)_2(CH_2O)_2C_6H[(CHBr)_2CH_3]$. Entsteht beim vorsichtigen Eintragen (bei -18°) von Brom in eine Lösung von Isoapiol in wasserfreiem Äther. Rhombische Tafelchen. Schmelzp. 75° ¹⁴⁾.

Brom-isoapiol-dibromid $C_{12}H_{13}Br_3O_4 = (CH_3O)_2(CH_2O)_2C_6HBr[(CHBr)_2CH_3]$. Entsteht, wenn man 2 Mol. Brom unter Umschütteln zu einer Lösung von Isoapiol in Eisessig zutropfen

1) Rimini, Gazzetta chimica ital. **34**, II, 290 [1904].

2) Ciamician u. Silber, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 1621 [1888]. — Ginsberg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 1192 [1888].

3) Ciamician u. Silber, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 1632 [1888].

4) Blaß, Chem. Centralbl. **1910**, II, 872.

5) Stohmann, Zeitschr. f. physikal. Chemie **10**, 415 [1892].

6) Eykman, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 862 [1890].

7) Ciamician u. Silber, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 2285 [1890].

8) Thoms, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 1718 [1903].

9) Thoms, Archiv d. Pharmazie **242**, 344 [1904].

10) Bougault, Annales de Chim. et de Phys. [7] **25**, 567 [1902].

11) Balbiano, Paolini u. Mammola, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 3583 [1903]; Gazzetta chimica ital **36**, I, 286 [1906].

12) Balbiano, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 1506 [1909].

13) Vorländer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **341**, 28 [1905].

14) Ciamician u. Silber, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 2287 [1890].

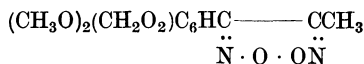
läßt. Aus Eisessig farblose, glänzende Blättchen. Schmelztp. 120° ¹⁾ 2). Durch Kochen mit wässrigem Aceton entsteht

α -Oxy- β -brom-dihydro-bromisoapiol $(\text{CH}_3\text{O})_2(\text{CH}_2\text{O}_2)\text{C}_6\text{Br}[\text{CH}(\text{OH})\text{CHBrCH}_3]$. Aus Alkohol große Krystalle. Schmelztp. $85-86^{\circ}$ ²⁾.

Brom-isoapiol $\text{C}_{12}\text{BrH}_{13}\text{O}_4 = (\text{CH}_3\text{O})_2(\text{CH}_2\text{O}_2)\text{C}_6\text{Br}(\text{C}_3\text{H}_5)$. Entsteht beim 20stündigen Kochen einer alkoholischen Lösung des Tribromids mit Zinkstaub. Aus Alkohol Nadeln. Schmelztp. 51° ³⁾.

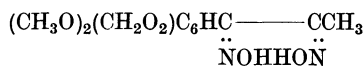
β -Nitro-isoapiol $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{O}_6\text{N} = (\text{CH}_2\text{O}_2)(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}[\text{CH}:\text{C}(\text{NO}_2)\text{CH}_3]$. Entsteht aus dem Nitrosit in Alkohol mit Piperidin erhitzt. Aus Alkohol gelbe, glänzende Nadeln. Schmelztp. 96° ⁴⁾.

Diisonitroso-isoapiol-peroxyd $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_6$



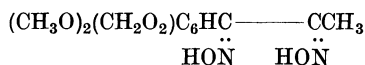
Entsteht beim Eintröpfeln einer konzentrierten wässrigen Lösung von 30 g KNO_2 in eine heißgesättigte eisessigsäure Lösung von 30 g Isoapiol. Aus Alkohol gelbe Nadeln. Schmelztp. $169-170^{\circ}$. Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol ⁵⁾.

α -Diisonitroso-isoapiol $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_6$



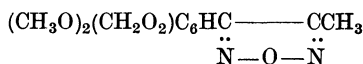
Entsteht beim Kochen des Peroxyds in Eisessig mit Zinkstaub und Alkohol. Aus Essigäther Krystalle. Schmelztp. 154° . Geht durch gelinde Oxydation wieder in das Peroxyd über ⁵⁾.

β -Diisonitroso-isoapiol $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_6$



Entsteht bei einstündigem Erhitzen des α -Derivates auf 165° . Aus Alkohol glänzende Krystalle. Schmelztp. $197-198^{\circ}$ ⁵⁾.

Diisonitroso-isoapiol-anhydrid $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_5$



Entsteht beim Kochen von Diisonitrosoisoapiolperoxyd mit Zinn in alkoholisch-salzsaurer Lösung. Nadeln. Schmelztp. 138° ⁵⁾.

Isapiol-pikrat $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{O}_{11}\text{N}_3 = (\text{CH}_2\text{O}_2)(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}(\text{C}_3\text{H}_5) \cdot (\text{OH})\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3$. Entsteht beim Mischen der ätherischen Lösungen der Komponenten. Feine rotbraune Nadeln. Schmelzpunkt $89-90^{\circ}$ ⁶⁾.

Isoapiol-trinitrobenzol $(\text{CH}_2\text{O}_2)(\text{CH}_3\text{O})\text{C}_6\text{H}(\text{C}_3\text{H}_5) \cdot \text{H}_3\text{C}_6(\text{NO}_2)_3$. Entsteht beim Mischen äquimolekularer Mengen in der Wärme. Nadelförmige, dunkelorange Krystalle. Schmelztp. $66-67^{\circ}$ ⁷⁾.

Isoapiol-pikrylchlorid $(\text{CH}_2\text{O}_2)(\text{CH}_3\text{O})\text{C}_6\text{H}(\text{C}_3\text{H}_5) \cdot \text{ClC}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3$. Entsteht wie oben. Glänzend rote Krystallnadeln. Schmelztp. $55-56^{\circ}$ ⁷⁾.

Diisoapiol $(\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_4)_2$. Entsteht, wenn man eine ätherische Isoapiollösung mit Salzsäure sättigt und 24 Stunden stehen läßt. Nach dem Verdunsten des Äthers erhitzt man den Rückstand im Rohr $1\frac{1}{4}$ Stunden auf 200° . Aus Alkohol Krystalle. Schmelztp. 97° ⁸⁾.

1) Ginsberg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 2515 [1888].

2) Pond u. Siegfried, Journ. Amer. Chem. Soc. **25**, 268 [1903].

3) Ciamician u. Silber, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 2287 [1890].

4) Rimini u. Olivari, Chem. Centralbl. **1906**, II, 1125.

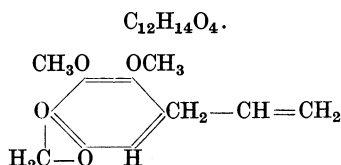
5) Angeli u. Bartolotti, Gazzetta chimica ital. **22**, II, 496 [1892].

6) Bruni u. Tornani, Chem. Centralbl. **1904**, II, 954.

7) Bruni u. Tornani, Atti d. R. Accad. dei Lincei [5] **14**, I, 155 [1905].

8) Széki, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 2422 [1906].

Dillapiol, 1²-Propenyl-5, 6-dimethoxy-3, 4-methylenedioxy-benzol.



Vorkommen: Im ostindischen und japanischen Dillöl (Anethum Sowa D. C.)¹⁾, im Matticoöl (Piper angustifolium Ruiz. und Pav.)²⁾, im Dillkrautöl aus spanischem Dillkraut³⁾, im spanischen Dillöl⁴⁾, im Seefenchelöl (Crithmum maritimum L.)⁵⁾, im Maticoöl aus Blättern noch nicht blühender Exemplare von Piper acutifolium R. et P. var. subverbascifolium. In Ölen anderer Abarten von Piper und in Blättern anderer Vegetationsperioden wurde kein Dillapiol gefunden⁶⁾.

