

verschiedener eigenthümlicher Säuren, der Harzsäuren, zu bestehen. Durch Alkalien werden sie zu den sog. Harzseifen gelöst, aus denen durch Säuren wieder die Harzsäuren gefällt werden. Beim Schmelzen mit Alkalien entstehen aus ihnen verschiedene Benzolverbindungen (Resorcin, Phloroglucin, Protocatechusäure); mit Zinkstaub destillirt bilden sie Benzole, Naphtalin etc.

Colophonium findet sich im Terpentin (S. 320) und hinterbleibt bei der Destillation desselben als geschmolzene Masse (Geigenharz). Es besteht wesentlich aus der **Abietinsäure** $C_{19}H_{28}O_2$ (B. 26, R. 697) (Sylvinsäure), welche durch heissen Alkohol ausgezogen wird, in Blättchen krystallisirt und bei 139^0 (147^0) schmilzt. Durch Oxydation bildet die Trimellithsäure, Isophtalsäure und Terebinsäure.

Gallipotharz, aus *Pinus maritima*, enthält **Pimarsäure** $C_{20}O_{30}O_2$, welche bei 210^0 schmilzt, der Sylvinsäure sehr ähnlich ist und im Vacuum destillirt in letztere übergeht. Neueren Untersuchungen nach besteht die Pimarsäure aus 3 isomeren Säuren (B. 19, 2167).

Gummilack, aus ostindischen Feigenbäumen gewonnen, bildet geschmolzen den Schellack, welcher zur Bereitung von Siegellack und Firnissen dient.

Ein fossiles Harz ist der in Braunkohlenlagern vorkommende Bernstein, der aus Bernsteinsäure, zwei Harzsäuren und einem flüchtigen Oele besteht. Nach dem Schmelzen ist er in Alkohol und Terpentinöl leicht löslich und dient dann zur Bereitung von Firnissen.

Zu den sog. Gummi- oder Schleimharzen, welche mit Pflanzenschleimen und Gummi gemengt im Milchsafte von Pflanzen vorkommen, gehören Gummigut, Euphorbium, Asa foetida, ferner Kautschuck und Guttapercha.

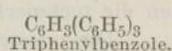
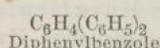
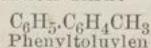
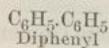
Kautschuck ist seiner mannigfachen Verwendbarkeit halber besonders wichtig. Er wird aus tropischen Euphorbiaceen, Apocineen u. a. m. gewonnen; in Brasilien wird er aus *Siphonia elastica*, in Indien aus *Ficus elastica* u. a. Ficusarten Kautschuck bereitet. Der gereinigte Kautschuck ist nach der Formel (C_5H_8) zusammengesetzt. Bei der Destillation liefert er Isopren C_5H_8 (I, 93, 564), das sich wieder freiwillig zu Kautschuck polymerisirt, und Dipenten.

Der Kautschuck vermag Schwefel aufzunehmen, wenn man ihn mit Schwefel durchknetet oder mit einem Gemisch von S_2Cl_2 und CS_2 behandelt (B. 27, R. 204). Man erhält so den vulkanisirten Kautschuck, der innerhalb weiter Temperaturgrenzen elastisch bleibt.

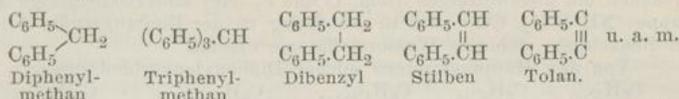
Mehrkernige aromatische Kohlenwasserstoffe.

A. Phenylbenzole und Polyphenylfettkohlenwasserstoffe.

In ähnlicher Weise, wie man Alkylgruppen miteinander vereinigen oder sie in Benzol und seine Homologen einführen kann, lassen sich auch die Benzolwasserstoffatome durch Phenyl-, Toly-, Benzylgruppen und andere Kohlenwasserstoffreste ersetzen. Es entstehen 1) die Phenylbenzole, bei denen die Benzolkerne unmittelbar verbunden sind:



2) Die Polyphenylparaffine, -olefine, -acetylene, bei denen die Benzolreste durch Reste von Fettkohlenwasserstoffen zusammengehalten werden:



An diese Gruppen reihen sich B. die aromatischen Kohlenwasserstoffe mit condensirten Kernen.

I. Phenylbenzolgruppe.

1. Diphenylgruppe. Der Grundkohlenwasserstoff dieser Gruppe ist das Diphenyl oder Phenylbenzol.

Diphenyl, Phenylbenzol, Biphenyl $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_5$, Schmp. 71° , Sdep. 254° , findet sich in geringer Menge im Steinkohlentheer. Es entsteht 1) aus Benzol beim Leiten durch glühende Röhren (Berthelot, Z. f. Ch. 1866, 707; B. 9, 547; A. 230, 5), 2) aus Brombenzol in Aether oder Benzol mit Natrium (Fittig, A. 121, 363), 3) aus Diazobenzolchlorid a) mit Benzol mit Aluminiumchlorid, b) mit SnCl_2 , c) aus Diazobenzolsulfat mit Alkohol und Cu-Pulver, d) aus Diazobenzolsulfat und erwärmten Benzol (B. 23, 1226; 26, 1997).

Durch CrO_3 wird es in Eisessiglösung zu Benzoësäure oxydirt, mit Natrium in Amylalkohol zu Tetrahydrodiphenyl $\text{C}_{12}\text{H}_{14}$, Sdep. 245° reducirt, dessen Dibromid durch alkohol. Kali in Dihydrodiphenyl $\text{C}_{12}\text{H}_{12}$, Sdep. 248° , umgewandelt (B. 21, 846). Mit Methylchlorid und Aluminiumchlorid entsteht aus Diphenyl: Fluoren (B. 19, R. 672).

Alkylierte Diphenyle wurden erhalten: 1) aus ihren Amidverbindungen mit salpetriger Säure in alkoholischer Lösung (B. 17, 468, 21, 1096); 2) aus gebromten Alkylbenzolen mit Natrium (B. 4, 396); 3) aus Diphenyl, Chloralkyl oder Aethylen und Aluminiumchlorid (B. 20, R. 218); 4) aus einkernigen aromatischen Diazochloriden, s. S. 91. Die Stellung der Alkyreste wird durch Oxydation ermittelt, wenn sie nicht durch die Constitution des Generatoren gegeben ist.

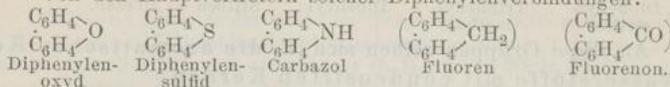
m-Phenyltolyl, m-Methyldiphenyl	Sdep. 272–277 $^\circ$.
p-Phenyltolyl (B. 26, 1996)	Schmp. $+3^\circ$ 263–267 $^\circ$.
m-Aethyldiphenyl	„ 283 $^\circ$.
m ₂ -Ditolyl, m,m-Dimethyldiphenyl (B. 25, 1032)	„ 286 $^\circ$.
o,m-Ditolyl	„ 286 $^\circ$.
p ₂ -Ditolyl	Schmp. 121° , unzersetzt flüchtig.

Substitutionsproducte des Diphenyls. Von jedem Monosubstitutionsproduct des Diphenyls lässt die Theorie drei Isomere voraussehen. Cl, Br, NO_2 , SO_3H treten vorzugsweise in p-Stellung zur Bindungsstelle der beiden Benzolreste. Neben den p- und p₂-Derivaten entstehen o- und o,p-Derivate. Die p₂-Derivate mit zwei verschiedenen Substituenten, wie z. B. p-Brom-p-Nitrodiphenyl geben bei der Oxydation sowohl p-Brom als p-Nitrobenzoësäure (s. Benzidin). Auch aus den Amidodiphenylen, besonders dem Benzidin oder p₂-Diamidodiphenyl und aus den

Diphenylsulfosäuren kann man ganz wie bei den entsprechenden Benzolderivaten zahlreiche Abkömmlinge des Diphenyls bereiten.

Bemerkenswerth ist, dass o-Disubstitutionsproducte bekannt sind, bei denen ein zweiwerthiges Atom, O und S, oder eine zweiwerthige Atomgruppe: NH (CH₂, CO) zwei in o-Stellung zu der Bindungsstelle der beiden Benzolreste stehende Wasserstoffatome ersetzt.

Von den Hauptvertretern solcher Diphenylenverbindungen:



werden die drei ersteren im Anschluss an Furfuran, Thiophen und Pyrrol bei den heterocyclischen Verbindungen abgehandelt. Sie entstehen durch Pyroreaction aus Phenyläther, Phenylsulfid und Diphenylamin. *Die Pyrocondensation solcher Diphenylverbindungen zu Diphenylenverbindungen tritt in Di-o-Stellung ein.*

Halogendiphenyle. o- und p-Chlordiphenyl, Schmp. 34°, Sdep. 267°, und Schmp. 75°, Sdep. 282°. o- und p-Bromdiphenyl flüssig, Sdep. 297°, und Schmp. 89°, Sdep. 310°. p₂-Dichlor-, p₂-Dibrom- und p₂-Dijoddiphenyl, Schmp. 148°, Sdep. 315°; Schmp. 164°, Sdep. 357°, und Schmp. 202° (A. 207, 333).

Perchlordiphenyl C₁₂Cl₁₀ schmilzt noch nicht bei 270°. Es entsteht häufig bei Perchlorirungsreactionen (B. 16, 2881).

Nitrodiphenyle. Durch Nitrirung von Diphenyl werden o-, p-Nitro- sowie p₂- und o,p-Dinitrodiphenyl erhalten. o₂- und m₂-Dinitrodiphenyl gewinnt man vom Benzidin (B. 20, 1028) ausgehend. o- und p-Nitrodiphenyl, Schmp. 37°, Sdep. 320°, und Schmp. 113°, Sdep. 340°.

o₂-, m₂-, p₂- und o,p-Dinitrodiphenyl schmelzen bei 124°, 197°, 233° und 93°. p-Brom-p-nitrodiphenyl, Schmp. 173° (A. 174, 218).

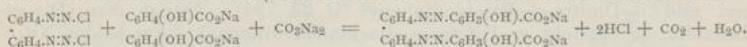
Amidodiphenyle und Amidoditolye kann man durch Reduction der entsprechenden Nitroverbindungen bereiten. Von hervorragender technischer Bedeutung ist die Bildung von p₂-Diamidodiphenyl durch Umlagerung des mit ihm isomeren Hydrazobenzols (S. 103), da das p₂-Diamidodiphenyl oder Benzidin ein Ausgangsmaterial zur Herstellung substantiver Baumwollfarbstoffe ist, also von Farbstoffen, die sich mit der Baumwollfaser unmittelbar ohne Hülfe von Beizen verbinden.

o-Amidodiphenyl, Schmp. 45°, entsteht auch aus o-Phenylbenzoesäureamid mit Brom und Aetznatron (A. 279, 266; B. 25, 1974). Es giebt beim Leiten über erhitzten Kalk: Carbazol. p-Amidodiphenyl, Xenylamin, Schmp. 51°, Sdep. 322° (A. 260, 233).

o₂-Diamidodiphenyl, Schmp. 81°, und m₂-Diamidodiphenyl wurden durch Reduction von o₂- und m₂-Dinitrodiphenyl erhalten. Erhitzt man o₂-Diamidodiphenyl mit conc. Schwefelsäure, so geht es in Carbazol über. Sein Tetrazochlorid liefert mit Kaliumsulfhydrat: Carbazol, beim Erwärmen der wässerigen Lösung: Diphenylenoxyd (B. 26, 1703).

Benzidin, p₂-Diamidodiphenyl, Schmp. 122° (1845 Zinin), entsteht durch Reduction von p₂-Dinitro- und p₂-Nitroamidodiphenyl. Technisch gewinnt man es durch Reduction von Azobenzol in saurer Lösung, wobei das zunächst gebildete Hydrazobenzol in Benzidin

Benzidinazofarbstoffe. Das Benzidin liefert Azofarbstoffe, Umsetzungsproducte des Diazochlorides aus Benzidin mit Amidosulfosäuren, Phenolcarbonsäuren und Phenolsulfosäuren, die sich mit der Baumwollfaser unmittelbar verbinden (Griess, B. 22, 2469). Man stellt die betreffenden Farbstoffe in Form ihrer Natriumsalze dar, indem man die wässrige Lösung des Tetrazochlorides in die wässrige Lösung von 2 Mol. des Natriumsalzes des anderen Paarlings einfließen lässt und die freiwerdende Salzsäure mit Natriumcarbonat, Natriumacetat oder Ammoniak neutralisirt:



Man kann auch schrittweise die Natriumsalze zweier verschiedener Paarlinge mit dem Tetrazochlorid in Reaction bringen und so gemischte Tetrazofarbstoffe bereiten (B. 19, 1697, 1755; 20, R. 273; 21, R. 71).

Als Vertreter der Benzidinazofarbstoffe seien erwähnt:

Chrysamín, Flavophenin $\frac{\text{C}_6\text{H}_4\text{:N:N.C}_6\text{H}_3(\text{OH}).\text{CO}_2\text{Na}}{\text{C}_6\text{H}_4\text{:N:N.C}_6\text{H}_3(\text{OH}).\text{CO}_2\text{Na}}$, aus Biphenyltetrazochlorid und salicylsaurem Natrium (Gleichung s. o.) (B. 22, 2459).

Congogelb $\frac{\text{C}_6\text{H}_4\text{:N:N.C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2).\text{SO}_2\text{Na}}{\text{C}_6\text{H}_4\text{:N:N.C}_6\text{H}_3\text{OH}}$, aus Biphenyltetrazochlorid und Phenol und Sulfanilsäure. Beides gelbe Baumwollfarbstoffe.

Der erste in den Handel gebrachte rothe Farbstoff ist das „Congo“, der aus Biphenyltetrazochlorid und naphthionsaurem Natrium entsteht und später bei den Naphthalinazofarbstoffen aufgeführt wird. Besonders werthvoll erwiesen sich die β -Naphthylaminsulfosäuren für die Bereitung substitutiver Baumwollfarben.

Aehnliche substantive Farbstoffe, wie Benzidin, geben nicht nur p_2 -Amidomethyldiphenyl, o-Methylbenzidin, o- und m-Tolidin, sondern auch p_2 -Diamidostilben (B. 21, R. 383), Diamisidin (S. 335), Thio-p-toluidin (S. 146), Thiobenzidin, Thiotolidin (B. 20, R. 272).

Von den substituirtten Benzidinen: Nitro- und Sulfobenzidinen, Tolidinen gilt als Regel, dass die in der Metastellung zur Amidgruppe substituirtten: inactive oder nur sehr geschwächte substantive Azofarbstoffe geben; eine Ausnahme bilden Diamidodiphenylenoxyd (B. 23, R. 442), Benzidinsulfon (s. d.) und Diamidocarbazol (s. d.), welche eine dritte ringförmige Kette enthalten (B. 23, 3252, 3268; 24, 1958).

Bemerkenswerth ist, dass das Benzidinchlorhydrat selbst sich mit der Baumwolle verbindet, die Baumwolle beizt. Man ist demnach in der Lage, die Benzidinazofarbstoffe auf der Faser zu erzeugen (B. 19, 2014).

Die halbseitige Diazotirung des Benzidins wird durch Einwirkung eines p-Tetrazodiphenylsalzes auf die wässrige Lösung eines Benzidinsalzes erreicht (B. 27, 2627).

p-Hydrazinobiphenyl $\text{C}_6\text{H}_5\text{.C}_6\text{H}_4[4]\text{NH.NH}_2$ (B. 27, 3105).

Biphenylsulfosäuren. Beim Erwärmen von Biphenyl mit Schwefelsäure entsteht zunächst Biphenyl-p-sulfosäure, Chlorid, Schmp. 115°, Amid, Schmp. 229°, dann Biphenyl- p_2 -disulfosäure, Schmp. 72°, Chlorid, Schmp. 203° (B. 13, 288). Erhitzt man das biphenyl-p-sulfosaure Kalium, so verwandelt es sich in Biphenyl und biphenyl- p_2 -disulfosaures Kalium. Biphenyl- o_2 -disulfosäure entsteht aus Benzidin- o_2 -disulfosäure (A. 261, 310).

Benzidinsulfosäuren: 4_2 -Diamido-biphenyl- 2_2 -disulfosäure entsteht aus m-Hydrazobenzolsulfosäure (A. 261, 310; 268, 130), giebt beim Schmelzen mit Kali: 4_2 -Diamidodiphenylenoxyd.

4,2-Diamido-biphenyl-3,2-disulfosäure entsteht durch Erhitzen von Benzidin mit gewöhnlicher Schwefelsäure auf 210° (B. 22, 2466).

o-Tolidindisulfosäure, 4,2-Diamido-5,2-dimethylbiphenyl-2,2-disulfosäure (A. 270, 359).

4,2-Dihydrazino-biphenyl-2,2-disulfosäure ($C_6H_3 \begin{smallmatrix} \leftarrow N_2H_3 \\ \leftarrow SO_2H \end{smallmatrix} \right)_2$ s. A. 261, 323.

Oxybiphenyle entstehen nach ähnlichen Methoden aus Biphenyl-derivaten, wie die Phenole selbst aus Benzolderivaten, aber auch durch Oxydation von einkernigen Phenolen, beim Schmelzen mit Kalihydrat (B. 27, 2107).

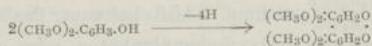
Monoxybiphenyle. p-Oxybiphenyl $C_6H_5 \cdot C_6H_4[4]OH$, Schmp. 165°, Sdep. 306°, entsteht aus Diazobenzolchlorid und Phenol (B. 23, 3708).

Dioxybiphenyle. o,2-Dioxybiphenyl, o,2-Biphenol, Schmp. 98°, entsteht aus Fluoren (s. d.) mit Kali bei 400° und aus Biphenyl-o,2-disulfosäure (A. 261, 332). m-Biphenol, Schmp. 123,5°, aus o-Dianisidin und aus m,2-Diamidobiphenyl (B. 27, 2107). p,2-Biphenol, Schmp. 272°, aus Benzidin, Biphenyl-p,2-disulfosäure und aus Phenol mit MnO_4K (B. 25, R. 335). o,p-Biphenol, Schmp. 160°, aus Diphenylin.

Tetraoxybiphenyle. Bibrenzocatechin $(HO)_2 \cdot C_6H_3 \cdot C_6H_3 \cdot (OH)_2$, Schmp. 84°, Biresorcin, Schmp. 310°, Bihydrochinon, Schmp. 237°, entstehen aus den drei Dioxybenzolen beim Schmelzen mit Natron (B. 11, 1336; 12, 503; 18, R. 23).

Hexaoxybiphenyle. Ein Derivat eines Hexaoxybiphenyls ist das Hydrocoerulignon, zu dem sich das Coerulignon oder Cediret wie Chinon zu Hydrochinon verhält.

Coerulignon $O_2 \cdot C_{12}H_6(OCH_3)_4$ scheidet sich bei der fabrikmässigen Reinigung von rohem Holzessig mittelst chromsaurem Kali als violette Pulver aus. Es entsteht ferner aus dem im Buchholztheer enthaltenen Dimethylpyrogallol (S. 153) durch Oxydation mit Kaliumchromat oder Eisenchlorid:



Das Coerulignon ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich; aus der Lösung in Phenol wird es durch Alkohol oder Aether in stahlblauen feinen Nadeln gefällt. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit schön blauer Farbe; durch viel Wasser wird die Lösung anfangs roth gefärbt. Durch Reductionsmittel, Zinn und Salzsäure geht das Coerulignon in farbloses Hydrocoerulignon über, welches durch Oxydation wieder Coerulignon bildet. Es ist daher das Coerulignon ein Chinonkörper und kann als Zweikernchinon bezeichnet werden.

Das Hydrocoerulignon $C_{16}H_{18}O_6$ schmilzt bei 190° und destillirt fast unzersetzt. Mit conc. Salzsäure erhitzt, zerfällt es in Methylchlorid und Hexaoxydiphenyl $C_{12}H_{10}O_6$ (B. 11, 797).

Amidoxybiphenyle entstehen aus Oxybiphenylen (B. 22, 335) und aus Alkyläthern von Oxyazoverbindungen mit freien p-Stellungen (B. 23, 3256). Für die Theerfarbentechnik ist das o-Dianisidin oder 4,2-Diamido-3,2-dimethoxybiphenyl und das Aethoxybenzidin aus o-Nitroanisol werthvoll, welche mit Amidonaphtalinsulfosäure, Naphtolsulfosäure und Amidonaphtolsulfosäuren violette, blaue und schwarze substantive Baumwollfarben liefern: Azoviolett, Benzazurin, Diaminschwarz u. a. m. (B. 22, R. 372; 24, R. 55, 56 u. a. m.).

Carbonsäuren des Diphenyls entstehen aus Diphenylabkömmlingen nach ähnlichen Reactionen, wie die Benzolcarbonsäuren aus Benzolderivaten. Sie beanspruchen eine ähnliche Bedeutung für die Ermittlung der Constitution von Diphenylverbindungen wie die Benzolcarbonsäuren für die Benzolderivate.

Diphenylmonocarbonensäuren. Die drei denkbaren sind bekannt: **o-Phenylbenzoesäure** $C_6H_5.C_6H_4[2]CO_2H$, Schmp. 111° , entsteht durch Schmelzen von Diphenylketon mit Kalihydrat (A. 166, 374). Bei der Destillation von Natriumsalicylat mit Triphenylphosphat (J. pr. Ch. [2] 28, 305), aus o-Amido- und aus o-Methyldiphenyl. Behandelt man die Säure mit PCl_5 , oder erhitzt man sie mit Schwefelsäure auf 100° , oder mit Kalk auf höhere Temperaturen, so geht sie in Diphenylketon über (A. 266, 142; 279, 259). **m-Phenylbenzoesäure**, Schmp. 160° , entsteht durch Oxydation von m-Methylbiphenyl, von Isodiphenylbenzol (s. d.) und durch Reduction von Brom-m-phenylbenzoesäure (B. 27, 3390).

p-Phenylbenzoesäure, Schmp. 218° , wird aus p-Methylbiphenyl, aus p-Diphenylbenzol, aus biphenylsulfosaurem Natrium (A. 282, 143), aus p-Amidodiphenyl und beim Schmelzen von Benzoesäure mit Kali erhalten. Durch Reduction geht sie in die bei 202° schmelzende p-Phenylhexahydrobenzoesäure $C_6H_5.C_6H_{10}[4]CO_2H$ über, die sich beim Erhitzen mit Salzsäure auf 100° in die bei 113° schmelzende Phenylisohexahydrobenzoesäure umlagert (A. 282, 139).

Oxybiphenylcarbonensäuren. Die im Nachfolgenden aufgeführten Säuren sind sämmtlich Abkömmlinge der o-Phenylbenzoesäure.

6-Phenylsalicylsäure $C_6H_5[6]C_6H_3[2](OH)CO_2H$, Schmp. 159° , entsteht beim Schmelzen von 3-Oxydiphenylketon und Kalihydrat (B. 28, 112).

2-Phenyl-m-oxybenzoesäure $C_6H_5[2]C_6H_3[3](OH)CO_2H$, Schmp. 154° , wird neben [Biphenylmethylolid] als Hauptproduct beim Schmelzen von 6-Oxydiphenylketon mit Kalihydrat erhalten (A. 284, 307).

o-Oxyphenyl-o-benzoesäure ist nur in Form ihres Lactons, des [Biphenylmethylolids] $\begin{matrix} C_6H_4[2]CO \\ C_6H_4[2]O \end{matrix}$, Schmp. $92,5^{\circ}$, bekannt, das sich als Nebenproduct beim Schmelzen von 6-Oxydiphenylketon oder o-Oxyfluorenon mit Kalihydrat, in kleiner Menge durch Einwirkung von $POCl_3$ auf salicylsaures Natrium und durch Einwirkung von Phenol auf das Sulfat der o-Diazobenzoësäure bildet (A. 284, 316). Es entspricht in seiner Zusammensetzung dem Phenanthridon $\begin{matrix} C_6H_4[2]CO \\ C_6H_4[2]NH \end{matrix}$, Schmp. 293° (s. d.), aus Diphenylaminsäure (A. 276, 245) mit Brom und Alkalilauge.

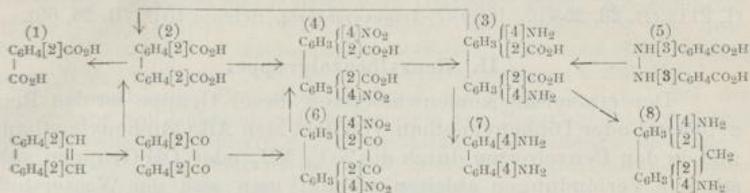
p-Oxyphenyl-o-benzoesäure $HO[4]C_6H_4[1]C_6H_4[2]CO_2H$, Schmp. 206° , entsteht neben [Biphenylmethylolid] und Phenyläthersalicylsäure durch Einwirkung von Phenol auf das Sulfat der o-Diazobenzoësäure (A. 286, 323).

Biphenyldicarbonensäuren enthalten entweder die $2CO_2H$ mit demselben oder mit verschiedenen Benzolresten verbunden. Die wichtigste Biphenyldicarbonensäure ist die **Diphensäure**.

[5]-Phenylisophthalsäure $C_6H_5[5]C_6H_3[1,3](CO_2H)_2$ schmilzt oberhalb 310° , entsteht durch Kochen von Benzaldehyd und Brenztraubensäure mit Barytwasser (B. 24, 1750).

Diphensäure, **o₂-Biphenyldicarbonsäure** $CO_2H[2]C_6H_4.C_6H_4[2]CO_2H$, Schmp. 229° . Sie entsteht durch Oxydation von Phenanthrenchinon mit Chromsäuremischung oder durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge. Aus ihrer Constitution folgt die Constitution des Phenanthrens. Die Constitution

der Diphensäure (2) folgt aus ihrer Oxydation zu o-Phtalsäure (1) (Anschütz und Japp, B. **11**, 211) mit MnO_4K und ihrer Bildung durch Entamidung der p_2 -Diamido-diphenyl- o_2 -dicarbonsäure (3), die aus p_2 -Dinitrodiphensäure (4) einerseits und durch Umlagerung von m-Hydrazobenzoësäure (5) andererseits entsteht (G. Schultz, A. **204**, 95):



In den Kreis dieser Reactionen gehört noch die Bildung der p_2 -Dinitrodiphensäure durch Oxydation von p_2 -Dinitrophenanthrenchinon (6) und die Umwandlung von Diamidodiphensäure in Benzidin (7), dessen Constitution früher entwickelt wurde (S. 333), und in p_2 -Diamidofluoren (8).

Behandelt man Diphensäure mit conc. SO_4H_2 , so geht sie in die Diphenylenketoncarbonsäure (S. 416) über. Mit Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid erwärmt liefert sie **Diphensäureanhydrid** $\begin{array}{c} C_6H_4.CO \\ C_6H_4.CO \end{array} > O$, Schmp. 213° (A. **226**, 1), eine merkwürdige Verbindung, insofern es als Adipinsäureanhydrid aufgefasst werden kann und einen siebengliedrigen Ring enthält. **Diphensäurechlorid** $\begin{array}{c} C_6H_4.COCl \\ C_6H_4.COCl \end{array}$, Schmp. 93°, geht mit Zink und Salz-

säure in ätherischer Lösung reducirt in Hydrophenanthrenchinon $\begin{array}{c} C_6H_4.C(OH) \\ C_6H_4.C(OH) \end{array}$ über (S. 412) (A. **247**, 268). **Diphenaminsäure** $\begin{array}{c} C_6H_4.CONH_2 \\ C_6H_4.CO_2H \end{array}$, Schmp. 193°, geht mit Hypobromit oder Hypochlorit in alkalischer Lösung in Phenanthridon (s. d.) über (A. **276**, 248). **Diphenimid** $\begin{array}{c} C_6H_4CO \\ C_6H_4CO \end{array} > NH$, Schmp. 219° (A. **247**, 271).

p_2 -Dinitrodiphensäure $\begin{array}{c} NO_2[4]C_6H_3[2]CO_2H \\ NO_2[4]C_6H_3[2]CO_2H \end{array}$, Schmp. 253°, Bildungs.Diphensäure.
 p_2 -Diamidodiphensäure, über Bildung und Zersetzung der Säure s. Diphensäure.

Isodiphensäure (o,m') $CO_2H[3]C_6H_4.C_6H_4[2]CO_2H$, Schmp. 216°, entsteht aus Diphenylenketoncarbonsäure (S. 416) beim Schmelzen mit Kali.
o,p'-Biphenyldicarbonsäure $CO_2H[4]C_6H_4.C_6H_4[2]CO_2H$, Schmp. 251°, aus Diphenylin (S. 333) (B. **22**, 3019).

p_2 -Biphenyldicarbonsäure zersetzt sich bei hoher Temperatur. Sie entsteht aus Diphenyl- p_2 -dicyanid und durch Oxydation von p_2 -Ditolyl.
 p_2 -Diamidobiphenyl- m_2 -dicarbonsäure, aus o-Nitrobenzoësäure, wie die p_2 -Diamidodiphensäure aus m-Nitrobenzoësäure (B. **25**, 2797).

m_2 -Dimethyl-biphenyl- p_2 -dicarbonsäure schmilzt oberhalb 300°, entsteht aus o-Tolidin (S. 333) und geht durch Oxydation in **Diphthalsäure**, **Biphenyl- m_2 , p_2 -dicarbonsäure** $(CO_2H)_2[3,4]C_6H_3.C_6H_3[3,4](CO_2H)_2$ über (B. **26**, 2486).

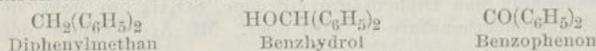
Diphenylbenzole, **Diphenylphenylene** $C_6H_4(C_6H_5)_2$ sind zwei bekannt: **m-Diphenylbenzol**, Schmp. 85°, Sdep. 363°, und **p-Diphenylbenzol**, Schmp. 205°, Sdep. 383°, entstehen nebeneinander beim Leiten von Benzol durch eine glühende Röhre (B. **27**, 3385) und bei der Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf Diphenyl und Al_2Cl_6 (B. **26**, 1998). Die p-Verbin-

dung bildet sich auch durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemenge von p-Dibrombenzol und Brombenzol (A. 164, 168).

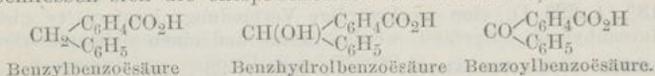
Triphenylbenzole $C_6H_3(C_6H_5)_3$. Das symmetrische oder [1,3,5]-Triphenylbenzol, Schmp. 169°, entsteht aus Acetophenon (S. 178) beim Erhitzen mit P_2O_5 oder beim Einleiten von Salzsäure, wie Mesitylen aus Aceton (I, 211) (B. 23, 2533). [1,2,3](?)-Triphenylbenzol, Schmp. 157° (B. 26, 69).

II. Benzylbenzolgruppe.

Der einfachste Kohlenwasserstoff dieser Gruppe ist das Benzylbenzol oder Diphenylmethan, von dem sich Alkyldiphenylmethane und in den Benzolresten durch die NO_2 , NH_2 oder OH Gruppen substituierte Verbindungen ableiten. Denkt man sich ein Wasserstoffatom der CH_2 Gruppe durch OH ersetzt, so hat man die Formel des Benzhydrols oder Diphenylcarbinols, das bei der Oxydation in Benzophenon oder Diphenylketon übergeht. An die Kohlenwasserstoffe, secundären Alkohole und Ketone, deren einfachste Vertreter:



sind, schliessen sich die entsprechenden Carbonsäuren, z. B.:



1. Kohlenwasserstoffe (Diphenylmethane).

Bildungsweisen. 1) Aus Benzylchlorid, Benzol und Zinkstaub (Zincke, A. 159, 374), oder Aluminiumchlorid (Friedel und Crafts). 2) Aus Formaldehyd, Methylal (I, 199) oder Methylen-diacetat (I, 199) mit Benzol und Schwefelsäure (Baeyer, B. 6, 963). Beide Reactionen sind einer weitgehenden Verallgemeinerung fähig. So hat man mit Hilfe der zweiten Reaction durch Ersatz von Formaldehyd durch andere Aldehyde zahlreiche Kohlenwasserstoffe erhalten, in denen zwei Benzolreste an demselben Kohlenstoffatom stehen (s. as-Diphenyläthan S. 366).

Beide Reactionen führen unter Ersatz des Benzols durch Phenoläther oder Dialkylaniline zu RO- und R_2N -Substitutionsproducten.

3) Auch aromatische Alkohole lassen sich mit aromatischen Kohlenwasserstoffen auf dieselbe Weise wie Aldehyde condensiren unter Bildung von Benzylbenzolen, z. B. Benzylalkohol mit Benzol zu Diphenylmethan (B. 6, 963). 4) Durch Reduction aus den Ketonen, in welche die Benzylbenzole durch Oxydation übergehen.

Diphenylmethan, Benzylbenzol $CH_2(C_6H_5)_2$, Schmp. 26°, Sdep. 261°, entsteht 1) aus Benzylchlorid und Benzol a) mit Zinkstaub oder b) Aluminiumchlorid, 2) aus Methylenchlorid, Benzol und Aluminiumchlorid, 3) Methylal, oder 4) Benzylalkohol, Benzol und

Schwefelsäure, 5) durch Reduction von Benzophenon mit Zinkstaub, oder Zink und Schwefelsäure, oder Jodwasserstoff und Phosphor, 6) aus Diphenylelessigsäure (S. 367) durch Destillation mit Natronkalk (A. 155, 86).

Das Diphenylmethan riecht nach Orangen. Durch eine glühende Röhre geleitet geht es in Diphenylmethan oder Fluoren (S. 414) über, Chromsäure oxydirt es zu Benzophenon (S. 341). Mit conc. Salpetersäure giebt es p_2 , o,p -Dinitro- und Tetranitrodiphenylmethan (A. 283, 154).

Benzyltoluole, *Phenyltolylmethane* $C_6H_5.CH_2.C_6H_4.CH_3$. Bei der Einwirkung von Zinkstaub auf ein Gemenge von Benzylchlorid und Toluol entsteht neben Anthracen (S. 417) ein nicht trennbares Gemenge von o - und p -Benzyltoluol. Das reine p -Benzyltoluol, Sdep. 285°, wird durch Erhitzen von p -Phenyltolylketon mit Zinkstaub erhalten.

Benzyl- p -xytol, Sdep. 294°. Benzylmesitylen, Schmp. 36°, Sdep. 301°, Benzyldurole, Schmp. 60°, Sdep. 310° und Schmp. 145°, Sdep. 326°. Benzylpentaethylbenzol, Schmp. 88° (B. 26, R. 58). p_2 -Ditolylmethan, Schmp. 22°, Sdep. 286°. Dimesitylmethan, Schmp. 139°. Die unsymmetrischen Kohlenwasserstoffe wurden nach den Methoden 1 und 4, die symmetrischen nach Methode 1 erhalten.

Nitrodiphenylmethane (A. 283, 157). o -Nitrobenzylbenzol, flüssig, aus o -Nitrobenzylchlorid, Benzol und Al_2Cl_6 (B. 18, 2402). m -Nitrobenzylbenzol, flüssig, und p -Nitrobenzylbenzol, Schmp. 31°, entstehen aus den Nitrobenzylalkoholen, Benzol und Schwefelsäure (B. 16, 2716).

m_2 -Dinitrodiphenylmethan, Schmp. 174°, aus m -Nitrobenzylalkohol mit Nitrobenzol, oder Formaldehyd mit Nitrobenzol und conc. Schwefelsäure (B. 27, 2293, 2321). m,p -Dinitrodiphenylmethan, p -Nitrobenzyl- m -nitrobenzol, Schmp. 103°. p_2 -Dinitrodiphenylmethan, Schmp. 183°, aus Diphenylmethan neben o,p -Dinitrodiphenylmethan, Schmp. 118° (B. 27, 2110; A. 194, 363). Tetranitrodiphenylmethan, Schmp. 172°, bildet mit Alkalien dunkelblau gefärbte Salze (B. 21, 2475).

Amidodiphenylmethane. o -Amidodiphenylmethan flüssig, geht beim Leiten seiner Dämpfe über glühendes Bleioxyd in Acridin (s. d.), beim Behandeln mit salpetriger Säure in Fluoren (S. 414) über (B. 27, 2786). m - und p -Amidodiphenylmethan schmelzen bei 46° und 34° (B. 16, 2718).

p_2 -Diamidodiphenylmethan, Schmp. 85°, entsteht auch durch eine intramolekulare Atomverschiebung, die an die Benzidinumlagerung erinnert, aus Methylendiphenylimid (S. 64) bei Anwesenheit von Salzsäure oder Anilinchlorhydrat. Es geht durch Erhitzen mit Anilin oder o -Toluidin unter Zusatz eines Oxydationsmittels glatt in Pararosanilin oder Rosanilin über (B. 25, 303). Tetramethyl- p_2 -diamidodiphenylmethan, Schmp. 90°, entsteht beim Erhitzen von Dimethylanilin mit Methylenjodid, Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff, ferner durch Einwirkung von Methylal oder von CS_2 und Zink auf Dimethylanilin. In der an basische Radicale gebundenen CH_2 Gruppe ist der Wasserstoff leicht durch Schwefel ersetzbar, s. p_2 -Tetramethyldiamidothiobenzophenon (S. 344). Isomere Diamidodiphenylmethane s. A. 283, 149.

Oxybenzylbenzole. p -Benzylphenol, Schmp. 84°, Sdep. 325° (im CO_2 -Strom), entsteht 1) aus Benzylchlorid, Phenol und Zink, 2) aus Benzylalkohol, Phenol und a) conc. Schwefelsäure oder b) Chlorzink, 3) aus p -Amidodiphenylmethan.

o_2 -Dioxydiphenylmethan ist nur in Form seines Anhydrids, des Xanthens (s. d.), bekannt. p_2 -Dioxydiphenylmethan, Schmp. 158°, entsteht aus

Diphenylmethandisulfosäure beim Schmelzen mit Kali (A. 194, 318). Seim Dimethyläther, Schmp. 52°, wird durch Einwirkung von conc. Schwefelsäure auf eine Lösung von Anisol und Methylal in Eisessig bereitet (B. 7, 1200). Methylendibrenzcatechin $\text{CH}_2[\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2]_2$ schmilzt bei 220° unter Zersetzung, entsteht beim Kochen von Brenzcatechin und Formaldehydlösung mit etwas Salzsäure oder Schwefelsäure (B. 26, 254).

2. Alkohole (Benzhydrole).

Diphenylcarbinol, Benzhydrol $\text{HO}\cdot\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, Schmp. 68°, siedet bei 298° unter theilweiser Zersetzung in Wasser und Benzhydroläther $\text{O}[\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2$, Schmp. 199°. Das Benzhydrol entsteht aus Diphenylbrommethan beim Erhitzen mit Wasser auf 150°, leichter aus Benzophenon mit Natriumamalgam, oder durch Erhitzen mit alkoholischem Kali und Zinkstaub neben Benzpinakon (A. 184, 174). Durch Oxydation geht es in Benzophenon über. Phenyl-p-tolylecarbinol, Schmp. 52° (A. 194, 265).

Diphenylcarbinolchlorid, Diphenylchlormethan, Schmp. 14°, aus Benzhydrol und HCl, zerfällt beim Erhitzen in HCl und Tetraphenyläthylen (S. 376) (B. 7, 1128). **Diphenylbrommethan**, Schmp. 45°, aus Diphenylmethan und Brom.

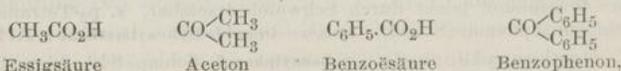
Benzhydrylamin $\text{NH}_2\cdot\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, Sdep. 288°, aus Diphenylbrommethan und aus Benzophenonoxim (B. 19, 3233) Nach der letzteren Bildungsweise wurden *homologe Alkylbenzhydrylamine* bereitet (B. 24, 2797). Formyl-derivat, Schmp. 132°, aus Benzophenon und Ammoniumformiat bei 200° bis 250° (B. 19, 2129). Thionylverbindung, Sdep. 88° (35 mm) (B. 26, 2169). Dibenzhydrylamin, Schmp. 136°.

β -Benzhydrylhydroxylamin, [Diphenylaminolmethan] $\text{HO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, Schmp. 78°, entsteht durch Kochen einer Lösung von Diphenylbrommethan und Acetoxim mit Eisessig und Wasser (A. 278, 364).

Durch *Aldolcondensation* von Benzaldehyd oder p-Nitrobenzaldehyd und Dimethylanilin mit Salzsäure (durch ZnCl_2 oder Oxalsäure bilden sich Triphenylmethanderivate) entstehen: p-Dimethylamidobenzhydrol $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$, Schmp. 69°, und p-Dimethylamido-p-nitrobenzhydrol, Schmp. 96° (B. 21, 3292). Letztere Verbindung geht durch Reduction in p-Dimethylamido-p-amidodiphenylmethan, Schmp. 165°, über. p-Tetramethyldiamidobenzophenon erhalten worden (B. 22, 1879), kocht man das erstere mit verdünnten Mineralsäuren, bis die Blaufärbung verschwunden ist, so spaltet es sich in Dimethylanilin und Dimethylamidobenzaldehyd (B. 27, 3316). In festem Zustand ist das p₂-Tetramethyldiamidobenzhydrol weiss, in Lösung blau (B. 20, 1733 Anm.).

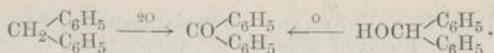
3. Ketone (Benzophenone).

Die Ketone der Benzylbenzolgruppe stehen zu den Benzoö-säuren in demselben Verhältniss, wie die Acetone zu den Fettsäuren:



eine Analogie, die in verschiedenen Bildungsweisen zum Ausdruck kommt (I, 206).

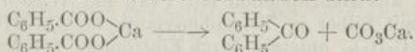
Bildungsweisen. 1) Durch Oxydation a) der Benzylbenzole und b) der Benzhydrole mit Chromsäure:



Enthält die CH_2 Gruppe Alkyle oder Carboxyl, so werden diese Gruppen durch die Oxydation abgespalten unter Bildung der Ketone, enthalten die Benzolreste Alkylgruppen, so werden sie zu Carboxylgruppen oxydirt.

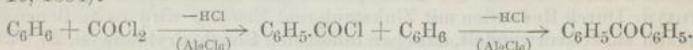
2) Aus den Ketonchloriden (s. Benzophenonchlorid S. 342) mit heissem Wasser.

Kernsynthesen. 3) Durch Destillation der Calciumsalze einkerniger aromatischer Monocarbonsäuren, deren CO_2H Gruppen unmittelbar mit dem Benzolrest verbunden sind:



4) Durch Condensation von Benzoësäure oder Benzoësäureanhydrid mit Benzol beim Erhitzen mit Phosphorpentoxyd.

5) Durch Einwirkung von Benzoylchlorid oder von Phosgen auf Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid. Im zweiten Fall entstehen zunächst Säurechloride, die dann in Ketone übergehen (B. 10, 1854):



6) Durch Einwirkung von Quecksilberdiphenyl auf Säurechloride, wie Benzoylchlorid.

Verhalten. 1) Beim Erhitzen mit Zinkstaub oder Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor werden die Ketone in Kohlenwasserstoffe umgewandelt, aus Benzophenon entsteht Diphenylmethan. 2) Durch Natriumamalgam werden die Ketone in secundäre Alkohole und Pinakone verwandelt.

Benzophenon, Diphenylketon $\text{CO}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ist in zwei Modificationen bekannt, die labile, Schmp. 26° , entsteht durch Kochen der stabilen Modification, Schmp. 48° , in die sich die labile Modification allmählich von selbst, rasch unter merklicher Wärmeentwicklung beim Berühren mit einer Spur der stabilen Modification umwandelt (B. 26, R. 380). Das Benzophenon riecht aromatisch und siedet bei 307° (760 mm) und bei 162° (12 mm). Es entsteht nach den allgemeinen Bildungsweisen 1) aus Diphenylmethan, Diphenyläthan (S. 366), Benzhydrol, Diphenyllessigsäure (S. 367) u. a. durch Oxydation, 2) aus Benzophenonchlorid, 3) durch Destillation von benzoësaurem Calcium, 4) aus Benzoësäure und Benzol mit P_2O_5 , 5) aus Phosgen oder Benzoylchlorid, Benzol und Aluminiumchlorid und 6) aus Benzoylchlorid und Quecksilberdiphenyl. Beim Schmelzen mit Kalihydrat zerfällt es in Benzoësäure und Benzol, durch Reduction kann es in Diphenylmethan, Benzhydrol und Benzpinakon (S. 376) umgewandelt werden.

Homologe Benzophenone. *o*-Phenyltolylketon, Sdep. 315⁰, geht in der Hitze über Bleioxyd geleitet in Anthrachinon (s. d.), mit Zinkstaub erhitzt in Anthracen (S. 417) über (B. 6, 754). *m*-Phenyltolylketon, Sdep. 314⁰, *p*-Tolylphenylketon ist in zwei Modificationen bekannt. Labile Modification Schmp. 55⁰, hexagonal, stabile Modification Schmp. 59⁰, monoklin (A. 189, 84; B. 12, 2299). *p*-Ditolylketon, Schmp. 92⁰, Sdep. 333⁰. Benzoylxyloil, Schmp. 36⁰, Sdep. 317⁰ (B. 17, 2847). Benzoylmesitylen, Schmp. 35⁰, Sdep. 319⁰ (J. pr. Ch. 35, 486) u. a. m. werden am bequemsten nach Methode 5) dargestellt.

Abkömmlinge des Benzophenons durch Ersatz des Sauerstoffs: Benzophenonchlorid, *Diphenyldichlormethan* $\text{CCl}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, Sdep. 193⁰ (30 mm), entsteht aus Benzophenon mit PCl_5 , mit Wasser erhitzt geht es in Benzophenon, mit Silber in Tetraphenyläthylen (S. 376) über. Benzophenonbromid $\text{CBr}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, entsteht durch Eintröpfeln von Brom in Diphenylmethan bei 150⁰.

Thiobenzophenon $\text{CS}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, rothbraunes Oel, entsteht aus Benzol mit Thiophosgen CSCl_2 (I, 385) und Aluminiumchlorid. Das aus Benzophenonchlorid mit Schwefelkalium erhaltene, bei 146⁰ schmelzende Thiobenzophenon scheint eine polymere Modification zu sein.

Diphenyldinitromethan $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}(\text{NO}_2)_2$, Schmp. 78⁰, entsteht beim Versetzen einer Lösung von Benzophenonoxim in Eiteläther mit Stickstofftetroxyd. Durch Reduction mit Zinkstaub und Eisessig wird es in Benzophenonoxim zurückverwandelt, daneben bildet sich Benzhydrylamin (B. 23, 3490).

Imidobenzophenon $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}=\text{NH}$, farbloses Oel, das durch Einwirkung von trockenem NH_3 auf die Lösung von Imidobenzophenonchlorhydrat in Chloroform gewonnen wird. Das Chlorhydrat entsteht durch Erhitzen von Benzophenonchlorid mit Urethan auf 130⁰. Es wird von kaltem Wasser leicht in Benzophenon und Salmiak übergeführt.

Phenylimidobenzophenon, *Diphenylmethylenanilin* $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}=\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, Schmp. 109⁰, aus Benzophenonchlorid und Anilin (A. 187, 199).

Benzophenonoxim $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}:\text{NOH}$, Schmp. 140⁰, ist nur in einer Modification bekannt, während die unsymmetrischen Benzophenone wie Brombenzophenon und Phenyltolylketon je zwei Oxime bilden (B. 23, 2776). Es entsteht auch aus Thiobenzophenon mit Hydroxylamin.

Durch Erwärmen mit Schwefelsäure auf 100⁰, mit Salzsäure, Eisessig u. a. m. erleidet das Benzophenonoxim die Umlagerung in Benzanilid (S. 190). Lässt man PCl_5 auf Benzophenonoxim einwirken, so entsteht statt des erwarteten Chlorides $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}:\text{NCl}$ das damit isomere Benzanilidchlorid (S. 194) (B. 22, R. 591).

Benzophenonphenylhydrazon $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}=\text{N}\cdot\text{NHC}_6\text{H}_5$, Schmp. 137⁰ (B. 19, R. 302).

Halogensubstituirte Benzophenone wurden meist nach Methode 5) (S. 341) erhalten: *o*-Brombenzophenon, Schmp. 42⁰, bemerkenswerth ist die Beweglichkeit seines Bromatoms. Behandelt man *o*-Brombenzophenonoxim, Schmp. 132⁰, mit Alkalilauge, so geht es unter Abspaltung von Bromwasserstoffsäure in *Phenylindoxazen* $\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{O}\cdot\text{N}$ (s. d.) über (B. 27, 1452), *m*- und *p*-Brombenzophenon, Schmp. 125⁰ und 82⁰, geben im Gegensatz zu dem *o*-Brombenzophenon zwei isomere Oxime (B. 25, 3293; A. 264, 152, 171).

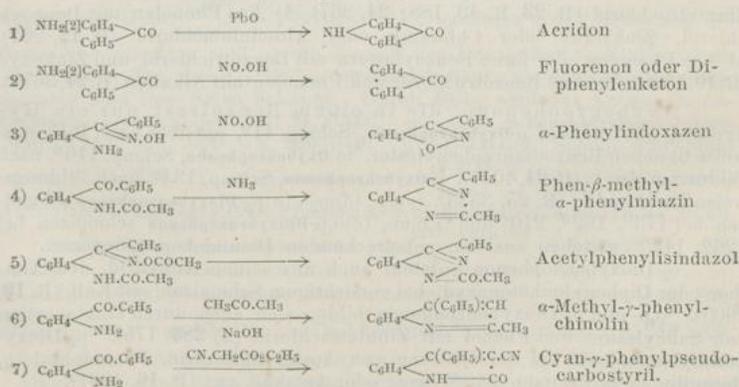
Die sym. *m*-, *p*-Dibrombenzophenone $(\text{BrC}_6\text{H}_4)_2\text{CO}$, Schmp. 142⁰ und 171⁰, geben nur ein Oxim, (A. 264, 160). *o*,*p*-Dibrombenzophenon, Schmp. 52⁰, giebt

ein Oxim, Schmp. 141°, das sich leicht in p-Bromphenylindoxazen umwandeln lässt (B. 27, 1453). o-Chlorbenzophenonoxim zeigt weniger leicht, o-Jodbenzophenonoxim leichter als o-Brombenzophenonoxim die Phenylindoxazenzbildung (B. 26, 1250).

Nitrobenzophenone: o-, m- und p-Nitrobenzophenon schmelzen bei 195°, 94° und 138° (B. 16, 2717; 18, 2401). Kocht man o-Nitrobenzophenonoxim mit Natronlauge, so geht es in Phenylindoxazen über (B. 26, 1250). o₂, m₂, p₂-Dinitrobenzophenon schmelzen bei 188° (γ), 148° (β) und 189° (α). o, m-, o, p-, m, p-Dinitrobenzophenon (NO₂C₆H₄)₂CO schmelzen bei 126° (ε), 196° (δ) und 172°. Beim Nitriren von Benzophenon bildet sich o₂- und o, m-Dinitrobenzophenon (A. 283, 164; B. 27, 2111). o₂, p₂-Tetranitrobenzophenon, Schmp. 225° (B. 27, 2318).

Amidobenzophenone entstehen aus Nitrobenzophenonen, aus Benzoesäure, Dimethylanilin und P₂O₅, Benzoylchlorid, Phtalanil und ZnCl₂ (B. 14, 1838) u. a. m. o-, m-, p-Amidobenzophenon schmelzen bei 106°, 87° und 124°. o-Amidobenzophenon entsteht aus dem Amid der o-Benzoylbenzoesäure durch Natriumhypobromit (B. 27, 3483). o-Amidobenzophenonoxim, Schmp. 156°, lagert sich mit Salzsäure bei höherer Temperatur in Phenylbenzimidazol oder o-Phenylbenzamidin um (B. 24, 2385). Acetyl-o-amidobenzophenon, Schmp. 89°. p-Dimethylamidobenzophenon, p-Benzoyldimethylanilin, Schmp. 90°, entsteht auch aus Malachitgrün mit conc. Salzsäure bei 180° (A. 217, 257; B. 21, 3293).

Ringbildungen des o-Amidobenzophenons. 1) Erhitzt man o-Amidobenzophenon mit Bleioxyd, so geht es in *Acridon* über (B. 27, 3484). 2) Behandelt man o-Amidobenzophenon mit salpetriger Säure, so bildet sich *Fluoren* oder *Diphenylketon* (B. 27, 3484). 3) o-Amidobenzophenonoxim giebt mit salpetriger Säure leicht *α-Phenylindoxazen* (B. 26, 1667). 4) Acetyl-o-amidobenzophenon condensirt sich beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak zu *Phen-β-methyl-α-phenylmiazin* oder *α-Phenyl-β-methylchinazolin* (B. 25, 3082). 5) Acetyl-o-amidobenzophenonoxim lagert sich mit dem Beckmann'schen Gemisch in Berührung in *Acetylphenylisindazol* um (B. 24, 2383). 6) Mit Aceton und Natronlauge condensirt sich o-Amidobenzophenon zu *α-Methyl-γ-phenylchinolin* (B. 18, 2405). 7) Mit Cyanessigester auf 200° erhitzt zu *β-Cyan-γ-phenylpseudo-carbostyryl* (B. 27, R. 589):



Diamidobenzophenone. o_2 , m_2 , p_2 -Diamidobenzophenon schmelzen bei 134° , 173° und 239° . Das o_2 -Diamidobenzophenon geht mit salpetriger Säure in Xanthon (s. d.) und o -Oxyfluorenon über (B. 28, 111). Das p_2 -Diamidobenzophenon giebt substantive Baumwollfarbstoffe (B. 22, 988).

Tetramethyl- p_2 -diamidobenzophenon $\text{CO}[\text{C}_6\text{H}_4[4]\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$, Schmp. 173° , entsteht durch Spaltung von Hexamethylpararosanilin (S. 355) beim Erhitzen mit Salzsäure (B. 19, 109). Es wird durch Einwirkung von COCl_2 auf Dimethylanilin bei Gegenwart von Aluminiumchlorid technisch dargestellt. Salpetrige Säure wandelt es in Nitrosotrimethyldiamidobenzophenon um (B. 24, 3198). Mit Dimethylanilin und PCl_5 behandelt bildet es *Methylviolett* (S. 355), mit Phenylnaphtylamin sog. *Victoriablau*. Oxim, Schmp. 233° (B. 19, 1852). Hydrazone, Schmp. 174° (B. 20, 1112).

Tetramethyl- p_2 -diamidothiobenzophenon $\text{CS}[\text{C}_6\text{H}_4[4]\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$, Schmp. 202° , entsteht durch Einwirkung von Thiophosgen CSCl_2 (I, 385) auf Dimethylanilin und von H_2S auf eine 60° warme alkoholische Auraminlösung. Rubinrothe, blauglänzende Blätter oder cantharidengrünes Krystallpulver (B. 20, 3266, 3290).

Auramin, *Tetramethyl- p_2 -diamido-imidobenzophenonchlorhydrat* $[(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4]_2\text{C}=\text{N}\cdot\text{HCl}$, oder $\frac{\text{Cl}(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4}{(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4} > \text{C}-\text{NH}_2$ (B. 26, R. 406). entsteht aus Tetramethyldiamidobenzophenon durch Erhitzen mit Chlorammonium und Chlorzink, sowie aus p -Dimethylamidobenzamid mit Dimethylanilin und ZnCl_2 (B. 28, R. 86). Ganz ähnliche Farbstoffe entstehen mit primären Anilinen und Diaminen (B. 20, 2844; 28, R. 65). Das Auramin bildet goldgelbe Blättchen und ist wichtig für die Baumwollfärberei, da es mit Tannin gebeizte Baumwolle schön gelb färbt. Es giebt mit CNK das Nitril der entsprechenden Tetramethyldiamidodiphenylelessigsäure (B. 27, 3294).

(ϵ) o , m -, (δ) o , p -, (ζ) m , p -Diamidobenzophenon, Schmp. 80° , 128° und 126° (A. 283, 149; B. 28, 111).

Oxybenzophenone entstehen: 1) aus Amidobenzophenonen, wobei die o -Amidobenzophenone (S. 343) hauptsächlich in Fluorenone übergehen. 2) Durch Aufspaltung von Xanthonen, die man als cyclische Phenyläther von o_2 -Dioxybenzophenon auffassen kann, mit Kalihydrat. 3) Aus Benzoesäuren oder Oxybenzoesäuren und Phenolen durch Condensation mittelst Chlorzink oder Phosphoroxychlorid (B. 26, R. 587), Schwefelsäure oder Zinntetrachlorid (B. 23, R. 43, 188; 24, 967). 4) Aus Phenolen mit Benzoylchlorid, Zinkstaub oder Chlorzink oder Aluminiumchlorid (B. 12, 261). 5) Aus Phenolen oder ihren Benzylestern mit Benzotrithlorid und Zinkoxyd (B. 10, 1969). 6) Aus Benzotrithlorid und Phenolen mit Alkalien (B. 24, 3677).

Oxybenzophenone, die in einem Benzolrest nur ein Hydroxyl enthalten. o -Oxybenzophenon, Schmp. 41° , entsteht nach Bildungsweise 6) neben Benzoesäurephenylester. m -Oxybenzophenon, Schmp. 116° , nach Bildungsweise 1) (B. 24, 4044). p -Oxybenzophenon, Schmp. 134° , nach Bildungsweise 1), 4) und 5) (B. 25, 3533). (γ) o_2 -, (β) m_2 -, (α) p_2 -Dioxybenzophenon schmelzen bei 173° , 162° , 210° und (ϵ) o , m -, (δ) o , p -Dioxybenzophenon schmelzen bei 126° , 142° entstehen aus den entsprechenden Diamidobenzophenonen.

o_2 -Dioxybenzophenon entsteht auch aus seinem Anhydrid, dem Xanthon oder Diphenylenketonoxyl, bei vorsichtigem Schmelzen mit Kali (B. 19, 2609). o , p - und p_2 -Dioxybenzophenon bilden sich auch durch Condensation von Salicylsäure und Phenol mit Zinntetrachlorid (A. 283, 175). p_2 -Dioxybenzophenon tritt bei der Spaltung von Aurin, Benzaurin, Phenolphthalein, Rosanilin beim Erhitzen mit Wasser oder Aetzkali auf (B. 16, 1931).

Oxybenzophenone, die an einem Benzolrest mehr als ein Hydroxyl enthalten, werden hauptsächlich nach Bildungsweise 3) (S. 344) bereitet. Hervorgehoben seien die aus Pyrogallussäure oder Gallussäure erhaltenen Ketone, welche ähnlich wie Alizarin, auf Beizen ziehende Farbstoffe sind. Der aus Benzoësäure und Pyrogallol bereitete Farbstoff wird als *Alizarin gelb A.*, Schmp. 140°, in den Handel gebracht (A. 269, 295).

In der Cotorinde und der Paracotorinde, die aus Bolivia stammen und therapeutische Verwendung finden, kommen eine Reihe von Benzophenonabkömmlingen vor: *Cotoïn* $C_6H_5CO.C_6H_2(OH)_2(OCH_3)$, Schmp. 130°, *Hydrocotoïn* $C_6H_5CO.C_6H_2(OH)(OCH_3)_2$, Schmp. 98°, *Methylhydrocotoïn* $C_6H_5CO.C_6H_2(OCH_3)_3$, Schmp. 113° (B. 25, 1119; 26, 2340; 27, 419), die Methyläther des Benzoylphloroglucins sind, und *Protocotoïn* $(CH_3O)_2(CO).C_6H_2.CO.C_6H_5(O_2CH_2)$, Schmp. 141°, sowie *Methylprotocotoïn* $(CH_3O)_3.C_6H_2.CO.C_6H_5(O_2CH_2)$, Schmp. 134°, Derivate des 1,3,5-Trioxybenzoprotocatechons.

4. Carbonsäuren.

Diese Carbonsäuren zerfallen in drei Gruppen: A. *Diphenylmethancarbonsäuren*, B. *Benzhydrolcarbonsäuren*, C. *Benzophenoncarbonsäuren*.

A. *Diphenylmethancarbonsäuren*: o-, m-, p-Benzylbenzoësäure $C_6H_5.CH_2.C_6H_4CO_2H$, Schmp. 117°, 107° und 154°. Die o-Benzylbenzoësäure giebt mit SO_3H_2 erwärmt *Anthranol* (s. d.) (B. 25, 3022; 27, 2789) (B. 9, 633). o-Cyandiphenylmethan, Schmp. 19°, Sdep. 313°, entsteht aus o-Cyanbenzylchlorid mit Benzol und Aluminiumchlorid und aus o-Amidodiphenylmethan.

Benzyliso- und -terephthalsäure $C_6H_5.CH_2.C_6H_3(CO_2H)_2$ (B. 9, 1765).

Diphenylmethan-o₂-dicarbonsäure $CH_2(C_6H_4)_2(CO_2H)_2$, Schmp. 254°, entsteht durch Reduction des Lactons der Benzhydrol-o₂-dicarbonsäure und des Dilactons der Benzophenon-o₂-dicarbonsäure. Sie wird durch conc. Schwefelsäure in Anthranolcarbonsäure verwandelt (A. 242, 253). Diphenylmethan-m₂-dicarbonsäure, Schmp. 220—225°. Diphenylmethan-p-dicarbonsäure, Schmp. 290° (B. 27, 2324).

B. *Benzhydrolcarbonsäuren*: o-Benzhydrylbenzoësäurelacton *Phenylphtalid* $C_6H_4 \begin{matrix} | \\ \text{CH} - C_6H_5 \\ | \\ \text{COO} \end{matrix}$, Schmp. 115°, entsteht durch Reduction der o-Benzoylbenzoësäure und durch Zerfall der Benzhydrol-o₂-dicarbonsäure in der Hitze. Die dem Lacton entsprechende Säure ist nicht existenzfähig, wohl aber sind ihre Salze bekannt. Durch PCl_5 wird das Lacton in Anthrachinon umgewandelt (B. 21, 2005). m- und p-Benzhydrylbenzoësäure, Schmp. 121° und 164° (A. 220, 242). p-Tolylphtalid, Schmp. 129° und Homologe s. A. 234, 237. Oxyphenylphtalid $C_6H_4 \begin{matrix} | \\ \text{CH} - C_6H_4OH \\ | \\ \text{COO} \end{matrix}$, Schmp. 180°, entsteht aus Phtalaldehydsäure (S. 230), Phenol und Schwefelsäure (73 pct.) (B. 27, 2632).

Benzhydryl-o₂-dilactoncarbonsäure $C_6H_4 \begin{matrix} | \\ \text{CH} - C_6H_4CO_2H \\ | \\ \text{COO} \end{matrix}$, Schmp. 202°, entsteht aus der Benzhydroltricarbonsäuremonolacton $C_6H_4 \begin{matrix} | \\ \text{C} - CO_2H \\ | \\ \text{COO} \end{matrix} - C_6H_4CO_2H$ dem Einwirkungsproduct von Alkalien auf Diphtalsäure, durch Erwärmen (A. 242, 233).

C. *Benzophenoncarbonsäuren* entstehen 1) durch Oxydation der Alkyldiphenylmethane, Alkylbenzophenone, Diphenylmethancarbonsäuren

und Benzhydroxycarbonsäuren; 2) aus Benzoylchlorid, Benzoësäureanhydrid und $ZnCl_2$ (B. 14, 647); 3) aus Phtalsäureanhydrid, Benzol und Al_2Cl_6 . o-Benzoylbenzoësäure $C_6H_5.CO.C_6H_4[2]CO_2H + H_2O$, schmilzt wasserfrei bei 127° , entsteht durch Oxydation aus o-Tolylphenylmethan, o-Methylbenzophenon, o-Benzyl- und o-Benzhydroxylbenzoësäure; sie wird nach Bildungsweise 3) dargestellt. Mit P_2O_5 erhitzt geht sie in Anthrachinon, mit Zinkstaub erhitzt in Anthracen über. Mit Benzol und Aluminiumchlorid bildet sie Diphenylphtalid (S. 360), mit Phenol und $SnCl_4$: Benzolphenolphtalid (S. 361). Mit Essigsäureanhydrid erwärmt (B. 14, 1865) geht sie über in:

Acetylbenzoylbenzoësäure $C_6H_4 \begin{matrix} [1]C \begin{matrix} \swarrow C_6H_5 \\ \searrow o.COCH_3 \end{matrix} \\ [2]COO \end{matrix}$ Schmp. 117° (vgl. Acetyl-laevulinsäure I, 374), letztere zerfällt bei 200° in Essigsäure und Benzoylbenzoësäureanhydrid $C_6H_4 \begin{matrix} C_6H_5 & C_6H_5 \\ [1]C \begin{matrix} \swarrow o \\ \searrow o.CO[1] \end{matrix} \\ [2]COO & C_6H_4 \end{matrix}$.

Oximanhydrid, Schmp. 162° , aus Benzoylbenzoësäure mit salzsaurem Hydroxylamin, giebt bei 130° Phtalanil (B. 26, 1262, 1795). Phenylactazam $C_6H_4 \begin{matrix} [1]C \begin{matrix} \swarrow NH \\ \searrow o.NC_6H_5 \end{matrix} \\ [2]CO \end{matrix}$ Schmp. 181° (vgl. Laevulinsäure I, 375) (B. 18, 805).

Aus gechlorten Phtalsäureanhydriden wurden mit Benzol und Aluminiumchlorid gechlorte Benzoylbenzoësäuren (A. 238, 338), aus Phtalsäureanhydrid mit Toluol und andern Methylbenzolen homologe Methylbenzoylbenzoësäuren bereitet (B. 19, R. 686).

m-Benzoylbenzoësäure $C_6H_5.CO.C_6H_4[3]CO_2H$, Schmp. 161° , entsteht aus Isophtalsäurechlorid, Benzol und Aluminiumchlorid (A. 220, 236; B. 13, 320). p-Benzoylbenzoësäure, Schmp. 194° , nach Bildungsweise 1) dargestellt (B. 9, 92).

Benzophenon-o₃-dicarbonsäure $CO(C_6H_4[2]CO_2H)_2$ schmilzt unregelmässig bei $150-200^\circ$ unter Abspaltung von Wasser und Uebergang in das Dilacton. Sie entsteht durch Oxydation der Benzhydroxyl-lactondicarbonsäure mit MnO_4K . Benzophenondicarbonsäuredilacton $C_6H_4 \begin{matrix} COO & COO \\ \diagdown & \diagup \\ C_6H_4 & C_6H_4 \end{matrix}$ Schmp. 212° , entsteht auch beim Kochen der wässrigen Lösung der Säure, sowie durch Erwärmen der alkoholischen Lösung mit Salzsäure (A. 242, 246).

Benzylidiphenyle $C_6H_5CH_2C_6H_4.C_6H_5$ entstehen aus Diphenyl, Benzylchlorid und Zinkstaub. p-Benzylidiphenyl, Schmp. 85° , Sdep. 285° (100 mm). Isobenzylidiphenyl, Schmp. 54° , Sdep. $283-287^\circ$ (110 mm) (B. 14, 2242).

p-Phenylbenzyl-o-benzoësäure $C_6H_5[4]C_6H_4[1]CH_2[2]C_6H_4[1]CO_2H$, Schmp. 184° , und p-Phenylbenzhydroxyl-o-benzoësäure $C_6H_5[4]C_6H_4[1]CH(OH).C_6H_4[2]CO_2H$, Schmp. 204° , entstehen durch Reduction von p-Phenylbenzoyl-o-benzoësäure $C_6H_5[4]C_6H_4[1]CO[2]C_6H_4[1]CO_2H$, Schmp. 225° , dem Einwirkungsproduct von Aluminiumchlorid auf eine Lösung von Diphenyl und Phtalsäureanhydrid in Ligroïn (A. 257, 96; J. pr. Ch. [2] 41, 149).

Dibenzylbenzole, der zweite Benzylrest kann durch dieselben Reactionen, wie der erste Benzylrest in das Benzol und seine Homologen mit am Kern ersetzbaren Wasserstoffatomen eingeführt werden, also durch Einwirkung von Zinkstaub (B. 9, 31) oder Aluminiumchlorid auf eine Lösung des Benzylchlorides in den Kohlenwasserstoffen, und durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Benzol und Methylal (B. 6, 221), o- und β -Dibenzylbenzol, Schmp. 86° und 78°

Dibenzoylbenzole, Phenylendiphenylketone, Phtalophenone $C_6H_4(COC_6H_5)_2$. Die *o*- und *p*-Verbindung entstehen durch Oxydation der entsprechenden Dibenzylbenzole (B. 9, 31). Die *m*- und *p*-Verbindung entstehen aus *m*- und *p*-Phtalylechlorid, Benzol und Aluminiumchlorid (B. 13, 320), während aus dem sog. *o*-Phtalylechlorid: Diphenylphtalid (S. 360) gebildet wird. *o*-, *m*-, *p*-Phtalophenon schmelzen bei 146° , 100° und 160° (B. 19, 146, 154).

III. Triphenylmethangruppe.

Das Triphenylmethan, Tolyldiphenylmethan und Ditolyphenylmethan sind die Stammkohlenwasserstoffe der *Rosanilin*farbstoffe und *Malachitgrüne*, der *Aurine* und *Phtaleine*, aus denen sie durch Umwandlungs- und Abbaureactionen erhalten werden können, allein sie bilden dermalen in keinem Fall das Ausgangsmaterial zur technischen Gewinnung der genannten Farbstoffgruppen.

1. Kohlenwasserstoffe: Die Bildungsweisen der Triphenylmethankohlenwasserstoffe ergeben sich, wenn man die Reactionen, bei denen das Triphenylmethan entsteht, verallgemeinert.

Triphenylmethan $CH(C_6H_5)_3$, Schmp. 92° , Sdep. 358° , entsteht:

1) Durch Einwirkung von Benzalchlorid auf Quecksilberdiphenyl (1872 Kekulé und Franchimont, B. 5, 907),

2) aus Benzalchlorid, oder Benzotrìchlorid und Benzol a) mit Zinkstaub, b) mit Al_2Cl_6 (B. 12, 976, 1468; 14, 1526),

3) aus Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff und Benzol mit Aluminiumchlorid (A. 194, 254; 227, 107; B. 18, R. 327),

4) aus Benzhydrol und Benzol mit P_2O_5 bei 140° (B. 7, 1204),

5) aus Di- und Triamidotriphenylmethansulfat mit salpetriger Säure und Alkohol (A. 206, 152). Letztere Reaction ist für den Nachweis des Zusammenhangs von *p*-Rosanilin mit Triphenylmethan von grundlegender Bedeutung.

Aus Benzol krystallisirt das Triphenylmethan mit *Krystallbenzol* als $CH(C_6H_5)_3 + C_6H_6$, Schmp. 75° , aus Thiophen mit *Krystallthiophen* $CH(C_6H_5)_3 + C_4H_4S$ (B. 26, 853). Durch Oxydation geht es in Triphenylcarbinol, durch Reduction mit Jodwasserstoff und etwas rothem Phosphor bei 280° in Benzol und Toluol über. Beim Erhitzen mit Kalium entsteht Triphenylmethankalium $(C_6H_5)_3CK$, das sich mit CO_2 zu triphenylessigsäurem Kalium verbindet (S. 368).

o-, *m*-, *p*-Methyltriphenylmethan, *Diphenyl-o*-, *m*-, *p*-tolylmethan $(C_6H_5)_2CH.C_6H_4CH_3$ schmelzen bei 59° , 62° und 71° . Die *o*-Verbindung wurde aus Leukanilinsulfat mit salpetriger Säure und Alkohol erhalten (A. 194, 282). *Diphenyl-o*-, *m*-, *p*-xylylmethan, Schmp. 68° , 61° und 92° , aus Benzhydrolen mit *o*-, *m*- und *p*-Xylol durch P_2O_5 (B. 16, 2360).

Nitrosubstitutionsproducte. *m*- und *p*-Nitrotriphenylmethan $NO_2.C_6H_4.CH(C_6H_5)_2$, Schmp. 90° und 93° , entstehen aus *m*- und *p*-Nitrobenzaldehyd, Benzol und $ZnCl_2$ (B. 21, 188; 23, 1622).

p-Triinitrotriphenylmethan $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4[4]\text{NO}_2)_3$, Schmp. 206^o, aus Triphenylmethan mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1,5. Mit Natriumalkoholat bildet es wie Tetranitrodiphenylmethan ein intensiv violett gefärbtes Natriumsalz, in alkoholischer Kalilösung löst es sich mit violetter Farbe (B. 21, 2476).

p-Triinitrodiphenyl-m-tolylmethan $(\text{NO}_2[4]\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_3[4]\text{NO}_2[3]\text{CH}_3$.

Amidoverbindungen entstehen: 1) durch Reduction der entsprechenden Nitroverbindungen, 2) durch Reduction der entsprechenden Amidocarbinole, der Farbbasen der Malachitgrün- und Rosanilingruppe, als deren *Leukoverbindungen* sie daher auch häufig bezeichnet werden. 3) Durch Condensation von Benzhydrol oder Benzaldehyd und Anilinchlorhydrat oder Dimethylanilinchlorhydrat mit P_2O_5 oder ZnCl_2 . Durch Oxydation mit Chloranil, oder PbO_2 und Salzsäure u. a. gehen ihre Salze in die Salze von Farbbasen über, zu denen das Malachitgrün und das Rosanilin gehört, die sich vom Triphenylcarbinol ableiten.

m-Amidotriphenylmethan $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4[3]\text{NH}_2$, Schmp. 120^o, aus m-Nitrotriphenylmethan (B. 21, 189).

p-Amidotriphenylmethan, Schmp. 84^o, entsteht 1) aus p-Nitrotriphenylmethan (B. 23, 1623) und 2) aus Benzhydrol, Anilinchlorhydrat und Chlorzink (A. 206, 155). **p-Dimethylamidotriphenylmethan** $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4[4]\text{N}(\text{CH}_3)_2$, Schmp. 132^o, entsteht aus Benzophenonchlorid und Dimethylanilin, sowie aus Benzhydrol, Dimethylanilin mit P_2O_5 (A. 206, 113), und aus Benzophenon, Dimethylanilin und Chlorzink (A. 242, 341). **p-Acetamidotriphenylmethan**, Schmp. 176^o (B. 24, 728).

p₂-Diamidotriphenylmethan $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4[4]\text{NH}_2)_2$, Schmp. 139^o, + C_6H_6 Schmp. 106^o, die Stammbase des *Leukomalachitgrüns*, entsteht 1) aus Benzalchlorid und Anilin mit Zinkstaub, 2) aus Benzaldehyd, Anilinchlorhydrat mit ZnCl_2 bei 120^o (B. 15, 676) oder durch Kochen mit Salzsäure (B. 18, R. 334). 3) Durch Reduction von Diamidotriphenylcarbinolchlorid mit Zinkstaub.

p₂-Tetramethyldiamidotriphenylmethan, *Leukomalachitgrün* $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}[\text{C}_6\text{H}_4[4]\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$, ist dimorph und krystallisirt in Blättchen, die bei 93–94^o schmelzen, oder in Nadeln, die bei 102^o schmelzen; die erstere Modification wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol, die zweite aus Benzol rein erhalten. Es entsteht durch Methylieren von p₂-Diamidotriphenylmethan, sowie durch Einwirkung von Benzalchlorid auf Dimethylanilin, technisch wird es durch Condensation von Benzaldehyd und Dimethylanilin mit Salzsäure oder Schwefelsäure (früher Chlorzink oder Oxalsäure) bereitet. Durch Oxydation geht es in p₂-Tetramethyldiamidotriphenylcarbinol, die Basis des Malachitgrüns, über.

o- und m-Nitro-p₂-diamidotriphenylmethan entstehen durch Condensation von o- und m-Nitrobenzaldehyd mit Anilinsulfat durch Chlorzink. Die m-Verbindung schmilzt bei 136^o (B. 13, 671; 16, 1305).

p-Nitro-p₂-diamidotriphenylmethan entsteht aus p-Nitrobenzaldehyd wie die o- und m-Verbindung. Siehe p-Leukanilin weiter unten (B. 15, 676).

Wie mit Anilin und Dimethylanilin condensiren sich Benzaldehyd und Nitrobenzaldehyde auch mit o- und p-Toluidin (B. 18, 2094), während m-Toluidin und m-Derivate des Anilins nur dann leicht reagiren, wenn die Amidogruppe methylirt ist (B. 20, 1563).

Triamidotriphenylmethane entstehen durch Reduction der Nitro- und Nitroamidotriphenylmethane und der Triamidotriphenylcarbinole; die letzteren sind, wenn die drei Amidogruppen in p-Stellung zu der C(OH) Gruppe sich befinden, die Rosanilinbasen; ihre Reductionsproducte bezeichnet man auch als die Leukaniline. Die letzteren bilden weisse Niederschläge und gehen bei der Oxydation in die Carbinole über:

o,p_2 -Triamidotriphenylmethan oder *o-Leukanilin*,

und m,p_2 -Triamidotriphenylmethan oder *Pseudoleukanilin*,

und p_3 -Triamidotriphenylmethan oder *Paraleukanilin*,

geben durch Oxydation Farbstoffe, und zwar die *o*-Verbindung einen braunen, die *m*-Verbindung einen violetten und die *p*-Verbindung das Pararosanilin (S. 352). Das *p*-Triamidotriphenylmethan entsteht auch durch Condensation von *p*-Amidobenzaldehyd mit Anilin und Chlorzink, sein Tridiazochlorid $CH(C_6H_4.N_2.Cl)_3$ giebt beim Kochen mit Alkohol: Triphenylmethan.

p_3 -Triamido-diphenyl-*m*-tolylmethan, *Leukanilin* $(NH_2[4]C_6H_4)_2.CH.C_6H_3[4]NH_2[3]CH_3$ ist die dem Hauptbestandtheil des Rosanilins entsprechende Leukoverbindung, die durch Reduction der entsprechenden Trinitroverbindung und aus den Fuchsin salzen durch Erhitzen mit Schwefelammonium auf 120° oder mit Zinkstaub und Salzsäure gewonnen wird. Das Diazosulfat wird durch Kochen mit Alkohol in Diphenyl-*m*-tolylmethan umgewandelt.

2. **Carbinole** entstehen durch Oxydation der Triphenylmethankohlenwasserstoffe, ihrer Nitro- und Amidoverbindungen.

Triphenylcarbinol $(C_6H_5)_3C.OH$, Schmp. 159° , siedet unzersetzt über 360° , entsteht durch Oxydation von Triphenylmethan mit Chromsäure in Eisessig (B. 14, 1944), aus Triphenylbrommethan oder -chlormethan durch Kochen mit Wasser (B. 7, 1206) oder Sodalösung, aus Pararosanilin (B. 26, 2125) und aus Oxalester, oder Benzaldehyd, oder Benzophenon mit Natrium und Brombenzol in Aether (B. 28, 2514). Methyläther Schmp. 82° , Acetat Schmp. 99° (A. 227, 116).

Diphenyl-*m*-tolylcarbinol $(C_6H_5)_2.C(OH).C_6H_4[3]CH_3$, Schmp. 150° , aus Diphenyl-*m*-tolylmethan wie Triphenylcarbinol (A. 194, 283).

Triphenylchlormethan, *Triphenylcarbinolchlorid* $(C_6H_5)_3CCl$, Schmp. $105-115^\circ$, wird aus Triphenylcarbinol mit PCl_5 und bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Tetrachlorkohlenstoff in Benzol erhalten. Ueber 250° erhitzt zerfällt es in Diphenylenphenylmethan $c_6H_5.CH < \begin{matrix} C_6H_4 \\ C_6H_4 \end{matrix}$ und Salzsäure.

Triphenylbrommethan $(C_6H_5)_3CBr$, Schmp. 152° , entsteht aus Triphenylmethan in CS_2 mit Brom im Sonnenlicht (A. 227, 110). Ueber 200° zerfällt es wie das Chlorid. Mit Cyankalium setzt es sich in Triphenylacetonitril (S. 368) um.

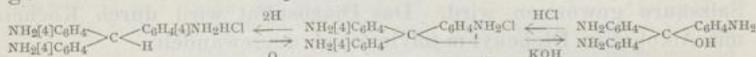
Triphenylmethylamin, *Triphenylcarbinolamin* $(C_6H_5)_3C.NH_2$, Schmp.

103^o, wird durch Einleiten von trockenem Ammoniakgas in eine Benzol-lösung von Triphenylcarbinolbromid oder -chlorid bereitet (B. 17, 442, 741). Triphenylcarbinolphenylamin (C₆H₅)₃C.NHC₆H₅, Schmp. 144^o (B. 17, 703, 746).

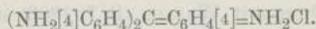
m- und p-Nitrotriphenylcarbinol (C₆H₅)₂C(OH)C₆H₄NO₂ schmelzen bei 75^o und 136^o (B. 21, 190; 23, 1623).

p₃-Trinitrotriphenylcarbinol (NO₂[4]C₆H₄)₃.C.OH, Schmp. 171^o, entsteht aus p₃-Trinitrotriphenylmethan mit Chromsäure in Eisessig. Durch Reduction geht es in p-Rosanilin über.

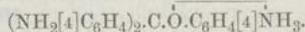
Amidotriphenylcarbinole. Von diesen Verbindungen beanspruchen das p₂-Diamidotriphenylcarbinol und die p₃-Triamidocarbinole eine besondere Bedeutung. Das p₂-Tetramethyldiamidotriphenylcarbinol ist die Malachitgrünbasis, das p₃-Triamidotriphenylcarbinol die p-Rosanilinbasis und das p₃-Triamidotriphenyl-m-tolylcarbinol die Rosanilinbasis. Die freien Amidocarbinole selbst sind farblos. Beim Zusammentreffen mit Säuren entstehen unter Abspaltung von Wasser Farbsalze, die sich auch unmittelbar bei der Oxydation der Salze der Leukoverbindungen bilden und in diese letzteren durch Reduction übergehen. So giebt das p-Leukanilinchlorhydrat (1) bei der Oxydation p-Rosanilinchlorid, aus dem Basen das farblose p₃-Triamidotriphenylcarbinol abscheiden, mit Salzsäure geht letzteres wieder in p-Rosanilinchlorid über:



Bequemer als in dem Schema kann man die Formel des p-Rosanilinchlorids schreiben, wenn man sich dasselbe, statt von der Superoxydformel des Chinonimids (S. 161), von der Diketoformel abgeleitet denkt, ebenfalls unter Annahme eines fünfwerthigen Stickstoffatoms:



Da die Triamidotriphenylcarbinole beträchtlich stärkere Basen sind als die entsprechenden Triamidotriphenylmethane und sich zwei Amidogruppen anders als die dritte verhalten, so wurde für das p-Triamidotriphenylcarbinol folgende Constitutionsformel in Betracht gezogen (B. 28, 207):



m- und p-Amidotriphenylcarbinol (C₆H₅)₂C(OH)C₆H₄NH₂ schmelzen bei 155^o und 116^o (B. 21, 190; 23, 1625). Die Salze dieser Carbinole besitzen kein Färbevermögen.

p₂-Diamidotriphenylcarbinol. Das mit rothvioletter Farbe lösliche Chlorid dieses Farbstoffes entsteht beim Erhitzen von Anilinchlorhydrat, Nitrobenzol und Benzotrithlorid mit Eisenfeile (A. 217, 242).

p₂-Tetramethyldiamidotriphenylcarbinol C₆H₅.C(OH)[C₆H₄[4]N(CH₃)₂]₂, Schmp. 132^o, krystallisirt aus Benzol in farblosen Krystallen. Es entsteht aus den Salzen der entsprechenden Anhydrobase, den

Malachitgrünen, durch Fällen mit Alkalien und durch Oxydation einer alkoholischen Lösung des p_2 -Tetramethyldiamidotriphenylmethans mit Chloranil (A. 206, 130).