Zur **Isolierung** aus den ätherischen Ölen ist man auf die fraktionierte Vakuumdestillation angewiesen. Die Anteile, die bei ca. 10 mm zwischen 155 und 165° sieden, sind auf Apjol zu untersuchen. Ein charakteristisches Derivat ist das Tribromdillapiol. Schmelzp. 110°.

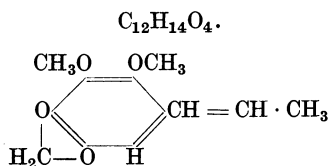
Physikalische und chemische Eigenschaften: Siedep.₁₁ = 162°, Siedep. 285°⁷⁾, Siedep.₈ = 155—156°⁴⁾. Siedep. 294—295° (korr.). Siedep.₁₃ = 157—158°. $D_4^0 = 1,1753$, $D_4^{15} = 1,1644$, $n_D^{25} = 1,52778$ ⁵⁾. Jodzahl 119, $[\alpha]_D = 0$. Siedep. 285—295°, $D = 1,1753$ ⁸⁾. Es ist eine dicke, ölige, nahezu geruchlose Flüssigkeit, die auch durch starkes Abkühlen nicht zum Erstarren gebracht werden kann. Durch Erhitzen mit alkoholischem Kali oder mit getrocknetem Natriumäthylat geht es in das isomere Dillisoapiol über.

Derivate:

Brom - dillapiol - dibromid $C_{12}H_{13}Br_3O_4 = C_6Br(OCH_3)_2(O_2CH_2)(CH_2CHBrCH_2Br)$. Schmelzp. 110°⁷⁾.

Dillapiol-nitrosit $(O_2CH_2)(OCH_3)_2C_6H(CH_2CHNOCH_2NO_2)$. Entsteht aus Dillapiol und salpetriger Säure. Schmelzp. 139° unter Zersetzung⁹⁾.

Dillisapiol, Tetraoxy-3, 4, 5, 6-propenyl-1¹-benzol.



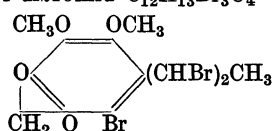
Bildung: Entsteht bei 6—10stündigem Erhitzen auf 160° von 10 g Dillölapiol mit 1 g gepulvertem trockenem Natriumäthylat⁷⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Monokline¹⁰⁾ Krystalle. Schmelzp. 44°, Siedep. 296°⁷⁾. Durch Hydrierung mittels Natrium und Alkohol und nachfolgendem Erhitzen mit Natriumäthylat im Autoklaven auf 140° erhält man ein Phenol $C_6H_2(C_3H_7)(OCH_3)_2(OC_2H_5)$. Siedep.₁₁ = 144—150°. Durch Behandlung mit rauchender Salpetersäure entsteht daraus das 1-Propyl-5-methoxy-3, 6-chinon. Schmelzp. 78—79°¹¹⁾. Durch Oxydation mittels alkalischer Permanganatlösung entsteht aus dem Dillisoapiol der Dillapiolalde-

- 1) Ciamician u. Silber, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 1799 [1896].
- 2) Thoms, Archiv d. Pharmazie **242**, 336 [1904].
- 3) Bericht der Firma Schimmel & Co. **1908**, II; Chem. Centralbl. **1909**, I, 22.
- 4) Bericht der Firma Schimmel & Co. **1903**, I, 24.
- 5) Delépine, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **149**, 215 [1909]; **150**, 1061 [1910].
- 6) Thoms, Archiv d. Pharmazie **247**, 591—612 [1909].
- 7) Ciamician u. Silber, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 1801 [1896]. — Thoms, Archiv d. Pharmazie **242**, 340 [1904].
- 8) Borde, Bulletin des Sc. pharmacol. **16**, 393 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, II, 1335.
- 9) Rimini, Gazzetta chimica ital. **34**, II, 290 [1904].
- 10) Blaß, Chem. Centralbl. **1910**, II, 872.
- 11) Thoms, Archiv d. Pharmazie **242**, 344 [1904].

hyd $C_{10}H_{10}O_5$. Schmelzp. 75° , und die Dillapiolsäure, Schmelzp. $151-152^\circ$ 1). Durch Einwirkung von HgO und J entsteht der **5, 6-Dimethoxy-3, 4-methylenedioxy-hydratropa-aldehyd** $(CH_2O_2)(CH_3O)_2C_6H[CH(CHO)CH_3]$. Dickes, fast farbloses Öl. Siedep.₁₇ = 189° . $D_4^0 = 1,2567$, $D_4^{17} = 1,2407$, $n_D^{25} = 1,53191$ 2).

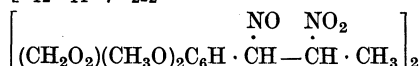
Derivate: Brom-dillisoapiol-dibromid $C_{12}H_{13}Br_3O_4$



Schmelzp. 115° . Geht beim Kochen mit abs. Alkohol über in

α -Äthoxy- β -brom-dihydrobromisoapiol $(CH_2O_2)(CH_3O)_2C_6HBr[CH(OC_2H_5) \cdot CHBr \cdot CH_3]$. Aus 75—80 proz. Alkohol farblose Nadeln. Schmelzp. $82-83^\circ$ 2).

Dillisoapiol-nitrosit $[C_{12}H_{14}O_7N_2]_2$



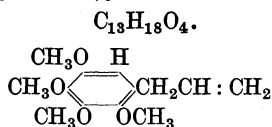
Feines, gelbes Pulver. Schmelzpunkt gegen 134° unter Zersetzung³⁾.

β -Nitro-dillisoapiol $C_{12}H_{13}O_6N = (CH_2O_2)(CH_3O)_2C_6H[CH : C(NO_2)CH_3]$. Aus Alkohol gelbe Masse. Schmelzp. $94-95^\circ$ 3).

1²-Propenyl-2, 3, 4, 5-tetramethoxybenzol.

Mol.-Gewicht 238,14.

Zusammensetzung: 65,51% C, 7,62% H.



Vorkommen: Im französischen Petersilienöl⁴⁾.

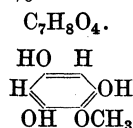
Zur **Darstellung** wurde die bei 15 mm Druck zwischen $165-170^\circ$ siedende Fraktion des französischen Petersilienöls durch feste Kohlensäure zum Erstarren gebracht. Durch fraktioniertes Auftauen erhält man eine in einem Öl ungelöst bleibende Krystallmasse. Dieselbe wird auf gekühlten Ton gestrichen und in Kältemischung aufbewahrt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Aus Alkohol + Wasser erhält man farblose Tafeln. Schmelzp. 25° . $n_C = 1,51022$, $n_D = 1,51462$, $n_F = 1,52595$, $n_G = 1,53579$, $MR = 65,7$, ber. $64,77$. Wird der Körper zunächst mit alkoholischem Kali gekocht und dann mit Natrium hydriert, so liefert Salpetersäure in Eisessig einen Nitrokörper $C_6H(C_3H_7)(OCH_3)_3(NO_2)$. Schmelzp. 65° . Oxydation durch $KMnO_4$ führt zur 2, 3, 4, 5-Tetramethoxybenzol-1-carbonsäure⁴⁾.