Versetzt man das p_2 -Tetramethyldiamidotriphenylcarbinol mit Säuren, so löst es sich in der Kälte fast farblos auf; bei längerem Stehen, rascher beim Erwärmen färbt sich die Lösung grün unter Bildung der grünen Salze der Anhydrobase des Carbinols: der *Malachitgrüne* (B. 12, 2348).

Malachitgrün, Bittermandelölgrün $C_6H_5 \cdot C \begin{matrix} \diagup C_6H_4N(CH_3)_2 \\ \diagdown C_6H_4N(CH_3)_2Cl \end{matrix}$ das Chlor-

hydrat der Anhydrobase, entsteht durch Einwirkung von Chlorzink auf ein Gemisch von Benzotrichlorid und Dimethylanilin, oder auf ein Gemisch von Benzoylchlorid und Dimethylanilin (A. 206, 137).

In der Technik verfährt man so, dass man zunächst das Leukomalachitgrün bereitet und dessen Chlorhydrat mit Bleisuperoxyd oxydirt. Beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 200^0 zerfällt es in Dimethylanilin und p -Benzoyldimethylanilin (S. 343). Jodmethylat $C_6H_5C(OCH_3)$ [$C_6H_4N(CH_3)_2$] $_2 + 2H_2O$ wird durch Erhitzen von p_2 -Diamidotriphenylcarbinol und von p_2 -Tetramethyldiamidotriphenylcarbinol mit Jodmethyl und Methylalkohol erhalten.

In den Handel kommt das durch seine Farbstärke ausgezeichnete Malachitgrün meist als Chlorzinkdoppelsalz $(C_{23}H_{25}N_2Cl)_2 \cdot 2ZnCl_2 + 2H_2O$ oder Oxalat $(C_{23}H_{24}N_2)_2 \cdot 3C_2O_4H_2$.

Geschichte. Das Malachitgrün oder Bittermandelölgrün wurde 1877 von O. Fischer durch Oxydation von p_2 -Tetramethyldiamidotriphenylmethan erhalten. Letztere Verbindung hatte er durch Condensation von Benzaldehyd mit Dimethylanilin gewonnen. 1878 lehrte Döbner die Bildung des Malachitgrüns aus Benzotrichlorid und Dimethylanilin kennen.

Brillantgrün, Solidgrün, Neu-Victoriagrün ist die aus Diaethylanilin und Benzaldehyd bereitete, dem Malachitgrün entsprechende Tetraäthylverbindung (B. 14, 2521). Die Farbe ist gelbstichiger als Malachitgrün.

Säuregrün wird der aus Benzaldehyd und Benzyläthylanilin durch Condensation, Oxydation und Sulfurirung erhaltene Farbstoff genannt, bei dem die Sulfogruppen im Benzylrest stehen (B. 22, 588).

Nitromalachitgrüne wurden von o -, m - und p -Nitrobenzaldehyd und Dimethylanilin ausgehend erhalten (B. 15, 682).

Triamidotriphenylcarbinole. Das p_3 -*Triamidotriphenylcarbinol*, das p_3 -*Triamidodiphenyl-m-tolylcarbinol* und die methylylirten, äthylirten, benzylirten und phenylirten Abkömmlinge derselben sind für die Theerfarbentechnik von hervorragender Bedeutung. Ihre Salze mit einem Aequivalent Säure, Salzsäure oder Essigsäure, bilden die Gruppe der sog. Rosanilinfarbstoffe im engeren Sinne. Wie das Malachitgrün sind auch die Rosanilinfarbstoffe frei von Carbinolsauerstoff, da die Salzbildung von einer intramolekularen Anhydridbildung begleitet ist. Die aus diesen Salzen mit Alkalien

abgeschiedenen freien Carbinole sind farblos, röthen sich aber an der Luft.

Fuchsin nennt man den Farbstoff, der durch Oxydation eines Gemisches von Anilin, o-Toluidin und p-Toluidin, sog. *Rothöl* (S. 61), dargestellt wird. Der Hauptbestandtheil des Fuchsins ist das **Rosanilin**, das Chlorhydrat oder Acetat des Anhydro-p₃-triamidodiphenyl-m-tolylcarbinols: $C_{20}H_{19}N_3 \cdot HCl + 4H_2O$ oder $C_{20}H_{19}N_3 \cdot C_2H_4O_2$. Die einsäurigen Salze vereinigen sich mit noch zwei Aequivalent Säure zu gelbbraunen Salzen, die schon durch Wasser in die intensiv gefärbten *einsäurigen* Salze zerlegt werden. Die letzteren, die Farbstoffe, sind in Wasser und Alkohol meist leicht löslich, krystallisiren in metallglänzenden, kantharidenfarbigen Krystallen. Ihre Lösungen sind carmoisinroth gefärbt und färben Wolle und Seide unmittelbar violettroth, pflanzliche Faser, wie Baumwolle, erst mittelst Beizen, z. B. Tannin.

Mit schwefliger Säure verbindet sich Fuchsin zu farbloser, leicht löslicher *fuchsinschwefliger Säure*.

Die farblose Lösung der fuchsinschwefligen Säure färbt sich mit Aldehyden, auf die sie als Reagenz dient, roth.

Als Oxydationsmittel für das *Rothöl* (S. 61) dienten Zinnchlorid (Verguin 1859), Mercur- und Mercurinitrat, Arsensäure bei 180–200° (Medloc; Nicholson; Girard und de Laire 1860), Nitrobenzol mit wenig Eisenchlorür oder vanadinsaurem Ammoniak bei 180–190°, wobei die Hälfte des Rothöls als Chlorhydrate zur Anwendung kommt (Coupier 1869, vgl. B. 6, 25, 423, 1072).

Bei dem *Arsensäureverfahren* gewinnt man das Fuchsin in Form arsenigsaurer Salze, die man in das Chlorhydrat oder Acetat umwandelt, und durch Umkrystallisiren von arseniger Säure befreit.

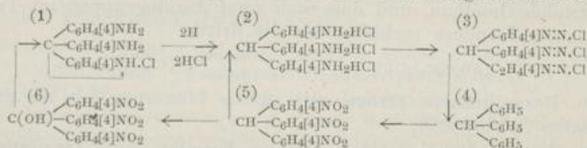
Das *Nitrobenzolverfahren* giebt sofort ein nicht giftiges Fuchsin. Das Nitrobenzol wirkt nur als Oxydationsmittel ohne sich an der Fuchsinbildung zu betheiligen.

Fuchsin bildet sich weder aus Anilin noch aus p-Toluidin, noch aus o-Toluidin allein, auch ein Gemisch von Anilin mit o-Toluidin giebt bei der Oxydation kein Fuchsin. Dagegen liefert nicht nur ein Gemisch von Anilin mit o- und p-Toluidin Fuchsin, sondern auch bei der Oxydation eines Gemisches von Anilin mit p-Toluidin entsteht ein Farbstoff von den Eigenschaften des Fuchsins, das sog. *Pararosanilin*, das auch in dem aus Anilin, o- und p-Toluidin bereiteten Fuchsin in kleiner Menge vorhanden ist, während der Hauptbestandtheil des gewöhnlichen Fuchsins aus dem nächst höheren Homologen des Pararosanilins, dem *Rosanilin* selbst, besteht (B. 13, 2204).

Nebenproducte bei der Fuchsinbildung. In der Fuchsin-schmelze finden sich neben etwa 35 pct. Fuchsin noch violette und braune Farbstoffe: *Mauvanilin*, *Violanilin*, vielleicht zu den Indulinen (s. d.) gehörige Verbindungen, und andere wenig untersuchte Körper; ferner in geringer Menge ein gelber Acridinfarbstoff, das *Phosphin* oder *Chrysanilin* (s. d.).

Geschichte der Erkenntniss der Constitution des Rosanilins und Pararosanilins: Der erste, der sich mit der wissenschaftlichen Untersuchung des Fuchsin beschäftigte, war A. W. Hofmann. Seine im Anfang der 60er Jahre begonnenen Arbeiten führten ihn zur Aufstellung einer Formel des Fuchsin und der ihm zu Grunde liegenden Farbbase. Er lehrte zahlreiche Abkömmlinge des Fuchsin, vor allem die methylirten und aethylirten violetten Fuchsin kennen. A. W. Hofmann setzte voraus, dass die Stickstoffatome die Radicale im Fuchsinmolekül zusammenhalten. Aber schon 1867 sprach Kekulé von der Möglichkeit, dass die Methylgruppen der zur Bildung des Fuchsinmoleküls nöthigen Toluidinmoleküle den Zusammenhalt vermitteln. 1869 nahm K. Zulkowsky in dem Fuchsin drei Amidogruppen an und sah in ihm den Abkömmling eines Kohlenwasserstoffs $C_{18}H_{14}$. Gestützt auf Versuche von Wanklyn, Caro, Graebe, Dale, Schorlemmer u. a., die vor allem den Zusammenhang von Fuchsin mit Rosolsäure feststellten, brach sich allmählich die Ueberzeugung Bahn, dass das Fuchsin sich von einem höheren aromatischen Kohlenwasserstoff ableitet. Den „Schlussstein zu jener langen Reihe von experimentellen und speculativen Untersuchungen“ bildete die 1878 bewirkte Umwandlung des durch Oxydation von Anilin und p-Toluidin bereiteten Pararosanilins in Triphenylmethan von E. und O. Fischer. In dem aus dem Hauptbestandtheil des Fuchsin, dem Rosanilin, von ihnen dargestellten Kohlenwasserstoff lehrten sie das Diphenyl-m-tolylmethan kennen.

Triphenylmethan (4) entsteht durch die Zersetzung des Tridiazosulfates von Paraleukanilin — in dem Schema ist der Einfachheit halber die Formel des Tridiazochlorides (3) von Paraleukanilin (2) gegeben — mit Alkohol. Behandelt man Triphenylmethan mit concentrirter Salpetersäure, so geht es in p₃-Trinitrotriphenylmethan (5) über, das durch Reduction in p₃-Triamidotriphenylmethan oder Paraleukanilin (2), durch Oxydation in p₃-Trinitrotriphenylcarbinol umgewandelt wird. Oxydirt man Paraleukanilin mit Arsensäure oder reducirt man p₃-Trinitrotriphenylcarbinol mit Essigsäure und Zinkstaub, so entsteht Pararosanilin (1). Diese Reihe von Reactionen, die auch vom Rosanilin selbst ausgehend durchgeführt wurden (A. 194, 242), veranschaulicht das folgende Schema:



Pararosanilin entsteht durch Oxydation eines Gemisches von Anilin und p-Toluidin nach dem Arsensäure- oder dem Nitrobenzolverfahren (S. 352). Man hat sich den Verlauf der Reaction wohl so vorzustellen, dass ein Molekül p-Toluidin zu p-Amidobenzaldehyd oxydirt wird, letzterer sich mit zwei Molekülen Anilin zu Paraleukanilin oder p₃-Triamidotriphenylmethan (S. 349) condensirt, aus dem sich schliesslich durch Oxydation das Pararosanilin bildet.

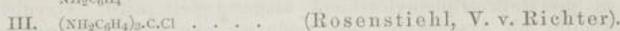
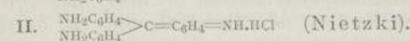
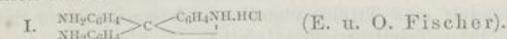
Im Kleinen führt man die Oxydation von Anilin und p-Toluidin zu Pararosanilin zweckmässig mit Quecksilberchlorid aus (B. 24, 3552). Bemerkenswerth ist die Bildung von Pararosanilin beim Erhitzen von Anilin

mit CCl_4 auf 230° , wobei CCl_4 das bindende Kohlenstoffatom liefert. Ebenso entsteht mit CHJ_3 das Jodhydrat des Pararosanilins.

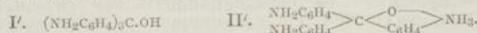
Pararosanilin entsteht ferner durch Reduction von p_3 -Trinitrotriphenylcarbinol (s. o.), durch Erhitzen von p_3 -Nitrodiamidtriphenylmethan mit Eisenchlorür (B. 15, 678), durch Erhitzen von p -Diamidodiphenylmethan mit Anilin und einem Oxydationsmittel (B. 25, 302), durch Erhitzen von p -Nitrobenzalchlorid mit Anilin (B. 18, 997), durch Erhitzen von Aurin mit wässrigem Ammoniak auf 120° (B. 10, 1016, 1123).

Mit salpetriger Säure behandelt geht es in Aurin über. Zersetzt man das Diazochlorid des Pararosanilins mit fein vertheiltem Kupfer, so erhält man Triphenylcarbinol (S. 349) (B. 26, 2225). Durch conc. Jodwasserstoffsäure wird das Pararosanilin bei 180 – 200° in Anilin und p -Toluidin gespalten. Beweisend für die p -Stellung von zwei Amidogruppen ist die Umwandlung von p -Rosanilin beim Kochen mit Salzsäure in p_2 -Dioxybenzophenon, das auch aus dem Condensationsproduct von Benzaldehyd mit Anilin, dem p -Diamidodiphenylmethan (S. 348) entsteht. Das Paraleukanilin, das Reductionsproduct von Pararosanilin, entsteht auch durch Reduction von p_3 -Nitrodiamidodiphenylmethan. Die p -Stellung der drei Gruppen in der letzteren Verbindung geht daraus hervor, dass sie durch dieselbe Condensationsreaction aus p -Nitrobenzaldehyd und Anilin entsteht, durch die aus Benzaldehyd und Anilin p -Diamidodiphenylmethan erhalten wird.

Ausser den weiter oben (S. 353) bereits angeführten beiden Constitutionenformeln (I und II) für das Pararosanilinchlorhydrat möge eine dritte (III) aufgestellt werden, die es als p_3 -Triamidodiphenylcarbinolchlorid erscheinen lässt:



Für die Farbbase wurde ausser der Carbinolformel I' noch die Formel II' beifürwortet (B. 28, 205), welche den Thatsachen Rechnung tragen soll, dass das Triamidodiphenylcarbinol eine stärkere Basis ist als das Triamidodiphenylmethan, und dass sich zwei Amidogruppen im Triamidodiphenylcarbinol anders verhalten als die dritte:



Die Rosanilinsalze färben mit etwas blauerem Ton als die Pararosanilinsalze (B. 15, 680).

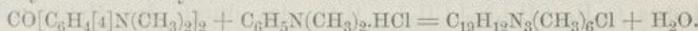
Homologe Rosaniline wurden bereitet durch Oxydation eines Gemisches von Anilin und α -Metaxylidin u. a. m. (B. 15, 1453), durch Condensation von p -Nitrobenzaldehyd mit o -Toluidin, Reduction und Oxydation des Condensationsproductes (B. 15, 679) und durch Condensation von p -Nitrodimethylamidobenzhydrol mit m -Toluidin u. s. w. (B. 24, 553).

Rosanilinsulfosäure, *Säurefuchsin*, *Fuchsin S.* entsteht durch Einwirkung rauchender Schwefelsäure bei 120° auf Rosanilin.

Alkylierte Pararosaniline. Durch Einführung von Methylresten in die Amidogruppen des Rosanilins erhält man violette Farbstoffe: Methylviolett. Mit der Zahl der Methylene nimmt das Violett einen tiefer blauen Ton an. Man gewinnt diese Farbstoffe durch Methylieren von Pararosanilin und durch Oxydation von Dimethylanilin.

Durch Erhitzen mit Schwefelammonium auf 120° werden die Methylviolette zu den Leukoverbindungen reducirt. Durch Kochen mit Salzsäure werden sie gespalten in Dimethylanilin und methylirte p-Diamidobenzophenone (B. 19, 108).

Hexamethylpararosanilin, *Krystallviolett* $[(\text{CH}_3)_2\text{N.C}_6\text{H}_4]_2\text{C}=\text{C}_6\text{H}_4=\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ zeichnet sich vor den niederen Homologen durch seine grosse Krystallisationsfähigkeit aus. Es bildet einen der Hauptbestandtheile des Methylviolett (s. u.). Es wird 1) durch Condensation aus p-Tetramethyldiamidobenzophenon (S. 344) und Dimethylanilinchlorhydrat mit wasserentziehenden Mitteln erhalten:



2) Aus Dimethylanilin mit COCl_2 und Al_3Cl_6 oder ZnCl_2 (B. 18, 767; R. 7). In dieser Reaction kann das Phosgen durch Ameisensäure, Ameisensäureester, Chlorkohlensäureester, Perchlormethylmercaptan (I, 386) u. a. m. ersetzt werden (B. 19, 109). 3) Durch gemeinschaftliche Oxydation von p₃-Tetramethyldiamidodiphenylmethan mit Dimethylanilin. 4) Durch Erhitzen seines Chlor- oder Jodmethylates auf 110—120°. 5) Durch Oxydation seiner Leukobase.

p₃-Hexamethyltriamidotriphenylcarbinol, *Krystallviolettbase* $\text{C}(\text{OH})[\text{C}_6\text{H}_4[4]\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$, Schmp. 195°.

p₃-Hexamethyltriamidotriphenylmethan, *Leukokrystallviolett* $\text{CH}[\text{C}_6\text{H}_4[4]\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$, Schmp. 173°, entsteht durch Reduction von Krystallviolett, durch Condensation von Orthoameisenester und Dimethylanilin mit ZnCl_2 , durch Condensation von p₂-Tetramethyldiamidobenzhydrol mit Dimethylanilin.

Methylviolett ist ein Gemenge von Hexamethylpararosanilin mit niedrigeren Methylirungsstufen (B. 19, 107). Es entsteht durch Oxydation von Dimethylanilin für sich allein oder gemischt mit Monomethylanilin, durch Jod oder Chloranil, Kupfersulfat oder Kupferchlorid. Wendet man Kupferchlorid an, so ist ein Zusatz von Essigsäure oder von Phenol zweckmässig.

Pentamethylviolett $\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{N}_3(\text{CH}_3)_5\text{HCl}$ entsteht durch Oxydation des bei 116° schmelzenden p₃-Pentamethyltriamidotriphenylmethans $[(\text{CH}_3)_2\text{N.C}_6\text{H}_4]_2\text{CH.C}_6\text{H}_4[4]\text{NH.CH}_3$, das man aus dem Reductionsproduct des käuflichen Methylvioletts, einem Gemenge von Penta- und Hexamethylviolett, mittelst der Acetylverbindung abscheidet. Die letztere giebt bei der Oxydation Acetylpentamethylrosanilin einen *grünen* Farbstoff (B. 16, 2906).

Tetramethylviolett entsteht durch Oxydation des bei 152° schmelzenden p₃-Amidotetramethyldiamidotriphenylmethans, eines **Tetramethylparaleukanilins** $\text{NH}_2[4]\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}[\text{C}_6\text{H}_4[4]\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$, eine Verbindung, die man durch Reduction von p-Nitrobittermandelölgrün (S. 351) erhält. Die Acetylverbindung des Tetramethylparaleukanilins giebt wie die Acetylverbindung des Pentamethylparaleukanilins (s. o.) bei der Oxydation einen *grünen* Farbstoff.

Methylgrün, *Chlormethylat des Hexamethylpararosanilinchlorids* $\text{Cl}(\text{CH}_3)_2\text{N}[4]\text{C}_6\text{H}_4\text{C} \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4[4]\text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{C}_6\text{H}_4[4]\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{Cl} \end{matrix}$ entsteht durch Einwirkung von Chlor-

methyl auf eine 40° warme alkoholische Lösung von Methylviolett unter schrittweisem Zusatz von Natronlauge.

Alkylirte Rosaniline. Erhitzt man Rosanilin mit Jodmethyl-, Chloromethyl, Jodaethyl oder Chloraethyl und Methyl- oder Aethylalkohol, so werden drei Amidwasserstoffe durch Methyl- oder Aethylradicale vertreten. Die Methylbase bildet violettrothe, die Aethylbase rein violette Salze: *Hofmanns Violett*, *Dahlia*, die in Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich sind.

Die violetten Farbstoffe geben durch Anfnahme einer weiteren Methyl- oder Aethylgruppe tetraalkylirte Rosanilinjodide, die noch ein Molekül Jodmethyl oder Jodaethyl addiren und damit die **Jodgrüne** bilden, z. B. Jodmethylat des Tetramethylrosanilinjodides $C_{20}H_{16}(CH_3)_4N_3J \cdot CH_3J + H_2O$, das durch das Methylgrün aus der Farbentechnik verdrängt wurde.

Ein anderer grüner Rosanilinfarbstoff, das sog. **Aldehydgrün** (Usèbe, J. pr. Ch. 92, 337), wurde durch Erhitzen von Rosanilin mit Aldehyd und Schwefelsäure und weitere Einwirkung von unterschwefligsaurem Natron gewonnen. Dasselbe wird von einigen für ein Chinaldin-derivat, von anderen für ein Trialdol-Pararosanilin (B. 24, 1700) gehalten.

Phenylirte Pararosaniline. In ähnlicher Weise wie aus Dimethylanilin mittelst $COCl_2$ etc. Methylviolett, wird aus Diphenylamin durch Erhitzen mit Chlorkohlenstoff C_2Cl_6 oder Oxalsäure auf 120^0 das sog. **Diphenylaminblau** gewonnen, das identisch ist mit dem aus Pararosanilin mit Anilin entstehenden **Triphenyl-pararosanilin** $C(OH)(C_6H_4.NH.C_6H_5)_3$ (B. 23, 1964). Gegenwärtig finden nur noch die Natriumsalze seiner Mono- und Disulfosäure als *Alkaliblau* und *Wasserblau* (Baumwollenblau) in der Färberei Anwendung.

Aus Diphenylmethylamin $(C_6H_5)_2N.CH_3$ entsteht auf ähnliche Weise mittelst $\frac{1}{2}$ Perchlorkohlensäuremethylester $Cl.CO_2.CCl_3$ **Trimethyl-triphenyl-pararosanilin** $C(OH)[C_6H_4N(CH_3)C_6H_5]_3$ (B. 19, 278). Ebenso entsteht aus Triphenylamin mit $COCl_2$ das HCl-Salz des **Hexaphenyl-pararosanilins** $C(OH)[C_6H_4.N(C_6H_5)_2]_3$ (B. 19, R. 758). Durch Erhitzen von Carbazol (s. d) mit Oxalsäure entsteht das dem Triphenylamin-derivate analoge **Tricarbazolcarbinol** $C(OH)(C_{12}H_7NH)_3$ (B. 20, 1904).

Phenylirte Rosaniline werden durch Erhitzen von Rosanilinchlorhydrat mit Anilin oder Toluidinen, oder der freien Base mit Anilin und etwas Benzoesäure gewonnen. Das HCl-Salz des **Triphenylosanilins** $C_{20}H_{16}(C_6H_5)_3N_3HCl$ kam im Handel als *Anilinblau* (Spiritusblau) vor, als ein bläulichbraunes, kupferglänzendes Krystallpulver, das in Alkohol, nicht aber in Wasser löslich ist. Um es wasserlöslich zu machen, stellt man Sulfosalze dar, die nach dem Grade der Sulfurirung verschiedene blaue Farbentöne zeigen: *lösliches Blau*. Gegenwärtig ist es durch Diphenylaminblau und andere Farbstoffe verdrängt. Durch trockene Destillation von Triphenylosanilin entsteht Diphenylamin (S. 65).

Durch Ueberführung des Rosanilins mittelst der Tridiazoverbindung in das **Trihydrazin**-derivat entsteht das sog. **Roshydrazin** $C(OH)(C_6H_5.NH.NH_2)_3$, aus welchem durch Condensation mit Aldehyden und Ketonen rothe und blaue Farbstoffe entstehen (B. 20, 1557).

3. Phenolderivate der Triphenylmethane. Die Phenolderivate der Triphenylmethane entstehen 1) aus den entsprechenden Amidoverbindungen mittelst der Diazoverbindungen, 2) durch ähnliche Condensationen wie die Amidoverbindungen, wenn man an Stelle der Aniline: Phenole verwendet, 3) durch Reduction der Phenolcarbinole, in die sie durch Oxydation umgewandelt werden.

Monoxytriphenylmethane. Hierher gehört das *o*-Diphenylkresol, *o*-Oxytriphenylmethan (C_6H_5)₂CH.C₆H₄[2]OH, Schmp. 118°, aus *o*-Amidotriphenylmethan (A. 241, 367). Durch Condensation von Salicylaldehyd und Anisaldehyd mit Anilinsulfat oder Dimethylanilin und ZnCl₂ wurden *Oxydiamidotriphenylmethane* erhalten (B. 14, 2522; 16, 1307).

Die **Di- und Trioxytriphenylmethane** geben bei der Oxydation Di- und Triphenolcarbinole, die meist Farbstoffcharakter besitzen. Man nennt die in zwei Benzolkernen hydroxylierten Carbinole, die dem Malachitgrün entsprechen: Benzzeine, und die zugehörigen Dioxitriphenylmethane: Leukobenzzeine, während man die in drei Benzolkernen hydroxylierten Carbinole als Aurine oder Rosolsäuren und die zugehörigen Trioxytriphenylmethane als Leukaurine und Leukorosolsäuren bezeichnet.

p₂-Dioxitriphenylmethan, Leukobenzzein, Leukobenzaurin C₆H₅CH (C₆H₄[4]OH)₂, Schmp. 161°, entsteht 1) aus p₂-Diamidotriphenylmethan (S. 348) (A. 206, 153), 2) durch Condensation von Benzaldehyd und Phenol mit Schwefelsäure (B. 22, 1944), 3) durch Reduction von Benzaurin (A. 217, 230). **Dioxydimethyltriphenylmethan** C₆H₅CH[C₆H₃(OH)CH₃]₂, Schmp. 170° (A. 257, 70). **Phenylidithymolmethan**, Schmp. 166°.

Ueber Condensation von *m*-Nitrobenzaldehyd mit Phenolen s. B. 24, R. 562.

p₃-Trioxytriphenylmethan, Leukaurin, [Triphenylolmethan] CH (C₆H₄[4]OH)₃ entsteht durch Reduction von Aurin, seinem Carbinolanhydrid mit Zinkstaub und Natronlauge oder Essigsäure. Farblose Prismen, die sich an der Luft roth färben (A. 166, 286; 194, 136; 202, 198). Triacetat, Schmp. 138° (B. 11, 1117).

Leukorosolsäure (HO[4]C₆H₄)₂CH.C₆H₃[4]OH[3]CH₃ entsteht durch Reduction von Rosolsäure. Triacetat, Schmp. 148° (A. 179, 198).

4. Phenolderivate des Triphenylcarbinols. A. **Benzzeine** (s. o.) entstehen durch Condensation von Benzotrichlorid mit ein- und mehrwerthigen Phenolen, in denen die *p*-Stellung zu einem Hydroxyl nicht substituiert ist, wie in *o*- und *m*-Kresol, Resorcin, Brenzcatechin; *p*-Kresol, Hydrochinon u. a. zeigen die Reaction nicht (B. 23, R. 340). Ferner bilden sie sich durch Oxydation ihrer Leukoverbindungen, der entsprechenden Oxytriphenylmethane.

Die Benzzeine sind meist rothe, metallglänzende Körper, die sich beim Kochen in Natriumbisulfatlösung lösen und durch Säuren wieder gefällt werden. In Alkalien lösen sie sich zu meist roth oder violett gefärbten Salzen, die schon durch die Kohlensäure der Luft zerlegt werden.

p₂-Dioxytriphenylcarbinol, Phenolbenzein, Benzaurin $C_6H_5C \begin{matrix} \swarrow C_6H_4OH \\ \searrow C_6H_4O \end{matrix}$
oder $C_6H_5C \begin{matrix} \swarrow C_6H_4OH \\ \searrow C_6H_4=O \end{matrix}$ entsteht: 1) durch Oxydation von *p*-Dioxytriphenylme-

than, in das es durch Reduction übergeht, 2) durch Condensation vom Benzotrichlorid mit Phenol, ähnlich der Bildung der Malachitgrüne (A. 217, 223). Ziegelrothes Krystallpulver. Es zerfällt beim Schmelzen mit Kali zunächst in Benzol und p-Dioxybenzophenon (S. 344), das weiter zerfällt in p-Oxybenzoësäure und Phenol. Diacetat Schmp. 119°.

p₃-Dioxy-m₂-dimethyltriphenylmethan, *o*-Kresolbenzein C₆H₅.C(OH)₂. [C₆H₃[3]CH₃[4]OH]₂, Schmp. 220–225° (A. 257, 69).

Resoreinbenzein C₆₈H₈₀O₉ = $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5\text{C} \\ \text{C}_6\text{H}_3\text{C}[\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2]_2 \end{matrix}$ entsteht aus dem Einwirkungsproduct von Resorcin auf Benzotrichlorid mit Wasser (A. 217, 234) und aus Benzoësäure mit Resorcin durch ZnCl₂ (J. pr. Ch. [2] 48, 387). Dinitroresorcinbenzein s. B. 26, 2064.

Rosamine. Als Abkömmlinge von Diamidobenzeinen kann man die Rosamine auffassen, die durch Einwirkung von Monalkyl- und Dialkylm-amidophenolen auf Benzotrichlorid entstehen. Während die mit den Phenolen gebildeten Benzeine nur schwache Farbstoffe sind, deren Alkalisalze schon durch CO₂ leicht zerlegt werden, sind die Chlorhydrate der Rosamine rothe und violette Farbstoffe, die mit den *Rhodaminen* (S. 365) grosse Aehnlichkeit zeigen, aber bläulichiger sind und röthere Fluorescenz besitzen (B. 22, 3001). Sie entstehen auch durch Erhitzen von Resorcinbenzein mit Dimethyl- und Diaethylamin.

Rosaminchlorid C₆H₅C $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_3 \left\{ \begin{matrix} (4)\text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ (2) \\ (2) \end{matrix} \right\} \text{O} \\ \text{C}_6\text{H}_3 \left\{ \begin{matrix} (4)\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{Cl} \\ (2) \\ (2) \end{matrix} \right\} \end{matrix}$ wird aus Benzotrichlorid und Dimethylanilin erhalten. Es bildet schwarzrothe Nadeln mit stahlblauem Reflex.

B. Aurine und Rosolsäuren sind die den Rosanilinen entsprechenden Sauerstoffverbindungen. Die freien p₃-Trioxytriphenylcarbinole sind nicht bekannt, sondern erleiden, aus ihren Salzen abgetrennt, eine intramolekulare Anhydridbildung.

Diese Carbinolanhydride sind gelb gefärbt, ihre Alkalisalze lösen sich mit rother Farbe in Wasser. Sie lassen sich auf der Zeugfaser nur unvollkommen fixiren und finden nur in Form ihrer Lacke in der Papierindustrie Verwendung.

Aurin, Pararosolsäure, gelbes Corallin $\begin{matrix} \text{HO} \left\{ \begin{matrix} (4)\text{C}_6\text{H}_4 \\ (4)\text{C}_6\text{H}_4 \end{matrix} \right\} \text{C} \left\{ \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4 \\ (4) \end{matrix} \right\} \text{O} \end{matrix}$ entsteht 1) durch Zersetzen der Pararosanilindiazosalze (S. 353) mit Wasser (A. 194, 301), 2) durch Condensation von p-Dioxybenzophenonchlorid mit Phenol (B. 11, 1350), 3) durch Condensation von Phenol und Ameisensäure mit ZnCl₂ (J. pr. Ch. [2] 23, 549), 4) durch Erhitzen von Phenol (1 Th.) und wasserfreier Oxalsäure (2/3 Th.) mit Schwefelsäure (1/2 Th.) auf 130–150° (A. 202, 185). Ueber Nebenproducte bei der Darstellung des Aurins nach Bildungsweise 4) und Trennung von denselben s. A. 194, 123; 196, 77.

Das Aurin löst sich in Alkohol und Eisessig mit gelbrother Farbe, bildet dunkelrothe, metallglänzende Krystalle und zersetzt sich beim Erhitzen über 220°. In Alkalien löst es sich mit fuchsinrother Farbe. Mit Alkalibisulfiten bildet es leicht lösliche farblose Verbindungen, die durch Säuren und durch Alkalien zerlegt werden. Mit Chlorwasserstoff bildet Aurin krystallinische Verbindungen, die durch Wasser zersetzt werden. Durch Reduction geht es in p₃-Trioxytriphenylmethan oder Leukaurin

(S. 357) über. Beim Erhitzen mit Wasser auf 250° zerfällt es in p_2 -Dioxybenzophenon und Phenol.

Beim Erhitzen mit wässrigem Ammoniak auf 150° wird das Aurin in Pararosanilin umgewandelt; als Zwischenproduct, in dem nur eine oder zwei Hydroxylreste gegen Amidgruppen ausgetauscht sind, entsteht *Paonin* oder *rothes Corallin*. Ebenso entsteht mit Anilin und als Zwischenproduct das *Azulin*.

Rosolsäure, inneres Anhydrid des p_3 -*Trioxydiphenyl-m-tolylcarbinols* $C_{29}H_{16}O_8$. Man gewinnt die Rosolsäure, ähnlich dem Aurin, aus Rosanilin durch Kochen des Diazochlorides mit Wasser (A. 179, 192), ferner durch Oxydation eines Gemenges von Phenol und Kresol $C_6H_4(CH_3)_2.OH$ mit Arsensäure und Schwefelsäure, wobei der bindende Methankohlenstoff der Methylgruppe entstammt. Durch Erwärmen mit Alkohol und Zinkstaub wird die Rosolsäure zu Leukorosolsäure reducirt, aus der sie durch Oxydation erhalten werden kann (B. 26, 254).

Trioxyaurin $C_{19}H_{14}O_6$ entsteht aus Brenzcatechin und Ameisensäure mit $ZnCl_2$ (B. 26, 255). **Resaurin** $C_{19}H_{14}O_6$, ebenso dargestellt mit Resorcin (J. pr. Ch. [2] 23, 547). **Orcinaurin** $C_{22}H_{18}O_5$ (J. pr. Ch. [2] 25, 277; B. 13, 546).

Eupittonsäure, *Eupitton*, *Hexamethoxyaurin* $C_{19}H_8(OCH_3)_6O_3$ entsteht durch Einwirkung von Luft auf eine alkalische Lösung eines Gemenges der Dimethyläther von Pyrogallussäure: $C_6H_3(OH)(OCH_3)_2$ und Methylpyrogallussäure $CH_3.C_6H_2(OH)(OCH_3)_2$. Es ist ein Aurin, das sechs Methoxygruppen enthält. Es bildet orangegelbe Krystalle, die gegen 200° unter Zersetzung schmelzen. In Alkalien löst es sich mit tieflauer Farbe zu Salzen, die durch überschüssiges Alkali gefällt werden (B. 12, 2216). Die Entstehung des blauen Barytsalzes beobachtete Reichenbach 1835 beim Stehen gewisser mit Barytwasser versetzter Fractionen des Buchenholztheerkreosots und nannte es *Pittakall* (von *πίττα*, Pech, Theer und *κάλλος*, Schönheit abgeleitet).

Beim Erhitzen mit Ammoniak bildet die Eupittonsäure, ähnlich wie Aurin, ein *Hexamethoxyrosanilin*.

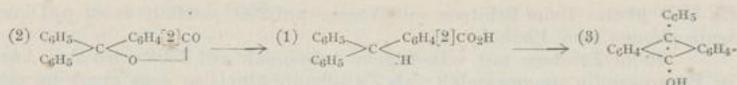
5. und 6. **Alkohole und Aldehyde des Triphenylmethans** sind wenige bekannt: **Phenolphthalol** $(HOC_6H_4)_2CHC_6H_4[2]CH_2OH$, Schmp. 190° , wurde aus Phenolphtaleïn (S. 362) mit Natriumamalgam erhalten (A. 202, 87).

p-Diphenylmethyl-benzaldehyd $(C_6H_5)_2CH[4]C_6H_4CHO$, Sdep. $190-195^{\circ}$ [46 mm), entsteht durch Condensation von Terephthalaldehyd und Benzol mit conc. Schwefelsäure (B. 19, 2029).

7. Carboxylderivate des Triphenylmethans.

Triphenylmethancarbonsäuren entstehen: 1) durch Reduction von Triphenylcarbinolcarbonsäuren und 2) aus ihren Nitrilen, die man durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Cyanbenzalechloride (S. 231) und Benzol darstellt.

Triphenylmethan-o-carbonsäure, *Benzolphthalin* (s. Phtaleïne S. 361) $(C_6H_5)_2CH.C_6H_4[2]CO_2H$, Schmp. 162° , isomer mit Triphenyllessigsäure (S. 368) entsteht durch Reduction von Diphenylphthalid (2) (S. 360), dem Lacton der Triphenylcarbinol-o-carbonsäure (A. 202, 52) und aus seinem Nitril. Sie wird durch Chromsäure zu Diphenylphthalid oxydirt, mit Barythydrat erhitzt in CO_2 und Triphenylmethan zerlegt. Schwefelsäure wandelt sie in Phenylanthranol (3) (s. d.) um:



o-Cyantriphenylmethan (C_6H_5)₂CH.C₆H₄[2]CN, Schmp. 89°, Sdep. 270° bis 285° (70–85 mm). Darstellung s. o. (B. 24, 2572).

*p*₂-Tetramethyldiamidotriphenylmethan-*o*-carbonsäure [(CH₃)₂N(1)[C₆H₄]₂CH.C₆H₄[2]CO₂H, Schmp. 200°, aus Tetramethyldiamidodiphenylphthalid (S. 361) (A. 206, 101).

Triphenylmethan-*p*-carbonsäure, Schmp. 161°, Nitril, Schmp. 91° (B. 26, 3079). Methyltriphenylmethancarbonsäuren s. B. 16, 2364; 19, 3064; A. 234, 242.

Oxytriphenylmethancarbonsäuren entstehen durch Reduktion der Oxytriphenylcarbinolcarbonsäuren. Aus den Lactonen der entsprechenden Oxytriphenylcarbinol-*o*-carbonsäuren (S. 361) wurden *p*-Oxytriphenylmethan-*o*-carbonsäure $\text{HO}^{(4)}\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{CO}_2\text{H} \end{array}$, Schmp. 210° (B. 13, 1616) und *p*₂-Dioxytriphenylmethan-*o*-carbonsäure, *Phthalin* [HO[4[C₆H₄]₂CH.C₆H₄[2]CO₂H, Schmp. 225° (A. 202, 36, 153) erhalten. Mit conc. Schwefelsäure behandelt gehen sie in die entsprechenden Oxyphenylanthranole (s. d.) über.

Hydrofluoransäure $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{CO}_2\text{H} \end{array}$, Schmp. 226–228°, entsteht durch Reduktion von Fluoran und von Tribromfluoran (S. 363). Durch Destillation über Kalk geht die Hydrofluoransäure in *Xanthon* (s. d.) und Benzol, durch Destillation über Baryt oder Natronkalk in Diphenylphenylmethan (S. 414) über (B. 25, 3586).

Fluorescein, *p*₂-Dioxyhydrofluorancarbonsäure, Reduktionsproduct von Fluoresceïn (S. 363).

8. Carboxylderivate des Triphenylcarbinols, Phthalide.

Von diesen Verbindungen sind die *o*-Carboxylderivate besonders bemerkenswerth. Sie sind in freiem Zustand nicht existenzfähig, sondern spalten Wasser ab unter Bildung von Lactonen, die man als diphenylirte Phthalide (S. 227, 345) auffassen kann.

Diphenylphthalid, Triphenylcarbinol-*o*-carbonsäurelacton

$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{COO} \end{array}$, Schmp. 115°, entsteht 1) durch Oxydation von Triphenylmethan-*o*-carbonsäure, 2) in kleiner Menge aus Phthalylchlorid mit Quecksilberdiphenyl, 3) aus Phthalylchlorid und Benzol mit Aluminiumchlorid. Die dritte Bildungsweise dient zur Darstellung des Diphenylphthalids, das man anfangs für *o*-Phthalophenon (S. 347) hielt, bis in ihm ein Lacton, der Grundkörper der Phthalide, erkannt wurde.

Bei der dritten Bildungsweise des Diphenylphthalids kann man das Phthalylchlorid auch durch Phthalsäureanhydrid ersetzen, wodurch zunächst *o*-Benzoylbenzoësäure entsteht, die bei weiterer Einwirkung von Benzol und Aluminiumchlorid in Diphenylphthalid übergeht. Besser als die freie *o*-Benzoylbenzoësäure ist ihre Acetylverbindung zur Diphenylphthalidbildung geeignet (S. 346) (B. 14, 1865).

Kocht man Diphenylphthalid mit Alkalien, so geht es in Salze der

Triphenylcarbinol-o-carbonsäure über, aus deren Lösung durch Säuren wieder das Diphenylphtalid abgeschieden wird. Durch Zinkstaub wird die Triphenylcarbinol-o-carbonsäure in alkalischer Lösung zu Triphenylmethan-o-carbonsäure reducirt.

Anilid $C_6H_4 \begin{matrix} [1]C \begin{matrix} \diagup (C_6H_5)_2 \\ \diagdown \end{matrix} \\ [2]CO.NHC_6H_5 \end{matrix}$ Schmp. 189⁰ und Hydrazid $C_6H_4 \begin{matrix} [1]C \begin{matrix} \diagup (C_6H_5)_2 \\ \diagdown \end{matrix} \\ [2]CO.N_2HC_6H_5 \end{matrix}$ Schmp. 230⁰, entstehen beim Kochen von Diphenylphtalid mit Anilinchlorhydrat (B. 27, 2793) und mit Phenylhydrazin (B. 26, 1273).

Beim Nitriren von Diphenylphtalid entstehen zwei Dinitrodiphenylphtalide, aus denen zwei Diamidodiphenylphtalide erhalten wurden (A. 202, 66).

p₂-Tetramethyldiamidodiphenylphtalid $C_6H_4 \begin{matrix} [1]C \begin{matrix} \diagup [C_6H_4[4,N(CH_3)_2]_2 \\ \diagdown \end{matrix} \\ [2]COO \end{matrix}$ Schmp. 190⁰, wird durch Condensation von Phtalsäureanhydrid und Dimethylanilin mit ZnCl₂ erhalten. Ersetzt man bei dieser Reaction Phtalsäureanhydrid durch Phtalylechlorid, so entsteht zugleich eine isomere Verbindung, das sog. *Phtalgrün*, wahrscheinlich ein Phenylanthracenderivat (A. 206, 93).

Triphenylcarbinol-m-carbonsäure, Schmp. 161⁰, und Triphenylcarbinol-p-carbonsäure, Schmp. 200⁰, bilden sich bei der Oxydation von Diphenylm-tolylmethan und Diphenyl-p-tolylmethan mit Chromsäure in Eisessig, letztere auch durch Oxydation von p-Diphenylmethyl-benzaldehyd (S. 359) und von Triphenylmethan-p-carbonsäure (S. 360) (B. 16, 2369; 26, 3081).

Phenyl-p-tolylphtalid, aus Acetyl-o-benzoylbenzoësäure, Toluol und Aluminiumchlorid (B. 14, 1867). Isomere methylirte Diphenylphtalide wurden durch Oxydation von Diphenyl-m- und -p-xylylmethan (S. 347) erhalten. Ditolylphtalid, Schmp. 116⁰.

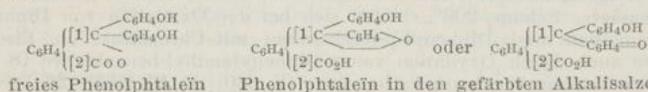
Carboxylderivate der Oxytriphenylcarbinole. Von besonderer Bedeutung sind die Abkömmlinge des Phtalids mit zwei Phenolresten, die von Baeyer 1871 entdeckten sog. **Phtaleine**, zu denen technisch werthvolle Farbstoffe gehören. Den Uebergang von dem Diphenylphtalid zu den Phtaleinen bildet das:

Benzolphenolphtalid $C_6H_4 \begin{matrix} [1]C \begin{matrix} \diagup C_6H_4OH \\ \diagdown \end{matrix} \\ [2]COO \end{matrix}$ Schmp. 155⁰, das aus o-Benzoylbenzoësäure, Phenol und Zinnchlorid entsteht (B. 13, 1608). Benzolresorcinphtalid Schmp. 175⁰, Benzolpyrogallolphtalid Schmp. 189⁰ (B. 14, 1859).

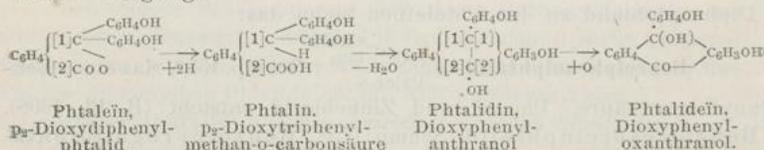
Die **Phtaleine** entstehen durch Condensation von Phtalsäureanhydrid (1 Mol.) und Phenolen (2 Mol.) mit conc. Schwefelsäure, oder Zinnchlorid bei 120⁰, oder mit wasserfreier Oxalsäure bei 115⁰. Die mit zwei- und mehrwerthigen Phenolen gebildeten Phtaleine erleiden meist Anhydridbildung durch Austritt von Wasser aus zwei Phenolhydroxylen, die an verschiedenen Benzolresten stehen (A. 212, 347). Auch bei der Condensation von Phtalsäureanhydrid und Phenol entsteht neben dem p₂-Dioxydiphenylphtalid oder Phenolphtalein das Anhydrid des o₂-Dioxydiphenylphtalids, das sog. *Fluoran*. Diese Phtaleinanhydride, deren einfachstes das *Fluoran* ist, enthalten einen dem Xanthonring ähnlichen Ring.

Die freien Phtaleine sind meist farblose, krystallinische Körper, die sich in verdünnten Alkalien auflösen unter Bildung stark gefärbter Flüssigkeiten. Durch Säuren, selbst durch CO_2 , werden die Phtaleine aus diesen Lösungen abgeschieden. Durch Zusatz concentrirter Alkalilauge verschwinden die Färbungen, beim Verdünnen mit Wasser erscheinen sie wieder.

Um die Aehnlichkeit der Phtaleine mit den Aurinen oder Rosanilinen in der Formel hervortreten zu lassen, nimmt man an, dass zwar die freien farblosen Phtaleine den Lactonring enthalten, aber in ihren gefärbten Alkalisalzlösungen der Lactonring nicht mehr vorhanden ist, sondern das Methankohlenstoffatom und ein Sauerstoffatom sich mit dem einen Benzolrest in chinoïder Bindung befinden, eine Ansicht, die durch die Gewinnung des Phtaleinoxims (s. u.) gestützt wird:



Durch Reduction gehen die Phenolphtaleine in Oxytriphenylmethancarbonsäuren über, die sog. *Phtaline* (S. 360), aus denen sich durch conc. Schwefelsäure Oxyphenylanthranolabkömmlinge, die sog. *Phtalidine*, bilden. Durch Oxydation werden die Phtalidine in *Phtalideine* oder Oxyphenyloxanthranolabkömmlinge verwandelt. Am Beispiel des Phenolphtaleins veranschaulicht das folgende Schema diese Uebergänge:



Phenolphtalein, p_2 -Phtalein, p -Dioxydiphenylphtalid $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_4$ (Constitution s. o.) schmilzt bei 250° , bildet aus Alkohol krystallisirt farblose, in Wasser fast unlösliche Krystallkrusten, die sich in Alkalien mit fuchsinrother Farbe lösen. Es dient als Indicator in der Alkalimetrie, namentlich zur Bestimmung von CO_2 mittelst Baryt (B. 17, 1097). Es entsteht aus p_2 -Diamidodiphenylphtalid mit salpetriger Säure, aus dem entsprechenden Phtalin (s. o.) durch Oxydation in alkalischer Lösung an der Luft, oder mit Ferricyankalium oder Kaliumpermanganat, und wird durch Condensation von Phtalsäureanhydrid und Phenol mit conc. Schwefelsäure oder Zinnchlorid bei 115 – 120° dargestellt. Als Nebenproduct entsteht hierbei das in Alkalilauge unlösliche o_2 -Dioxydiphenylphtalidanhydrid (A. 202, 68). Durch Kochen mit Alkalilauge und Zinkstaub wird das Phtalein zu Phtalin (s. o. und S. 360) reducirt, beim Schmelzen mit Kali in p_2 -Dioxybenzophenon und Benzoësäure gespalten.

Lactonabkömmlinge des Phenolphthaleïns: Diacetylphenolphthaleïn, Schmp. 143°. Phenolphthaleïnanilid $C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} [1]C \leftarrow (C_6H_4.OH)_2 \\ [2]CO.NC_6H_5 \end{array} \right.$, Schmp. 279° (B. 26, 3077). Tetrabromphthaleïn $C_{20}H_{10}Br_4O_4$ schmilzt bei 220–230° unter Zersetzung.

Chinoïde Abkömmlinge des Phenolphthaleïns sind die gefärbten Alkalisalze, ferner das Phenolphthaleïnoxim $C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} [1]C \leftarrow C_6H_4.OH \\ [2]CO_2H \end{array} \right. \leftarrow C_6H_4=N.OH$ ein gelbes Krystallpulver, das bei 212° unter Zersetzung schmilzt und durch Einwirkung von Hydroxylamin auf eine alkalische Phenolphthaleïnlösung entsteht. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zerfällt das Oxim in p-Oxy-o-benzoylbenzoesäure und p-Amidophenol (B. 26, 172). Tetrabromphthaleïnoxim (B. 26, 2260).

Fluoran, o₂-Phenolphthaleïnanhydrid $C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} [1]C \leftarrow \begin{array}{l} C_6H_4[2] \\ C_6H_4[2] \end{array} \\ [2]COO \end{array} \right.$ Schmp. 173–175°, entsteht neben p₂-Phenolphthaleïn bei der Condensation von Phtalsäureanhydrid und Phenol. Durch Reduction geht das Fluoran in Hydrofluoransäure (S. 360), durch Destillation über Zinkstaub in Diphenylenphenylmethan über (B. 25, 3586). Anil $C_6H_5 \left\{ \begin{array}{l} [1]C \leftarrow (C_6H_4)_2O \\ [2]CO.N.C_6H_5 \end{array} \right.$, Schmp. 242° (B. 27, 2793). Tribromfluoran $C_{20}H_{19}Br_3O_3$, Schmp. 298–300°, wird durch Einwirkung von PBr₅ auf Fluoresceïn erhalten und geht durch Reduction mit alkoholischer Natronlauge und Zinkstaub in Hydrofluoransäure über (B. 25, 1388).

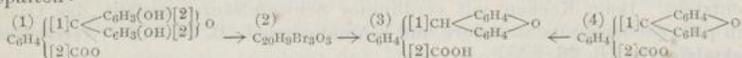
Als Fluoresceïne bezeichnet man die o-Phtaleïnanhydride, die durch Condensation von Phtalsäureanhydriden mit Resorcin entstehen und sich durch prachtvolle Fluorescenz, besonders ihrer alkalischen Lösungen, auszeichnen (Baeyer, A. 183, 1).

Phtalsäureanhydrid kann man auch durch die Anhydride aliphatischer Dicarbonsäuren ersetzen. Bernsteinsäure-, Maleïnsäure-, Citraconsäureanhydrid liefern mit Resorcin condensirt die entsprechenden Fluoresceïne; vgl. auch Naphtalsäure S. 405 (B. 15, 883; 18, 2864; 24, R. 763; 26, R. 542).

Fluoresceïn, Resorcinphthaleïn $C_{20}H_{12}O_5$ wird durch Erhitzen von Phtalsäureanhydrid (2 Th.) mit Resorcin (7 Th.) für sich auf 200°, oder mit wasserfreier Oxalsäure (B. 17, 1079) auf 110–117° erhalten. Es bildet aus alkalischer Lösung gefällt gelbrothe Flocken $C_{20}H_{14}O_6$, die leicht Wasser verlieren und in $C_{20}H_{12}O_5$ übergehen, das aus Alkohol, indem es sich mit gelbrother Farbe und grüner Fluorescenz löst, als dunkelrothes Pulver gewonnen wird. Die alkalische Lösung ist dunkelroth, wird beim Verdünnen gelb und zeigt dann eine prachtvolle grüne Fluorescenz. Durch Reduction geht das Fluoresceïn in Fluorescin (S. 360), mit PCl₅ in Fluoresceïnchlorid, p₂-Dichlorfluoran (s. Rhodamine S. 365) über (A. 183, 18).

Baeyer schrieb dem Fluoresceïn die Constitutionsformel $C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} [1]C \leftarrow (C_6H_4.OH)_2 \\ [2]COO \end{array} \right.$ zu. Man war anfangs geneigt anzunehmen, dass der

Phthalsäurerest die beiden m-Wasserstoffatome [5] in den Resorcinmolekülen ersetzt. R. Meyer wies nach, dass das Fluorescein ein Dioxyderivat des o-Phenolphthaleinhydrids ist, dem er deswegen den Namen *Fluoran* (S. 363) gab, dass also der Phthalsäurerest jedenfalls zu je einer Hydroxylgruppe der Resorcinmoleküle in o-Stellung steht, zwischen diesen Hydroxylgruppen findet Anhydridbildung statt. R. Meyer wandelte das Fluorescein (1) mit PBr_5 in Tribromfluoran (2) um, das ebenso wie Fluoran (4) selbst durch Reduction in Hydrofluoransäure (3) übergeht. Fluorescein und Fluoran enthalten einen dem Xanthonring nahestehenden Ring; in der That lässt sich die Hydrofluoransäure (S. 360) in Xanthon und Benzol spalten:



Die starke Färbung des Fluoresceins selbst veranlasste Bernthsen und nach ihm andere, dem freien Fluorescein und seinen gefärbten Abkömmlingen eine chinöide Constitution (s. Phenolphthalein) zuzuschreiben und von der Lactonformel des Fluoresceins nur die ungefärbten Verbindungen abzuleiten. Das Fluorescein und seine gefärbten Abkömmlinge sind durch diese Auffassung mit den Aurinen und Rosanilinen in Beziehung gebracht.

Schmilzt man Fluorescein mit Aetznatron, so zerfällt es in Resorcin und Monoresorcinphthalein oder Dioxybenzoylbenzoesäure, letztere giebt mit Brom in Eisessig Dibromdioxybenzoylbenzoesäure, die mit rauchender Schwefelsäure in Dibromxanthopurpurin übergeht und auch aus Eosin entsteht. Daraus folgt, dass das Monoresorcinphthalein 2,4-Dioxy-o-benzoylbenzoesäure ist, denn, wenn es 2,6-Dioxy-o-benzoylbenzoesäure wäre, so könnte eine Anthrachinoncondensation nicht stattfinden (Heller, B. 28, 314).

Lactonabkömmlinge des Fluoresceins: **Fluoresceinanilid** $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{NO}_4$. Dimethyläther des Anilids, farblos, Schmp. 207°, geht durch Kochen mit Schwefelsäure in farblosen Fluoresceindimethyläther, Schmp. 198°, über (B. 28, 396).

Chinöide Abkömmlinge des Fluoresceins: **Fluoresceincarboxylaethyläther**, Schmp. 247°, entsteht durch Oxydation von Fluoresceinaethyläther, Schmp. 196° (S. 360), und bildet grün schillernde Krystalle. Mit Alkoholat und Bromäthyl geht der Fluoresceincarboxylaethyläther in den bei 159° schmelzenden gefärbten **Diethyläther** über, dunkelgelbe Nadeln. **Dimethyläther**, Schmp. 208°, aus Fluorescein mit methylalkoholischem Kali und Jodmethyl (B. 28, 396).

Substituirte Fluoresceine. Während das Fluorescein selbst als Farbstoff nicht brauchbar ist, kann man aus ihm durch Einführung von Halogenen und von Nitrogruppen Farbstoffe von auffällender Schönheit darstellen. Geht man dabei vom Fluorescein aus, so findet die Substitution in den Resorcinresten statt.

Eosin, Tetrabromfluorescein $\text{C}_{20}\text{H}_8\text{Br}_4\text{O}_5$, aus Fluorescein in Eisessig mit Brom. Gelbrothe Krystalle aus Alkohol. Kalium- und Natriumsalz bilden die wasserlöslichen Eosine des Handels, die Wolle und Seide prachtvoll roth färben, letztere mit gelbrother Fluorescenz (1873 Caro).

Erythrosin, Tetrajodfluorescein $\text{C}_{20}\text{H}_8\text{J}_4\text{O}_5$.

Safrosin, Eosinscharlach, Dibromdinitrofluorescein $\text{C}_{20}\text{H}_8\text{Br}_2(\text{NO}_2)_2\text{O}_5$ entsteht aus Dinitrofluorescein mit Brom und aus Di- oder Tetrabromfluorescein mit Salpetersäure (A. 202, 68).

Um zu den im Phtalsäurerest substituirten Fluoresceïnen zu gelangen, condensirt man gechlorte Phtalsäureanhydride mit Resorcin (Noelting). Aus den gechlorten Fluoresceïnen stellt man die gleichzeitig in den Resorcinresten gebromten und geiodeten Fluoresceïne dar:

Phloxine, *Tetrabromdichlor- und Tetrabromtetrachlorfluoresceïn* $C_{20}H_4Cl_4Br_4O_7$, *Rose bengale*, *Tetraiodtetrachlorfluoresceïn*.

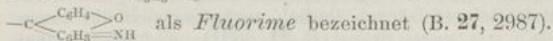
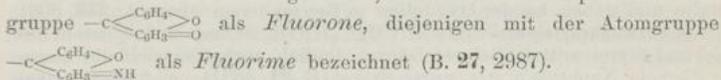
Auch *Brenzcatechin* (B. 22, 2197), *Hydrochinone*, *Orcine*, *Phloroglucin* hat man mit Phtalsäureanhydrid condensirt.

Pyrogallolphtaleïn, *Galleïn* $C_{20}H_{10}O_7$ entsteht durch Erhitzen von Phtalsäureanhydrid mit Pyrogallussäure auf 200°. Grün schillernde Krystalle, die sich in Alkohol und in Alkalien mit dunkelrother Farbe lösen, ein Alkaliüberschuss färbt die Lösung blau. Concentrirte Schwefelsäure verwandelt das Galleïn in *Coeruleïn* (A. 209, 249).

Rhodamine nennt man die Phtaleïne des m-Amidophenols und seiner Abkömmlinge; sie sind ähnlich wie das Fluoresceïn constituirte prachtvolle rothe Farbstoffe. Das einfachste Rhodamin entsteht durch Erhitzen von Phtalsäureanhydrid und m-Amidophenolchlorhydrat mit conc. Schwefelsäure auf 190° (B. 21, R. 682).

Weit stärker gefärbt als das Chlorhydrat, dieses einfachsten Rhodamins, sind die *alkyilirten Rhodamine*, die 1) durch Erhitzen des einfachen Rhodaminchlorhydrats mit Alkyljodiden, 2) leichter durch Condensation von alkyilirten und phenyilirten m-Amidophenolen mit Phtalsäureanhydrid (B. 21, R. 682, 920; 22, R. 788), 3) durch Erhitzen von Fluoresceïnchlorid, Schmp. 252°, dem Einwirkungsproduct von PCl_5 auf Fluoresceïn, mit Dialkylaminen (B. 22, R. 625, 789) erhalten werden. Anisoline, Alkyläther der Rhodamine (?) s. B. 25, R. 866. *Succinrhodamin*, aus Bernsteinsäureanhydrid und m-Amidophenol (B. 23, R. 532).

Was über die Constitution des Fluoresceïns bemerkt wurde, gilt auch für die Rhodamine. Man kann die Namengebung der Fluoresceïne und Rhodamine einheitlich gestalten, wenn man die Körper mit der Atomgruppe



IV. Diphenyläthangruppe.

Vom Diphenylmethan leiten sich homologe Reihen, abgesehen von der Substitution in den Benzolresten, einmal dadurch ab, dass H-Atome des Methanrestes durch Alkylgruppen ersetzt werden: Diphenylmethyl, Diphenyldimethyl, Diphenyläethyl, Diphenylpropylmethan u. s. w., andrerseits dadurch, dass sich zwischen die beiden Benzolreste neue C-Atome einschieben: ω,ω -Diphenyläethan oder Dibenzyl, ω,ω -Diphenylpropan, ω,ω -Diphenylbutan, ω,ω -Diphenylpentan u. s. w. Eine scharfe Gliederung gestattet die ungleichmässige experimentelle Ausarbeitung des Stoffes nicht. Es ist im Fölgenden die Gruppe des α -Diphenyläethans oder Diphenylmethylmethans vorangestellt, deren Glieder sich im Verhalten an das Diphenylmethan und dessen Derivate

anschiessen, daneben aber in mannigfachen genetischen Beziehungen zur Dibenzylgruppe stehen; vgl. Benzilsäure, Diphenylacetaldehyd, Stilben, Tolan. Darauf folgt die wichtige Gruppe des Dibenzyls oder sym. Diphenyläthans, weiterhin die ω,ω -Diphenylpropan-, -butan-, -pentan-, -hexangruppe. Mit den Grundkohlenwasserstoffen der einzelnen Gruppen sind die in den Benzolresten oder in der Seitenkette alkyl- oder phenylsubstituirtten Abkömmlinge verknüpft, auf die gesättigten folgen jeweilig die ungesättigten Kohlenwasserstoffe.

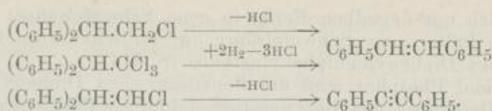
A. **as-Diphenyläthanderivate** entstehen allgemein durch Condensation von Aldehyd, gechlorten Aldehyden, Glyoxylsäure u. a. mit Benzolkohlenwasserstoffen, Phenolen oder tertiären Anilinen, ähnlich wie Diphenylmethane (S. 338) sich mittelst Methylal, Methylenjodid u. s. w. bilden: $\text{CH}_3\text{CHO} + 2\text{C}_6\text{H}_6 \longrightarrow \text{CH}_3\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 + \text{H}_2\text{O}$. Durch Oxydation geben alle hierher gehörigen Substanzen Benzophenon oder dessen Derivate.

as-Diphenyläthan ($\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHCH}_3$, Sdep. 269° (145° bei 13 mm), entsteht aus Benzol und Paraldehyd mit gekühlter Schwefelsäure, ferner aus Aethylidenchlorid CH_3CHCl_2 , s-Bromäethylbenzol $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHBrCH}_3$ oder Styrol mit Benzol und Al_2Cl_6 . Durch Chromsäuremischung wird das as-Diphenyläthan unter Abspaltung der Methylgruppe zu Benzophenon (S. 341) oxydirt; Einwirkung von Aluminiumchlorid s. B. 27, 3238. Durch Einwirkung von Salpetersäure wird das as-Diphenyläthan nicht in den Benzolresten, sondern in der Seitenkette nitriert: es entstehen Diphenyläthylenglycolmononitrit ($\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2\text{ONO}$, Schmp. 100°, Diphenylvinylnitrit ($\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}=\text{CH}\text{ONO}$, Schmp. 86°, und ein bei 148–149° schmelzendes Dininitrit, das vielleicht ein Diphenyläthylenabkömmling ist. Die drei Verbindungen besitzen ein grosses Krystallisationsvermögen, sie bilden gelbe Krystalle und gehen bei der Oxydation in Benzophenon über (A. 233, 330).

as-Phenolphenyläthan $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$, Schmp. 58°, entsteht aus Phenol und Styrol mittelst Schwefelsäure; ähnlich verhalten sich die homologen Phenole, Naphtole u. s. w. gegen Styrol (B. 24, 3891). as-Diphenoläthan ($\text{C}_6\text{H}_4\text{OH})_2\text{CHCH}_3$, Schmp. 122°, aus Aldehyd mit Phenol (B. 19, 3009).

as-Diphenylmonochloräthan ($\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHCH}_2\text{Cl}$, Oel, Diphenyldichloräthan ($\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHCHCl}_2$, Schmp. 80°, Diphenyltrichloräthan ($\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHCCl}_3$, Schmp. 64°, bilden sich aus Mono-, Di- und Trichloracetaldehyd (Chloral) mit Benzol und Schwefelsäure. Mit Alkali entstehen aus diesen Substanzen durch HCl-Abspaltung:

as-Diphenyläthylen ($\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}:\text{CH}_2$, Schmp. 40°, Sdep. 277°, welches auch aus as-Dibromäthylen CBr_2CH_2 mit Benzol und Al_2Cl_6 gewonnen wird, Diphenylmonochloräthylen ($\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}:\text{CHCl}$, Schmp. 42°, Sdep. 298°, und Diphenyldichloräthylen ($\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}:\text{CCl}_2$, Schmp. 80°, Sdep. 316°, das sich auch unter den Condensationsproducten von Chloral mit Benzol durch Aluminiumchlorid findet (B. 26, 1955). Erhitzt man das Diphenylmonochloräthan für sich, so entsteht unter gleichzeitiger HCl-Abspaltung und Umlagerung: *Stilben* (S. 368). Aehnlich entsteht durch Behandlung von Diphenyltrichloräthan mit Zinkstaub und Alkohol Stilben durch Reduction und Umlagerung. Aus Diphenylmonochloräthylen entsteht beim Erhitzen mit Natriumäthylatlösung, neben Diphenylvinyläthyläther ($\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}:\text{CHOC}_2\text{H}_5$, durch Umlagerung *Tolan* (S. 369):



Diese Umlagerungsreactionen sind auch auf eine Reihe substituierter Diphenylmono- und -trichloräthane und Diphenylmonochloräthylene ausgedehnt worden (A. 279, 319; B. 26, R. 270).

Der Diphenylvinyläther giebt durch Verseifen mit Eisessig und Salzsäure statt des Diphenylvinylalkohols den Diphenylacetaldehyd $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}\cdot\text{CHO}$, Sdep. 168—172° (28 mm), Oxim, Schmp. 120°, der sich indessen in mancher Beziehung den Oxymethylenverbindungen (I, 283, II, 312) analog verhält, z. B. giebt er durch Oxydation nicht die Säure, sondern unter Abspaltung der CHO Gruppe Benzophenon (B. 24, 1780; 25, 1781). Der Diphenylacetaldehyd entsteht auch aus den Hydrobenzofinen durch wasserentziehende Mittel neben deren Anhydriden (S. 370):



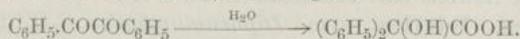
durch eine den eben angeführten Umlagerungen der *as*-Diphenylchloräthane und -äthylene entgegengesetzte Atomverschiebung, welche an die Pinakolinumlagerung der Pinakone (I, 292) erinnert (vgl. Benzilsäureumlagerung).

Diphenylessigsäure $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHCOOH}$, Schmp. 146°, entsteht aus ihrem Nitril, sowie durch Reduction von Benzilsäure mit HJ-Säure und Phosphor in Eisessiglösung (A. 275, 84). Methyl-ester, Schmp. 60°, Aethyl-ester, Schmp. 58°. Durch Oxydation bildet die Säure Benzophenon, durch Erhitzen mit Natronkalk: Diphenylmethan.

Diphenylessigsäurenitril $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHCN}$, Schmp. 72°, Sdep. 184° (12 mm), wird synthetisch aus Diphenylbrommethan mit $\text{Hg}(\text{CN})_2$ und durch Condensation von Mandelsäurenitril $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OH})\text{CN}$ und Benzol mittelst Zinn-tetrachlorid gewonnen (B. 25, 1615). Der Wasserstoff der CH Gruppe lässt sich leicht durch den Benzylrest, aber nur schwierig durch Alkylreste ersetzen (A. 275, 87). Durch Einwirkung von Jod auf die Natriumverbindung entsteht Tetraphenylbersteinsäurenitril (S. 376).

Tetra-nitrodiphenylessigsäure $[(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3]_2\text{CHCOOH}$ wird in Form ihres Aethyl-esters, Schmp. 154°, aus Dinitrophenylacetessig- oder -malonsäure-ester (S. 256, 257) mit *o,p*-Dinitro-brombenzol unter Verdrängung der COCH_3 -bez. $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ -Gruppe erhalten und entsteht auch direct durch Einführung des Dinitrophenylrestes in Dinitrophenylessigester (S. 202). Der Ester bildet mit Kalium und Natrium metallglänzende Salze, die sich in Alkohol und Wasser mit dunkelblauer Farbe lösen; vgl. das ähnliche Verhalten von Tetra-nitrodiphenylmethan $[(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3]_2\text{CH}_2$ und Trinitrotriphenylmethan $(\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{CH}$ (S. 339, 348) (B. 21, 2476).

Benzilsäure, Diphenylglycolsäure $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}(\text{OH})\text{COOH}$, Schmp. 150°, entsteht aus Diphenylessigsäure mit Brom und Wasser und durch eine intramolekulare Atomverschiebung aus Benzil beim Erwärmen mit alkoholischem Kali oder Schmelzen mit KOH. Man stellt sie am besten dar durch Kochen von Benzoin (S. 371) mit wässrigem Kali unter Durchleiten von Luft als Oxydationsmittel (B. 19, 1868) (vgl. I, 46, 311):



Durch Erhitzen über ihren Schmp. färbt sich die Benzilsäure blut-

roth und löst sich mit derselben Farbe in conc. Schwefelsäure; durch die Einwirkung von kalter conc. Schwefelsäure auf die Benzilsäure bilden sich Abkömmlinge des Diphenylendiphenyläthans (S. 414).

Mit HJ und Phosphor wird die Benzilsäure zu Diphenylessigsäure reducirt, beim Destilliren des Baryumsalzes bildet sie Benzhydrol (S. 340), durch Oxydation Benzophenon.

Aehnlich wie die Benzilsäure bilden sich *Antsilsäure* $(\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4)_2\text{C}(\text{OH})\text{COOH}$, *Cuminalsäure* $(\text{C}_3\text{H}_7\text{-C}_6\text{H}_4)_2\text{C}(\text{OH})\text{COOH}$, *Hexamethoxybenzilsäure* $[(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_4]_2\text{C}(\text{OH})\text{COOH}$ aus den entsprechenden Benzilen (S. 373).

Homolog mit der Diphenylessigsäure ist die β,β -Diphenylpropionsäure $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHCH}_2\text{COOH}$, Schmp. 149°, welche durch Anlagerung von Benzol an Zimmtsäure mittelst Schwefelsäure in ähnlicher Weise wie Phenoldiphenyläthan aus Styrol und Phenol (S. 366) entsteht. Sie wird durch weitere Einwirkung von Schwefelsäure zu γ -Phenylhydrindon (S. 384) condensirt. Ebenso wie die Diphenylpropionsäure werden Phenyltolyl-, Phenylxylyl-propionsäure u. a. gewonnen (B. 26, 1579). Durch Oxydation mit Permanganat geben diese Säuren Benzophenon, Phenyltolylketon, Phenylxylylketon u. s. f.

Triphenylessigsäure $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}\cdot\text{CO}_2\text{H}$ ist eine sehr schwache Säure, die bei 264° u. Zers. in Triphenylmethan und CO_2 schmilzt; sie ist mit den früher beschriebenen Triphenylmethancarbonsäuren (S. 359, 360) isomer. Sie entsteht aus Trichloressigsäure mit Benzol und Aluminiumchlorid, ferner durch Leiten von CO_2 über Triphenylmethanalkalium (S. 347) bei 200°. Man stellt sie am besten aus ihrem Nitril $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}\cdot\text{CN}$, Schmp. 127°, dar, das aus Triphenylchlor- oder -brommethan (S. 349) mit $\text{Hg}(\text{CN})_2$ (A. 194, 260) oder durch Entamidiren des Hydrocyanpararosanilins (B. 26, 2225) gewonnen wird. p_3 -Triamidotriphenylessigsäurenitril, *Hydrocyanpararosanilin* wird aus den Pararosanilinsalzen durch Erwärmen mit Alkohol und Cyankalium gewonnen, ebenso entsteht aus den Rosanilinsalzen das *Hydrocyanrosanilin*. Die Chlorhydrate dieser Hydrocyanverbindungen zerfallen beim Erhitzen in HCl, HCN und die Rosanilinsalze.

B. Sym. Diphenyläthangruppe: Dibenzyl, sym. *Diphenyläthan* $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, Schmp. 52°, Sdep. 284°, entsteht 1) aus Benzylchlorid $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$ mit Na oder Kupfer; 2) aus Äthylenchlorid oder ω -Chloräthylbenzol (A. 235, 155) mit Benzol und Al_2Cl_6 ; 3) aus seinen sauerstoffhaltigen Abkömmlingen, Benzoin u. a., sowie aus den ungesättigten Kohlenwasserstoffen Stilben und Tolan durch Reduction mit HJ-Säure.

Beim Erhitzen auf 500° bildet das Dibenzyl: Stilben und Tolan (s. auch Phenanthren S. 410); durch Oxydation mit CrO_3 oder KMnO_4 wird es sogleich in Benzoösäure übergeführt. Durch Nitriren von Dibenzyl entstehen zwei Dinitrodibenzyle: das *p,p*-Dinitrodibenzyl, Schmp. 179°, bildet sich auch aus *p*-Nitrobenzylchlorid mit Zinnchlorür (A. 238, 273; B. 20, 909).

Homologe des Dibenzyls, wie α,β -Phenyltolylpropan $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$, α,β -Phenylxylylpropan entstehen durch Anlagerung der homologen Benzole an Styrol (S. 261) (B. 23, 3269). *Diphenyldimethyläthan* $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$, Schmp. 123°, entsteht aus β -Halogenaethylbenzol $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHXCH}_3$ mit Natrium oder Zinkstaub (B. 26, 1710).

Stilben, Toluylen, sym. *Diphenyläthylen* $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}:\text{CHC}_6\text{H}_5$, Schmp. 124°, Sdep. 306°, krystallisirt in grossen glänzenden (α,β -Form,

glän-
gro-
Zeit-
sich-
Erh-
Des-
alde-
phen-
dure-
J. pr-
1776-
dun-
phen-

unte-
drob-
säure-
auf 3-
Beim-

Benz-
mit 6-
chlor-
26, 6-
benzyl-
Schm-
280-
produ-
Disul-
verbi-
CHC₆H₅-
CHC₆H₅-
phen-
farbst-
ducte-

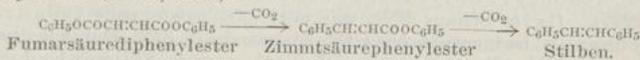
Stilbe-
phen-
mit N-

Tolan-
aus D-
89°, s-

-tetra-
nehme-
(S. 37-

RI

glänzen), monoklinen Blättern oder Prismen. Es entsteht bei einer grossen Reihe von Reactionen und gehört zu den schon längere Zeit bekannten aromatischen Substanzen (Laurent 1844). Es bildet sich 1) durch Destillation von Benzylsulfid und Benzyldisulfid; 2) durch Erhitzen von polymerem Thiobenzaldehyd (S. 174) auf 150° oder Destillation von Trithiobenzaldehyd mit Cu (B. 25, 600); 3) aus Benzaldehyd oder Benzalchlorid mit Na; 4) aus gechlorten asymm. Diphenyläthanderivaten, wie $(C_6H_5)_2CH.CH_2Cl$ (S. 366), $(C_6H_5)_2CH.CCl_3$, durch Erhitzen oder mittelst Zinkstaub unter Umlagerung (B. 7, 1409; J. pr. 47, 44); 5) aus Stilbendihalogeniden mit Cu oder KSH (B. 24, 1776) oder CNK (B. 11, 1219); bemerkenswerth ist ferner 6) die Bildung von Stilben durch Destillation von Fumar- oder Zimmtsäurephenylester (B. 18, 1945):



Mit HJ-Säure erhitzt bildet Stilben: Dibenzyl; Halogene addiren sich unter Bildung von Stilbendihalogeniden, Halogenwasserstoffestern der Hydrobenzöine (S. 370). Durch Chromsäure wird Benzaldehyd und Benzoesäure gebildet. Durch mehrstündiges Erhitzen des Stilbens mit Schwefel auf 250° wird es in Thionessal, Tetraphenylthiophen (s. d.), übergeführt. Beim Glühen liefert es Phenanthren (S. 410).

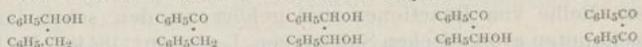
Im Benzolrest substituirte Stilbene werden aus substituirten Benzyl- und Benzalchloriden gewonnen; so entsteht aus o-Chlorbenzalchlorid mit Cu: o,o-Dichlorstilben $(ClC_6H_4.CH)_2$, Schmp. 97°, aus Chlornitrobenzalchlorid mit alkoholischem Kali Dichlordinitrostilben, Schmp. 294° (B. 25, 79; 26, 640). Durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf o- und p-Nitrobenzalchlorid entstehen je zwei physikalisch isomere o,o-Dinitrostilbene, Schmp. 126° und 196°, und p,p-Dinitrostilbene, Schmp. 210—216° und 280—284° (B. 21, 2072; 23, 1959; 26, 2232). Das hochschmelzende Hauptproduct giebt durch Reduction p,p-Diamidostilben, Schmp. 227°, dessen Disulfosäuren durch Diazotiren und Combiniren mit Phenol eine Tetraverbindung, das *Brillantgelb*, liefert. Das Monaethylderivat des letzteren: $\begin{array}{c} CHC_6H_5(SO_2H)N:NC_6H_4OH \\ CHC_6H_5(SO_2H)N:NC_6H_4OC_2H_5 \end{array}$ bildet den substantiven Baumwoll-Farbstoff *Chryso-phenin* (B. 27, 3357). Weitere Farbstoffe s. B. 22, R. 311 (vgl. a. Benzidin-farbstoffe S. 334). o,o-Dioxystilben, Schmp. 92°, entsteht neben andern Producten aus Salicylaldehyd beim Kochen mit Zinkstaub und Eisessig (B. 24, 3175).

Tolan, *Diphenyläcetylen* $C_6H_5C:CC_6H_5$, Schmp. 60°, entsteht aus Stilbendibromid beim Kochen mit alkoholischem Kali, ferner neben Diphenylvinyläther (S. 366) aus as-Diphenylchloraethylen $(C_6H_5)_2C:CHCl$ mit Natriumalkoholat.

Glatter verläuft nach der letzteren Methode die Bildung substituirter Tolane: Dimethyltolan, Schmp. 136°, Dimethoxytolan, Schmp. 145°, entstehen aus Ditolyl- und Dianisylchloraethylen (A. 279, 324). o, o-Dichlortolan, Schmp. 89°, aus o, o-Dichlorstilbendichlorid.

Die Tolane addiren 2 und 4 Halogenatome und geben Tolandi- und -tetrachloride (S. 374); durch Einwirkung von Eisessig und Schwefelsäure nehmen sie flie Elemente des Wassers auf unter Bildung von Desoxybenzöinen (S. 371) (vgl. I, 91).

1. Alkohole und Ketone des Dibenzyls:



Stilbenhydrat, Desoxybenzoïn, Hydrobenzoïn, Benzol, Benzil.

Stilbenhydrat, *Toluylenhydrat* $C_6H_5.CH(OH).CH_2.C_6H_5$, Schmp. 62° , entsteht durch Reduction mit Natriumamalgam aus

Desoxybenzoïn, *Benzylphenylketon* $C_6H_5.CH_2.COC_6H_5$, Schmp. 60° , Sdep. 314° . Es wird durch Destillation von α -toluylsaurem mit benzoësaurem Kalk, aus α -Toluylsäurechlorid mit Benzol und Al_2Cl_6 , durch Reduction von Benzoïn mit Zink und Salzsäure (B. 21, 1296), von Chlorobenzil und von Benzil (B. 26, R. 585) mit HJ-Säure, ferner durch Erhitzen von Monobromstilben (S. 375) mit Wasser auf $180-190^{\circ}$ erhalten. Ein H-Atom der Methylengruppe des Desoxybenzoïns kann leicht durch Na und Alkyle vertreten werden, nicht aber das zweite (B. 21, 1297; 23, 2072). Methyl-, Isobutyl-, Cetyl-desoxybenzoïn schmelzen bei 58° , 78° , 76° (B. 25, 2237). Oxim Schmp. 98° ; das mit N_2O_3 entstehende Isonitrosodesoxybenzoïn ist identisch mit α -Benzilmonoxim (S. 372). Durch Reduction mit HJ-Säure bildet Desoxybenzoïn Dibenzyl, s. auch Stilbenhydrat.

Durch Nitriren von Desoxybenzoïn entsteht *o*-Nitrodesoxybenzoïn $C_6H_4(NO_2).CH_2.COC_6H_5$, das durch Reduction α -Phenylindol $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CH} \\ \text{NH} \end{matrix} CC_6H_5$ liefert. **Desoxytoluol** $CH_3.C_6H_4.CH_2.COC_6H_4.CH_3$, **Desoxyanisol** $CH_3OC_6H_4.CH_2.COC_6H_4.OCH_3$ entstehen aus den entsprechenden Tolanen (A. 279, 335, 339) (S. 369). Durch Einwirkung von $CSCl_2$ oder CS_2 und Kalilauge auf Desoxybenzoïne entstehen die sog. Desaurine, welche feurig goldgelbe Krystalle bilden und sich in Schwefelsäure mit violettblauer Farbe lösen. Die Constitution dieser Verbindungen ist noch nicht erkannt, das einfachste Desaurin hat die Zusammensetzung $C_6H_5.COC(CS)C_6H_5$ (B. 25, 1731, 2239).

Hydrobenzoïn, *Toluylenglycol* $C_6H_5.CH(OH).CH(OH).C_6H_5$ besitzt zwei asymmetrische C-Atome und tritt in zwei optisch inactiven Modificationen (A. 259, 100) auf: Hydrobenzoïn, Schmp. 134° , und Isohydrobenzoïn, Schmp. 119° . Beide entstehen neben Benzylalkohol aus Benzaldehyd mittelst Zink und Salzsäure oder Natriumamalgam, ferner aus Stilbenbromid oder -chlorid, wenn man diese mit essigsäurem oder benzoësaurem Silber in die Ester überführt und letztere mit alkoholischem NH_3 verseift. Mit essigsäurem Kali entsteht hauptsächlich Isohydrobenzoïn, mit oxalsäurem Silber Hydrobenzoïn. Neben wenig Isohydrobenzoïn entsteht Hydrobenzoïn durch Reduction von Benzoïn mit Na-amalgam (Darstellungsmethode) (A. 248, 36). Hydrobenzoïn ist in Wasser schwer löslich, krystallisirt in rhombischen Tafeln, sublimirt unzersetzt, sein Diacetyloxyester, Schmp. 134° , entsteht auch aus Benzaldehyd und Acetylchlorid mit Zinkstaub (B. 16, 636). Isohydrobenzoïn ist in Wasser leichter löslich und krystallisirt daraus in krystallwasserhaltigen, schnell verwitternden Prismen, sein Diacetyloxyester ist dimorph, Blättchen Schmp. 118° , Prismen Schmp. 106° . Durch Einwirkung von Schwefelsäure oder P_2O_5 entstehen aus beiden Hydrobenzoïnen neben Diphenylacetaldehyd $C_6H_5CH-O-CHC_6H_5$ (?) dimolekulare Anhydride $C_6H_5CH-O-CHC_6H_5$ (?) Schmp. 132° und 102° . Mit CrO_3 oder $KMnO_4$ geben beide Hydrobenzoïne: Benzaldehyd, mit Salpetersäure: Benzoïn (B. 24, 1776). Durch PBr_5 entsteht aus beiden dasselbe Stilbendibromid $C_6H_5.CHBr.CHBr.C_6H_5$, Schmp. 237° , welches auch aus Stilben und Dibenzyl mit Brom erhalten wird und mit alkoholischem Kali Monobromstilben (S. 374) und weiterhin Tolan

(S. 369) liefert. Mit PCl_5 bilden beide Hydrobenzoïne α - und β -Stilbendichlorid, Schmp. 192° und 93° ; die α -Verbindung entsteht auch aus Stilben mit Chlor in Chloroformlösung. Durch Erhitzen auf 200° geht die β - in die α -Verbindung über.