Iretol, 1, 2, 3, 5-Phentetrol-2-methyläther.

Mol.-Gewicht 156,06.

Zusammensetzung: 53,83% C, 5,17% H.



Bildung: Bildet sich neben Iridinsäure $(CH_3O)_2C_6H(OH)(CH_3)COOH$ und Ameisensäure, bei mehrstündigem Erhitzen von Irogenin mit Kalilauge⁵⁾, aus Diaminodioxybenzylmethyl-

1) Ciamician u. Silber, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 1801 [1896].

2) Delépine, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **149**, 215 [1909]; Bulletin de la Soc. chim. [4] **5**, 928 [1909].

3) Rimini u. Olivari, Atti R. Accad. dei Lincei [5] **15**, II, 139 [1906].

4) Thoms, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 2753 ff. [1908].

5) Laire u. Tiemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 2015 [1893].

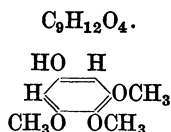
äther¹⁾. Aus Essigäther + Chloroform Nadeln. Schmelzp. 186°²⁾. Mittels Natriumamalgam entsteht Phloroglucin.

Iretolmethylläther C₆H₂(OCH₃)₂(OH)₂. Aus Benzol Blättchen. Schmelzp. 87°¹⁾.

Antiarol, 1, 2, 3, 5-Tetraoxybenzol-1, 2, 3-trimethyläther.

Mol.-Gewicht 184,09.

Zusammensetzung: 58,67% C, 6,57% H.



Vorkommen: Im eingedickten Milchsaft (Pfeilgift) von *Antiaris toxicaria* (Indien). In Indien „Ipooh“ genannt³⁾.

Bildung: Entsteht durch Methylierung des Methyläthers des Iretols durch CH₃J und Kalilauge⁴⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Aus verdünntem Alkohol lange Nadeln. Schmelzp. 146°⁴⁾, 146°³⁾.

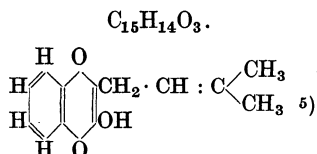
Benzoylderivat. Glänzende Nadeln. Schmelzp. 117°³⁾.

8. Naphthochinone. Lapachol, Juglon.

Lapachol, Oxy-amylen-naphthalin-chinon, Grönhartin, Taigusäure.

Mol.-Gewicht 242,11.

Zusammensetzung: 74,35% C, 5,83% H.



Vorkommen: In Holz und Rinde von *Nectandra Rodioei* Hook⁶⁾. Im Taigu- oder Lapachoholz, das von verschiedenen südamerikanischen Bignoniaceen (*Tecoma Leucoxydon*) abstammt⁷⁾. Im Bethabanaholz (Westküste von Afrika)⁸⁾.

Zur **Darstellung** kocht man das Holz mit verdünnter Sodalösung aus und filtriert nach dem Erkalten. Das Ungelöste wird noch 2—3 Male mit Sodalösung behandelt und dann werden die Auszüge mit Salzsäure gefällt. Die gefällte Säure reinigt man durch Auskochen mit Magnesiumoxyd und Fällern der Säure durch Salzsäure⁹⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Aus Benzol oder Äther kleine gelbe, monokline Prismen¹⁰⁾. Schmelzp. 138°⁷⁾, 139,5—140,5°⁸⁾. Sehr leicht löslich in kochendem Alkohol, unlöslich in kochendem Wasser. Beim Glühen mit Zinkstaub liefert es Isobutylen und Naphthalin⁷⁾. Löst sich in ätzenden und kohlen-sauren Alkalien mit roter Farbe.

Salze und Derivate: NH₄O(C₁₅H₁₃O₂). Große ziegelrote Nadeln. Verliert leicht NH₃. — NaO(C₁₅H₁₃O₂) + 5 H₂O. Tiefrote, krystallinische Masse. — KO(C₁₅H₁₃O₂). Gleich dem

1) Kohner, Monatshefte f. Chemie **20**, 933 [1899].

2) Laire u. Tiemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 2015 [1893].

3) Kiliani, Archiv d. Pharmazie **234**, 438 [1896].

4) Will, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 612 [1888].

5) Hooker, Journ. Chem. Soc. **69**, 1360 [1896].

6) Stein, Journ. f. prakt. Chemie **99**, 1 [1866]; Zeitschr. f. Chemie **1867**, 92.

7) Paternò, Gazzetta chimica ital. **12**, 337 [1882]; — Arnaudon, Jahresberichte d. Chemie **1858**, 264. — Wehmer, Die Pflanzenstoffe **1911**, 704.

8) Greene u. Hooker, Amer. Chem. Journ. **11**, 267 [1889].

9) Paternò u. Caberti, Gazzetta chimica ital. **21**, 381 [1891].

10) Panebianco, Gazzetta chimica ital. **10**, 80 [1880].

Na-Salz. — $\text{Ca}(\text{OC}_{15}\text{H}_{13}\text{O}_2)_2 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Ziegelroter amorpher Niederschlag. — $\text{Ba}(\text{OC}_{15}\text{H}_{13}\text{O}_2)_2 + 7\text{H}_2\text{O}$. Sehr feine lange Nadeln. — $\text{Pb}(\text{OC}_{15}\text{H}_{13}\text{O}_2)_2$. Orangeroter pulveriger Niederschlag. — $\text{AgO}(\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{O}_2)$. Scharlachroter pulveriger Niederschlag¹⁾.

Lapachol-anilin $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 \cdot \text{OH}(\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{O}_2)$. Kleine orangegelbe prismatische Nadeln aus Alkohol. Schmelzp. 121—122°¹⁾.

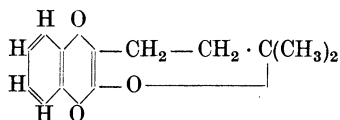
Lapachol-o-toluidin $\text{C}_7\text{H}_7\text{NH}_2 \cdot \text{OH}(\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{O}_2)$. Gelbe Tafeln. Schmelzp. 135°¹⁾.

Lapachol-p-toluidin $\text{C}_7\text{H}_7\text{NH}_2 \cdot \text{OH}(\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{O}_2)$. Orangegelbe Tafeln. Schmelzp. 129,5 bis 130°¹⁾.

Lapachol-acetat $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_4 = (\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{O}_2)(\text{OCOCH}_3)$. Entsteht beim Erwärmen von Lapachol, Natriumacetat und Essigsäureanhydrid. Aus Alkohol schwefelgelbe kurze Prismen. Schmelzp. 82—83°¹⁾.

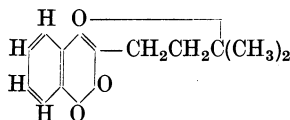
Lapachol-diacetat $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_5 = (\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{O}_2)(\text{OCOCH}_3)_2$. Entsteht bei längerem Erhitzen eines Gemenges wie beim Monoacetat. Schmelzp. 131—132°. Konstitution²⁾.

α -Lapachon $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_3$



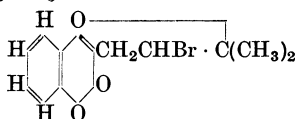
Entsteht beim Erhitzen von Lapachol mit Eisessig und HCl (D = 1, 2). Aus β -Lapachon und Salzsäure (D = 1, 2). Aus Alkohol hellgelbe Nadeln. Schmelzp. 117°³⁾.