Diphenyloxaethylamin $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{NH}_2)\text{C}_6\text{H}_5$, Schmp. 161° , entsteht durch Reduction von Benzoïnnoxim (s. u.); ein isomeres Isodiphenyloxaethylamin, Schmp. 128° , wird aus den Condensationsproducten von Glycoll mit Benzaldehyd erhalten und durch N_2O_3 in Isohydrobenzoïn übergeführt (B. 28, 1866, 2524). Diphenylaethylendiamin, Stilbendiamin $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CH}(\text{NH}_2)\text{C}_6\text{H}_5$, Schmp. 91° , bildet sich durch Reduction von Benzildioxim mit Na und Alkohol (B. 26, R. 198).

Das Diäsoanhydrid eines o,o-Dioxyhydrobenzoïns $\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$ wird durch Reduction von Salicylaldehyd mit Zinkstaub und Eisessig in zwei Modificationen, Schmp. 68° und 114° , gewonnen (B. 24, 3175).

Benzoïn, ω -Oxybenzylphenylketon $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OH})\text{COC}_6\text{H}_5$, Schmp. 134° , entsteht durch Oxydation der Hydrobenzoïne mit Salpetersäure sowie durch Condensation zweier Mol. Benzaldehyd mittelst Cyanalkali in wässrig-alkoholischer Lösung.

Diese Reaction (Theoretisches s. B. 25, 293; 26, 60) lässt sich auch auf andere aromatische Aldehyde übertragen; die so entstehenden Ketonalkohole, wie Anisoïn $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{OH})\text{COC}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$, Cuminoïn u. s. w. aus Anisaldehyd, Cuminol (vgl. auch Furfurol, Phenylglyoxal), reduciren Fehling'sche Lösung, wobei sie zu den entsprechenden Benzilen oxydirt werden.

Durch Chromsäure wird das Benzoïn zu Benzaldehyd und Benzoësäure, durch HNO_3 zu Benzil oxydirt, durch nascirenden Wasserstoff zu Hydrobenzoïn reducirt. Beim Kochen mit alkoholischem Kali entsteht Hydrobenzoïn und Benzil, leitet man jedoch gleichzeitig Luft hinzu, so entsteht hauptsächlich Benzil, das weiterhin umgelagert wird in Benzilsäure (S. 367).

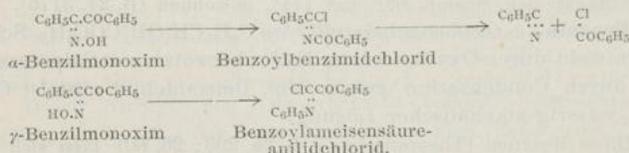
Benzoïnhydrazon, Schmp. 75° (J. pr. Ch. 52, 124); Phenylhydrazon, Schmp. 158° und 106° (B. 28, R. 788); Oxim, Schmp. 152° . Durch Alkohole mit HCl wird das Benzoïn alkylirt: Methylbenzoïn $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OCH}_3)\text{COC}_6\text{H}_5$, Schmp. 50° , Aethylbenzoïn, Schmp. 62° (B. 26, 2412).

Der Bromwasserstoffester des Benzoïns: Desylbromid $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHBrCOC}_6\text{H}_5$, Schmp. 55° , entsteht aus Desoxybenzoïn (s. u.) mit Brom und giebt mit Anilin Desylanilid, Benzoïnanilid $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{NHC}_6\text{H}_5)\text{COC}_6\text{H}_5$, Schmp. 99° , das auch durch Erhitzen von Anilin mit Benzoïn entsteht; beim Erhitzen mit HCl-Anilin auf 160° entsteht dagegen: Benzoïnanilanilid $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{NH}_2)\text{C}(\text{NC}_6\text{H}_5)_2$, Schmp. 125° , mit Anilin und Chlorzink bei höherer Temperatur: Diphenylindol $\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4$ (B. 26, 1336, 2640). Mit o-Di-
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}=\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$ aminen condensirt sich das Benzoïn zu Dihydrochinoxalin-, mit Harnstoffen und Thioharnstoffen (A. 248, 8) zu Glyoxalin-, mit Säurenitrilen zu Oxazolderivaten (s. d.). Ueber Condensationsproducte des Benzoïns mit Aceton s. B. 26, 65, mit Acetophenon S. 378.

Benzil, Dibenzoyl, Diphenylglyoxal $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCOC}_6\text{H}_5$, Schmp. 90° , Sdep. 347° , schöne gelbe Prismen, ist das am leichtesten zugängliche α -Diketon; es entsteht aus Stilbenbromid beim Kochen mit Wasser und Silberoxyd und wird aus Benzoïn durch Erwärmen

mit conc. Salpetersäure gewonnen. Das Osazon $(C_6H_5)_2C_2(NNHC_6H_5)_2$ Schmp. 225°, giebt durch Erhitzen Triphenylosotriazol (A. 232, 230; B. 26, R. 198). Durch Einwirkung von 1 Mol. Hydroxylamin auf Benzil entstehen zwei isomere Monoxime, α - Schmp. 134°, γ - Schmp. 113°.

Mit HCl und Eisessig, durch Erhitzen auf den Schmelzpunkt, oder Erhitzen mit Alkohol auf 100° geht das α - in γ -Monoxim über; ersteres bildet mit Hydroxylamin α -, letzteres γ -Benzildioxim (B. 22, 540, 709); über das Verhalten gegen Phenylhydrazin vgl. B. 26, 792, R. 52. Beim Erhitzen zerfallen beide Monoxime in Benzonitril und Benzoësäure. Interessant ist das Verhalten der Benzilmonoxime bei der sog. Beckmann'schen Oximumlagerung mittelst PCl_5 : α -Monoxim liefert dabei Benzoylbenzimidchlorid, das leicht in Benzonitril und Benzoylchlorid zerfällt, γ -Monoxim dagegen Benzoylameisensäureanilidchlorid:



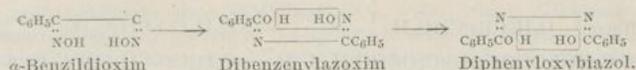
Es hat also im ersten Fall der Hydroxylrest mit dem Phenylrest, im zweiten mit dem Benzoylrest den Platz gewechselt, woraus man die oben angenommene Configuration der Monoxime gefolgert hat.

Durch Einwirkung von 2 Mol. Hydroxylamin auf Benzil entstehen zwei Benzildioxime, α - Schmp. 237°, β - Schmp. 207°; ein drittes γ -Dioxim, Schmp. 163°, entsteht aus γ -Benzilmonoxim. Am beständigsten ist das β -Dioxim, in welches die beiden anderen leicht übergehen. Unter bestimmten Bedingungen (A. 274, 33) lagert sich das γ - in α -Dioxim um.

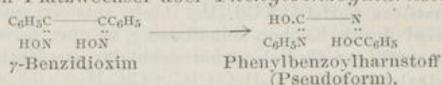
Mit Säureanhydriden entstehen drei verschiedene Ester: Benzildioximdiacetate, α - Schmp. 148°, β - Schmp. 124°, γ - Schmp. 114°; während α - und β -Diacetat mit Natronlauge zu den Oximen verseift werden, giebt γ -Acetat damit das Anhydrid $\begin{array}{c} C_6H_5C=N \\ \diagdown \\ C_6H_5C=N \end{array} > O$, *Diphenylfurazan* (s. d.), das auch aus allen drei Dioximen durch H_2O -Abspaltung entsteht; durch Oxydation mit alkalischem Ferridcyanalium geben alle drei Dioxime das Hyperoxyd $\begin{array}{c} C_6H_5C=N-O \\ | \\ C_6H_5C=N-O \end{array}$, Schmp. 114°, das beim raschen Destilliren in 2 Mol. Phenylcyanat zerfällt.

Ein geschlossenes Bild giebt auch hier das Verhalten der drei Dioxime bei der Beckmann'schen Umlagerung, welche durch die Annahme, dass die Oximhydroxyle stets mit den nächstliegenden Atomgruppen die Plätze wechseln, zu einem Formelausdruck der vorliegenden Isomerie führt (A. 274, 1):

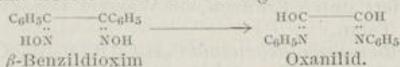
I. α -Benzildioxim liefert mit PCl_5 unter Platzwechsel erst des einen und dann auch des anderen Hydroxyls Chloride, welche in die Anhydride: *Dibenzenzylazoxim* (s. d.) und *Diphenylazobiazol* (s. d.) übergeführt werden können, deren Hydrate der Uebersichtlichkeit wegen im folgenden Schema angedeutet sind:



II. γ -Benzildioxim liefert in erster Phase ebenfalls Dibenzenylazoxim, durch zweimaligen Platzwechsel aber *Phenylbenzoylharnstoff*:



III. β -Dioxim liefert durch zweimaligen Platzwechsel *Oxanilid*:

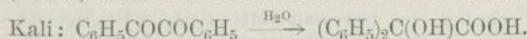


Nicht in Uebereinstimmung mit dieser Configuration der Dioxime ist der leichte Uebergang des γ -Diacetats in das Furazan, den man eher von dem α -Diacetat erwarten sollte.

Bemerkenswerth ist die Analogie der Benzildioxime mit den Osazonen des Dioxobernsteinsäureesters (I, 508). Auch die letzteren treten in drei Isomeren auf, von denen eines stabil, die beiden anderen labil sind, so dass die Annahme der gleichen Isomerieursache für beide Fälle nicht ausgeschlossen ist (B. 28, 64).

Beim Erhitzen mit Anilin auf 200° liefert Benzil: Benzilmonanil $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO} \cdot \text{C}(\text{NC}_6\text{H}_5)_2\text{C}_6\text{H}_5$, Schmp. 106°, bei Zugabe von P_2O_5 ; Benzildianil $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{NC}_6\text{H}_5)_2\text{C}(\text{NC}_6\text{H}_5)_2\text{C}_6\text{H}_5$, Schmp. 142° (B. 25, 2600; 26, R. 700). Als *o*-Diketon ist Benzil besonders zur Bildung heterocyclischer Ringe befähigt. Mit Aethylendiamin condensirt es sich zu einem *Dihydropyrazin*-derivat, mit Orthodiaminen zu *Chinoxalinen*, mit *o*-Amidodiphenylamin zu einer sog. *Stilbazoniumbase* (s. d.), mit Harnstoffen und Thioharnstoffen zu sog. *Ureinen* und *Diureinen*, mit Semicarbazid zu *Oxydiphenyltriazin* u. a. m. Durch Reduction mit HJ-Säure wird es in Desoxybenzoïn übergeführt, durch Chromsäure zu Benzoësäure oxydirt. Beim Stehen mit Cyankali und Alkohol erleidet es Spaltung in Benzoësäure und Benzaldehyd.

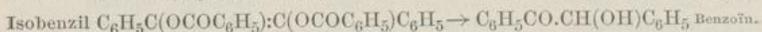
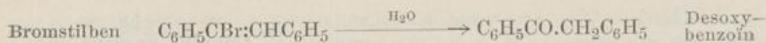
Wichtig ist die Umlagerung des Benzils in Benzilsäure (S. 367) beim Schmelzen mit KOH oder Kochen mit alkoholischem



Mit Phosphorpentachlorid bildet das Benzil *Chlorbenzil* $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCCL}_2$, C_6H_5 , Schmp. 61°, und weiterhin *Tolantetrachlorid* $\text{C}_6\text{H}_5\text{CCl}_2\text{CCL}_2\text{C}_6\text{H}_5$, Schmp. 163°; letzteres wird auch synthetisch durch Erhitzen von Benzotrichlorid mit Kupfer gewonnen; beim Erhitzen mit Eisessig oder Schwefelsäure liefert es Benzil.

Wie Benzil aus Benzoïn, entstehen: *Anisil* $(\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{CO})_2$, Schmp. 133°, *Cuminall* $(\text{C}_6\text{H}_7 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{CO})_2$, Schmp. 84°, aus Anisoïn und Cuminoïn (S. 370) mit Salpetersäure; *Anisil* und ein *Hexamethoxybenzil* $[(\text{CH}_3\text{O})_3\text{C}_6\text{H}_2\text{CO}]_2$, Schmp. 189°, sind auch durch alkalische Reductionsmittel aus Anisamid und Trimethylgallamid erhalten worden (B. 24, R. 523). Beim Schmelzen mit Kali bilden diese Benzile: *Anisilsäure*, *Cuminilsäure*, *Hexamethoxybenzilsäure* (S. 368).

2. Alkohole des Stilbens sind in freiem Zustande nicht bekannt; beim Verseifen ihrer Ester erhält man vielmehr isomere Ketone (vgl. Phenylvinylalkohole S. 266);



Indessen reagirt z. B. das Benzoïn in vielen Fällen so, als ob es ein ungesättigtes Glycol der Formel $\text{C}_6\text{H}_5\text{C(OH):C(OH)C}_6\text{H}_5$ wäre.

Monochlorstilben $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH:CClC}_6\text{H}_5$, Oel, entsteht aus Desoxybenzoïn mit PCl_5 ; es wird durch Kochen mit Eisessig in eine isomere Modification, Schmp. 54° , übergeführt; ähnlich verhält sich das aus Methyldeoxybenzoïn gewonnene: **Methylchlorstilben** $\text{C}_6\text{H}_5\text{C(CH}_3\text{):CClC}_6\text{H}_5$, Oel und Schmp. 118° (B. 25, 2237). **Monobromstilben**, Schmp. 25° , aus Stilbendibromid mit alkoholischem Kali, liefert durch Erhitzen mit Wasser: Desoxybenzoïn, mit alkoholischem Kali: Tolan.

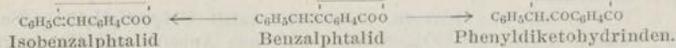
Isobenzil, Stilbenglycoldibenzoat $\text{C}_6\text{H}_5\text{C(OCOC}_6\text{H}_5\text{):C(OCOC}_6\text{H}_5\text{)C}_6\text{H}_5$, farblose Nadeln, Schmp. 156° , wird durch Einwirkung von Natrium auf die ätherische Lösung von Benzoylchlorid gewonnen (vgl. I, 293), ist isomer mit Benzil; durch Verseifen mit Alkali wird es in Benzoësäure und Benzoïn gespalten (B. 24, 1264).

Dichlorstilben, Tolandichlorid $\text{C}_6\text{H}_5\text{CCl:CClC}_6\text{H}_5$, zwei Modificationen: α -Schmp. 143° , β -Schmp. 63° , beide entstehen durch Addition von Chlor an Tolan, oder durch Reduction von Tolantetrachlorid mit Eisen und Essigsäure. **Dibromstilben**, α -Schmp. 208° , β -Schmp. 64° , aus Tolan mit Brom. Anhydrid eines Thiostilbenglycols ist wahrscheinlich das sog. **Tolallylsulfür, Tolansulfid** $\text{C}_6\text{H}_5\text{C:CC}_6\text{H}_5$, Schmp. 174° , welches sich neben Stilben (S. 369) beim Erhitzen von Benzylsulfid bildet (B. 24, 3313).

3. Carbonsäuren der Dibenzylgruppe zerfallen a) in solche, welche die Carboxylgruppe in den Benzolresten, und b) solche, welche sie in der Seitenkette enthalten: diphenylirte Fettsäuren; zu der ersten Gruppe gehören hauptsächlich eine Reihe von o-Carbonsäuren, welche durch Phtalsäureanhydridcondensationen entstehen:

a) o-Desoxybenzoincarbonsäure $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COC}_6\text{H}_4\text{COOH} (+ \text{H}_2\text{O})$, Schmp. 75° , entsteht durch Kochen mit Alkalien aus dem entsprechenden Lacton,

Benzylidenphtalid Benzalphtalid $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH:CC}_6\text{H}_4\text{COO}$; Schmp. 99° , das durch Condensation von Phtalsäureanhydrid mit Phenylessigsäure unter CO_2 -Abspaltung gewonnen wird. Das Benzalphtalid kann durch Vermittelung des Nitrobenzalphtalides umgelagert werden in Isobenzalphtalid $\text{C}_6\text{H}_5\text{C:CHC}_6\text{H}_4\text{COO}$, Schmp. 91° , das Anhydrid der β ,o-Desoxybenzoincarbonsäure $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}\cdot\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$, Schmp. 163° . Letztere wird auch durch Spaltung von β -Phenylhydrindon (S. 384) mit Natronlauge erhalten. — Eine andere Umlagerung erleidet das Benzalphtalid unter dem Einfluss von Natriumalkoholat, wobei das Natriumsalz des β -Phenyldiketohydrindens (S. 384) gebildet wird:



Beim Erhitzen von Phtalsäureanhydrid mit o-Carboxyphenylessigsäure und Natriumacetat wird o,o-Desoxybenzoincarbonsäure $\text{COOH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$, Schmp. 239° , erhalten (B. 24, 2820). Durch Reduction der Desoxybenzoïnmono- und -dicarbonsäuren entstehen **Dibenzylmono- und -dicarbonsäure**, Schmp. 131° und 225° . Durch Oxydation von o-Desoxybenzoincarbonsäure wird o-Benzilcarbonsäure $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCOC}_6\text{H}_4\text{COOH}$ in zwei Modificationen, einer gelben, Schmp. 141° , und einer weissen, Schmp. 125 — 130° , gewonnen (B. 23, 1344, 2079).

o,o-Benzildicarbonsäure $(\text{COOHC}_6\text{H}_4\text{CO})_2$, weiss, Schmp. 270° , giebt 2 Reihen von weiss und gelb gefärbten Dialkylestern. Die Säure entsteht aus Phthalsäureanhydrid mit Zinkstaub und Essigsäure und darauffolgende Oxydation oder durch Oxydation von Diphtalyl $\text{OOC}_6\text{H}_4\text{C}:\text{CC}_6\text{H}_4\text{COO}$, Schmp. 234° , das durch Condensation von Phthalid (S. 227) und Phthalsäureanhydrid mittelst Natriumacetat, ferner von 2 Mol. Phthalaldehydsäureester mittelst Cyankali gewonnen wird (vergl. Bildung des Benzöins S. 370). Aehnlich bildet sich durch Condensation von Opiansäureester (S. 231): Tetramethoxydiphtalyl $\text{OOC}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_2\text{C}:\text{CC}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_2\text{COO}$ (B. 24, R. 820; vgl. B. 26, 540).

b) **Dibenzylcarbonsäure, α -Phenylhydrozimmtsäure, α,β -Diphenylpropionsäure** $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{COOH}$, tritt in 3 physikalisch Isomeren auf: Schmp. $95^\circ, 89^\circ, 82^\circ$, Sdep. 335° (B. 25, 2017); ihr Nitril entsteht durch Benzylirung von Benzyleyanid. α -Phenyl- o -amidohydrozimmtsäure, Schmp. 148° , durch Reduction von α -Phenyl- o -nitrozimmtsäure gewonnen (B. 28, R. 391), geht leicht in ihr Lactam das β -Phenylhydrocarbostyryl $\text{C}_6\text{H}_4\left\langle \begin{array}{l} \text{CH}_2 \\ \text{NH} \end{array} \right\rangle \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CO}$ Schmp. 174° über.

Stilbencarbonsäure, α -Phenylzimmtsäure $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}:\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CO}_2\text{H}$, Schmp. 172° , wird durch Condensation von Benzaldehyd mit Phenylessigsäure erhalten; sie giebt durch Reduction α -Phenylhydrozimmtsäure, addirt aber nicht Brom; durch Einwirkung von Brom auf das Na-Salz entsteht Bromstilben (B. 26, 659).

Desylessigsäure, β -Phenylbenzoylpropionsäure $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_2\text{COOH}$, Schmp. 161° , wird aus Desoxybenzoïnatrium und Chloressigester in Form ihres Esters erhalten wird; durch Destillation im Vacuum geht sie in Diphenylcrotonlacton $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}:\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_2\text{COO}$, Schmp. 151° , über (B. 25, R. 419).

Dibenzylidicarbonsäure, sym. Diphenylbernsteinsäure $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{COOH})_2$ tritt gleich den sym. Dialkylbernsteinsäuren (I, 436) in zwei isomeren Modificationen auf: α -Säure (+ H_2O), Schmp. 185° (wasserfrei 220°), wird durch Condensation von 2 Mol. Phenylbromessigester mit CNK, sowie aus der Stilbencarbonsäure mit NaHg neben der β -Säure, Schmp. 229° , gewonnen; beim Erhitzen mit Salzsäure auf 200° geht die α -Säure in die β -Säure über. Mit Acetylchlorid giebt die α -Säure leicht, die β -Säure schwierig ein Anhydrid: α -Schmp. 116° , β -Schmp. 112° (B. 23, 117, R. 574; A. 259, 61). Die Nitrile $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CN})\text{CH}(\text{CN})\text{C}_6\text{H}_5$, α -Schmp. 160° , β -Schmp. 240° , entstehen durch Condensation von Phenylacetonitril mit Mandelsäurenitril durch Cyankali (B. 25, 289; 26, 60); beim Verseifen geben beide Nitrile β -Säure.

Stilbendicarbonsäure, Diphenylmaleinsäure zerfällt, wenn sie aus ihren Salzen frei gemacht wird, ähnlich den Dialkylmaleinsäuren (I, 456), so gleich in Wasser und ihr Anhydrid $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CO})_2\text{C}(\text{CO})\text{C}_6\text{H}_5$, Schmp. 155° . Letzteres condensirt sich wie Phthalsäureanhydrid mit Phenylessigsäure leicht zu **Benzydiphenylmaleid** $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CO})\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}(\text{CO})\text{C}_6\text{H}_5$, das sich dem Benzalptalid (S. 374) ganz analog verhält (B. 24, 3854). Die Salze der Diphenylmaleinsäure entstehen durch Verseifen mit alkohol. Kali aus dem Nitril: Dicyanstilben $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CN})\text{C}(\text{CN})\text{C}_6\text{H}_5$, Schmp. 158° , welches man aus Phenylchloracetonitril mit CNK oder NaOC_2H_5 oder aus Phenylacetonitril mit Natriumalkoholat und Jod gewinnt (B. 25, 285, 1680).

Tetraphenylaethangruppe: **Tetraphenylaethan** $(C_6H_5)_2CH.CH(C_6H_5)_2$, Schmp. 209⁰, wird durch Erhitzen von Benzophenon (S. 341) oder Benzhydrochlorid $(C_6H_5)_2CHCl$ (S. 340) mit Zink erhalten, ferner durch Reduction von Tetraphenylaethylen mit Na und Alkohol, von Benzpinakon oder Benzpinakolin (s. u.) mit HJ und Phosphor, sowie durch Condensation von Stilbenbromid, von Tetrabromaethan oder von Chloral mit Benzol und Al_2Cl_6 (B. 18, 657; 26, 1952).

Tetraphenylaethylen $(C_6H_5)_2C:C(C_6H_5)_2$, Schmp. 221⁰, entsteht neben Tetraphenylaethan aus Benzophenon mit Zink, ferner durch Erhitzen von Benzophenonchlorid mit Silber; beide Kohlenwasserstoffe werden durch Oxydation in 2 Mol. Benzophenon gespalten.

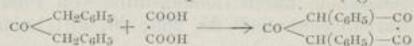
Alkohole der Tetraphenylaethangruppe sind die Pinakone des Benzophenons und seiner Homologen, welche wie die Pinakone der Fettreihe aus den Ketonen mit nasirendem Wasserstoff neben den secundären Alkoholen entstehen.

Benzpinakon, Tetraphenylaethylenglycol $(C_6H_5)_2C(OH)C(OH)(C_6H_5)_2$ schmilzt bei 185⁰ unter Zersetzung in Benzophenon und Benzhydrolyd, eine Spaltung, die es auch beim Kochen mit alkohol. Kali erleidet. Es wird aus Benzophenon mit Zk und Schwefelsäure, oder durch Zersetzung von Natriumbenzophenon (B. 25, R. 15) erhalten. Die aus dem Pinakon durch Wasserabspaltung mit Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure bei 200⁰, oder direct aus Benzophenon mit Zinkstaub und Acetylchlorid gewonnenen **Benzpinakoline**, α - Schmp. 205⁰, β - Schmp. 179⁰, sind ihrer Structur nach noch nicht mit Sicherheit erkannt (B. 24, R. 664).

Tetraphenylaethandicarbonsäure, Tetraphenylbernsteinsäure $(C_6H_5)_2CCOOH$ $(C_6H_5)_2CCOOH'$ Schmp. 261⁰ u. Zers., ihr Aethylester, Schmp. 89⁰, entsteht aus Diphenylchloroessigestern mit Silber (B. 22, 1538), ihr Nitril, Schmp. 215⁰, wird aus Diphenylessigsäurenitril mit Natrium und Jod gewonnen.

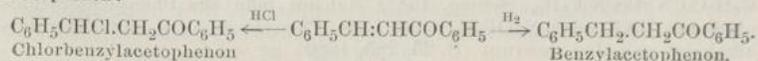
V. ω,ω -Diphenylpropangruppe: **Dibenzylmethan, α,γ -Diphenylpropan** $C_6H_5CH_2.CH_2.CH_2C_6H_5$, Sdep. 290—300⁰, entsteht durch Reduction mit HJ-Säure aus

Dibenzylketon $C_6H_5CH_2.CO.CH_2C_6H_5$, Schmp. 40⁰, Sdep. 330⁰, (B. 24, R. 946), das durch Destillation von phenylessigsaurem Kalk dargestellt wird. In jeder der beiden CH_2 Gruppen des Ketons ist ein H Atom leicht durch Alkyl ersetzbar; mit Oxalester und Natriumäthylat condensirt sich Dibenzylketon zu einem **Triketo-R-pentenderivat** (vgl. S. 4 und B. 27, 1353):



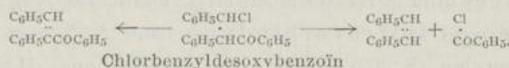
Durch Reduction mit Natrium liefert Dibenzylketon **Dibenzylcarbinol** $(C_6H_5CH_2)_2CHOH$, Sdep. 327⁰, mit Phenol vereinigt es sich zu **Dibenzyl-diphenolmethan** $(C_6H_5CH_2)_2C(C_6H_4OH)_2$ (B. 25, 1271).

Benzylacetophenon $C_6H_5CH_2.CH_2COC_6H_5$, Schmp. 73⁰, ist isomer mit Dibenzylketon; es wird durch Reduction von **Benzylidenacetophenon** $C_6H_5CH:CHCOC_6H_5$, Schmp. 58⁰, Sdep. 346⁰, dem Condensationsproduct von Benzaldehyd und Acetophenon, mit Zinkstaub und Essigsäure gewonnen (B. 20, 657). Mit Salzsäure vereinigt sich Benzylidenacetophenon zu **Chlorbenzylacetophenon**:



Durch Condensation von 2 Mol. Acetophenon durch Erhitzen des letzteren für sich oder mit Zinkaethyl oder mit Chlorzink erhält man ein Homologes des Benzalacetophenons, das sog. **Dypnon** $C_6H_5C(CH_3):CHCOC_6H_5$, Sdep. 225° (22 mm), welches sich zum Acetophenon verhält, wie das Mesityloxyd zum Aceton (B. 27, R. 339); vgl. auch Triphenylbenzol (S. 338).

Aehnlich leicht wie mit Acetophenon condensirt sich der Benzaldehyd mit Desoxybenzoïn (S. 371) unter dem Einfluss von Alkalien zu **Benzylidendesoxybenzoïn** $C_6H_5CH:C(C_6H_5)COC_6H_5$, Schmp. 101°, welches auch bei der Destillation des Benzamaron (S. 380) gebildet wird und durch Reduction **Benzylidesoxybenzoïn** $C_6H_5CH_2.CH(C_6H_5)COC_6H_5$, Schmp. 120°, bildet. Man kann letzteres auch durch Benzyliren von Desoxybenzoïn (vgl. S. 371) darstellen. Bewerkstelligt man die Condensation von Benzaldehyd und Desoxybenzoïn mit HCl, so entsteht u. a.: **Chlorbenzylidesoxybenzoïn**, das durch Alkalien leicht in das ungesättigte Keton übergeführt, durch Destillation aber in Stilben und Benzoylchlorid gespalten wird (B. 26, 447, 818):



Dibenzoylmethan $C_6H_5CO.CH_2.COC_6H_5$, Schmp. 81°, aus Dibenzoylessigsäure (s. u.), bildet mit salpetriger Säure eine Isonitrosoverbindung $(C_6H_5CO)_2C:NOH$, aus welcher sich das entsprechende Triketon:

Diphenyltriketon $C_6H_5COCOCOC_6H_5$ in gelben Krystallen, Schmp. 70°, Sdep. 289° (175 mm) gewinnen lässt. Mit Wasser verbindet sich das Triketon zu einem farblosen Hydrate (B. 23, 3378).

Dibenzoylacetylmethan, **Dibenzoylaceton** $(C_6H_5CO)_2CHCOCH_3$, Schmp. 102°, und **Tribenzoylmethan** $(C_6H_5CO)_3CH$, Schmp. 225°, aus Benzoylaceton (S. 245) und aus Dibenzoylmethan (s. o.) mit Benzoylchlorid und Natriumalkoholat gewonnen, haben bemerkenswerther Weise keine sauren Eigenschaften (B. 21, 1153).

Carbonsäuren: **Dibenzylelessigsäure** $(C_6H_5CH_2)_2CHCOOH$, Schmp. 87°, entsteht aus **Dibenzylmalonsäure** $(C_6H_5CH_2)_2C(COOH)_2$, deren Ester man durch Benzyliren von Malonsäureester erhält. Die auf gleichem Wege darzustellende **o,o-Dinitrobenzylelessigsäure** $C_6H_4 \begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2 \\ \text{NO}_2 \quad \text{COOH} \quad \text{O}_2\text{N} \end{array} C_6H_4$ wird Reduction mit Zinkstaub zu dem sog. **Tetrahydronaphtholinol** (s. d.) condensirt (B. 27, 2248).

Dibenzylglycolsäure, **Oxatolylsäure** $(C_6H_5CH_2)_2C(OH)COOH$, Schmp. 156°, entsteht durch Verseifen ihres Nitrils, des Blausäureadditionsproductes von Dibenzylketon (S. 376), sowie durch Kochen von Vulpin- oder Pulvin-säure mit Alkalien (S. 379). Mit conc. Kalilauge gekocht zerfällt die Oxatolylsäure in Oxalsäure und Toluol (A. 219, 41).

α -Phenyl- β -benzoylpropionsäure, **Phenylphenacylessigsäure** $C_6H_5CO.CH_2CH(C_6H_5)COOH$, Schmp. 153°; ihr Nitril, Schmp. 127°, entsteht aus Chlorbenzylacetophenon (S. 376) mit CNK. Die Säure liefert beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid das Lacton der isomeren **α,γ -Diphenyl- γ -oxyeronsäure** $C_6H_5C:CH.CH(C_6H_5)COO$, Schmp. 110°, durch Reduction mit NaHg: **α,γ -Diphenylbutyrolacton** $C_6H_5\dot{C}H.CH_2.CH(C_6H_5)COO$ (A. 284, 1).

Dibenzylelessigsäure $(C_6H_5CO)_2CHCOOH$, Schmp. 109°, Ester: aus Benzoylessigester mit Benzoylchlorid, giebt bei der trockenen Destillation

CO₂ und Dibenzoylmethan, beim Erwärmen mit Schwefelsäure Acetophenon, CO₂ und Benzoëssäure.

VI. *o,o*-Diphenylbutangruppe: Dibenzylaethan, α,δ -Diphenylbutan C₆H₅CH₂CH₂CH₂CH₂C₆H₅, Schmp. 52⁰, entsteht durch Reduction von Diphenylbutylen C₆H₅CH:CH.CH₂CH₂C₆H₅, das aus α -Phenylcinnamylacrylsäurenitril mit Natrium und Alkohol gewonnen wird (B. 23, 2857). Diphenyldiacethylen C₆H₅CH:CH.CH:CHC₆H₅, Schmp. 148⁰, Sdep. 250⁰, wird durch Erhitzen von α -Phenylcinnamylacrylsäure erhalten (B. 23, R. 333). Ein Tetrajodsubstitutionsproduct dieses Kohlenwasserstoffs: C₆H₅CJ:CJ:CJ:CJ, Schmp. 144⁰ (B. 26, R. 19) entsteht durch Addition von Jod an

Diphenyldiacetylen C₆H₅C:C:CC₆H₅, Schmp. 88⁰. Letzteres wird aus dem Phenylacetylenkupfer C₆H₅C:CCu (S. 263) durch Schütteln mit Luft in ammoniakalische Lösung oder Einwirkung von Ferridcyankalium gewonnen. *Es ist der Stammkohlenwasserstoff des Indigoblau*. Seine *o,o*-Dinitroverbindung $c_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} C:C:C \\ \text{NO}_2 \text{ O}_2 \text{ N} \end{array} \right\rangle c_6H_4$, aus *o*-Nitrophenylacetylen (S. 263), lagert sich durch conc. H₂SO₄ in das isomere Diisatogen (s. d.) um, welches durch Reduction mit Schwefelammon Indigoblau giebt: $c_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} CO \\ NH \end{array} \right\rangle c:c \left\langle \begin{array}{c} CO \\ NH \end{array} \right\rangle c_6H_4$ (B. 15, 53).

Ketone: Phenacetylbenzylketon C₆H₅CH₂CH₂COCH₂C₆H₅, Sdep. 324⁰ bis 336⁰, entsteht durch Destillation der Hydrocarniculsäure mit Kalk (S. 379).

Diphenacyl, Dibenzoylaethan C₆H₅CO.CH₂.CH₂.COC₆H₅, Schmp. 145⁰ aus Phenacylbenzoylessigester (S. 379), bildet als γ -Diketon (I, 317) leicht: *Diphenylfurfuran*, *-thiophen* und *-pyrrol*.

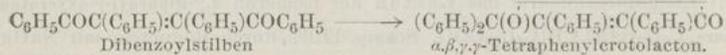
Desylacetophenon, α,β -Dibenzoylphenylaethan C₆H₅CO.CH(C₆H₅)CH₂COC₆H₅, Schmp. 126⁰, wird durch Condensation von Benzoin und Acetophenon durch Cyankalium (B. 23, R. 636; 26, 60) gewonnen.

Bidesyl, Dibenzoyldibenzyl C₆H₅CO.CH(C₆H₅)CH(C₆H₅)COC₆H₅, Schmp. 255⁰, entsteht aus Desoxybenzoïnatrium mit Jod oder mit Desylbromid (B. 21, 1355; 25, 285) neben *Isobidesyl*, Schmp. 161⁰. Es liefert *Tetraphenylfurfuran*, das sog. *Lepiden*, und *Tetraphenylpyrrol*.

α,β -Dibenzoylstyrol, Anhydroacetophenonbenzil C₆H₅CO.CH:C(C₆H₅)COC₆H₅, Schmp. 129⁰, aus Benzil und Acetophenon mit alkoholischer Kalilauge, lagert sich durch Erhitzen in das isomere *Triphenylcrotonlacton*, Schmp. 118⁰, unter Wanderung einer Phenylgruppe um:



Dibenzoylstilben, nadelförmiges Oxylepiden C₆H₅CO.C(C₆H₅):C(C₆H₅)COC₆H₅, Schmp. 220⁰, welches durch Oxydation von Lepiden (s. o.) mit Salpetersäure oder von Thionessal (S. 369) mit Kaliumchlorat und Salzsäure entsteht, liefert ebenso durch Erhitzen *Tetraphenylcrotonlacton*, tafelförmiges Oxylepiden, Schmp. 136⁰:



Ueber Einwirkung von Phenylhydrazin auf Dibenzoylstyrol und -stilben s. B. 24, 510; 25, R. 418. Durch Reduction wird das Dibenzoylstilben in Bidesyl (s. o.) übergeführt.

Diphenyltetraketon $C_6H_5COCOCOCOC_6H_5$ (+ H_2O), Schmp. 87^o, ist wasserfrei roth, wasserhaltig gelb gefärbt; es entsteht durch Oxydation aus Benzoylformoin $C_6H_5CO.CO.CH(OH)COC_6H_5$, Schmp. 170^o, das sich aus 2 Mol. Phenylglyoxal mit CNK in ähnlicher Weise bildet wie Benzoin aus Benzaldehyd (S. 370); das Benzoylformoin wird auch leicht durch Einwirkung von Soda auf Isonitrosoacetophenonacetat $C_6H_5.COCH:NOCOCH_3$ gewonnen. Auf ähnliche Weise sind substituirte Diphenyltetraketone erhalten worden (B. 25, 3468). Das Diphenyltetraketon ist ein Glied folgender CO homologen Reihe:

Diphenyldiketon, Benzil $C_6H_5COCOC_6H_5$ (S. 371).
 Diphenyltriketon $C_6H_5COCOCOC_6H_5$ S. 371).
 Diphenyltetraketon $C_6H_5COCOCOCOC_6H_5$.

Mit Hydroxylamin liefert es nur ein 1,4-Dioxim $[C_6H_5C(NO)H]CO_2$, Schmp. 176^o u. Zers.; das 2,3-Dioxim oder Dibenzoylglyoxim $C_6H_5COC(NO)C(NO)COC_6H_5$, Schmp. 108^o u. Zers., wird durch Reduction seines Superoxydes gewonnen, welches durch Einwirkung von Salpetersäure auf Acetophenon entsteht; das 2,3-Dioxim liefert mit Hydroxylamin Diphenyltetraketoxim $C_6H_5[C(NO)H]_4C_6H_5$, Schmp. 225^o (B. 26, 528).

Carbonsäuren: α -Phenylcinnamensäure $C_6H_5CH:CH.C(C_6H_5)COOH$, Schmp. 188^o, und deren Dioxymethylenderivat, α -Phenylpiperinsäure, Schmp. 209^o, entstehen aus Zimmtaldehyd und Piperonylacrolein mit Phenyllessigsäure nach der Perkin'schen Reaction (B. 28, 1189).

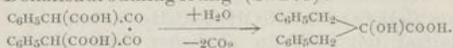
Der Ester der Benzylphenaclessigsäure, α,β -Dibenzoylpropionsäure $C_6H_5COCH_2.CH(COC_6H_5)COOR$ entsteht aus Benzoylessigestern mit Phenacylbromid (S. 243); er liefert durch Ketonspaltung Diphenacyl (S. 378), durch Säurespaltung Benzoylpropionsäure (S. 256) und Benzoesäure.

Dibenzoylbernsteinsäure $C_6H_5CO_2CH_2CO_2H$, ihr Aethylester, Schmp. 129^o, entsteht aus Natriumbenzoylessigestern mit Jod in ähnlicher Weise wie Diacetylbernsteinsäureester aus Acetessigestern und liefert durch H_2O -Abspaltung *Diphenylfurfurandicarbonsäureester*.

Isomer mit Dibenzoylbernsteinsäure ist die Diphenyloxalyldiessigsäure, *Diphenylketipinsäure* $COOH.CH(C_6H_5)COCOCH(C_6H_5)COOH$, deren Dinitril, Schmp. 270^o u. Zers., durch Condensation von Oxalester mit 2 Mol. Benzylecyanid entsteht. Durch Verseifen mit Salz- oder Schwefelsäure liefert das Nitril nicht die freie Säure sondern sogleich deren Anhydride, ein Monolacton, *Pulvinsäure* $OO.C(C_6H_5)CO.C(C_6H_5)COOH$, Schmp. 214^o, und ein Dilacton $OO.C(C_6H_5):C.C(C_6H_5)COO$.

Die Pulvinsäure entsteht auch aus der *Vulpinsäure* $C_{19}H_{14}O_5$, gelbe Prismen, Schmp. 110^o, einer im Wolfsmoose und in der Flechte *Cetraria vulpina* enthaltenen Pflanzensäure, durch Kochen mit Kalkwasser; durch Natriummethylat wird die Pulvinsäure wieder in Salze der Vulpinsäure übergeführt. Die Vulpinsäure ist demnach wahrscheinlich als ein Methylester der Pulvinsäure zu betrachten (B. 27, R. 869). Die Pulvinsäure geht durch Reduction mit Zinkstaub und Ammoniak über in *Hydrocornicularsäure*, α,δ -*Diphenyl-laerulinsäure* $C_6H_5CH_2CO.CH_2CH(C_6H_5)COOH$, Schmp. 134^o, welche durch Destillation mit Kalk: Phenacetylbenzylketon (S. 378), durch Erhitzen mit Kalilauge: Toluol und Phenylbernsteinsäure (S. 257) bildet. Beim Kochen mit Alkalien zerfallen Pulvinsäure und Vulpinsäure in $2CO_2$ und Dibenzylglycolsäure; wenn man annimmt, dass sich dabei zunächst Diphenylketipin-

säure bildet, ist diese Reaction, abgesehen von der CO_2 -Abspaltung, ein Analogon der Benzilsäureumlagerung (S. 273):

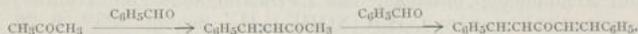


Isomer mit der Dibenzoylbernsteinsäure ist ferner auch die *Aethandibenzoyl-o-dicarbonssäure* $\text{COOH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\text{COC}_6\text{H}_4\cdot\text{COOH}$, Schmp. 166° , welche durch Kochen mit Alkalien aus dem ihr entsprechenden Dilacton, dem

Aethindiphtalyl $\text{OOC}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{C}:\text{CH}\cdot\text{CH}:\text{C}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{COO}$, Schmp. über 350° , gewonnen wird. *Aethindiphtalyl* entsteht durch Condensation von 2 Mol. Phtalsäureanhydrid mit Bernsteinsäure unter Abspaltung von 2CO_2 (B. 17, 2770). Durch Natriumalkoholat wird es in Bisdiketohydrinden (S. 384) umgelagert.