β -Lapachon $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_3$



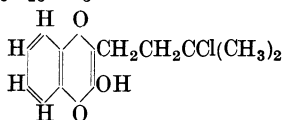
Entsteht beim Auflösen von Lapachol in konz. Schwefelsäure oder in eiskalter Salpetersäure⁴⁾. Aus α -Lapachon und konz. Schwefelsäure⁵⁾. Orangerote, seidenglänzende, flache Nadeln. Schmelzp. 155—156°.

Brom- β -lapachon $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{BrO}_3$



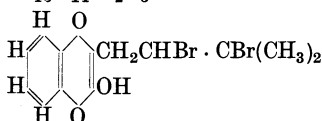
Entsteht aus Lapachol und Brom und Eisessig⁴⁾, oder Brom und Chloroform⁵⁾. Orangerote, glasglänzende Täfelchen aus Alkohol. Schmelzp. 139—140°.

Chlor-dihydro-lapachol $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{ClO}_3$



Entsteht aus Lapachol oder β -Lapachon und konz. Salzsäure. Aus Alkohol gelbe Täfelchen. Schmelzp. 113°. Verliert durch konz. Schwefelsäure, verdünnte Lauge oder Erhitzen mit Essigsäure oder Salzsäure HCl und geht zurück in α - und β -Lapachon⁵⁾.

Dibrom-dihydro-lapachol $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{Br}_2\text{O}_3$



Entsteht neben n-Brom- β -lapachon aus Lapachol und Brom. Aus Alkohol gelbe Tafeln, die Krystallalkohol enthalten. Schmelzp. der alkoholfreien Substanz 132°⁵⁾.

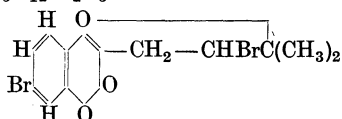
1) Paternò, Gazzetta chimica ital. **12**, 337 ff. [1882].

2) Paternò u. Minunni, Gazzetta chimica ital. **19**, 606 [1889].

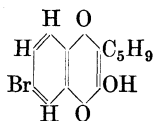
3) Hooker, Journ. Chem. Soc. **61**, 635 [1892].

4) Paternò, Gazzetta chimica ital. **12**, 372 [1882].

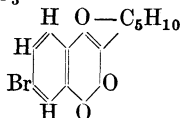
5) Hooker, Journ. Chem. Soc. **61**, 634 [1892].

Dibrom- β -lapachon $C_{15}H_{12}Br_2O_3$ 

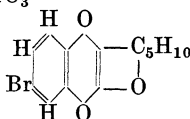
Entsteht aus Lapachol und Brom, beides in Chloroform, nach 48 Stunden bei 40°. Orange-rote Nadeln. Zersetzt sich beim Schmelzen¹⁾.

n-Brom-lapachol $C_{15}H_{13}BrO_3$ 

Entsteht aus Dibrom- β -lapachon mittels Natronlauge und Zinkstaub. Aus Alkohol goldglänzende Schuppen. Schmelztp. 170—171°¹⁾.

n-Brom- β -lapachon $C_{15}H_{13}BrO_3$ 

Entsteht aus n-Brom-lapachol oder aus n-Brom- α -lapachon und konz. Schwefelsäure. Aus Alkohol orangefarbene Nadeln. Schmelztp., rasch erhitzt, gegen 205° unter Zersetzung¹⁾.

n-Brom- α -lapachon $C_{15}H_{13}BrO_3$ 

Entsteht aus n-Brom- β -lapachon beim Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure. Aus Alkohol blaßgelbe Tafeln. Schmelztp. 172,5—173,5°. Geht durch konz. Schwefelsäure zurück in die β -Modifikation¹⁾.

Lapachol-oxim $C_{15}H_{15}NO_3 = (OH)C_{15}H_{13}(O)(NOH)$. Entsteht aus Lapachol und salzsaurem Hydroxylamin. Aus Alkohol gelbe Tafeln. Schwärzt sich oberhalb 160°²⁾³⁾.

α -Lapachon-oxim $C_{15}H_{15}NO_3$. Entsteht aus α -Lapachon und salzsaurem Hydroxylamin. Aus Alkohol Täfelchen. Schmelzpunkt, rasch erhitzt, 204° unter Zersetzung. Geht durch konz. Schwefelsäure in die β -Form über. Löslich in Natronlauge. Na-Salz charakteristisch³⁾.

β -Lapachon-oxim $C_{15}H_{15}NO_3$. Entsteht aus β -Lapachon und salzsaurem Hydroxylamin. Aus Alkohol orangefarbene, seidenglänzende, kleine Prismen. Schmelztp. 168,5—169,5°. Unlöslich in Natronlauge von 1%²⁾³⁾.

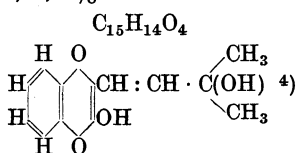
Lapachol-phenylhydrazon $C_{21}H_{20}N_2O_2 = (OH)C_{15}H_{13}(O)(N_2HC_6H_5)$. Entsteht aus Lapachol und Phenylhydrazin. Ziegelrote Nadeln. Schmelztp. 108—109°²⁾.

Lapachon-phenylhydrazon $C_{21}H_{20}N_2O_2$. Entsteht aus α -Lapachon- und Phenylhydrazin. Orangefarbene Nadeln. Schmelztp. 188—189°²⁾.

Lomatiol, α -Oxy-lapachol.

Mol.-Gewicht 258,11.

Zusammensetzung: 83,69% C, 5,46% H.



¹⁾ Hooker u. Gray, Journ. Chem. Soc. **63**, 426 [1893]. — Hooker, Journ. Chem. Soc. **65**, 17 [1894].

²⁾ Paternò u. Minunni, Gazzetta chimica ital. **19**, 612 [1889].

³⁾ Hooker u. Wilson, Journ. Chem. Soc. **65**, 721 [1894].

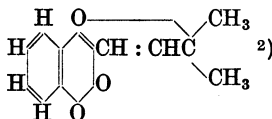
⁴⁾ Hooker, Journ. Chem. Soc. London **69**, 1382 [1896].

Vorkommen: In den Samen von *Lomatia ilicifolia* und *Lom. longifolia* (Australien)¹⁾.

Darstellung und physikalische und chemische Eigenschaften: Es wird den Samen durch Auskochen mit essigsäurehaltigem Wasser entzogen. Gelbe Nadeln. Schmelzp. 127°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Alkalien. Konz. Schwefelsäure. Salze¹⁾.

Derivate: Diacetat $C_{19}H_{18}O_6 = C_{15}H_{12}O_2(O_2C_2H_3)_2$. Aus Alkohol gelbe Nadeln. Schmelzp. 82°¹⁾.

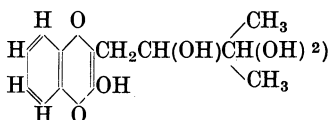
Anhydrid, Dehydro-lapachon $C_{15}H_{12}O_3$



Entsteht, wenn man α -Oxylapachol in möglichst wenig konz. Schwefelsäure löst und die Lösung sofort durch Eiswasser fällt. Aus verdünntem Alkohol rote, seideglänzende Nadeln. Schmelzp. 110 bis 111°¹⁾.

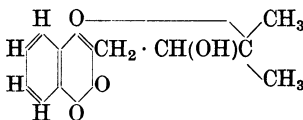
β -Oxy-lapachol, Isolomatol $C_{15}H_{14}O_4$. Entsteht beim Kochen obigen Anhydrids mit konz. Kalilauge. Aus essigsäurehaltigem Wasser gelbe Nadeln. Schmelzp. 109—110°³⁾.

Dioxy-dihydro-lapachol $C_{15}H_{16}O_5$



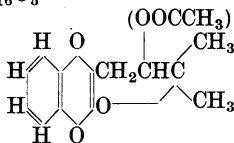
Entsteht bei $\frac{1}{4}$ stündigem Kochen von Brom- β -lapachon mit viel 1proz. Natronlauge⁴⁾. Entsteht auch beim Kochen von Oxy- α -lapachon mit Natronlauge von 1%⁵⁾. Aus Alkohol kleine Prismen oder lange feine Nadeln. Schmelzp. 181—182°.

Oxy- β -lapachon $C_{15}H_{14}O_4$



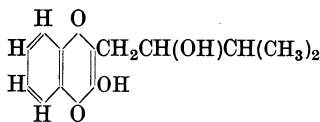
Entsteht aus Dioxyhydrolapachol nach einstündigem Stehen mit Salzsäure (D = 1,2). Aus verdünntem Alkohol rote Nadeln. Schmelzp. 201,5°³⁾ 4).

Acetoxy- α -lapachon $C_{17}H_{16}O_5$



Entsteht aus Dioxyhydrolapachol beim Erhitzen mit Essigsäure und konz. Schwefelsäure. Aus Alkohol Nadeln. Schmelzp. 179,5°⁵⁾.

Oxy-hydro-lapachol $C_{15}H_{16}O_4$



Entsteht aus β -Lapachon beim Erwärmen mit Kalilauge. Aus Alkohol gelbe Krystalle. Schmelzp. 125°⁴⁾.

1) Rennie, Journ. Chem. Soc. London **67**, 787 [1895].

2) Hooker, Journ. Chem. Soc. **69**, 1382 [1896].

3) Rennie, Journ. Chem. Soc. London **67**, 793 [1895].

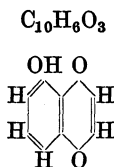
4) Hooker, Journ. Chem. Soc. London **61**, 649 [1892].

5) Hooker, Journ. Chem. Soc. London **69**, 1374 [1896].

Juglon, 5-Oxy- α -naphthochinon.

Mol.-Gewicht 174,05.

Zusammensetzung: 68,95% C, 3,47% H.



Vorkommen: In *Juglans regia*, *Juglans nigra*, *Juglans cinerea*, *Carya olivaeformis*, *Pterocarya caucasica*¹⁾.

Bildung: Es entsteht bei der Oxydation des in den grünen Teilen des Walnußbaumes (*Juglans regia*) vorkommenden Hydrojuglons²⁾. Bei eintägigem Stehen von 1, 5-Dioxy-naphthalin mit Chromsäuregemisch³⁾. Juglon läßt sich auch von 1, 8-Amidonaphthol ausgehend synthetisieren⁴⁾. α -Naphthochinon liefert unter der Einwirkung von Diäthylsalpetersäure Juglon⁵⁾.

Zur **Darstellung** aus frischen Nüssen müssen dieselben unter möglichster Verhütung einer Verletzung des Pericarps geerntet werden. Man löst die Schale erst im Moment der Extraktion ab und trägt sie sofort in Äther ein, der sich daraufhin stark gelb färbt. Nach beendeter Extraktion verdampft man den Äther, nimmt sofort mit Benzol den Rückstand auf, wobei zahlreiche Verunreinigungen ungelöst bleiben, destilliert das Benzol ab und erschöpft den Rückstand mit einem Gemisch aus 100 g Nickelacetat, 10 g CaCO_3 und 1000 ccm Wasser, wodurch das Juglon in Form seiner Nickelverbindung mit violetter Farbe gelöst wird. Die wässrige Juglonlösung säuert man mit 10proz. Essigsäure an, bis die Flüssigkeit grün geworden ist, nimmt das in Freiheit gesetzte Juglon mit Äther oder Chloroform auf und kristallisiert das Rohprodukt aus Benzol um. Bei der Darstellung aus nicht frischen Nüssen muß man den Rohauszug mit Chromatgemisch behandeln, da der größte Teil des Juglon beim Lagern in Hydrojuglon übergegangen ist⁶⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Aus Chloroform gelbrote bis braunrote Nadeln. Schwärzt sich bei 125° allmählich und schmilzt bei 151—154°⁷⁾. Geht durch Reduktion in α -Hydrojuglon über. Beim Glühen mit Zinkstaub entsteht Naphthalin. Sehr leicht löslich in Chloroform, schwer in Äther, unlöslich in Wasser. Färbt die Haut langsam tiefschwarz unter Blasenbildung¹⁾. Mit Cr, Fe oder Al gebeizte Wolle wird bräunlichgelb, ungebeizte Wolle orangegeb gefärbt⁸⁾.

Zum **Nachweis** in Pflanzen maceriert man 10 g des zu prüfenden Pflanzenteils 24 Stunden mit abs. Äther, dampft die ätherische Lösung ein, nimmt mit 10 ccm 90proz. Alkohol auf und versetzt die Lösung mit 5 ccm einer 5proz. Nickelacetatlösung. Bei Anwesenheit von Juglon entsteht eine violette Färbung. Die gleiche Färbung gibt Chinon von *Drosera intermedia* und *rotundifolia*⁹⁾. Oder aber man legt die zu prüfenden Schnitte zuerst in 5proz. Kochsalzlösung und läßt dann darauf Ammoniak einwirken. Die juglonhaltigen Zellen färben sich schön rot. In der Walnuß kommt das Juglon an Tannin gebunden in allen parenchymatischen Geweben vor, ausgenommen die Keimwurzel und die Keimblätter¹⁰⁾.

1) Brissemoret u. Combes, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **141**, 838 [1905].

2) Mylius, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 2411 [1884].

3) Bernthsen u. Semper, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 939 [1887].

4) Friedländer u. Silberstern, Monatshefte f. Chemie **23**, 513 [1902].

5) Pictet u. Krijanowski, Archiv des sciences phys. et nat. Genève [4] **16**, 191 [1903]; Chem. Centralbl. **1903** II, 1109.

6) Combes, Bull. de la Soc. chim. [4] **1**, 800 [1907].

7) Bernthsen u. Semper, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 1947 [1884].

8) Möhlau u. Steimig, Chem. Centralbl. **1904** II, 1353.

9) Brissemoret u. Combes, Journ. de Pharm. et de Chim. [6] **25**, 53 [1907]; Chem. Centralbl. **1907**, I, 995.

10) Cheminau, Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **1904**, 850. — Brissemoret u. Combes, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **141**, 839 [1905].

Derivate: Juglon-acetat $C_{12}H_8O_4 = C_{10}H_5(O)_2(OOCCH_3)$. Entsteht bei mehrstündigem Kochen von Juglon mit Essigsäureanhydrid. Aus Alkohol hellgelbe, fettglänzende Blättchen. Schmelzp. $154-155^\circ$ unter Zersetzung¹⁾.

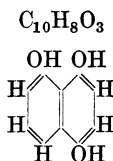
Juglon-monooxim $C_{10}H_7NO_3 = C_{10}H_5(OH)(O)(NOH)$. Entsteht aus Juglon in Alkohol und 1 Mol. Hydroxylaminchlorhydrat. Aus Eisessig rote, starkglänzende Nadeln. Schmelzp. $187-187,5^\circ$ unter heftiger Zersetzung. Sehr wenig löslich in Wasser¹⁾.