VII. ω,ω -Diphenylpentangruppe: Kohlenwasserstoffe dieser Gruppe sind nicht bekannt.

Ketone: *Dibenzylidenacetone* $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{COCH}:\text{CHC}_6\text{H}_5$, gelbe Nadeln, Schmp. 112° , entsteht aus Aceton und Benzaldehyd mit Natronlauge; es bildet sich dabei in erster Phase Benzalacetone (S. 267):



Ähnlich entsteht *Di-o-eumarketon* $(\text{OHC}_6\text{H}_4\text{CH}:\text{CH})_2\text{CO}$, Schmp. 160° , in Form seiner Diglycoseverbindung durch Condensation von Helicin (S. 427) mit Aceton.

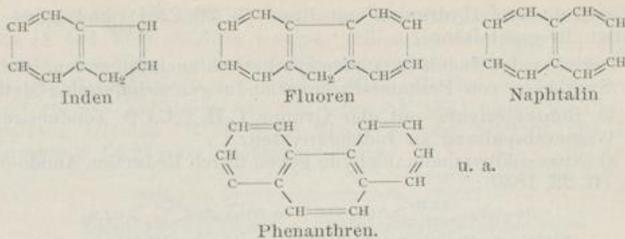
Ein Diketon ist das sog. *Benzamaron* $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{COC}_6\text{H}_5$ (?), zwei Modificationen, Schmp. 219° und 180° , welches durch Condensation von Benzaldehyd mit Desoxybenzoïn, sowie durch Anlagerung von Desoxybenzoïn an Benzylidendesoxybenzoïn (S. 377) mittelst Natriumäthylat erhalten wird. In ähnlicher Weise lagert sich das Desoxybenzoïn auch an die ungesättigten Bindungen anderer Olefinderivate, wie α -Phenylzimmtsäurenitril, Benzalacetessigester, Benzalbenzoylbrenztraubensäureester u. a. (B. 26, 1087). Durch Spaltung mit Natriumäthylat entsteht aus Benzamaron das Na-salz der sog. Amarsäure $\text{C}_{25}\text{H}_{29}\text{O}_3$, mit Natriumisobutylat: Dimethylamarsäure $\text{C}_{25}\text{H}_{28}\text{O}_3$ (A. 275, 50). Durch trockene Destillation wird das Benzamaron gespalten in Desoxybenzoïn, Benzylidendesoxybenzoïn und einen damit isomeren Körper (B. 26, 818). Mit Hydroxylamin liefert es glatt *Pentaphenylpyridin* (s. d.).

Carboxylderivate der ω,ω -Diphenylpentangruppe: *Diphenacylessigsäure* $(\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2)_2\text{CHCO}_2\text{H}$, Schmp. 133° , wird aus *Diphenacylmalonsäureester* $(\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2)_2\text{C}(\text{CO}_2\text{R})_2$ oder *Diphenacylacetessigester* $(\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2)_2\text{C}(\text{COCH}_3)\text{COOC}_2\text{H}_5$, Schmp. 83° , den Einwirkungsproducten von Phenacylbromid auf Malonsäureester und Acetessigester, gewonnen (B. 22, 3225). Die *Diphenacylessigsäure* bildet als ε -Diketon mit Ammoniak ein *Pyridinderivat*.

VIII. ω,ω -Diphenylhexangruppe: *Oxalyldiacetophenon* $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{COCOC}_6\text{H}_5$, Schmp. 180° , entsteht durch Condensation von 2 Mol. Acetophenon und Oxalester mit Natriumalkoholat. Ueber Reductionsproducte dieses Tetraketons s. B. 28, 1206.

B. Condensirte Kerne.

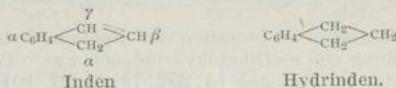
Die im folgenden Abschnitt zu behandelnden condensirten Kerne sind dadurch gekennzeichnet, dass in ihnen C-Atome von Benzolkernen noch an der Bildung anderer carbocyclischer Ringe theilnehmen, z. B.:



Ogleich diese condensirten Kerne im allgemeinen noch den aromatischen Charakter tragen, weisen sie ihrer eigenthümlichen Structur gemäss, in ihrem Verhalten eine Reihe feinerer Abweichungen von den eigentlichen Benzolabkömmlingen auf (vgl. Naphtalin). Die Grundkohlenwasserstoffe der hierher gehörigen Gruppen finden sich meist gleich dem Benzol im Steinkohlentheer und werden daraus in grösserer oder geringerer Menge gewonnen. Technisch wichtig sind das Naphtalin und besonders das Anthracen, der Grundkohlenwasserstoff des Alizarins.

Wie die carbocyclischen Verbindungen der Tri-, Tetra- und Pentamethylenreihe von den Fettkörpern mit offener Kette zu den Benzolderivaten hinüberleiten, so bilden den Uebergang von den fettaromatischen Substanzen mit offener Seitenkette zu denjenigen, welche mehrere condensirte Benzolkerne enthalten, die Inden- und Hydrindenderivate, welche die Vereinigung eines Benzolkerns mit dem fünfgliedrigen Penten darstellen.

1. Inden- und Hydrindengruppe.



Das Inden hat seinen Namen von der Structurähnlichkeit mit dem Indol (s. d.), dessen Formel man durch Ersatz der Methylengruppe des Indens durch NH erhält.

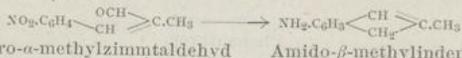
Inden C₉H₆, Oel, Sdep. 178°, spec. Gew. 1,040 (15°), findet sich neben Cumaron (s. d.), dem es in seinem Verhalten sehr ähnlich ist (B. 28, 114), in der von 176—182° siedenden Fraction des Steinkohlentheers, aus der es mittelst seiner Pikrinsäureverbindung gewonnen wird (B. 23, 3276). Auch in den durch Abkühlung des Leuchtgases erhaltenen Condensationsproducten sind erhebliche Mengen Inden erhalten (B. 28, 1331). Es ist ausserdem aus der synthetischen Hydrindencarbonsäure (S. 383) durch Destillation des Kalksalzes erhalten worden (B. 27, R. 465). Inden wird durch Schwefelsäure verharzt, mit Chlor und Brom addirt es sich zu Dibrom- und Dichlorhydrinden; analog den Terpenen (S. 306) addirt es auch NOCl und N₂O₃: **Indennitrosit**, α-Schmp. 108° unter Zers., β-Schmp. 137° (B. 28, 1331). Durch Behandlung mit Na und Alkohol wird Inden zu Hydrinden reducirt. Durch Glühhitze vereinigen sich 2 Mol. Inden unter Austritt von 4 H Atomen zu Chrysen (s. d.). **Bz.-Brominden** C₆H₃Br(C₂H₄), Sdep.

243⁰, entsteht aus Hydrinden mit Brom (B. 26, 2251) und giebt durch Oxydation Bromphtalsäure.

Derivate des Inden entstehen synthetisch nach folgenden, zum Theil an die Synthesen von Pentamethylenverbindungen erinnernden Methoden:

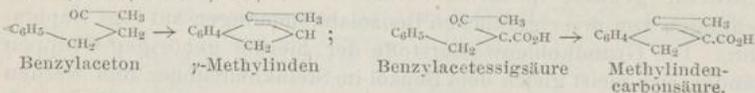
1) Benzolderivate mit der Gruppe $C_6H_5.C.C.CO$ condensiren sich durch Wasserabspaltung zu Indenderivaten:

a) Nitro- α -alkylzimtaldehyde geben durch Reduction Amido- β -alkylindene (B. 22, 1830):

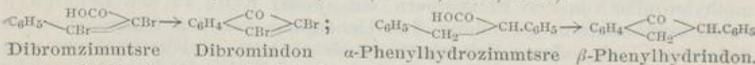


Nitro- α -methylzimtaldehyd Amido- β -methylinden.

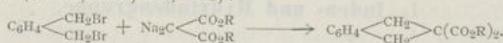
Ähnlich liefern Benzylaceton und Benzylacetessigester beim Erwärmen mit Schwefelsäure γ -Methylinden und γ -Methylinden- β -carbonsäure (B. 20, 1574; A. 247, 157):



b) Substituirte Zimmtsäuren geben beim Behandeln mit heisser Schwefelsäure *Indonderivate*; ebenso liefern halogen- und nitrosubstituirte, sowie im Kern und in der Seitenkette alkylierte Hydrozimmtsäuren *Dihydroindone*; Zimmtsäure und Hydrozimmtsäure selber reagiren ebensowenig wie der Zimtaldehyd (A. 247, 140; B. 25, 2095, 2129):



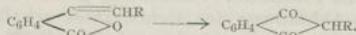
2) Derivate des Hydrindens sind, in analoger Weise wie die Tetra- und Pentamethylen-derivate (S. 5), durch Einwirkung von Xylylenhalogeniden auf Malonsäureester und Acetessigester mit Natriumalkoholat erhalten worden (B. 17, 125; 18, 378):



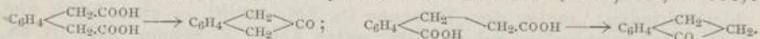
3a) Der Oxalestercondensation zu Pentamethylen-derivaten (S. 4) entspricht die Bildung von $\alpha\gamma$ -Diketohydrindenen aus *o*-Phtalsäureestern mit Fettsäureestern oder mit Ketonen (A. 252, 72; B. 27, 104, R. 19):



3b) Die aus Phtalsäureanhydrid mit Fettsäuren gewonnenen Phtalidverbindungen (S. 234) der Formel $C_6H_4 \begin{array}{l} \diagup C \\ \diagdown CO \end{array} \begin{array}{l} \diagup CHR \\ \diagdown O \end{array}$ wurden durch Natriumalkylate in die Natriumverbindungen der isomeren Diketohydrindene umgewandelt (B. 26, 954, 2576):

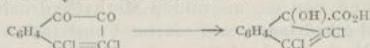


4) Der cyclischen Ketonbildung höherer Paraffindicarbonsäuren (S. 4) entspricht die Bildung von Dihydroindonen durch Destillation der Salze von *o*-Phenylendiessigsäure und *o*-Hydrozimmtcarbonsäure (B. 26, 222, R. 708):



5) Sehr bemerkenswerth ist die Bildung von Indenderivaten aus Naphthalinderivaten, wobei ein sechsgliedriger Benzolring in einen fünfgliedrigen Ring umgewandelt wird, ebenso wie aus Benzolderivaten

Pentamethylenderivate (S. 160) und aus Phenanthrenchinon u. ä. Fluorenderivate (S. 414, 415) gebildet werden. Diese Umwandlung erfolgt bei der Einwirkung von Chlor oder unterchloriger Säure auf Naphtole, Naphtochinone, Amidonaphtole u. s. w. (vgl. S. 389). Hierbei entstehen zunächst Ketoderivate des Naphtalins mit der Gruppe CO.CO oder CO.CCl₂, welche die Spaltung erleiden (B. 20, 2890; 21, 2719). So entsteht aus Dichlor-β-naphtochinon Dichloroxyindencarbonsäure:



Dichlor-β-naphtochinon Dichloroxyindencarbonsäure.

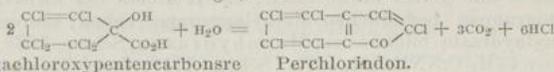
γ-Methyliden C₆H₄:C₃H₃.CH₃, Sdep. 206^o, entsteht synthetisch aus Benzylaceton, ferner aus seiner Carbonsäure durch CO₂ Abspaltung. Bz.-Amido-β-methyl-, -aethyl-, -isopropyliden, Schmp. 98^o, 89^o und 84^o (s. o.).

β-Indencarbonsäure C₆H₄.C₃H₃.COOH, Schmp. 222—230^o, entsteht durch Einwirkung von Brom bei 100^o auf eine Chloroformlösung von Hydrindencarbonsäure (s. u.). γ-Methyl-β-indencarbonsäure, Schmp. 200^o, aus Benzylacetessigester.

β,γ-Dichlor-α-oxindencarbonsäure, Schmp. 100^o, aus β-Dichlornaphtochinon (s. o.), wird durch Chromsäure zu Dichlorindon oxydiert.

β,γ-Dichlor- und Dibromindon C₆H₄:C₃Br₂O, Schmp. 90^o und 123^o, werden synthetisch aus Dichlor- und Dibromzimmtsäure erhalten; das γ-Chloratom ist in diesen Substanzen beim Erwärmen mit Natronlauge bez. fetten oder aromatischen Aminen leicht durch OH und NHR ersetzbar. β-Chlor- und β-Brom-γ-oxindon, Schmp. 114^o und 119^o. β-Chlor- und Brom-anilidindon, Schmp. 204^o und 170^o. Durch Erwärmen mit conc. Schwefelsäure wird die Chloroxyindencarbonsäure in β-Chlorindon-γ-carbonsäure umgewandelt (B. 28, R. 279).

Perchlorindon C₆Cl₄:C₃Cl₂O, Schmp. 149^o, entsteht in eigenthümlicher Reaction aus einem Pentenderivat, der Hexachloroxy-R-pentencarbonsäure, dem Spaltungsproduct von Hexachlordiketo-R-hexen, durch Erwärmen mit Wasser oder Natriumacetatlösung (A. 272, 243; B. 26, 521):



Hexachloroxy-pentencarbonsäure Perchlorindon.

Hydrindenderivate: Hydrinden C₆H₄:C₃H₃, Oel, Sdep. 177^o, entsteht durch Reduction von Inden mit Na und Alkohol. Dichlor- und Dibromhydrinden C₆H₄:C₃H₄Br₂, Oel und Schmp. 44^o, gehen beim Erwärmen mit Wasser Chlor- und Bromoxyhydrinden, Schmp. 129^o und 131^o, die in der Kälte durch Ammoniak in Amidoxyhydrinden, Schmp. 133^o, umgewandelt werden; letzteres geht durch salpetrige Säure in β,γ-Dioxyhydrinden, Hydrindenglycol C₆H₄:C₃H₄(OH)₂, Schmp. 120^o, über (B. 26, 1539).

Hydrinden-β-methyl-, -aethyl- und -phenylketon entstehen durch Destillation von Hydrindencarbonsäure mit Benzoësäure, Propionsäure, und Essigsäure (B. 26, 2251).

Hydrinden-β-carbonsäure C₆H₄(CH₂)₂CHLCO₂H, Schmp. 130^o, wird durch Destillation seiner Salze in Inden, durch Brom in Indencarbonsäure übergeführt, durch MnO₄K zu o-Carbophenylglyoxyssäure (S. 260) oxydiert. Sie entsteht durch CO₂-Abspaltung aus Hydrinden-β-dicarbonsäure, Schmp. 199^o, deren Ester synthetisch aus Xylylenbromid mit Malonsäureester gebildet wird; mit Acetessigester wird β-Acetylhydrindencarbonsäureester C₆H₄(CH₂)₂C$\begin{array}{l} \text{COCH}_3 \\ \text{---} \\ \text{CO}_2\text{R} \end{array}$ erhalten.

α -Hydrindon $C_6H_4 \langle \begin{smallmatrix} CH_2 \\ CO \end{smallmatrix} \rangle CH_2$, Schmp. 41° , Sdep. 244° , entsteht durch trockene Destillation von *o*-Carbohydrozimmtsäure (S. 239), sowie aus *o*-Cyanhydrozimmtsäureester (S. 239) beim Erwärmen mit conc. Salzsäure. Phenylhydrazon Schmp. 131° . Das Oxim, Schmp. 146° , wird durch Reduction in α -Amidohydrinden, Sdep. 220° , und dieses durch N_2O_3 in α -Oxyhydrinden, Schmp. 54° , übergeführt (B. 26, R. 708).

Durch Erhitzen von *o*-, *m*- und *p*-Methylhydrozimmtsäure entstehen *o*-, *m*- und *p*-Methyl- α -hydrindon, auf deren Constitution aus der Oxydation zu verschiedenen Methyl-*o*-phtalsäuren geschlossen werden kann. Aehnlich verhalten sich Bz.-Chlor-, Brom-, Jod- und Nitrohydrindone (B. 25, 2095).

β -Methyl- α -hydrindon, Sdep. 168° (11 mm), und **β -Phenyl- α -hydrindon**, Schmp. 78° , entstehen aus α -Methyl- und Phenylhydrozimmtsäure; durch Schütteln der ätherischen Lösung mit Natronlauge wird das β -Phenylhydrindon theils in β -Phenyloxyhydrindon, Schmp. 129° , theils durch Ringspaltung in Desoxybenzoïn-*o*-carbonsäure $C_6H_4(COOH).CH_2.COC_6H_5$ (S. 374) übergeführt (B. 26, 2095). **γ -Phenyl- α -hydrindon**, Schmp. 78° , entsteht aus β, β -Diphenylpropionsäure (B. 26, 2128).

Tetrachlor- α -hydrindon $C_6H_4.CCl_4O$, Schmp. 108° , das Additionsproduct von Chlor an Dichlorindon (S. 383), wird durch Erwärmen mit alkoh. Natronlauge leicht zu *o*-Trichlorvinylbenzoësäure gespalten (S. 268). **Chlordibromhydrindon- γ -carbonsäure** $C_6H_4.[CClBr_2O(COOH)]$, Schmp. 171° , aus Chlorindon- γ -carbonsäure (S. 383) und Brom, wird ebenso zu einer substituirten Homophtalsäure gespalten (S. 389).

β -Hydrindon $C_6H_4(CH_2)_2CO$, Schmp. 61° , Sdep. $220-225^{\circ}$ u. Zer. aus *o*-phenylendiessigsäurem Kalk (S. 239); Hydrazon Schmp. 120° . Das Oxim, Schmp. 155° , giebt durch Reduction β -Amidohydrinden (B. 26, R. 709).

α, γ -Diketohydrinden $C_6H_4(CO)_2CH_2$, Schmp. 130° u. Zers., entsteht aus seiner Carbonsäure (s. u.), bildet farblose Nadeln, die sich in Alkalien leicht mit gelber Farbe lösen; die H Atome der zwischen den beiden Ketogruppen befindlichen Methylengruppe haben sauren Charakter. Mit Phenylhydrazin bildet es ein Monohydrazon, Schmp. 163° , und ein Dihydrazon $C_6H_4(C:NNHC_6H_5)_2CH_2$, Schmp. 171° ; durch Einwirkung von Diazobenzolchlorid wird das Monohydrazon eines Triketohydrindens $C_6H_4(CO)_2C:NNHC_6H_5$ gewonnen, das auch durch Spaltung von Benzaldehyd mit Diketohydrinden, durch Phenylhydrazin entsteht. Durch Erwärmen des Diketohydrindens für sich oder Kochen mit Wasser bildet sich **Anhydrobisdiketohydrinden** $C_6H_4(CO)_2C \equiv C \langle \begin{smallmatrix} C_6H_4 \\ CH_2 \end{smallmatrix} \rangle CO$, welches intensiv gefärbte Metallverbindungen liefert; durch Phenylhydrazin wird diese Substanz in zwei Moleküle Diketohydrindendihydrazon gespalten (A. 277, 362). **β -Methyldiketohydrinden** $C_6H_4(CO)_2CHCH_3$, Schmp. 85° , entsteht aus seiner Carbonsäure, sowie durch Umlagerung von Aethylidenphtalid (S. 282, 382); seine Natriumverbindung giebt mit Jodmethyl **β -Dimethyldiketohydrinden** $C_6H_4(CO)_2C(CH_3)_2$, das auch aus der Dinatriumverbindung der Diketohydrinden-carbonsäure mit JCH_3 gewonnen wird. **β -Phenyldiketohydrinden**, Schmp. 145° , wird aus Benzaldehyd, **Bisdiketohydrinden** $C_6H_4(CO)_2CH_2CH(CO)_2C_6H_4$, violette Nadeln, Schmp. über 350° , aus Aethindiphtalyl (S. 380) erhalten (B. 26, 2576).

β -Acetyl- und Benzoyldiketohydrinden $C_6H_4(CO)_2CH.COR$, Schmp. 110°

und 108°, aus Phtalsäureester mit Aceton und Acetophenon, scheinen durch Alkalien sehr leicht aufspaltbar zu sein (B. 27, 104).

β -Dichlordiketohydrinden $C_6H_4(CO)_2CCl_2$, Schmp. 125°, entsteht durch Einwirkung von Chlor auf γ -Oxychlorindon (S. 383). Es wird durch verdünnte Natronlauge leicht in *o*-Phtalsäure gespalten (B. 21, 491, 2380).

Diketohydrindencarbonsäureester $C_6H_4(CO)_2CH.CO_2R$, Schmp. 75–78°, aus Phtalsäureester mit Essigester und Natriumalkoholaten, wird ebenso wie die entsprechende Säure (B. 26, 954) sehr leicht in Diketohydrinden übergeführt. β -Methyldiketohydrindencarbonsäureester $C_6H_4(CO)_2C(CH_3)CO_2R$, aus Phtalsäureester und Propionsäureester.

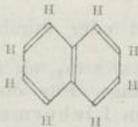
Eine Vereinigung des Pentenkerns mit zwei Benzolkernen, ein Dibenzopenten, stellt das **Fluoren** dar, welches in Gemeinschaft mit dem Chrysenfluoren und Picenfluoren erst im Anschluss an die condensirten Kerne der Phenanthrengruppe (S. 410, 412), Phenanthren, Chrysen und Picen, zu denen die erstgenannten Körper in nahen genetischen Beziehungen stehen, abgehandelt wird.

2. Naphtalingruppe. ¹⁾

Das Naphtalin $C_{10}H_8$, unter den Destillationsproducten des Steinkohlentheers 1816 von Garden aufgefunden, zeigt grosse Aehnlichkeit mit dem Benzol, von dem es sich durch die Zusammensetzungsdifferenz C_4H_2 unterscheidet. Es entsteht gleich dem Benzol durch Einwirkung von Glühhitze auf verschiedene Kohlenstoffverbindungen, daher sein Vorkommen im Steinkohlentheer. Durch Ersetzung der Wasserstoffatome leitet sich vom Naphtalin eine Reihe von den Benzolkörpern ganz analogen Derivaten ab. Von den zahlreichen Abkömmlingen des Naphtalin werden im Folgenden nur die wichtigeren berücksichtigt.

Constitution des Naphtalinkernes.

Das Verhalten des Naphtalins wird in befriedigender Weise durch die zuerst von Erlenmeyer sen. (A. 137, 346) aufgestellte Formel erklärt:

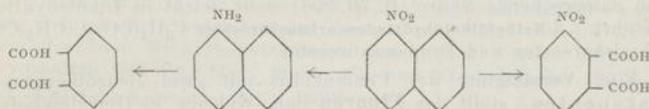


derzufolge dasselbe aus 2 Benzolkernen besteht, denen zwei in Orthostellung befindliche C-Atome gemeinsam sind. Bewiesen wurde diese Formel von Graebe 1866 (A. 149, 20).

Das Vorhandensein eines Benzolkerns ergibt sich aus der Oxydation des Naphtalins zu *o*-Phtalsäure (S. 19, 233). Durch Oxydation von Dichlornaphtochinon $C_6H_4.C_4Cl_2O_2$ erhält man ebenfalls *o*-Phtalsäure; ver-

¹⁾ „Tabellarische Uebersicht der Naphtalinderivate“ von Reverdin und Fulda, Basel, Genf, Lyon 1894.

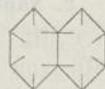
wandelt man aber das Dichlornaphtochinon mit PCl_5 in Tetrachlornaphtalin, so giebt dieses durch Oxydation Tetrachlor-o-phtalsäure. Es ist also im zweiten Falle der Benzolkern oxydirt worden, der im ersten unangegriffen blieb. Ein ganz ähnlicher Weg der Beweisführung wurde bereits früher (S. 19) erwähnt: Nitronaphtalin, durch Nitriren von Naphtalin erhalten, liefert Nitro-o-phtalsäure; Amidonaphtalin aber, durch Reduction des obigen Nitronaphtalins erhalten, liefert o-Phtalsäure:



Daraus geht hervor, dass das Naphtalin aus zwei symmetrisch condensirten Benzolkernen bestehen muss. Ueber andere Formeln, wie die „centrische“ von Bamberger und die Armstrong'sche Formel vgl. B. 23, R. 337, 692; 24, R. 651, 728:

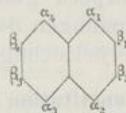
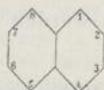


Bamberger



Armstrong.

Isomerieen der Naphtalinderivate. Die durch diese Formel des Naphtalins bedingten Isomerieen seiner Derivate stehen mit den thatsächlichen Verhältnissen in Uebereinstimmung. Man bezeichnet die Substituenten nach dem Schema:

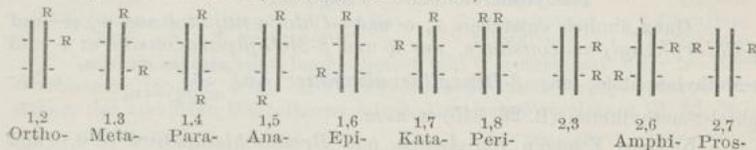


Durch Ersatz eines H-Atoms im Naphtalin können stets zwei isomere Monoderivate entstehen, die man als α - und β -Derivate unterscheidet, je nachdem der Substituent dem, beiden Kernen gemeinschaftlichen, Complex $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \diagdown \end{array}$ benachbart oder durch eine CH Gruppe davon getrennt ist. Die Stellungen 1, 4, 5, 8 ($\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4$) einerseits und 2, 3, 6, 7 ($\beta_1, \beta_2, \beta_3, \beta_4$) sind gleichwerthig. Für die Gleichwerthigkeit der vier α -Stellungen ist der Beweis von Liebermann (A. 183, 254) und Atterberg (B. 9, 1736) erbracht worden. Die hierbei angewendete Methode ist eine ähnliche wie die zum Nachweis der Gleichwerthigkeit der Benzolwasserstoffatome (S. 15) befolgte.

Ob ein Substituent α - oder β -Stellung einnimmt, entscheidet meist die Oxydation zu dem betreffenden o-Phtalsäurederivat, z. B. entsteht aus α -Nitronaphtalin: [1,2,3]-Nitrophtalsäure, folglich muss die Nitrogruppe der Ansatzstelle des zweiten Benzolkerns im Naphtalin benachbart sein. Die Constitution des α -Oxynaphtalins oder α -Naphtols geht auch aus seiner Synthese mittelst Phenylisocrotonsäure $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$ (S. 274) hervor. Ausserdem können nur α -Derivate des Naphtalins in, dem p-Benzol-

chinon analoge Chinone übergeführt werden, da nur diese ein freies H-Atom in Parastellung zum Substituenten haben. Durch letzteren Umstand werden auch noch andere Eigenthümlichkeiten im Verhalten der Naphtalinderivate bedingt, so das Vereinigungsvermögen der Naphtole und Naphtylamine mit Diazokörpern (S. 398) u. a. m.

Disubstitutionsproducte des Naphtalins vermögen bei gleichen Substituenten bereits in zehn Isomeren aufzutreten, die man durch Zahlen oder Präpositionen (B. 26, R. 533) bezeichnet¹⁾:



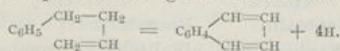
Die Stellung der Substituenten in Diderivaten lässt sich häufig ebenfalls durch das Oxydationsverfahren entscheiden, indem man dadurch zunächst feststellen kann, ob die Substituenten in demselben Kern (*isonuclear*) oder in verschiedenen Kernen (*heteronuclear*) stehen. Isonucleare Substitutionsproducte mit benachbarten Substituenten zeigen im Allgemeinen das nämliche Verhalten wie die Orthosubstitutionsproducte des Benzols, indem sie ähnliche Condensationsproducte (S. 82, 141, 145, 148) bilden wie jene. Indessen scheint ein Unterschied zwischen Stellungen, wie 1,2 und 2,3, zu bestehen; z. B. zeigen sich nur solche Amidonaphtaline zur Naphtochinolinringbildung (s. d.) befähigt, in denen sich der Pyridinring an α - β -ständige C-Atome anschliessen kann. Man muss annehmen, dass die doppelten Bindungen im Naphtalin nicht so leicht verschiebbar sind wie im Benzol (S. 23). Eigenthümlich ist ferner das Verhalten der 1,8- oder Peri-Derivate des Naphtalins, welche ganz ähnlich den o-Derivaten eine Reihe von Heteroringbildungen zeigen.

Naphtalinringbildungen.

Naphtalin bildet sich durch pyrogene Condensation aus einer Reihe von Kohlenstoffverbindungen, wie *Aethylen*, *Acetylen*, *Aether* u. s. w. Wichtiger sind solche Bildungsweisen des Naphtalinkerns, bei denen bereits ein Benzolkern vorgebildet ist:

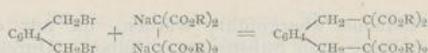
1) Ein Gemisch von *Benzol* und *Acetylen* durch glühende Rohre geleitet liefert Naphtalin (Bull. 7, 306).

2) Beim Leiten von *Phenylbutylen* $C_6H_5.CH_2.CH_2.CH:CH_2$ oder dessen Dibromid in Dampfform über glühenden Aetzkalk entsteht Naphtalin:

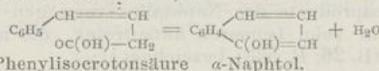


3) Aus *Xylylenbromid* und *Acetylentetracarbonsäureesternatrium* entsteht Tetrahydronaphtalintetracarbonsäureester, das beim Verseifen Tetrahydronaphtalindicarbonsäure liefert, deren Silbersalz durch Destillation in Naphtalin übergeht (Baeyer und Perkin, B. 17, 488; vgl. Bildung des Tetramethylen- und Indenrings S. 5 u. 382):

¹⁾ In dem folgenden Schema ist, in ähnlicher Weise wie bei dem Benzol (S. 18), das Doppelsechseck des Naphtalins durch zwei parallele Striche ersetzt.

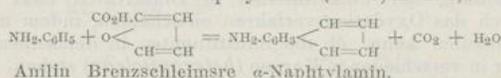


4) Aus *Phenylisocrotonsäure* bildet sich beim Erhitzen α -Naphtol (Fittig u. Erdmann, B. 16, 43; A. 247, 372; 255, 263; 275, 284; vgl. Bildung von Indenderivaten S. 382):



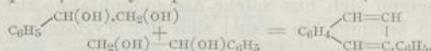
Ganz ähnlich entstehen 5-, 6- und 7-*Chlor-1-naphtol* aus *o*-, *m*- und *p*-*Chlorphenylparaconsäure*, aus α - und β -*Methylparaconsäure*; 2- und 4-Methylnaphtole, aus β -*Benzallaevulinsäure* $\text{C}_6\text{H}_5 \begin{array}{l} \text{CH}=\text{CH} \\ | \\ \text{OC}(\text{OH})-\text{CH}_2 \end{array} \text{COCH}_3$ α -Naphtol-3-methylketon (B. 26, 345) u. a. m.

5) Beim Erhitzen von *Anilin* mit *Brenzschleimsäure* (s. d.) und Chlorzink auf 300° entsteht α -Naphtylamin (B. 20, R. 221):



Ähnlich bildet sich α -Naphtylamin durch Erhitzen von HCl-Anilin mit Mannit unter Druck.

6) 2 Mol. Styrylenalkohol oder Phenylglycol (S. 241) werden durch verdünnte H_2SO_4 zu β -Phenylnaphtalin condensirt (A. 240, 137):

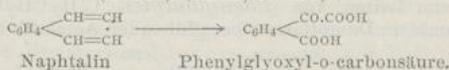


Als Zwischenproduct entsteht dabei Phenylacetaldehyd.

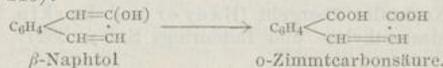
Naphtalinringsspaltungen.

Das Naphtalin und die meisten Naphtalinderivate werden durch energisch wirkende Oxydationsmittel in *o*-Phtalsäure und substituirte *o*-Phtalsäuren unter Zerstörung eines Benzolkernes übergeführt; erleichtert wird die Oxydation durch Einführung einer Amidogruppe in den zu oxydirenden Kern (vgl. S. 386). In manchen Fällen ist es gelungen, durch Mässigung der Oxydationswirkung Zwischenproducte dieser Reaction oder sogar die primären Ringspaltungsproducte festzuhalten.

1) Aufspaltung durch gelinde Oxydation: a) Naphtalin liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat neben Phtalsäure *Phenylglyoxylo-o-carbonsäure* (S. 260) (B. 28, R. 490):



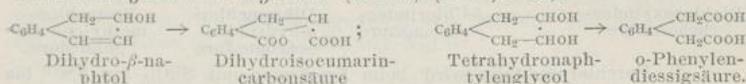
1b) α - und β -Naphtol mit alkalischer Permanganatlösung oxydirt liefern ebenfalls *o*-Carbophenylglyoxylsäure; aus β -Naphtol wurde bei vorsichtiger Oxydation neben andern Körpern *o*-Zimmtcarbonsäure (S. 283) erhalten (B. 10, 115):



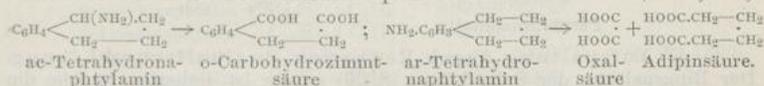
Bei der Oxydation von α -Nitronaphtalin mit MnO_4K treten Producte auf, die bei der Reduction u. a. *Isatincarbonsäure* $\text{NH}_2\text{[}\beta\text{]C}_6\text{H}_3 \begin{array}{l} \text{[1]COOH} \\ | \\ \text{[2]COOH} \end{array}$ er-

geben (B. 28, 1641). Naphtalsäure (S. 405) liefert *Phenylglyoxyldicarbonsäure* (S. 260).

1c) Besonders leicht gelingt die Spaltung hydrirter Naphtalinderivate (S. 407): Dihydro- β -naphtol giebt mit Permanganat *Dihydroisocumarincarbonsäure*, Tetrahydronaphtylenglycol liefert mit Bichromat in der Kälte *Phenylen-o-diessigsäure* (S. 239) (B. 26, 1833):

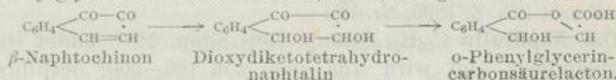


ac-Tetrahydronaphtylamin liefert mit Permanganat o-Hydrozimmtcarbonsäure (S. 238, 409), ar-Tetrahydronaphtylamin dagegen durch Oxydation des amidirten Benzolkerns Adipinsäure neben Oxalsäure (B. 22, 767):

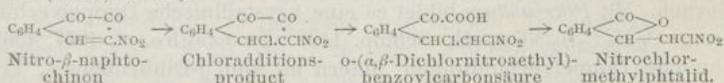


2) Aufspaltung durch gleichzeitige Chlorirung und Oxydation. Sehr mannigfaltig sind die Ringspaltungen, welche vom β -Naphtochinon und dessen Derivaten aus mittelst Chlor oder unterchloriger Säure bewirkt wurden, und welche den Benzolringsspaltungen (S. 28) ganz analog verlaufen. Dabei kann man zwei Gruppen unterscheiden: entweder es wird aus dem Naphtalinring zunächst ein Indenring gebildet, der dann weiterhin durch Spaltung in o-Derivate des Benzols übergeführt wird, wie beim Dichlornaphtochinon (s. u.); oder die Spaltung verläuft ohne intermediäre Indenbildung, wie beim β -Naphtochinon oder dem Nitro- β -naphtochinon (s. u.) (Zincke, B. 27, 2753 u. a. O.).

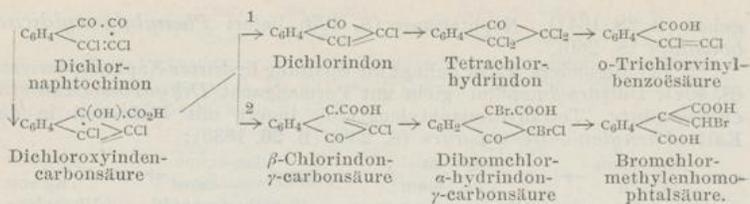
Beispiele: a) β -Naphtochinon liefert durch Einwirkung von unterchloriger Säure Dioxydiketotetrahydronaphtalin, welches durch Ringspaltung in o-Phenylglycerincarbonsäurelacton (S. 260) übergeführt wird (B. 25, 3599):



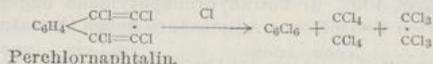
b) Nitro- β -naphtochinon liefert mit Chlor zunächst ein Chloradditionsproduct, welches leicht unter Ringspaltung in o-(α,β -Dichlornitroethyl)-benzoylcarbonsäure übergeht; letztere giebt durch Oxydation mit Chromsäure unter Verlust von HCl und CO₂ Nitrochlormethylphthalid, welches auch direct durch Behandlung des Nitrochinons mit Chlor und Wasser erhalten wird (B. 25, R. 732):



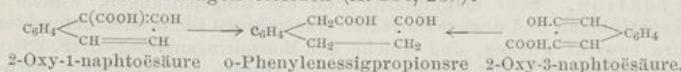
c) 3,4-Dichlor- β -naphtochinon wird durch Alkali in Dichloroxyindencarbonsäure (S. 383) umgelagert; letztere kann gespalten werden 1) indem man sie durch CrO₃ in Dichlorindon überführt, dessen Chloradditionsproduct, Tetrachlorhydrindon, durch alkoholisches Natron o-Trichlorvinylbenzoesäure liefert; oder 2) man erhitzt die Säure mit Vitriolöl auf 100° bis 110°, wobei sie in β -Chlorindon- γ -carbonsäure übergeht; das Bromadditionsproduct letzterer Säure wird durch Alkali zu α -Chlorbrommethylenhomophthalsäure gespalten (B. 28, R. 279):



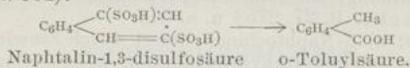
3) Perchlornaphtalin wird beim Erwärmen mit SbCl_5 auf 280° bis 300° in Perchlorbenzol, Tetrachlormethan und Hexachloraethan zerlegt (B. 9, 1486):



4) Aufspaltung durch Reduction in alkalischer Lösung. Der Ringspaltung der Salicylsäure (S. 30) analog ist diejenige, welche die 2,1- und 2,3-Oxynaphtoësäure (S. 405) durch Einwirkung von Natrium auf die alkoholischen Lösungen erleiden (A. 286, 268):



5) Eine eigenthümliche Spaltung erleiden Naphtalindisulfosäuren, Naphtylamin- und Naphtolsulfosäuren, welche die Substituenten in 1,3-Stellung enthalten, indem sie beim Schmelzen mit Kali o-Toluylsäure liefern (B. 28, R. 364):



Aehnlich bilden 1,3,6- und 1,3,8-Naphtalintrisulfosäure beim Schmelzen mit Kali: m-Kresol (Ch. Z. 1895, Nr. 48).

Das **Naphtalin** C_{10}H_8 , Schmp. 79° , Sdep. 218° , findet sich im Steinkohlentheer und wird aus dem von $180\text{--}300^\circ$ destillirenden Theil durch Auskrystallisiren gewonnen. Man reinigt es durch Destillation mit Wasserdampf und Sublimation. Es ist in kaltem Alkohol schwer, in Aether und heissem Alkohol leicht löslich, krystallisirt und sublimirt in glänzenden Blättern. Naphtalin ist ausgezeichnet durch seine grosse Flüchtigkeit und besitzt einen charakteristischen Geruch. Mit *Pikrinsäure* bildet es eine krystallinische Doppelverbindung $\text{C}_{10}\text{H}_8 \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{OH}$, Schmp. 149° (Fritzsche, J. 1857, 456); ähnliche Doppelverbindungen liefern m- und p-Dinitrobenzol, Trinitrobenzol, Trinitrotoluol u. a. m.

Technisch wird Naphtalin zur Darstellung von Phtalsäure und Farbstoffen verwandt. Es dient ferner zur Carburirung von Wassergas; wegen seiner stark antiseptischen Eigenschaften, sowie der betäubenden Wirkung auf niedere Thiere wird es häufig als Mittel gegen Schimmelpilze, Krätze, Motten u. s. w. angewandt.

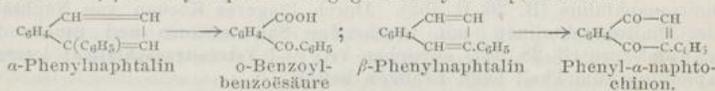
Vermöge seiner ungesättigten Bindungen addirt das Naphtalin unter geeigneten Bedingungen Wasserstoff und Chlor; die dadurch entstehen-

den Verbindungen werden im Verein mit den anderen Hydronaphtalinderivaten zum Schluss der Naphtalingroupe beschrieben. Durch Halogen, Salpetersäure, Schwefelsäure wird das Naphtalin, analog dem Benzol, chlorirt, nitriert, sulfurirt. Ueber Oxydationsproducte des Naphtalins s. S. 388.

Homologe Naphtaline. Die methylyrten Naphtaline finden sich im Steinkohlentheer. Alkylyrte Naphtaline werden ferner erhalten aus Bromnaphtalinen mit Alkylhalogeniden und Natrium und aus Naphtalin mit Alkyljodiden oder -bromiden und Al_2Cl_6 :

	Schmp.	Sdep.
α -Methylnaphtalin . $C_{10}H_7\alpha-CH_3$	-20°	240—243°
β -Methylnaphtalin . $C_{10}H_7\beta-CH_3$	+32,5°	241—242° (B. 25, R. 857).
1,4-Dimethylnaphtalin $C_{10}H_6-1,4-(CH_3)_2$	flüssig	262—264° (B. 28, R. 619).
α -Aethylnaphtalin . $C_{10}H_7\alpha-C_2H_5$	flüssig	258°
β -Aethylnaphtalin . $C_{10}H_7\beta-C_2H_5$	-19°	251°
Butylnaphtalin . $C_{10}H_7.C_4H_9$	—	280° (B. 27, 1623).
α -Phenylnaphtalin . $C_{10}H_7\alpha-C_6H_5$	0°	325°
β -Phenylnaphtalin . $C_{10}H_7\beta-C_6H_5$	102°	—

α - und β -Phenylnaphtalin sind durch Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf Naphtalin unter Zusatz von Al_2Cl_6 erhalten worden (vgl. S. 91). β -Phenylnaphtalin entsteht auch aus Brombenzol und Naphtalin beim Leiten der Dämpfe durch glühende Röhren, ferner durch Condensation von 2 Mol. Phenylglycol (S. 388) (B. 26, 1119, 1748). Die Constitution der beiden isomeren Phenylnaphtaline kann aus ihren Oxydationsproducten geschlossen werden: α -Phenylnaphtalin liefert α -Benzoylbenzoesäure, β -Phenylnaphtalin dagegen Phenyl- α -naphtochinon:



Substituirte Naphtaline.