Juglon-dioxim $C_{10}H_8N_2O_3 = C_{10}H_5(OH)(NOH)_2$. Entsteht aus Juglon und 2 Mol. salzsaurem Hydroxylamin. Aus Eisessig bräunlichgelbe Nadeln. Verpufft bei 225° . Schwer löslich in Alkohol²⁾.

α -Hydrojuglon, 1,4,5-Naphthentriol.

Mol.-Gewicht 176,06.

Zusammensetzung: 54,14% C, 4,58% H.



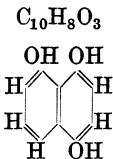
Vorkommen: In allen grünen Teilen des Walnußbaumes (*Juglans regia*) neben wenig β -Hydrojuglon³⁾.

Bildung: Es entsteht bei der Reduktion von 5-Oxynaphthochinon (1,4)³⁾.

Darstellung: Die unreifen Walnußschalen werden mit salzsäurehaltigem Wasser und etwas Zinnchlorür, welches die Luftoxydation nach Möglichkeit ausschließen soll, ausgekocht, die wässerigen Auszüge mit Äther ausgeschüttelt und der Äther verdunstet. Den Rückstand behandelt man nochmals mit zinnchlorürhaltigem Wasser und Äther, verdunstet die ätherische Lösung und behandelt den Rückstand mit Chloroform. Hierdurch wird β -Hydrojuglon gelöst, während α -Hydrojuglon ungelöst bleibt⁴⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Aus Wasser Blättchen oder Nadeln. Schmelzp. $168-170^\circ$. Löslich in 200 T. Wasser von 25° , sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Chloroform. Wird durch Brom oder Eisenchlorid in Juglon übergeführt. Leicht löslich in Alkalien mit intensiv gelber Farbe, die an der Luft schnell in rot übergeht. Beim Schmelzen mit Alkali entsteht m-Oxybenzoesäure neben Phenol, Salicylsäure und Brenzcatechin⁵⁾. Säureanhydride führen α -Hydrojuglon in die β -Verbindung über. Giftig.

β -Hydrojuglon, 1,4,5-Naphthentriol.



Vorkommen: Findet sich neben α -Hydrojuglon in den grünen Teilen des Walnußbaumes (*Juglans regia*), aber in sehr geringer Menge³⁾⁴⁾.

Darstellung s. α -Hydrojuglon.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Aus Alkohol silberglänzende, dünne, sechseckige Tafeln. Schmelzp. $96-97^\circ$. Löslich in 900-1000 T. Wasser von 25° . Schwer löslich in Alkohol und Äther, leicht in Chloroform. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Wandelt sich bei längerem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in α -Hydrojuglon um. Geht durch Kochen mit Eisenchloridlösung in Juglon über⁵⁾.

¹⁾ Bernthsen u. Semper, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 206 [1885]; **20**, 940 [1887].

²⁾ Bernthsen u. Semper, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 168 [1886].

³⁾ Mylius, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 2412 [1884].

⁴⁾ Mylius, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 2567 [1885].

⁵⁾ Mylius, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 475 [1885].

Derivate: Triacetyl-hydrojuglon $C_{16}H_{14}O_6 = C_{10}H_5(O_2CCH_3)_3$. Entsteht durch Behandlung von α - oder β -Hydrojuglon mit Essigsäureanhydrid. Aus Alkohol Prismen. Schmelzp. 129—130°. Wird durch Alkalien oder Schwefelsäure gespalten in Essigsäure und β -Hydrojuglon¹⁾.

Tribenzoyl - hydrojuglon $C_{31}H_{20}O_6 = C_{10}H_5(O_2CC_6H_5)_3$. Aus Alkohol Nadeln. Schmelzp. 228—229°¹⁾.

9. Phenole unbekannter Zusammensetzung.

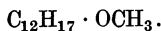
Phenole unbekannter Zusammensetzung und phenolartige Substanzen werden erwähnt als Bestandteile folgender ätherischer Öle und Pflanzenstoffe²⁾.

Im Calmusöl (Acorus calamus L.)²⁾, im ostindischen Sandelholzöl (Santalum album)³⁾, im ätherischen Öl von Asarum arifolium⁴⁾, im ätherischen Samenöl von Monodora myristica Dunal⁵⁾, im Macisöl⁶⁾, im Campheröl (Laurus Camphora L.)⁷⁾, im Öl aus Toddalea aculeata Pers.⁸⁾, im „Petitgrain mandarier“-Öl aus Südfrankreich⁹⁾, im Rautenöl (Ruta graveoleus L.)¹⁰⁾, im Destillationsrückstand des Selleriesamenöls (Apium graveoleus L.)¹¹⁾, im Petersilienöl (Petroselinum sativum Hoffm.)¹²⁾, im Bohnenkrautöl (Satureja hortensis L.)¹³⁾, im frischen Krautöl von Origanum vulgare L.¹⁴⁾, im Spanisch-Hopfenöl (Origanum Spec.)¹⁵⁾, im Thymianöl (Thymus vulgaris)¹⁶⁾, im Quendelöl (Thymus serpyllum L.)¹⁷⁾, im ätherischen Öl von Thymus capitatus¹⁸⁾, im ätherischen Öl von Satureja montana L.¹⁹⁾, im Edelschafgarbenöl (Achille anobolis)²⁰⁾, im Blätteröl von Barosma pulchellum (L.) Bartl et Wendel. Schmelzp. des Benzoats 109—110°²¹⁾. Im Curcumaöl, Wurzelöl von Curcuma longa. Riecht nach Guajacol²²⁾. Im Origanumöl von Cypren ($C_{11}H_{16}O_2$)²³⁾.

Im alkoholischen Auszug von Micromeria chamissonis Greene (M. Douglasii Benth) **Xanthomicrol** $C_{15}H_{12}O_6 = C_{15}H_{10}O_4(OH)_2$. Aus Alkohol citronengelbe, seidenglänzende Nadeln. Schmelzp. 225°. Diacetylderivat. Aus Essigester hellgelbe Nadeln. Schmelzp. 116°. Außerdem **Micromerol** $C_{33}H_{52}O_4 + 2H_2O$. Farblose Nadeln. Schmelzp. 277°. Acetylderivat, feine farblose Nadeln, Schmelzp. 188°. Methylprodukt, Schmelzp. (wasserfrei) 167°²⁴⁾.

Im Ingwer (**Gingerol**)²⁵⁾.