1) **Halogenderivate des Naphtalins.** Halogenderivate des Naphtalins entstehen 1) durch directe Substitution der H-Atome durch Halogene; 2) durch Ersatz von NH_2 -Gruppen in Amidonaphtalinen durch Halogene, nach der Griess'schen Reaction (S. 42); 3) durch Ersatz von OH-, sowie auch von SO_3H - und NO_2 -Gruppen in Oxy-, Nitro- oder Sulfosäurederivaten des Naphtalins durch Erhitzen mit PCl_5 .

Die Bindung der Halogene und ebenso der anderen Substituenten wie NO_2 , SO_3H (vgl. B. 26, 3028) ist in den Naphtalinderivaten eine minder feste als in den entsprechenden Benzolabkömmlingen.

Fluornaphtaline $C_{10}H_7F$, α - Sdep. 216°, β - Schmp. 59°, Sdep. 213°.

Chlornaphtaline $C_{10}H_7Cl$, α - Sdep. 263°, β - Schmp. 56°, Sdep. 265°; α -Chlornaphtalin entsteht 1) beim Chloriren von siedendem Naphtalin, ferner 2) aus Naphtalindichlorid mit alkoh. Kali, 3) aus Naphtalin- α -sulfosäure mit PCl_5 , 4) aus α -Amidonaphtalin; β -Chlornaphtalin wird aus β -Amidonaphtalin oder aus β -Naphtol gewonnen. **Dichlornaphtaline** $C_{10}H_6Cl_2$: es sind alle zehn möglichen Isomeren bekannt: 1,2- Schmp. 35°, Sdep. 281°; 1,3- Schmp. 61°, Sdep. 289°; 1,4- Schmp. 68°, Sdep. 287°;

1,5- Schmp. 107°; 1,6- Schmp. 48°; 1,7- Schmp. 62°, Sdep. 286°; 1,8- Schmp. 83°; 2,3- Schmp. 120°; 2,6- Schmp. 135°, Sdep. 285°; 2,7- Schmp. 114° (B. 24, 3475, R. 653, 704, 709; 26, R. 536).

Pentachlornaphtalin $C_{10}H_3Cl_5$, Schmp. 168°, **Perchlornaphtalin** $C_{10}Cl_8$, Schmp. 203°, Sdep. 403°.

Bromnaphtaline $C_{10}H_7Br$, α - Schmp. 5°, Sdep. 279°; β - Schmp. 59°, Sdep. 282°. **Jodnaphtaline** $C_{10}H_7J$, α -Verbindung, Oel, Sdep. 305°; β -Verbindung, Schmp. 54,5°. α -Jodnaphtalin wird auch durch Eintragen von Jod in eine Lösung von Quecksilberdinaphtyl $Hg(C_{10}H_7)_2$ in Schwefelkohlenstoff gewonnen. Ueber Naphtyljodidechloride und Jodosonaphtaline s. B. 27, 599.

2) **Nitronaphtaline**: α -Nitronaphtalin $C_{10}H_7\alpha-NO_2$, gelbe Nadeln, Schmp. 61°, Sdep. 304°, entsteht bei der Behandlung von Naphtalin mit Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur; es liefert mit PCl_5 erhitzt: α -Chlornaphtalin, durch Oxydation mit Chromsäure: ν -Nitrophthalsäure, mit MnO_4K , s. S. 388). β -Nitronaphtalin, Schmp. 79°, wird aus β -Nitronaphtylamin durch Ersatz der NH_2 -Gruppe durch Wasserstoff, oder besser aus β -Diazonaphtalinnitrit $C_{10}H_7.N=N.O.NO$ mit Cu_2O gewonnen (B. 20, 1494). Verschiedene **Dinitronaphtaline** wurden durch Nitriren von Naphtalin bei höheren Temperaturen erhalten: 1,5- (α -) Verbindung, Schmp. 216°; die 1,8- (β -) Verbindung, Schmp. 170°, liefert beim Erhitzen mit CNK sog. *naphthocyaninsäures* Kalium $C_{28}H_{17}N_8O_9K$; aus beiden Dinitronaphtalinen entsteht durch Erhitzen mit SO_2H_2 und reducirenden Mitteln *Naphtazarin* oder Dioxynaphtochinon (B. 27, R. 959); das 1,3- (γ -) Dinitronaphtalin Schmp. 144°, wird aus Amidodinitronaphtalin gewonnen. Auch bei sehr niedrigen Temperaturen, —50—55°, entstehen aus Naphtalin mit Salpetersäure verschiedene Dinitronaphtaline (B. 26, R. 362). Durch längeres Kochen von Naphtalin oder Dinitronaphtalinen mit rauchender Salpetersäure und rauchender Schwefelsäure (B. 28, 367) entstehen **Tri- und Tetranitronaphtaline**; letztere explodiren zum Theil beim Erhitzen heftig.

3) **Nitrosonaphtaline**: **Mononitrosonaphtalin** $C_{10}H_7.NO$, Schmp. 89°, Zersetz. 134°, wird durch Einwirkung von $NOBr$ auf Quecksilberdinaphtyl gewonnen. **1,4-Dinitrosonaphtalin**, bei 120° verpuffendes Pulver, entsteht aus α -Naphtochinondioxim (S. 403) durch Oxydation mit rothem Blutlaugensalz; ähnlich entsteht aus β -Naphtochinondioxim **1,2-Dinitrosonaphtalin**, Schmp. 127° (B. 19, 349; 21, 434).

4) **Amidonaphtaline, Naphtylamine**. a) **Primäre Amine**. Im Gegensatz zu den Anilinen werden die Naphtylamine leicht gewonnen durch Erhitzen der Oxynaphtaline oder Naphtole mit Chlorzink-Ammoniak (S. 56).

α -**Naphtylamin** $C_{10}H_7\alpha-NH_2$, Schmp. 50°, Sdep. 300°, wird durch Reduction von α -Nitronaphtalin oder durch Erhitzen von α -Naphtol mit $ZnCl_2$ - oder $CaCl_2$ -Ammoniak auf 250° erhalten und bildet sich auch beim Erhitzen von Anilin und Chlorzink mit Brenzschleimsäure (S. 388). Es krystallisirt in flachen Nadeln, besonders schön aus Anilin, färbt sich an der Luft roth, sublimirt leicht und besitzt einen unangenehmen stechenden Geruch. Es verhält sich im allgemeinen den Phenylaminen ganz ähnlich (vgl. S. 55). Durch Na in amyalkoholischer Lösung wird es zu α -Tetrahydronaphtylamin (S. 408) re-

ducin
den
mitte
Nied

ZnCl
nicht
Dure

amine
alkyle
methy
 β -Nap
Beim
entste
Naph
 β -Nap
 $C_{10}H_7$
der t
Salzsi
erhitz
dinap
auf β
Verke
(S. 40

jenige
der N
ihrem
löslich
(B. 27
und d

bilden
phtole
so ent
191°
Grupp
796: 2
lin (S.

bindun
Alkoh
 β -Nap
25, 20

durch
Spaltu
linen
26, 18

ducirt, durch Kochen mit Chromsäure zu α -Naphtochinon oxydirt. In den Lösungen der Salze des α -Naphthylamins erzeugen Oxydationsmittel, wie Eisenchlorid, Chromsäure, Silbernitrat, einen azurblauen Niederschlag (*Oxynaphthylamin* $C_{10}H_9NO$: A. 129, 255).

β -Naphthylamin, Schmp. 112°, Sdep. 294°, aus β -Naphthol und $ZnCl_2$ -Ammoniak, ist geruchlos und wird durch Eisenchlorid u. dergl. nicht gefärbt, durch Chamäleonlösung wird es zu Phthalsäure oxydirt. Durch Reduction liefert es β -Tetrahydronaphthylamin.

b) Secundäre und tertiäre Naphthylamine: Naphthylalkylamine entstehen analog den Alkylanilinen aus Naphthylaminen mit Halogenalkylen oder Erhitzen der HCl-Naphthylamine mit Alkoholen: α -Naphthylmethylamin $C_{10}H_7NHCH_3$, Sdep. 293°; α -Naphthyläthylamin, Sdep. 303°; β -Naphthyläthylamin $C_{10}H_7\beta-N(CH_3)_2$, Schmp. 46°, Sdep. 305° (B. 13, 2053). Beim Erhitzen von HCl- α - und β -Naphthylamin mit Anilin und Chlorzink entstehen die Phenyl-naphthylamine $C_{10}H_7NH.C_6H_5$. Beim Erhitzen der Naphthylamine mit $ZnCl_2$ oder mit HCl auf 180–190°, oder mit α - und β -Naphthol entstehen verschiedene Dinaphthylamine. $\beta\beta$ -Dinaphthylamin $C_{10}H_7\beta-NH-\beta-C_{10}H_7$, Schmp. 171°, Sdep. 471°, tritt als Nebenproduct bei der technischen Darstellung von β -Naphthylamin auf. Es zerfällt mit conc. Salzsäure auf 150° erhitzt in β -Naphthylamin und β -Naphthol. Mit Schwefel erhitzt liefert es das dem Thiodiphenylamin (S. 146) entsprechende Thio-dinaphthylamin $NH(C_{10}H_7)_2S$. Durch Einwirkung von Schwefelsäure (80 pct.) auf β -Naphthylamin bei Gegenwart von Oxydationsmitteln entsteht durch Verkettung zweier Naphthalinkerne *Naphtidin* ($C_{10}H_6NH_2$)₂ (B. 25, R. 949) (S. 406).

c) Säurederivate der Naphthylamine gleichen vollkommen denjenigen der Aniline (vgl. S. 66–77). Bemerkenswerth ist das Verhalten der Naphthylbenzolsulfamide $C_{10}H_7NH.SO_2C_6H_5$, welche in hohem Grade in ihrem Verhalten den Naphtholen (S. 396) gleichen, indem sie in Alkalien löslich sind, mit Diazosalzen in ganz ähnlicher Weise kuppeln u. s. w. (B. 27, 2370). Ueber Naphthylcarbaminchloräthylester $C_{10}H_7NH.COOC_2H_4Cl$ und deren Umsetzungsproducte vgl. B. 25, R. 9.

d) Substituirte Naphthylamine: Halogensubstituirte Naphthylamine bilden sich durch directe Substitution oder aus den substituirten Naphtholen mit NH_3 . Nitriert man Acet- α -naphthylamin und verseift darauf, so entstehen 1,2- und 1,4-Nitronaphthylamin. Die 1,4-Verbindung, Schmp. 191°, giebt durch Oxydation α -Naphtochinon, durch Eliminirung der NH_2 -Gruppe: α -Nitronaphthalin, durch Kochen mit Kalilauge: 1,4-Nitronaphthol (B. 19, 796; 25, R. 432); die 1,2-Verbindung, Schmp. 144°, liefert β -Nitronaphthalin (S. 392) und 2,1-Nitronaphthol (S. 397).

Durch Nitriren von Acet- β -naphthylamin und Verseifen der Acetverbindung entsteht 1-Nitro-2-naphthylamin, Schmp. 127°, welches mit N_2O_3 und Alkohol α -Nitro-naphthalin liefert. Durch Eintragen von salpetersaurem β -Naphthylamin in conc. H_2SO_4 entstehen 2,5- und 2,8-Nitronaphthylamin (B. 25, 2076).

e) Naphthylendiamine: Diamidonaphthaline, Naphthylendiamine sind durch Reduction von Dinitro- und Nitroamidonaphthalinen, ferner durch Spaltung von Amidoazonaphthalinen und aus Dioxy- und Amidooxynaphthalinen durch Erhitzen mit NH_3 erhalten worden (B. 21, R. 839; 22, R. 42; 26, 188). Die o-Naphthylendiamine eignen sich wie die o-Phenylendiamine

zu Condensationsreactionen, indem sie *Naphtoderivate heterocyclischer Ringe* (vgl. S. 82) bilden. Den *o*-Naphtylendiaminen gleichen hierin bis zu einem gewissen Grade die 1,8- oder *Peri*verbindungen (S. 387).

1,2-Naphtylendiamin, Schmp. 98°, aus β -Nitro- α -naphtylamin und aus β -Naphtochinondioxim (S. 403) durch Reduction gewonnen, und 2,3-Naphtylendiamin, Schmp. 191°, aus 2,3-Dioxynaphtalin mit NH_3 bei 240°, geben mit N_2O_3 *Naphtoazimide*, mit Carbonsäuren *Anhydrobasen*, mit *o*-Diketonen *Chinoxaline* u. s. w. (B. 25, 2714; 26, 188; 27, 761). Ganz ähnliche Heteroringbildungen zeigt das 1,8- (*Peri*-) Naphtylendiamin, Schmp. 67°, aus 1,8-Dinitro- oder 1,8-Dioxynaphtalin; jedoch condensirt es sich im Gegensatz zu den *o*-Diaminen nicht mit *o*-Diketonen, wie Phenanthrenchinon, zu *Azinen* (B. 22, 861).

1,3- (*m*-) Naphtylendiaminderivate erhält man auch aus Naphtylaminosulfosäuren (S. 395), welche die SO_3H -Gruppe in Metastellung zum NH_2 enthalten, durch Einwirkung von Aminen.

1,4-Naphtylendiamin, Schmp. 120°, durch Spaltung von α -Amidoazonaphtalin mit Zn und Salzsäure oder aus α -Nitroamidonaphtalin gewonnen, bildet mit Fe_2Cl_6 α -Naphtochinon, mit Chlorkalk Naphtochinondichlorimid. 2,5- und 2,8-Naphtylendiamin vgl. B. 25, 2080, 2082.

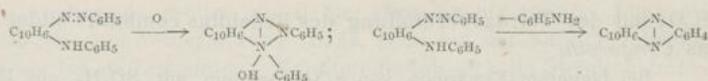
5) Diazo- und Azoverbindungen des Naphtalins: Durch Einwirkung von salpetriger Säure oder Natriumnitrit auf die Salze der Naphtylamine entstehen Diazoverbindungen des Naphtalins, welche den Benzoldiazoverbindungen (S. 85) analog mit Anilinen und Phenolen Azofarbstoffe bilden.

Azonaphthaline konnten nicht wie die Azobenzole durch Reduction von Nitronaphtalinen erhalten werden: α -Azonaphtalin $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N}=\text{NC}_{10}\text{H}_7$, Schmp. 190°, entsteht aus Amidoazonaphtalin (s. u.) durch Kochen seiner Diazo-Verbindung mit Alkohol. Es bildet rothe oder stahlblaue Prismen, sublimirt leicht und löst sich in conc. H_2SO_4 mit blauer Farbe. Aehnlich wurden gewonnen Benzolazonaphtalin $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_5$, Schmp. 65°. *o*-Toluolazonaphtalin $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N}_2\text{C}_7\text{H}_7$, Schmp. 52° (B. 26, 143). Eine gemischte Azoverbindung ist der Naphtylazoacetessigester $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N}_2\text{CH}(\text{COCH}_3)\text{CO}_2\text{R}$, Schmp. 94°, welcher aus Diazonaphtalinchlorid mit Natracetessigester entsteht, durch Kali in Naphtylazoacetone, durch Säurespaltung in Naphtylazoessigsäure übergeführt wird (B. 24, R. 571).

Amidoazonaphthaline: α -Amidoazonaphtalin $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N}_2\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N}=\text{N}$, Schmp. 175°, wird durch Vermischen einer Lösung von 2 Mol. HCl -Naphtylamin mit 1 Mol. Natriumnitrit erhalten, indem sich das zunächst entstehende Diazoamidonaphtalin $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N}_2\text{NHC}_{10}\text{H}_7$ (vgl. S. 92) umlagert. Durch Reduction mit Zinn und Salzsäure wird α -Amidoazonaphtylamin in α -Naphtylamin und 1,4-Naphtylendiamin zerlegt; beim Erhitzen mit HCl -Naphtylamin geht es in *Naphtalinroth*, einen Safranfarbstoff über. β -Amidoazonaphtalin, Schmp. 156°, aus β -Naphtylamin (B. 19, 1282).

α -Naphtylaminazobenzolsulfosäure $\text{C}_6\text{H}_4(\text{SO}_3\text{H})\text{N}_2\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NH}_2$, aus Sulfanilsäure mit HCl -Naphtylamin, wird durch Kali *orange*, durch Säuren *roth* gefärbt (Reaction auf salpetrige Säure).

Die *o*-Azoverbindungen der β -Naphtylalphylamine, wie Benzolazo- β -naphtylphenylamin $\text{C}_{10}\text{H}_6\left\{\begin{array}{l} 1 \text{ N.N. C}_6\text{H}_5 \\ 2 \text{ NH. C}_6\text{H}_5 \end{array}\right.$, geben durch Oxydationsmittel *Ammoniumbasen* der *Pseudoazimidgruppe*, durch Erhitzen mit starken Mineralsäuren unter Anilinabspaltung *Naphtophenazine* (B. 28, 328):



Ueber die Constitution der Einwirkungsproducte von Diazosalzen auf β -Naphthylamine vgl. auch B. 18, 3132; 20, 1167; 24, R. 765.

6) Hydrazinverbindungen des Naphtalins: Dem Hydrazobenzol entspricht das **Hydrazonaphtalin** $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NH.NHC}_{10}\text{H}_7$, Schmp. 275°, das aus Azonaphtalin durch Reduction mit alkoh. Natronlauge und Zinkstaub entsteht und beim Erwärmen mit Salzsäure in das isomere **Naphtidin** oder **Diamidodinaphtyl** umgelagert wird (B. 18, 3255; vgl. Benzidinumlagerung S. 103). **Naphtylhydrazine** $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{.NHNH}_2$, α -Verbindung, Schmp. 117°, β -Verbindung, Schmp. 125°, entstehen aus den Diazochloriden der beiden Naphtylamine durch Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure (B. 19, R. 303). Sie verbinden sich mit Aldehyden und Ketonen zu Hydrazonen, welche durch Condensation **Naphtindolderivate** bilden, und weisen überhaupt die gleichen Abkömmlinge und Heteroringbildungen auf wie die Phenylhydrazine (vgl. S. 110 bis 116) (B. 19, R. 831; 22, R. 672 u. a.).

7) **Sulfosäuren**: Beim Erwärmen von Naphtalin mit Schwefelsäure entstehen α - und β -Naphthalinsulfosäure und zwar bei niedriger Temperatur (80°) vorwiegend α -Säure, Schmp. gegen 90°, bei höherer Temperatur (160°) und Ueberschuss von SO_3H_2 mehr β -Säure, Schmp. gegen 101°; die α -Säure lagert sich beim Erhitzen mit Schwefelsäure in die β -Säure um. Die freien Säuren sind zerfließliche, krystallinische Substanzen, man trennt die beiden Säuren von einander mittelst der Calcium- oder Bleisalze. Die α -Säure zerfällt beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf 200° in Naphtalin und Schwefelsäure, während die β -Säure dabei unverändert bleibt. α -Sulfosäurechlorid, Schmp. 66°, Sdep. 195° (13 mm), β -Sulfosäurechlorid, Schmp. 76°, Sdep. 201° (13 mm) (J. pr. Ch. 47, 49). Bei längerem Erhitzen von Naphtalin mit conc. SO_3H_2 entstehen zwei isomere Disulfosäuren: 2,6- und 2,7-Naphtalindisulfosäure, die man durch Krystallisation ihrer Chloride aus Benzol trennt (B. 9, 592). Weitere Naphtalindisulfosäuren wurden durch Sulfirung der Naphtalinmonosulfosäuren, durch Oxydation von Thionaphtolsulfosäuren, aus den Naphtylaminsulfosäuren u. a. m. erhalten; nach ähnlichen indirecten Methoden wurden auch eine Reihe isomerer **Naphtalintrisulfosäuren** dargestellt (B. 24, R. 654, 707, 715; 27, R. 81; Proc. 126, 168). **Chlornaphtalinsulfosäuren** sind theils durch Sulfiren der Chlornaphtaline, theils aus den Naphtylaminsulfosäuren durch Ersatz der NH_2 Gruppe durch Halogen erhalten werden (B. 24, R. 658, 707 u. f.; 25, 2479; Ch. Z. 1895, 1114). **Nitronaphtalinsulfosäuren** werden durch Sulfiren der Nitronaphtaline oder Nitiren der Sulfosäurechloride gewonnen (B. 26, R. 536).

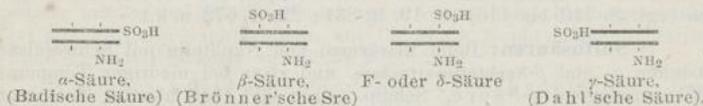
Naphtylaminsulfosäuren sind zum Theil technisch wichtig, indem sie mit Tetrazokörpern der Benzidinreihe combinirt werthvolle Farbstoffe liefern:

a) α -Naphtylamin mit übersch. conc. SO_3H_2 bei 130° behandelt, liefert zunächst 1,4-Naphtylaminsulfosäure, **Naphtionsäure**, die auch aus Nitronaphtalin mit Ammoniumsulfid durch gleichzeitige Reduction und Sulfirung entsteht (Ch. Z. 1895, 1114); die Säure krystallisirt mit $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, ist schwer löslich in Wasser, Na-Salz $\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{NH}_2)\text{SO}_3\text{Na} +$

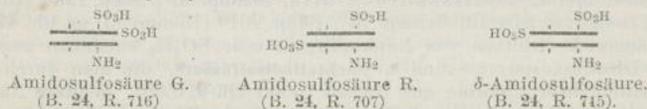
4H₂O; mit der Tetrazoverbindung des Benzidins combinirt bildet sie das *Congoroth*.

Bei längerem Erwärmen von α -Naphtylamin mit SO₃H₂ auf 130° entsteht statt der 1,4-Säure die 1,5-Naphtylaminsulfosäure, *Naphtalidinsäure*, und auch diese weicht schliesslich der 1,6-Säure (B. 26, R. 534). 1,8- oder peri-Naphtylaminsulfosäure entsteht aus der peri-Nitrosulfosäure. Derivate der 1,8-Säure zeigen Neigung zur Wasserabspaltung, indem sich sog. Sultame bilden, z. B.: (SO₂H)₂C₁₀H₄ < $\begin{smallmatrix} \text{SO}_2 \\ \text{NH} \end{smallmatrix}$, 1,8-Naphtsultam-2,4-disulfosäure, (SO₂H)₃C₁₀H₅ < $\begin{smallmatrix} \text{SO}_2 \\ \text{NH} \end{smallmatrix}$, 1,8-Naphtsultamtrisulfosäure (B. 27, 2137). Durch Verschmelzen dieser Sultame mit Kali erhält man peri-Amidonaphtolderivate (B. 28, R. 636).

b) Durch Sulfirung von β -Naphtylamin entstehen je nach der angewandten Temperatur vier verschiedene isomere β -Naphtylaminsulfosäuren (A. 275, 262):



welche auch aus den entsprechenden Naphtolsulfosäuren (S. 399) mit NH₃ gewonnen werden. Werthvoll sind besonders die β - und die F- oder δ -Säure, welche mit o-Tetrazoditoyl combinirt schöne rothe, blaustichige Farbstoffe liefern. Technisch wichtig sind ferner noch einige β -Naphtylamindisulfosäuren:



Ueber weitere β -Naphtylaminpolysulfosäuren s. B. 27, 1193. In denjenigen β -Naphtylaminsulfosäuren, welche eine Sulfogruppe in m-Stellung zur NH₂ Gruppe enthalten, wird beim Erhitzen mit Aminen die Sulfogruppe leicht durch den Aminrest ersetzt (B. 28, R. 311).

Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Naphtionsäure (s. o.) entsteht: 1,4-Diazonaphtalinsulfosäure, Diazonaphtionsäure C₁₀H₆ < $\begin{smallmatrix} \text{SO}_2 \\ \text{N}=\text{N} \end{smallmatrix}$ > o, welche durch Paarung mit α -Naphtol den Farbstoff *Roccelin*, mit α -Naphtol- α -sulfosäure das *Azorubin S* liefert. Durch Paarung verschiedener *Azonaphtalindiazosulfosäure*, wie C₁₀H₇-N₂-C₁₀H₅ < $\begin{smallmatrix} \text{N}_2 \\ \text{SO}_2 \end{smallmatrix}$ > o mit Naphtolsulfosäuren entstehen Azoschwarzfarbstoffe, wie *Naphtolschwarz*, *Wollschwarz* u. a.

8) *Naphtalinsulfinsäuren* entstehen durch Reduction der Sulfosäurechloride: α -Naphtalinsulfinsäure C₁₀H₇.SO₂H, Schmp. 84°, β -Säure, Schmp. 105° (B. 26, R. 271), und verhalten sich ganz ähnlich wie die Benzolsulfinsäuren (S. 125) (B. 25, 230).

9) *Naphtole*: Die Oxyderivate des Naphtalins oder Naphtole zeigen im Allgemeinen ein ähnliches Verhalten wie die Phenole, jedoch ist die Hydroxylgruppe in den ersteren leichter beweglich;

mit Ammoniak erhitzt bilden sie glatt Naphtylamine. Auch tritt die Ester- und Aetherbildung (B. 15, 1427) bei den Naphtolen leichter ein als bei den Phenolen. Naphtole finden sich im Steinkohlentheer (A. 227, 143).

α -Naphtol $C_{10}H_7\alpha-OH$, Schmp. 94°, Sdep. 278–280°, entsteht aus α -Naphtalin-sulfosäure durch Schmelzen mit Kali, und aus α -Naphtylamin mittelst der Diazoverbindung. Bemerkenswerth ist seine Bildung durch Erhitzen von Phenylisocrotonsäure (S. 388). α -Naphtol ist auch in heissem Wasser schwer löslich, leicht löslich in Alkohol und Aether, krystallisirt in glänzenden Nadeln, riecht phenolartig und ist leicht flüchtig. Eisenchlorid fällt aus der wässrigen Lösung violette Flocken von Dinaphtol ($C_{10}H_6(OH)_2$); mit salpetriger Säure entstehen 2,1- und 4,1-Nitrosonaphtol (S. 403); Chlor in eisessigsaurer Lösung liefert verschiedene gechlorte Naphtole und Ketohydro-naphtaline; ClO_3K und HCl giebt Dichlornaphtochinon (A. 152, 301); Reduction mit Na und Alkohol führt in ar-Tetrahydronaphtol (S. 409) über, Oxydation mit alkalischer Permanganatlösung spaltet zu Carbo-phenylglyoxylsäure (S. 388). Acetverbindung $C_{10}H_7\alpha-OC_2H_3O$, Schmp. 46°.

β -Naphtol $C_{10}H_7\beta-OH$, Schmp. 122°, Sdep. 286°, aus β -Naphtalin-sulfosäure oder β -Naphtylamin gewonnen, ist in heissem Wasser leicht löslich, krystallisirt in Blättchen. Die Lösung wird durch Eisenchlorid grün gefärbt und scheidet dann ebenfalls ein Dinaphtol aus. Mit salpetriger Säure bildet β -Naphtol 1,2-Nitrosonaphtol (S. 403). Acetverbindung $C_{10}H_7\beta-OC_2H_3O$, Schmp. 46°.

Naphtolalkyläther entstehen aus den Naphtolen beim Erhitzen mit Alkoholen und Salzsäure auf 150° (B. 15, 1427). α -Naphtoläthyläther, Sdep. 277°. β -Naphtolmethyläther und α -Aethyläther werden unter den Namen Jara-Jara und Nerolin als Parfümeriemittel in den Handel gebracht (B. 26, 2706), α - und β -Dinaphtyläther, Schmp. 110° und 106° (B. 13, 1840; 14, 195).

Homologe Naphtole, wie 2,1- und 3,1-Methylnaphtol $C_{10}H_6(CH_3)OH$, Schmp. 80° und 92°, sind aus Phenyl- α - und - β -methylisocrotonsäure gewonnen worden (A. 255, 272). 1,4-Dimethyl-3-naphtol $C_{10}H_5(CH_3)_2OH$, Schmp. 136°, entsteht aus *Santonin* (S. 430) (B. 28, R. 116, 619).

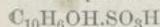
Substituirt Naphtole: Substituirt α -Naphtole werden auf synthetischem Wege aus substituirt Phenylisocrotonsäuren erhalten (vgl. B. 26, R. 537). Im übrigen werden sie nach ähnlichen Methoden gewonnen wie die substituirt Phenole (S. 135).

a) Nitronaphtole: 4,1-Nitronaphtol $C_{10}H_6[4](NO_2)[1]OH$, Schmp. 164°, 2,1-Nitronaphtol $C_{10}H_6[2]NO_2[1]OH$, Schmp. 195°, entstehen durch Oxydation von 4,1- bez. 2,1-Nitrosonaphtol (S. 403) mit Ferridcyankalium oder Salpetersäure (B. 25, 973), oder durch Kochen der entsprechenden Nitronaphtylamine mit Kalilösung. Durch Einwirkung von Salpetersäure auf diese Nitronaphtole, oder auf Naphtalin- α -sulfosäure, α -Naphtylamin, α -Naphtoldisulfo-

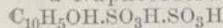
säuren angewandt, welche 1) durch Combination der Naphtole mit Diazosulfosäuren gewonnen werden, wie α -Naphtholorange $\text{OH}[1]\text{C}_{10}\text{H}_6[4]\cdot\text{N}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{SO}_3\text{H}$, β -Naphtholorange $\text{OH}[2]\text{C}_{10}\text{H}_6[1]\text{N}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{SO}_3\text{H}$, Roccellin $\text{OH}[2]\text{C}_{10}\text{H}_6[1]\text{N}_2\cdot\text{C}_{10}\text{H}_6\cdot\text{SO}_3\text{H}$, Biebricher Scharlach $\text{OH}[2]\text{C}_{10}\text{H}_6[1]\text{N}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{SO}_3\text{H})\text{N}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{SO}_3\text{H}$, aus α - bez. β -Naphtol mit Diazobenzolsulfosäure, Diazonaphthalinsulfosäure und Sulfobenzylazobenzolsulfosäure; 2) durch Combination von Diazosalzen mit Naphtolsulfosäuren entstehen.

Durch Reduktion der Azonaphtole entstehen Amidonaphtole neben Aminen. Eigenthümlich ist das Verhalten der Benzolazo-p-naphtoläther bei der Reduktion mit SnCl_2 : sie liefern 2-Anilido-1,4-amidonaphtoläther $\text{C}_{10}\text{H}_5(\text{OR})(\text{NH}_2)(\text{NHC}_6\text{H}_5)$; der Anilinrest wandert also in den Kern (B. 25, 1013).

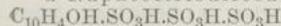
d) Naphtolsulfosäuren sind in grosser Anzahl dargestellt und in die Technik eingeführt worden. Sie bieten ihren Darstellungsweisen und ihrem Verhalten nach gegenüber den Phenolsulfosäuren (S. 144) im Wesentlichen nichts Neues; im Folgenden wird daher nur eine Uebersicht über die technisch wichtigen Vertreter dieser Gruppe gegeben¹⁾:

 α -Naphtolmonosulfosäuren

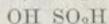
- | | | |
|---|---|--|
| 1 | 2 | Schäffer'sche α -Säure |
| | | A. 152, 293. |
| 1 | 3 | B. 26, R. 31. |
| 1 | 4 | Neville u. Winther'sche Säure, B. 24, 3157; 27, 3458; A. 273, 102. |
| 1 | 5 | L-Säure, A. 247, 343. |
| 1 | 7 | B. 22, 993. |
| 1 | 8 | Schöllkopf'sche Sra, A. 247, 306; B. 23, 3088. |

 α -Naphtoldisulfosäuren

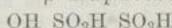
- | | | | |
|---|---|---|---|
| 1 | 2 | 4 | Disulfosäure für <i>Martiusgelb</i> S. 398. |
| 1 | 2 | 7 | B. 25, 1400. |
| 1 | 3 | 8 | ϵ -Disulfosäure, B. 22, 3227. |
| 1 | 4 | 6 | D. R. P. 41957. |
| 1 | 4 | 7 | B. 24, R. 709. |
| 1 | 4 | 3 | Disulfosäure S, B. 23, 3090. |

 α -Naphtoltrisulfosäuren

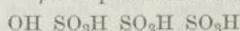
- | | | | | |
|---|---|---|---|--|
| 1 | 2 | 4 | 7 | Sulfosäure f. <i>Naphtolgelb</i> (S. 398). |
| 1 | 3 | 6 | 8 | Sulfosäure f. <i>Chromotrop</i> B. 24, R. 485. |

 β -Naphtolmonosulfosäuren

- | | | |
|---|---|--|
| 2 | 6 | Schäffer'sche β -Säure, A. 152, 296. |
| 2 | 8 | <i>Croceinsäure</i> B. 22, 453; 24, R. 654. |
| 2 | 5 | γ -Monosulfosäure, B. 22, R. 336. |
| 2 | 7 | F- oder δ -Säure (vgl. S. 394), B. 20, 1426; 22, 724. |

 β -Naphtoldisulfosäuren

- | | | | |
|---|---|---|--------------------------------------|
| 2 | 3 | 6 | R-Säure, B. 22, 396. |
| 2 | 3 | 7 | δ -Disulfosäure, B. 20, 2906. |
| 2 | 4 | 8 | Disulfosäure C, B. 26, R. 259. |
| 2 | 6 | 8 | G-Säure, B. 24, R. 707. |

 β -Naphtoltrisulfosäuren

- | | | | | |
|---|---|---|---|-------------|
| 2 | 3 | 6 | 8 | B. 16, 462. |
|---|---|---|---|-------------|

(Andere β -Naphtoltrisulfosäuren s. B. 27, 1207, 1209.)

Von diesen Säuren finden zur Darstellung von Azofarbstoffen hauptsächlich die Säure von Neville und Winther, welche der Naphtionsäure

¹⁾ Vgl. Nietzki: Organische Farbstoffe.

(S. 395) entspricht und am reinsten aus α -Naphtylcarbonat mit conc. H_2SO_4 gewonnen wird, ferner die R-Säure und die G-Säure Anwendung, die mit Benzol- und Naphtalindiazosalzen eine Reihe von *Ponceau-* und *Bordeaux-*farbstoffen der verschiedensten Nüancen erzeugen. Von denjenigen Naphtolsulfosäuren, welche eine OH- und SO_3H Gruppe in 1,8- oder Peristellung enthalten, leiten sich lactonartige Anhydride ab, sog. Sultone (vgl. Sultone S. 396). Naphtsulton $C_{10}H_6 \begin{matrix} (1)O \\ | \\ (8)SO_2 \end{matrix}$, Schmp. 154° , Sdep. über 360° , entsteht durch Zersetzen der Diazoverbindung der Perinaphtylaminsulfosäure. In heissen Alkalien löst sich das Sulton zu Salzen der Perinaphtolsulfosäure. Sultone sind ferner von 1,3,8- und 1,4,8-Naphtoldi- und 1,3,6,8-trisulfosäure erhalten worden.

e) Amidonaphtolsulfosäuren entstehen durch reductive Spaltung der Azoverbindungen von Naphtolsulfosäuren, ferner aus Nitrosanaphtolen durch Reduction und Sulfurirung, welche beiden Prozesse man gemeinsam bewirken kann durch Behandlung der Nitrosanaphtole mit schwefeliger Säure (B. 27, 23, 3050); aus 1,2-Nitrosanaphtol entsteht so 1,2,4-Amidonaphtolsulfosäure $C_{10}H_5[1]NH_2[2]OH[4]SO_3H$; die isomere 2,1,4-Säure $C_{10}H_5[1]OH[2]NH_2[4]SO_3H$ bildet durch Oxydation schon an der Luft *Imidooxy-naphtalinsulfosäure* $SO_3H.C_{10}H_5 \begin{matrix} O \\ \diagup \\ NH \end{matrix}$, einen schwarzvioletten, seifen- und lichtechten Farbstoff (B. 25, 1400; 26, 1279). Die 2,1,6-Säure $C_{10}H_5[1]OH[2]NH_2[6]SO_3H$ ist unter den Namen *Eikonogen* als photographischer Entwickler bekannt. Farbtechnisch wichtig sind: die 2-Amido-8-naphtol-6-sulfosäure G. (B. 25, R. 830) und die 1-Amido-8-naphtol-3,6-disulfosäure H. (B. 26, R. 460, 917).

f) Dioxynaphtaline: Von den zehn möglichen isomeren Dioxynaphtalinen sind neun bekannt. Hervorzuheben sind die durch Reduction der Naphtochinone entstehenden Hydronaphtochinone: β -Hydronaphtochinon $C_{10}H_6[1,2](OH)_2$, Schmp. gegen 60° , wird aus β -Naphtochinon (S. 402) durch Kochen mit schwefeliger Säure erhalten, wirkt starkätzend, löst sich in Alkalien mit gelber Farbe, die an der Luft intensiv grün wird. α -Hydronaphtochinon $C_{10}H_6[1,4](OH)_2$, Schmp. 173° , entsteht aus α -Naphtochinon durch Reduction mit HJ-Säure und Phosphor, oder Zink und Salzsäure, durch Chromsäure wird es leicht wieder zu α -Naphtochinon oxydirt. 2,3-Dioxynaphtalin, Schmp. 216° (B. 27, 762). Vgl. ferner A. 247, 356; B. 23, 519 u. a.

g) Trioxynaphtaline sind das α - und β -Hydrojuglon, die sich in den grünen Schalen unreifer Wallnüsse von *Juglans regia* finden (B. 18, 463, 2567). α -Hydrojuglon $C_{10}H_5[1,4,5](OH)_3$, Schmp. 169° , entsteht auch durch Reduction von *Juglon* (S. 402), zu welchem es sich in Lösung an der Luft schnell wieder oxydirt. Beim Destilliren verwandelt es sich in β -Hydrojuglon, Schmp. 97° , das sich nicht zu Juglon oxydiren lässt, aber durch alkohol. Salzsäure wieder in die α -Verbindung zurückgeführt wird.

h) Thionaphtole werden durch Reduction von Naphtalinsulfosäurechloriden oder aus den Diazonaphtalinen (vgl. S. 90, 145) gewonnen. Thionaphtol, *Naphtylmercaptan* $C_{10}H_7.SH$, α -flüssig, Sdep. 286° , β -Schmp. 81° , Sdep. 286° (B. 22, 821; 23, R. 327). Das Bleisalz ($C_{10}H_7\beta$ -S) $_2Pb$ giebt mit Brombenzol erhitzt Phenyl- β -naphtylsulfid, Schmp. 51° (B. 24, 2266); durch Erhitzen der Naphtylbleimercaptide für sich sind verschiedene Dinaphtylsulfide dargestellt worden, die sich auch nach anderen Methoden gewinnen lassen (B. 26, 2816). Durch Einwirkung von Chlor-

schwefel auf β -Naphtol erhält man Dioxynaphthylsulfid $S(C_{10}H_6.OH)_2$, Schmp. 211 $^{\circ}$, das sich leicht oxydiren lässt zu einer *Dehydroverbindung*: $s \begin{matrix} < C_{10}H_6O \\ C_{10}H_6O \end{matrix}$ (B. 27, 2993; 28, 114) (vgl. Zweikernchinone S. 335). *Naphtalindisulfhydrate* $C_{10}H_6(SH)_2$ s. B. 25, 2735.

10) **Chinone**: Dem Benzoparachinon entspricht das 1,4- oder α -Naphtochinon, dem Orthochinon der Benzolreihe, das nur in Form einiger Derivate bekannt ist (S. 155), das 1,2- oder β -Naphtochinon.

Für die Constitution der 1,4- oder α -Chinone gelten dieselben Betrachtungen, welche S. 156 bei den Benzochinonen entwickelt wurden:

α -Naphtochinon $O=[1]C_{10}H_6[4]=O$ oder $C_{10}H_6 \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown O \end{matrix}$, Schmp. 125 $^{\circ}$, kry- stallisirt aus Alkohol in gelben Tafeln, die schon unter 100 $^{\circ}$ sublimiren. Es besitzt den eigenthümlichen Chinongeruch und ist leicht mit Wasserdämpfen flüchtig. Es entsteht 1) durch Oxydation von Naphtalin mit Chromsäure in Eisessiglösung; 2) leichter gewinnt man es durch Oxydation von 1,4-Diamido- oder 1,4-Dioxynaphtalin, von 1,4-Amidonaphtol (A. 286, 70), α -Naphtylamin u. a. mit Natriumbichromat und Schwefelsäure (B. 20, 2283). 3) Benzolazonaphtol wird durch PbO_2 und Schwefelsäure in der Kälte in Diazobenzolsulfat und α -Naphtochinon zerlegt (B. 24, R. 733).

Durch Salpetersäure wird α -Naphtochinon zu Phtalsäure oxydirt, durch Reduction bildet es α -Hydronaphtochinon. Ueber Verbindungen mit Phenylhydrazin und Hydroxylamin s. bei den stickstoffhaltigen Chinonabkommlingen (S. 408).