-
- 1) Mylius, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 2567 [1885].
 - 2) Semmler, Ätherische Öle **4**, 193 [1907].
 - 3) v. Soden u. Müller, Pharmaz. Ztg. **44**, 258 [1899].
 - 4) Miller, Archiv d. Pharmazie **240**, 371 [1902].
 - 5) Thoms, Berichte d. Deutsch. pharmaz. Gesellschaft **14**, 24 [1904].
 - 6) Semmler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 1803 [1890]; **24**, 3818 [1891].
 - 7) Berichte der Firma Schimmel & Co. **1902**, II, 21.
 - 8) Berichte der Firma Schimmel & Co. **1900**, I, 49.
 - 9) Berichte der Firma Schimmel & Co. **1902**, I, 81.
 - 10) Houben, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 3588 [1892]. — Thoms, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 8 [1878]. — Power u. Lees, Journ. Chem. Soc. **81**, 1585 [1902].
 - 11) Ciamician u. Silber, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 492, 501 [1897].
 - 12) Thoms, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 3452 [1903].
 - 13) Jahns, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 816 [1882].
 - 14) Jahns, Archiv d. Pharmazie **216**, 277 [1880].
 - 15) Jahns, Archiv d. Pharmazie **215**, 1 [1879]. — Gilde meister, Archiv d. Pharmazie **233**, 182 [1895].
 - 16) Semmler, Ätherische Öle **4**, 194 [1907].
 - 17) Jahns, Archiv d. Pharmazie **216**, 277 [1880]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 819 [1882]. — Bouri, Archiv d. Pharmazie **212**, 285 [1878].
 - 18) Berichte der Firma Schimmel & Co. **1889**, II, 56.
 - 19) Berichte der Firma Schimmel & Co. **1897**, II, 65.
 - 20) Echtermeyer, Archiv d. Pharmazie **243**, 238 [1905].
 - 21) Bericht der Firma Schimmel & Co. **1909**, II; Chem. Centralbl. **1909**, I, 1566.
 - 22) Rupe, Luksch u. Steinbach, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 2516 [1909].
 - 23) Pickles, Proc. Chem. Soc. **24**, 91 [1908].
 - 24) Power u. Salway, Journ. Amer. Chem. Soc. **30**, 251 [1908].
 - 25) Garnett u. Grier, Chem. Centralbl. **1907**, II, 924.

Panicol.

Vorkommen: Im Hirseöl.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Krystalle. Schmelzp. 285°. Durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure wird Jodmethyl abgespalten. Durch Oxydation mittels Chromsäure in essigsaurer Lösung entsteht die Panicolsäure $(OCH_3)C_{10}H_{13}(COOH)_2$ ¹⁾.

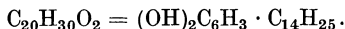
Cynanchol.

Vorkommen: Im Milchsaft von *Cynanchum acutum* L. ²⁾, zerfällt beim öfteren Umkrystallisieren in **Cynanchocerin**, platte Nadeln, Schmelzp. 145—146°, und **Cynanchin**, breite Blätter, Schmelzp. 148—149° ³⁾.

Paracotol.

Vorkommen: Im flüchtigen Öl der Paracotorinde ⁴⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Siedep. 220—222°. $D_{15} = 0,9262$. $[\alpha]_D^{15} = -11,87$ ⁴⁾.

Urushiol, Urushinsäure, Urushin.

Vorkommen: Im Japanlack, Milchsaft von *Rhus vernicifera* DC. ⁵⁾ ⁶⁾.

Zur **Darstellung** wird der Japanlack durch ein leinenes Tuch gepreßt, das Filtrat mit 10 T. abs. Alkohol versetzt, gut geschüttelt und filtriert. Nach Abdampfen des Alkohols hinterbleibt die rohe Urushinsäure. Zur weiteren Reinigung wird in 2 T. Petroläther gelöst, mit Wasser gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet. Gibt man jetzt mehr Petroläther hinzu, bis zu 50 T., so scheidet sich ungefähr $\frac{1}{8}$ der ursprünglichen Menge aus. Davon wird abfiltriert und nach Verjagung des Petroläthers mehrfach im hohen Vakuum destilliert, wobei leider ein großer Teil des Urushols durch Polymerisation verloren geht ⁷⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Siedep._{0,4-0,6} = 200—210°, $D_4^{21,5} = 0,9687$, $n_D^{21,5} = 1,52341$, $n_\alpha^{21,5} = 1,51906$; $n_\gamma^{21,5} = 1,54301$ (?). MR_D gef. 95,30. M_5R_D berechnet für $(OH)_2C_6H_3 \cdot C_{14}H_{25}$ $\bar{M} = 93,13$ ⁷⁾. Die alkoholische Lösung reduziert Silberlösung, mit Eisenchlorid entsteht eine schwarzgrüne Färbung. Die alkalische Lösung wird an der Luft unter Schwarzgrünfärbung oxydiert. Bei der trockenen Destillation entsteht neben diversen Kohlenwasserstoffen Brenzcatechin. Bei der Oxydation mittels Salpetersäure entstehen Korksäure, Bernsteinsäure und Oxalsäure ⁵⁾.

Derivate: Urushiol-dimethyläther $(CH_3O)_2C_6H_3 \cdot C_{14}H_{25}$. Entsteht aus rohem Urushiol, Jodmethyl und Natriumalkoholat. Siedep._{0,4-0,6} = 185—200°, $D_4^{21,5} = 0,9419$; $n_D^{21,5} = 1,51400$; $n_\alpha^{21,5} = 1,51009$, $n_\gamma^{21,5} = 1,53405$. MR_D gef. 105,47. Mol. Dispersion gef. 4,099; berechnet für $(CH_3O)_2C_6H_3 \cdot C_{14}H_{25}$ $\bar{M} = 102,66$; Mol. Dispersion 3,256 ⁷⁾.

Urushiol-diacetat $(CH_3COO)_2C_6H_3 \cdot C_{14}H_{25}$. Entsteht beim Kochen des destillierten Urushols mit Essigsäureanhydrid. Gelblich gefärbte, dicke Flüssigkeit ⁸⁾.

1) Kassner, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, Ref. 558 [1887]; **21**, Ref. 840 [1888]; **22**, Ref. 506 [1889].

2) Butlerow, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **180**, 349 [1875].

3) Hesse, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **192**, 183 [1878].

4) Jobst u. Hesse, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **199**, 79 [1879].

5) Yoshida, Journ. Chem. Soc. **43**, 472 [1883]. — Tschirch u. Stevan, Archiv d. Pharmazie **243**, 504 [1905]. — Majima u. Cho, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 4390 [1907].

6) Majima, Journ. of the College of Engineering, Tokyo **4**, 89 [1908]; Chem. Centralbl. **1908**, I, 1938.

7) Majima, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 1421 [1909].

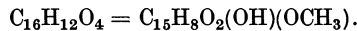
8) Majima, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 3664 [1909].

Urushioldimethyläther-tetraozonid $C_{22}H_{34}O_2 \cdot O_{12}$. Entsteht nach 10stündiger Ozonisation mit 15% Ozon in Chloroformlösung. Leicht gelblich gefärbte, halb feste Masse, die in der Flamme sehr heftig explodiert. Bei der Spaltung in Eisessiglösung entstehen Acetaldehyd, Oxalsäure, Onanthol und Azelainsäure¹⁾.

Urushioldimethyläther-diozonid $C_{22}H_{34}O_2 \cdot O_6$. Entsteht aus dem Dimethyläther in Chloroformlösung bei 34stündiger Ozonisation mit 6% Ozon. Dünflüssig. Explodiert viel weniger stark als das Tetraozonid. Bei der Spaltung mit Wasser wurden gefunden Kohlenensäure, Acetaldehyd, Onanthol, Heptansäure (?), Azelainsäure, ein Körper $C_{15}H_{22}O_3$, Siedep.₁₅ = 209—215°, und Oxalsäure¹⁾.

Urushioldimethyläther-triozonid $C_{22}H_{34}O_2 \cdot O_9$. Es wurde erhalten bei 16stündiger Ozonisation mit 6% Ozon. Leicht gelblich gefärbt und heftig explodierend. Es wurden bei der Spaltung mittels Eisessig oder Wasser dieselben Spaltstücke aufgefunden wie beim Diozonid¹⁾.

Pratol.



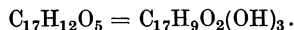
Vorkommen: In den Blüten des roten Klees (*Trifolium pratense* L.)²⁾. In den Blüten von *Trifolium incarnatum*³⁾.

Darstellung: Die Kleeblüten werden mit Alkohol erschöpft. Nach Vertreibung des Alkohols wird mit Wasser aufgenommen. Aus der wässrigen Lösung läßt sich das Pratol mit Äther ausziehen²⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Aus Alkohol farblose Nadeln. Schmelzpt. 253°. Wenig löslich in heißem Alkohol, sehr wenig löslich in Wasser, Äther, Chloroform; löslich in Sodalösung. Es scheint ein Isomeres des 2- oder 3-Methoxyflavonols zu sein.

Derivate: Pratolacetat $C_{15}H_9O_2(OCH_3)(OOCCH_3)$. Entsteht aus Pratol beim Kochen mit Essigsäureanhydrid. Aus Alkohol Nadeln. Schmelzpt. 166°²⁾.

Pratensol.



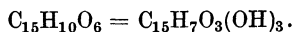
Vorkommen: In den Blüten des roten Klees (*Trifolium pratense* L.)²⁾.

Darstellung: Die getrockneten Kleeblüten werden mit Alkohol erschöpft, der Alkohol wird abgedampft, der Rückstand mit wenig Wasser aufgenommen und dann ausgeäthert. Nach dem Einengen fällt zunächst Pratol aus. Alsdann wird das Filtrat davon geschüttelt gegen eine Ammoniumcarbonatlösung und dann gegen eine Sodalösung. Beim Ansäuern dieser Lösung fällt das Pratensol neben einem gelben Harz⁴⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Aus Benzol farblose Nadeln. Schmelzpt. 210°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Eisessig, sehr wenig löslich in Wasser. Die Lösung in Alkalicarbonat ist gelb. Mit Eisenchlorid gibt die alkoholische Lösung eine grünschwarze Färbung⁴⁾.

Derivate: Pratensol-triacetat $C_{23}H_{18}O_8 = C_{17}H_9O_2(OOCCH_3)_3$. Aus Alkohol Kristalle. Schmelzpt. 189°⁴⁾.

Phenol $C_{15}H_{10}O_6$.



Vorkommen: In den Blüten des roten Klees (*Trifolium pratense* L.)⁴⁾.

Darstellung: Siehe Pratensol. Der ätherische Auszug, der gegen Ammoniumcarbonat und gegen Soda geschüttelt ist, wird darauf gegen verdünnte Natronlauge geschüttelt. Beim Ansäuern fällt diese Substanz⁴⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Aus Alkohol farblose Nadeln. Schmelzpt. 225°. Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung dunkelgrün⁴⁾.

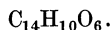
Derivate: Triacetylderivat $C_{15}H_7O_3(OOCCH_3)_3$. Aus Alkohol Nadeln. Schmelzpt. 209°⁴⁾.

1) Majima, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 3664 [1909].

2) Power u. Salway, Journ. Chem. Soc. **97**, 233 ff. [1910].

3) Rogerson, Journ. Chem. Soc. **97**, 1008 [1910].

4) Power u. Salway, Journ. Chem. Soc. London **97**, 237 [1910].

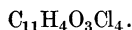
Olenitol.

Vorkommen: Im alkoholischen Extrakt der Olivenrinde (*Olea europaea*)¹⁾.

Darstellung: Der alkoholische Extrakt wird eingedampft, dann mit kaltem Wasser ausgezogen. Nach dem Konzentrieren der wässrigen Lösung wird ausgeäthert. Schüttelt man den Ätherauszug gegen Sodalösung und säuert an, so erhält man das Olenitol¹⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Aus Alkohol gelbe Nadeln. Schmelzp. ca. 265°. Wenig löslich in Wasser, Äther, Essigester. Löslich in Alkohol. Die verdünnte gelbliche Lösung in Wasser fluoresciert blau. Die Lösung in Alkalien ist intensiv gelb. Eisenchlorid färbt die wässrige Lösung grün¹⁾.

Derivate: Olenitol-acetat. Aus Alkohol fast farblose Blättchen. Schmelzp. 130°¹⁾.

Aloesoltetrachlorderivat.

Vorkommen: Unter den Einwirkungsprodukten von Kaliumchlorat auf die salzsaure Lösung von Kap- oder Ugandaaloe²⁾.

Zur **Darstellung** wird Kap- oder Ugandaaloe mit Salzsäure und Kaliumchlorat gekocht²⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Aus Eisessig umkrystallisiert gelblichweiße Nadeln. Schmelzp. 267,7° (korr.), dargestellt aus Kapitaloe; 268,9° (korr.) aus Ugandaaloe. Unlöslich in Wasser, löslich in heißer Sodalösung, in kaltem Ammoniak und verdünnten Laugen. Die essigsäure Lösung ist farblos, die alkalische gelbgefärbt. Durch konz. Salpetersäure wird es in der Hitze zu Oxalsäure und Perchlorchinon oxydiert. Ammoniakalische Silberlösung und Kaliumpermanganat werden durch das Tetrachloraloesol reduziert²⁾.

Derivate: Tetrachlor-aloesol-acetat $C_{11}H_3O_2Cl_4(OCOCH_3)$. Entsteht aus Tetrachloraloesol und Acetylchlorid. Schwach gelbliche Prismen. Schmelzp. 125° korr.)²⁾.

Dichlor-hydroaloesol $C_{11}H_3O_3Cl_2$. Entsteht durch Einwirkung von Zink auf die siedende Eisessiglösung des Tetrachlorproduktes. Aus farblosen mikroskopischen Nadeln bestehende Körner. Schmelzp. 275° (korr.)²⁾.

Dichlor-hydroaloesol-acetat $C_{11}H_7O_2Cl_2(OCOCH_3)$. Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf das Dichlorhydroaloesol entsteht ein farbloses, durch Acetylchlorid ein gelbes Acetat. Prismatische Nadeln. Schmelzp. 150—151° (korr.)²⁾.

Phenol unbekannter Konstitution im Kuhharn.**Urogol.**

Vorkommen: Erschöpft man auf $\frac{1}{10}$ seines Volumens eingedampften angesäuerten Kuhharn mit reinstem Petroläther, so erhält man einen Körper (Städelers Öl) **Urogon** $(C_7H_8O)_x$. Bei Behandlung mit 10proz. Kalilauge wird derselbe gespalten in einen Kohlenwasserstoff **Urogen** $C_{21}H_{42}$ und das Phenol **Urogol** C_7H_8O ³⁾.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Siedep. 207,6° (korr.) gegen Siedep. 202,3° für p-Kresol. $n_{26} = 1,53054$. Mol.-Gewicht 113,3. Eisenchlorid gibt die gleiche Färbung wie p-Kresol. Mit Millons Reagens entsteht ein intensiv roter Niederschlag. In konz. Schwefelsäure löst sich Urogol mit Rotfärbung. 1 g Urogol löst sich in 100 ccm H_2O erst nach Zugabe von 140 ccm Alkohol. Urogol ist mit Wasserdämpfen flüchtig³⁾.

1) Power u. Tutin, Proc. Chem. Soc. **24**, 118 [1908].

2) Léger, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **145**, 1179 [1907]; **147**, 806 [1908].

3) Mooser, Zeitschr. f. physiol. Chemie **63**, 196—198 [1909].