Substituirte α -Naphtochinone: a) α -Naphtochinon addirt zwei Atome Chlor oder Brom, die Additionsproducte spalten leicht HCl und HBr ab und geben β -Chlor- und β -Brom- α -naphtochinon, Schmp. 117 $^{\circ}$ und 130 $^{\circ}$. Durch unterchlorige Säure wird α -Naphtochinon in *Diketotetrahydronaphtylenoxyd* $C_{10}H_6 \begin{matrix} CO-CH \\ CO-CH \end{matrix} O$ umgewandelt, das unter Spaltung der Aethylenoxydbindung leicht die Elemente von H_2O , HCl und $NH_2C_6H_5$ aufnimmt; die primären Additionsproducte erleiden leicht die verschiedensten Umformungen und liefern: *Oxynaphtochinon*, *Chloroxynaphtochinon*, *Anilidoxynaphtochinon*, *Oxynaphtochinonanil* und andere Körper; vgl. B. 25, 3599.

b) Amidoderivate: Mit primären Aminen erhitzt liefert α -Naphtochinon, Alkyl- oder Alphylamidonaphtochinone: *2-Anilido- α -naphtochinon* $C_{10}H_5O_2[2]NHC_6H_5$, rothe Nadeln, Schmp. 191 $^{\circ}$. Das *2-Amido- α -naphtochinon*, Schmp. 203 $^{\circ}$, wird neben dem isomeren Oxy- α -naphtochinonimid aus Amid- α -naphtochinonimid (S. 404) durch Kochen mit Wasser gewonnen (B. 27, 3337; vgl. B. 28, 348).

c) Oxynaphtochinone: ε -Oxy- α -naphtochinon, *Naphtalinsaure* $C_{10}H_5O_2[2]OH$, Schmp. gegen 188 $^{\circ}$, entsteht durch Kochen von Anilido-
Richter, Organ. Chemie. II. 7. Aufl.

naphtochinon (s. o.) mit verdünnter Natronlauge oder von Oxynaphtochinonanil (S. 404) mit Alkohol und Schwefelsäure. **Jodoxynaphtochinon**, *Jodnaphthalinsäure* $C_{10}H_4O_2[2]OH[s]J$, durch Jodiren von Naphthalinsäure (B. 28, 348). Die o-Oxy- und o-Amidonaphtochinonderivate (vgl. auch die entsprechenden Naphtochinonanile S. 404) liefern mit o-Diaminen und o-Oxyaminen leicht Farbstoffe der *Paroxazin*- und *Paradiazin*reihe (s. d. und B. 28, 353).

5-Oxy- α -naphtochinon, **Juglon**, gelbe Nadeln, Schmp. 150–155° u. Zers., entsteht durch Oxydation von α -Hydrojuglon (S. 400) mit Eisenchlorid, wird auch durch Oxydation von 1,5-Dioxynaphthalin mit Chromsäure gewonnen (B. 20, 934). Ist in Alkalien mit violetter Farbe löslich. Durch Oxydation mit Salpetersäure entsteht Dinitrooxyphtalsäure, *Juglonsäure* (B. 19, 164).

Oxyjuglon, **Dioxy- α -naphtochinon**, Schmp. 220° u. Zers., entsteht durch Oxydation der alkalischen Juglonlösung an der Luft. Ein isomeres **5,6-Dioxy- α -naphtochinon**, *Naphthalizarin* oder *Naphthazarin* genannt, entsteht aus verschiedenen α -Dinitronaphthalinen durch Erhitzen mit conc. Schwefelsäure unter Zusatz reducirender Agentien (B. 27, 3462, R. 959; A. 286, 26). Es entspricht dem Alizarin (S. 423) und ist ein werthvoller *Beizenfarbstoff*. Ein **2,3-Dioxy- α -naphtochinon** ist wahrscheinlich das sog. *Isonaphthazarin*, das aus β -Naphtochinon durch wenig Chlorkalklösung, sowie aus 2,3-Oxyanilido- α -naphtochinon (s. o.) durch Erhitzen mit Brom erhalten wird (B. 25, 409, 3606). Ein homologes Dioxynaphtochinon ist die *Carminsäure*, der Farbstoff der Cochenille, die als *8-Methyl-2,6-dioxy- α -naphtochinon* aufgefasst wird (S. 431).

β -Naphtochinon $C_{10}H_6[1,2]O_2$ entsteht durch Oxydation von β -Amido- α -naphtol (S. 398) am besten mit Eisenchlorid (B. 17, R. 531; 21, 3472). Es bildet rothe Nadeln, die sich bei 115–120° zersetzen, ist im Gegensatz zu den Parachinonen geruchlos und nicht flüchtig; es gleicht dem Anthrachinon (S. 421) und mehr noch dem Phenanthrenchinon (S. 411), indem es wie letzteres die Reactionen

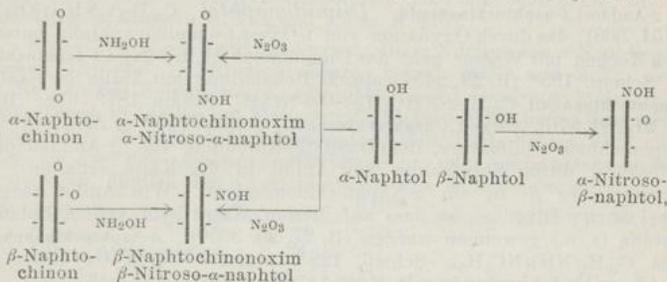
eines Orthodiketons zeigt: $C_6H_4 \begin{array}{l} \diagup CH=CH \\ \diagdown CO-CO \end{array}$.

Mit zwei Atomen Chlor und Brom bildet es wie α -Naphtochinon Additionsproducte, die durch Halogenwasserstoffabspaltung **Chlor-** und **Brom- β -naphtochinon** bilden. Durch wenig Chlorkalklösung wird aus β -Naphtochinon neben verschiedenen andern Producten (A. 286, 59): *Isonaphthazarin*, ein **Dioxy- α -naphtochinon**, gewonnen; eine derartige Umlagerung von 4-Oxy- oder 4-Amido- β -naphtochinonderivaten in Oxy- α -naphtochinonderivate ist eine häufiger beobachtete Erscheinung (vgl. Oxy- α -naphtochinonanil S. 404). Durch Ueberschuss von Chlorkalk wird β -Naphtochinon unter Ringspaltung in o-Phenylglycerincarbonsäurelacton übergeführt (S. 389). Aehnlich wird das durch Nitriren von β -Naphtochinon gewonnene **3-Nitro-1,2-naphtochinon**, Schmp. 158°, durch Behandlung mit Chlor und Wasser in o-Derivate des Benzols gespalten (S. 389); dagegen erleidet das **3,4-Dichlor-1,2-naphtochinon** durch Alkali zunächst Umlagerung in Dichlorindenoxycarbonsäure (S. 390). Durch Permanganat wird β -Naphtochinon zu Phtalsäure oxydirt, durch schweflige Säure zu β -Naphtohydrochinon (S. 400), durch HJ-Säure β -Naphtol reducirt (B. 26, R. 586).

Stickstoffhaltige Abkömmlinge der Naphtochinone.

1) Naphtochinonphenylhydrazone: Ungleich den Benzochinonen (S. 156) bilden sowohl α - als β -Naphtochinon mit Phenylhydrazin Phenylhydrazone (B. 28, 2414), die jedoch wahrscheinlich als Azonaphtole aufzufassen sind (vgl. S. 398).

2) Nitrosonaphtole, Naphtochinonoxime: Durch Kochen mit Hydroxylaminchlorhydrat in alkoholischer Lösung bilden α - und β -Naphtochinon Naphtochinonoxime, welche auch aus den beiden Naphtolen durch Einwirkung von salpetriger Säure entstehen und daher auch als Nitrosonaphtole aufgefasst werden können: $C_{10}H_6(O)(NOH)$ oder $C_{10}H_6(OH)(NO)$ (vgl. Nitrosophenole S. 139). Es entstehen so drei isomere Verbindungen, deren genetische Beziehungen durch das folgende Schema ausgedrückt sind:



Alle drei Isomeren sind schwache Säuren. Durch Oxydation geben sie die entsprechenden Nitronaphtole (S. 397).

α -Nitroso- α -naphtol, α -Naphtochinonoxim, Schmp. 190°, und β -Nitroso- α -naphtol, β -Naphtochinonoxim, Schmp. 152°, sind farblose Verbindungen; das β -Naphtochinonoxim wird am besten aus 1-Oxy-2-naphtoësäure (S. 405) mit salpetriger Säure, unter Abspaltung der Carboxylgruppe (B. 26, 1280), gewonnen. α -Nitroso- β -naphtol, gelbbraune Prismen, Schmp. 106°, fällt verschiedene Metalle aus ihren Salzen und kann zur Trennung des Nickels vom Kobalt, des Eisens vom Aluminium, ferner zur Bestimmung des Kupfers dienen (B. 18, 2728; 20, 283). Das Eisensalz der aus Schäffer'scher β -Naphtolsulfosäure (S. 399) mit N_2O_3 gewonnenen α -Nitroso- β -naphtolsulfosäure $C_{10}H_5(SO_3H)O(NO)$ ist der Wollfarbstoff *Naphtolgrün* (B. 24, 3741).

Die Aether der Nitrosonaphtole, die aus den Silbersalzen mit Jodalkyl und zum Theil auch aus den Chinonen mit Alkylhydroxylamin gewonnen werden (B. 18, 571, 2225), geben bei der Reduction Amidonaphtole, ein Beweis für die „Oximformel“ (S. 140) der sog. Nitrosonaphtole.

α -Naphtochinondioxim $C_{10}H_6-1,4-(NOH)_2$, Schmp. 207°, entsteht aus α -Nitroso- α -naphtol mit Hydroxylaminchlorhydrat (B. 21, 433).

β -Naphtochinondioxim $C_{10}H_6-1,2-(NOH)_2$, Schmp. 149°, entsteht sowohl aus β , α - als auch aus α , β -Nitrosonaphtol mit HCl-Hydroxylamin (B. 17, 2064, 2582). Beim Erwärmen mit Alkalien bildet es nach Art der Glyoxime ein Anhydrid $C_{10}H_6 \begin{smallmatrix} [1]N \\ \diagup \\ \diagdown \\ [2]N \end{smallmatrix} > O$, Schmp. 78°, das man als *Naphtofurazan* bezeichnen kann (vgl. I, 321). Durch Reduction der Naphtochinondioxime entstehen Naphtylendiamine (S. 393).

3) Naphtochinonchlorimide (vgl. S. 161): Die Naphtochinonmonochlorimide werden aus Amidonaphtolen, die Dichlorimide aus Naphtyl-

lendiaminen mit Chlorkalklösung gewonnen (B. 27, 238); sie gleichen dem Benzochinonchlorimiden, zeigen jedoch nicht dieselben Farbstoffcondensationen wie jene (B. 27, 242): α -Naphtochinonchlorimid $C_{10}H_6[1,4](NCl)O$, Schmp. 109°. α -Naphtochinondichlorimid $C_{10}H_6[1,4](NCl)_2$, Schmp. 137°.

β -Naphtochinon- α -chlorimid, Schmp. 87° und β -Naphtochinon- β -chlorimid, Zersetzung bei 98°, entstehen aus 2,1- und 1,2-Amidonaphtol und geben mit Hydroxylamin β,α - und α,β -Nitrosonaphtol. β -Naphtochinondichlorimid, Schmp. 105°.

4) Naphtochinonimide und -anile: Hierher gehören die Indo-phenol- und Indoanilinfarbstoffe der Naphtalinreihe (vgl. S. 164), wie das α -Naphtolblau oder Indophenol $C_{10}H_6[1]O[4]N.C_6H_4N(CH_3)_2$, welches aus Naphtol mit Dimethyl-p-phenyldiamin oder Nitrosodimethylanilin entsteht. Das einfache α -Naphtochinonimid ist nicht bekannt, ein Derivat desselben ist das 2-Amido-1,4-naphtochinonimid, *Diimidonaphtol* $C_{10}H_5[2]NH_2[1]O[4]NH$ (A. 154, 303), das durch Oxydation von 1-Oxy-2,4-diamidonaphtalin entsteht. Durch Kochen mit Wasser geht das Diimidonaphtol in 2-Oxy-1,4-naphtochinonimid, Schmp. 195° (B. 23, 2454), durch Behandlung mit Anilin in 2-Anilido-1,4-naphtochinonanil $C_{10}H_5-2-NHC_6H_5-1-O-4-NC_6H_5$, Schmp. 187°, über (B. 13, 123; 21, 391, 676). 2-Oxy-1,4-naphtochinonanil, Schmp. 240° u. Zers., wird aus β -Naphtochinon-4-sulfosäure, dem Oxydationsprodukte von 1,2-Amidonaphtol-4-sulfosäure, durch Einwirkung von Anilin in der Kälte erhalten: Umlagerung eines β - in ein α -Naphtochinonderivat. Wie Anilin reagieren hierbei auch p-Diamine, so dass auf diesem Wege hydroxylierte Indanilinfarbstoffe (s. o.) gewonnen werden (B. 27, 25, 3050). α -Naphtochinonphenyldiimid $C_{10}H_6(NH)(NC_6H_5)$, Schmp. 129°, entsteht durch Oxydation von p-Amidonaphtylphenylamin mit HgO (A. 286, 186).

β -Naphtochinonimide, auch *Imidooxy-* oder *Imidoketonaphtaline* genannt, wie $C_{10}H_6-1,2-O(NH)$ (S. 398, 400), entstehen aus 1,2-Amidonaphtolen in alkalischer Lösung durch Oxydation mit Luft.

11. Alkohole der Naphtalinreihe und ihre Oxydationsproducte.

A. Alkohole: Naphtobenzylalkohole, *Naphtylcarbinole* $C_{10}H_7.CH_2OH$, α -, Schmp. 60°, Sdep. 301°, β -, Schmp. 80°, entstehen aus ihren Aminen mit salpetriger Säure (B. 21, 257); die Naphtobenzylchloride $C_{10}H_7.CH_2Cl$, α -Sdep. 178° (25 mm), β -Sdep. 47°, bilden sich durch Einwirkung von Chlor auf die beiden Methylnaphtaline (S. 391) in der Siedehitze (B. 24, 3928). Naphtobenzylamine, *Menaphtylamine* $C_{10}H_7.CH_2NH_2$, α -Sdep. 292°, β -Sdep. 60°, sind durch Reduction der entsprechenden Naphtoesäurethiamide, sowie der Naphtonitrile dargestellt worden.

B. Aldehyde, Ketone: Durch Oxydation der Naphtomethylalkohole entstehen: α -Naphtaldehyd $C_{10}H_7CHO$, Sdep. 291° und β -Naphtaldehyd, Schmp. 59° (B. 20, 1115; 22, 2148). α -Naphtylmethylketon, *Acetonaphton* $C_{10}H_7.COCH_3$, Schmp. 34°, Sdep. 295°, entsteht aus Naphtalin mit Acetylchlorid und Al_2Cl_6 ; das Naphtylmethylketonchlorid liefert durch HCl-Abspaltung α -Naphtylacetylen $C_{10}H_7.C\equiv CH$; durch Oxydation mit MnO_4K liefert das Keton α -Naphtylglyoxylsäure $C_{10}H_7.CO.COOH$, Schmp. 113°, das auch aus dem mittelst α -Naphtoylchlorid gewonnenen Naphtoylcyamid durch Verseifen entsteht, und durch Reduction in α -Naphtyllessigsäure $C_{10}H_7.CH_2COOH$, Schmp. 131°, übergeführt wird. 1-Naphtol-3-methylketon $C_{10}H_6-1-(OH)-3-(COCH_3)$, Schmp. 174°, entsteht durch Condensation von β -Benzallaevalinsäure (vgl. S. 388 und B. 24, 3201). 1,2-Naphtolmethylketon s. B. 28, 1946.

C. Naphtalinmonocarbonsäuren: α -Naphtoëssäure $C_{10}H_7\alpha$ -COOH, Schmp. 160° , entsteht 1) aus α -Naphtonitril (S. 406) durch Verseifen (B. 20, 242; 21, R. 834); 2) aus α -Naphtalinsulfosäure durch Schmelzen mit Natriumformiat; 3) aus Bromnaphtalin, Chlorkohlen-säureester und Na; 4) aus Naphtalin, Harnstoffchlorid und Al_2Cl_6 (B. 23, 1190). β -Naphtoëssäure, Schmp. 182° , entsteht aus β -Naphtonitril (B. 24, R. 725), sowie durch Oxydation von β -Alkylnaphtalinen (B. 17, 1527; 21, R. 355). Beide Säuren spalten beim Erhitzen mit Baryt CO_2 ab und bilden Naphtalin.

β -Phenyl- und β -Naphtyl- α -naphtoëssäure sind die *Chrysen*- und die *Picensäure* (s. Chrysen S. 413 und Picen S. 413).

Substituirte Naphtoësauren: Beim Nitriren von α -Naphtoëssäure entstehen 1,5- und 1,8-Nitronaphtoëssäure, Schmp. 239° und 275° , welche beim Kochen mit Salpetersäure 1,5-(α -) bez. 1,8-(β -) Dinitronaphtalin (S. 392) liefern. Durch Reduction mit Eisenvitriol und Ammoniak liefert die 1,5-Säure die beständige 1,5-Amidonaphtoëssäure $C_{10}H_6(NH_2)COOH$, Schmp. 212° (B. 19, 1982); die aus der 1,8-Säure entstehende 1,8- oder peri-Amidonaphtoëssäure geht dagegen, ähnlich den 1,8-Amidosulfosäuren (S. 396), leicht in ein Anhydrid über, das sog. Naphtostyryl $C_{10}H_6 \begin{matrix} [1]CO \\ [8]NH \end{matrix}$, Schmp. 179° (B. 19, 1131). Ueber Nitro- β -naphtoësauren s. B. 24, R. 637.

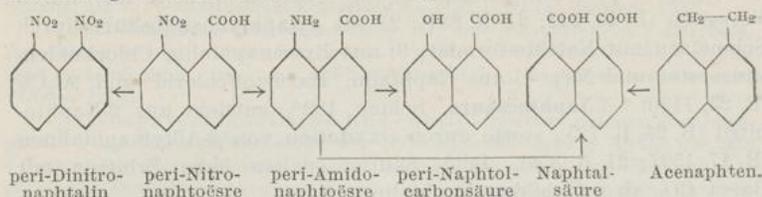
Oxynaphtoësauren, Naphtolcarbonsäuren, welche die OH und COOH-Gruppen in Orthostellung enthalten, werden ähnlich den Orthophenolcarbonsäuren (S. 214) durch Erhitzen der Natriumnaphtolate mit CO_2 unter Druck gewonnen: 1,2-(α -) Naphtolcarbonsäure $C_{10}H_6$ -1-(OH)-2-(COOH), Schmp. 186° , entsteht so aus α -Naphtol; aus β -Naphtolnatrium mit CO_2 entsteht bei $120-145^\circ$; 2,1-(β -)Naphtolcarbonsäure, Schmp. 156° u. Zers., bei $200-250^\circ$ dagegen 2,3-Naphtolcarbonsäure, Schmp. 216° . Die 2,1-(β -)Naphtolcarbonsäure ist durch leichte Beweglichkeit ihrer Carboxylgruppe ausgezeichnet; beim Erhitzen für sich oder Kochen mit Wasser liefert sie β -Naphtol, mit salpetriger Säure: α -Nitroso- β -naphtol (Darstellungsmethode S. 403), mit Diazobenzolsalzen: Benzolazo- β -naphtol u. s. f. Die 2,3-Säure dagegen ist sehr beständig und gleicht der Salicylsäure; mit Anilin erhitzt liefert sie 3-Anilido-2-naphtoëssäure $C_{10}H_6(NHC_6H_5)COOH$, die sich durch Chlorzink zu *Phenonaphtacridon* $C_{10}H_6 \begin{matrix} NH \\ CO \end{matrix} > C_6H_4$ condensiren lässt (B. 25, 2740; 26, 2589; 27, 2621).

Alle drei o-Naphtolcarbonsäuren liefern beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid *Naphtoxanthone* $C_{10}H_6 \begin{matrix} O \\ CO \end{matrix} > C_{10}H_6$ (B. 25, 1642).

1,8- oder peri-Naphtolcarbonsäure entsteht durch Zersetzen der Diazoverbindung von 1,8-Amidonaphtoëssäure und bildet gleich dieser leicht ein Anhydrid: das γ -Lacton $C_{10}H_6 \begin{matrix} [1]O \\ [8]CO \end{matrix}$, Schmp. 169° .

D. Naphtalindi- und polycarbonsäuren: Von den sechs bekannten Naphtalindicarbonsäuren ist bemerkenswerth, die 1,8- oder peri-Säure, die sog. Naphtalsäure $C_{10}H_6[1,8](COOH)_2$, dargestellt aus Acenaphten (s. u.) durch Oxydation, sowie aus ihrem Halbnitril, das aus der Diazoverbindung von peri-Amidonaphtoëssäure gewonnen

wird, durch Verseifung. Das folgende Schema stellt die genetischen Beziehungen einer Reihe von *Perinaphtalinderivaten* zusammen:



Wie die andern ähnlichen Periverbindungen zerfällt die Naphtalsäure schon beim Erhitzen auf 180° ohne zu schmelzen in Wasser und ihr Anhydrid $C_{10}H_6(CO)_2O$, Schmp. 266° , das, dem Phtalsäureanhydrid ähnlich (S. 361), sich mit Phenol zu Phenolnaphtalein $C_{10}H_6 \begin{matrix} C(C_6H_4OH)_2 \\ >O \end{matrix}$ condensirt (B. 28, R. 621). Ueber Naphtalimid, -anil und -phenylhydrazil vgl. B. 28, 360. 1,2-Naphtalindicarbonsäure, aus ihrem Nitril (s. u.) durch Verseifen gewonnen, schmilzt bei 175° unter Uebergang in ihr Anhydrid, Schmp. 105° (B. 25, 2475).

Naphtalintetracarbonsäure $C_{10}H_4-1,4,5,8-(COOH)_4$, mit den Carboxylen in den zwei Peristellungen des Naphtalins, entsteht aus *Pyrensäure* (S. 416) durch Oxydation (B. 20, 365).

Naphtonitrile, Cyannaphtaline: Naphtonitrile werden durch Destillation der Alkalisalze der Naphtolsulfosäuren oder der Phosphorsäureester der Naphtole mit Cyankalium oder gelbem Blutlaugensalz gewonnen (B. 21, R. 834):

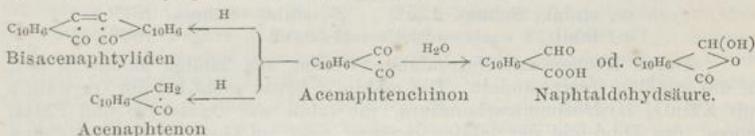
α -Naphtonitril, α -Cyannaphtalin $C_{10}H_7.CN$, Schmp. 37° , Sdep. 298° , ist auch aus Formnaphtalid $CHO.NHC_{10}H_7$, ferner aus α -Naphtalindiazochlorid mit Cyankupfer-Cyankalium erhalten worden. β -Cyannaphtalin, Schmp. 66° , Sdep. 304° . 1,2-Dicyannaphtalin $C_{10}H_6-1,2-(CN)_2$, Schmp. 190° , entsteht durch Destillation von 1,2-Chlornaphtalinsulfosäure mit Ferrocyankalium (B. 25, 2475). Ueber weitere isomere Dicyannaphtaline s. A. 152, 298; J. 1869, 483 u. a. O.

12) Dinaphtyl- und Dinaphtylmethan-derivate: Verschiedene isomere Dinaphtyle sind aus Naphtalin durch Leiten des Dampfes durch glühende Röhren, durch Erhitzen mit Al_2Cl_6 oder aus Bromnaphtalin mit Na, Erhitzen von Mercuridinaphtyl $Hg(C_{10}H_7)_2$ (B. 28, R. 184) u. a. m. dargestellt worden. Die den Benzidinen oder Diamidodiphenylen entsprechenden Diamidodinaphtyle oder Naphtidine entstehen durch Umlagerung der Hydrazonaphtaline oder direct aus den Naphtylaminen durch Einwirkung von 80 pct. Schwefelsäure bei Gegenwart von Oxydationsmitteln, wie Eisenoxyd und dergl. (B. 25, R. 949); ebenso entstehen aus den Naphtolen mit Eisenchlorid Dinaphtole.

Derivate des Dinaphtylmethans sind die durch Condensation der Naphtole mit Aldehyden gewonnenen Substanzen, wie α -Dinaphtolmethan $CH_2(C_{10}H_6-\alpha-OH)_2$, Aethyliden- α -dinaphtol $CH_3CH(C_{10}H_6OH)_2$; die aus β -Naphtol mit Aldehyden sich bildenden Producte spalten leicht Wasser ab, indem sie in sog. *Xanthene* (s. d.) übergehen, enthalten daher wahrscheinlich die Alkyldengruppen in o-Stellung zu den Hydroxylen: β -Dinaphtolmethan, Schmp. 194° , liefert mit $POCl_3$: Dinaphtoxanthen $C_{10}H_6 \begin{matrix} O \\ >CH_2 \end{matrix} C_{10}H_6$,

Benzaldehyd und β -Naphтол liefern, neben einem Acetal (vgl. I, 198) so gleich *ms.-Phenyl*naphтоxanthen $C_6H_5CH(C_{10}H_6)_2O$ (B. 25, 3477; 26, 83).

13. **Acenaphten:** Ein eigenthümliches Derivat des Naphtalins ist das *peri-Aethylennaphtylen* oder **Acenaphten:** $C_{10}H_6$ $\left\{ \begin{array}{l} [1]CH_2 \\ [8]CH_2 \end{array} \right.$, Schmp. 95°, Sdep. 277°, welches pyrogen aus α -Aethylnaphtalin, oder durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf α -Bromäthylnaphtalin $C_{10}H_7.CH_2.CH_2Br$ entsteht. Es findet sich auch im Steinkohlentheer. Die 1,8-Stellung der Aethylen-gruppe wird bewiesen durch die Oxydation des Acenaphtens zu Naphtal-säure (S. 405) mittelst Natriumbichromat und Schwefelsäure; als Neben-product bei dieser Oxydation entsteht **Acenaphtenchinon** $C_{10}H_6(CO)_2$, Schmp. 261°, welches durch Reduction mit Zinkstaub und Eisessig in **Acenaphtenon** $C_{10}H_6CH_2.CO$, Schmp. 121°, mit HJ und Phosphor in **Bisacenaphtylden** $(C_{10}H_6.CO.C)_2$, Schmp. 294°, umgewandelt, durch Alkali zu Naphtal-dehyd-säure aufgespalten wird (B. 26, R. 710):



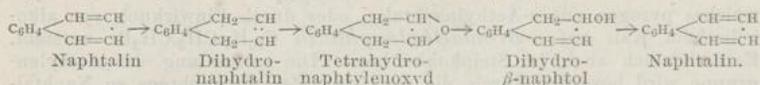
Leitet man Acenaphtendampf über glühendes Bleioxyd, so ent- steht durch Abspaltung von 2H: **Acenaphtylen** $C_{10}H_6$ $\left\{ \begin{array}{c} CH \\ CH \end{array} \right.$, gelbe Tafeln (S. 415) (B. 26, 2354), Schmp. 92°, Sdep. 270° u. Zers., das durch Chromsäure ebenfalls zu Naphtalsäure oxydirt wird.

14. Hydronaphtalinverbindungen.

Wie an das Benzol die hydroaromatischen Verbindungen, schliessen sich an das Naphtalin die Hydronaphtaline. Das Naphtalin und seine Derivate addiren glatter wie die Benzolabkömmlinge Wasserstoff und Halogen. Die nur in einem Kern hydrirter Naphtalinderivate sind deshalb bemerkenswerth, weil sie an einer Substanz die Unterschiede zwischen *aromatischem* und *hydroaro-matischem* oder *alicyclischem* Kern erkennen lassen. Indem der nicht hydrirte Kern des betreffenden Naphtalinderivats aromatische Eigenschaften behält, der hydrirte, *alicyclische* dagegen diejenigen eines Fettradikals annimmt, gewinnt das ganze System den Charakter eines homologen Benzolderivats (Bamberger, A. 257, 1).

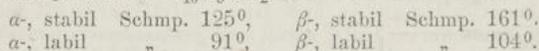
A. **Dihydronaphtalinderivate:** Durch Reduction von Naphtalin in aethylalkoholischer, siedender Lösung mit Natrium entsteht **Dihydronaphtalin** $C_{10}H_{10}$, Schmp. 15°, Sdep. 212°, welches die beiden hinzutretenden H-Atome in 1,4-Stellung enthält, da es durch Oxydation in *o*-Phenylendiessigsäure über- geföhrt wird. Es ist als der Kohlenwasserstoff des α -Naphtochinons aufzu- fassen, falls man dieses für ein Diketon ansieht. Das Dihydronaphtalin verhält sich den Olefinen, z. B. dem Aethylen, darin ähnlich, dass es leicht zwei einwerthige Atome oder Radicale addirt: mit Brom bildet es

ein Dibromid, mit ClOH ein Glycolchlerhydrin (s. S. 409); das aus letzterem leicht zu gewinnende Tetrahydronaphtylenoxyd (S. 409) vermag sich umzulagern in 1,2-Dihydro- β -naphtol $C_{10}H_{10}O$, Sdep. 162—168^o (28mm), das durch Oxydation: o-Hydrozimmtcarbonsäure (S. 389), durch H_2O -Abspaltung leicht: Naphtalin bildet (A. 288, 74):

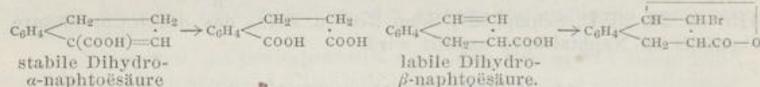


Naphtalindichlorid $C_{10}H_8Cl_2$, aus Naphtalin mit Kaliumchlorat und Salzsäure, ist ein gelbliches Oel, das schon bei 40—50^o und HCl-Abspaltung in α -Chlornaphtalin übergeht.

Dihydronaphtoësäuren: Durch Reduction mit Natriumamalgam nehmen α - und β -Naphtoësäure zunächst 2H-Atome in den mit Carboxyl verbundenen Ring auf und bilden in der Kälte: *labile*, in der Wärme: *stabile* Dihydronaphtoësäuren $C_{10}H_9 \cdot CO_2H$:



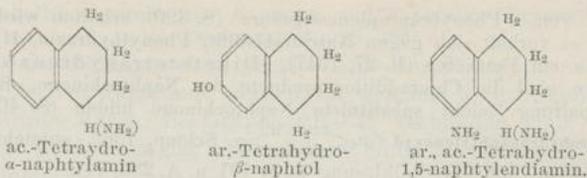
Durch Kochen mit Natronlauge werden die labilen Modificationen in die stabilen umgewandelt. Die stabile α -Säure giebt bei der Oxydation mit $KMnO_4$ Hydrozimmtcarbonsäure, die labile nur Oxalsäure und Phtalsäure; das Dibromid der labilen β -Säure geht im Gegensatz zur stabilen Modification leicht in ein gebromtes Lacton über; aus diesen Thatsachen folgen für die stabile α - und die labile β -Säure folgende Formeln (A. 266, 169):



Die Dihydro- β -säuren geben durch Oxydation mit Ferridcyan Kali wieder β -Naphtoësäure.

B. Tetrahydronaphtalinderivate: Tetrahydronaphtalin $C_{10}H_{12}$, Sdep. 206^o, entsteht durch Reduction von Naphtalin mit Natrium in amyalkoholischer Lösung, ferner aus ar-Tetrahydronaphtylamin durch Eliminieren der NH_2 Gruppe: die H Atome stehen daher nur in einem Kern (s. u.). Naphtalintetrachlorid $C_{10}H_8Cl_4$, Schmp. 182^o, durch Einleiten von Chlor in eine Chloroformlösung von Naphtalin erhalten, bildet beim Kochen mit alkoholischem Kali Dichlornaphtalin (S. 391). Ueber Oxydation des Naphtalintetrachlorids s. B. 28, R. 392. Ueber Chloradditionsproducte gechlorter und sulfurirter Naphtaline s. B. 24, R. 713.

Besonders interessant sind die Hydrirungsproducte der Naphtylamine und Naphtole, welche in siedender amyalkoholischer Lösung mit Na behandelt je 4 H Atome in einen Kern aufnehmen. Ist dieser Kern der Träger der NH_2 oder OH Gruppe, so verliert das betreffende Derivat den Charakter eines Naphtylamins oder Naphtols und nimmt denjenigen eines in der Seitenkette amidirten oder hydroxyilirten homologen Benzols an; wird jedoch der nicht substituirte Kern hydrirt, so erhalten die Substanzen den Charakter homologer Aniline oder Phenole. E. Bamberger, der diese Verhältnisse zuerst beobachtete und klar legte, bezeichnet die letzteren Tetrahydroderivate als *aromatische* (ar.-), die ersteren als *aliphatisch-cyclische* oder *alicyclische* (ac.-):



α -Naphtylamin und α -Naphtol bilden bei der Reduction ar-Tetrahydro- α -naphtylamin und -naphtol, die β -Verbindungen bilden nebeneinander das ar- und das ac-Tetrahydroderivat, und zwar letzteres vorwiegend. 1,5-Naphtylendiamin liefert ac-, ar-Tetrahydronaphtylendiamin, das durch Eliminirung der aromatischen NH_2 Gruppe ac-Tetrahydro- α -naphtylamin bildet:

ar-Tetrahydronaphtylamine $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 : (\text{C}_4\text{H}_8)$, α - Sdep. 275⁰, β - Sdep. 276⁰, schwache Basen, bilden Diazo- und Azoverbindungen; sie reduciren leicht die Salze von Edelmetallen; durch Oxydation von MnO_4K geben sie Oxalsäure und Adipinsäure (S. 389). Die α -Verbindung liefert durch Oxydation mit Chromsäure ar-Tetrahydro- α -naphtochinon $\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_2 : (\text{C}_4\text{H}_8)$, Schmp. 55⁰, das durchaus dem Benzochinon gleicht, z. B. giebt es wie jenes mit Phenylhydrazin kein Hydrazon (vgl. S. 403). ac-Tetrahydronaphtylamine $\text{C}_6\text{H}_4 : (\text{C}_4\text{H}_7 \cdot \text{NH}_2)$, α - Sdep. 246⁰, β - Sdep. 249⁰, starke Basen, die CO_2 aus der Luft aufnehmen; sie bilden keine Diazoverbindungen; Oxydation mit MnO_4K öffnet nur den hydrirten Ring unter Bildung von o-Zimmtcarbonsäure. ac-, ar-Tetrahydro-1,5-naphtylendiamin $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 : (\text{C}_4\text{H}_7 \cdot \text{NH}_2)$, Schmp. 77⁰, Sdep. 264⁰, vereinigt in sich zugleich die Eigenschaften eines aromatischen und eines alicyclischen Amms; es enthält ein *asymmetrisches* C-Atom und ist in eine rechts- und eine linksdrehende Modification gespalten worden.

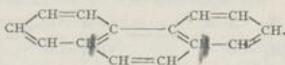
ar-Tetrahydro- α -naphtol $\cdot \text{OH} \cdot \text{C}_6\text{H}_3 : (\text{C}_4\text{H}_8)$, Schmp. 69⁰, Sdep. 265⁰, entsteht auch aus ar-Tetrahydro- α -naphtylamin mittelst der Diazoverbindung. ac-Tetrahydro- β -naphtol $\text{C}_6\text{H}_4 : (\text{C}_4\text{H}_7\text{OH})$, Oel, Sdep. 264⁰, zeigt den Charakter eines Fettalkohols und gleicht den ähnlich zusammengesetzten Campheralkoholen, dem Menthol und Borneol (S. 311, 321).

Eine Reihe von Tetrahydronaphtalinderivaten sind vom Dihydronaphtalin (S. 407) ausgehend erhalten worden: Phenol addirt sich an Dihydronaphtol zu Tetrahydronaphtylphenol $\text{C}_6\text{H}_4 : (\text{C}_4\text{H}_7 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{OH})$, Schmp. 130⁰ (B. 24, 179), Brom zu Dihydronaphtalindibromid $\text{C}_6\text{H}_4 : (\text{C}_4\text{H}_6\text{Br}_2)$. Letzteres giebt beim Kochen mit Kalicarbonat Tetrahydronaphtylenglycol $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{CH}_2 - \text{CHOH} \\ | \\ \text{CH}_2 - \text{CHOH} \end{matrix}$ Schmp. 135⁰, das durch Oxydation zu o-Phenylendiessigsäure gespalten wird. Es ist ein Analogon des Aethylenglycols; das Chlorhydrin (S. 408) $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Cl}(\text{OH})$, Schmp. 117⁰, giebt mit Kali Tetrahydronaphtylenoxyd $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}$, Schmp. 43⁰, Sdep. 258⁰, welches alle chemischen Eigenschaften des Aethylenoxyds (I, 294) zeigt. Durch Einwirkung von Basen sind aus dem Chlorhydrin eine Reihe von „Alkinen“ (I, 302) dargestellt worden, von denen das

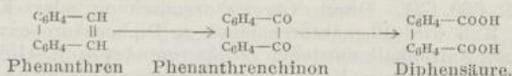
Trimethyl-oxytetrahydronaphtylenammoniumhydroxyd $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{CH}_2 - \text{CHOH} \\ | \\ \text{CH}_2 - \text{CHN}(\text{CH}_3)_3\text{OH} \end{matrix}$ wegen seiner nahen Beziehungen zum Cholin (I, 303) erwähnt werden möge. Durch Einwirkung schwacher Alkalien wird das Chlorhydrin in das mit Tetrahydronaphtylenoxyd isomere β -Ketotetrahydronaphtalin $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{CH}_2 - \text{CO} \\ | \\ \text{CH}_2 - \text{CO} \end{matrix}$ Schmp. 18⁰, Sdep. 138⁰ (16 mm) übergeführt, welches auch durch De-

Aehnlich entsteht aus Cumaron und Naphtalin Chrysen (S. 413), aus Furfuran und Anilin Amidonaphtalin (S. 388).

Diesen Bildungsweisen gemäss muss das Phenanthren als ein Diphenylderivat aufgefasst werden, in welchem 2 Orthostellen der 2 Benzolringe durch die Gruppe $\text{CH}=\text{CH}$ verbunden sind, welche daher mit 4 C-Atomen der 2 Benzolringe einen dritten normalen Benzolring bildet:



Zu denselben Schlüssen führt die Oxydation des Phenanthrens, bei welcher zunächst Phenanthrenchinon, weiterhin Diphensäure oder Diphenyl-o-dicarbonsäure (S. 337) gebildet wird:



Phenanthren $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$, Schmp. 99° , Sdep. 340° , farblose Krystalle, löst sich leicht in Aether und Benzol, schwerer in Alkohol und Wasser; die Lösungen fluoresciren bläulich.

Pikrat $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\cdot\text{C}_6\text{H}_3\text{O}(\text{NO}_2)_3$, gelbe Nadeln, Schmp. 144° . Ueber Gewinnung des Phenanthrens aus dem Rohanthracen s. A. 196, 34; B. 19, 761.

Durch Erhitzen des Phenanthrens mit HJ-Säure und Phosphor entstehen: Phenanthrentetrahydrür $\text{C}_{14}\text{H}_{14}$, Sdep. 310° , und Phenanthrenperhydrür $\text{C}_{14}\text{H}_{24}$, Sdep. $270-275^\circ$ (B. 22, 779).

Durch Einwirkung von Chlor auf Phenanthren entstehen Substitutionsproducte; das Octochlorphenanthren $\text{C}_{14}\text{H}_2\text{Cl}_8$, Schmp. $270-280^\circ$, wird durch weiteres Chloriren in C_6Cl_6 und CCl_4 gespalten. Brom in CS_2 -Lösung addirt sich zu Phenanthrendibromid $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{Br}_2$, das unter HBr-Abspaltung in Bromphenanthren $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{Br}$, Schmp. 63° , übergeht, welches durch Chromsäure zu Phenanthrenchinon oxydirt wird.

Durch Nitriren von Phenanthren entstehen drei Nitrophenanthrene, die durch Reduction Amidophenanthrene geben. Durch Sulfuriren wurden zwei Phenanthrensulfosäuren erhalten, welche sich in die entsprechenden Cyanide und Carbonsäuren überführen lassen: α -Phenanthrencarbonsäure

$\text{CO}_2\text{H}\cdot\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4$, Schmp. 266° , giebt durch Oxydation Phenanthrenchinoncarbonsäure, während die β -Säure $\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}:\text{C}(\text{CO}_2\text{H})-\text{C}_6\text{H}_4$, Schmp. 251° , Phenanthrenchinon liefert.

Phenanthrenchinon $(\text{C}_6\text{H}_4)_2(\text{CO})_2$, Schmp. 198° , orangegelbe unzersetzt destillirende Nadeln, entsteht durch Einwirkung von Chromsäure auf Phenanthren in Eisessiglösung, oder Erwärmen mit Chromsäuremischung (A. 196, 38). Es löst sich leicht in heissem Alkohol, Aether und Benzol, wenig in Wasser; die dunkelgrüne Lösung in conc. Schwefelsäure wird durch Wasser wieder gefällt. Fügt man zu der Lösung von Phenanthren in Eisessig thio tolen haltiges Toluol und Schwefelsäure, so entsteht eine blaugrüne Färbung (s. Thiophen).

In seinem Verhalten erinnert das Phenanthrenchinon sehr an das β -Naphthochinon (S. 402). Es ist geruchlos, mit H_2O -Dämpfen nicht flüchtig, verbindet sich mit ein und zwei Mol. Hydroxylamin und wird durch schweflige Säure reducirt.

Phenanthrenchinonmonoxim $C_{14}H_8O(NOH)$, goldgelbe Nadeln, Schmp. 158° , erleidet beim Erhitzen mit Eisessig und Salzsäure auf 130° Umagerung unter Bildung von Diphenimid (S. 337) (B. 21, 2356):



Das Dioxim bildet ein Anhydrid $C_{10}H_6\begin{array}{c} \diagup N \\ \diagdown N \end{array}O$, Schmp. 181° , ein Furazaderivat.

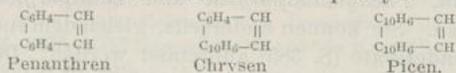
Als o-Diketon verbindet sich das Phenanthrenchinon mit o-Diaminen zu Phenazinderivaten. Ueber Condensationen mit Acetessigester und Aceton s. B. 24, R. 630, 631. Durch Chromsäuremischung oder Kochen mit alkoholischem Kali wird Phenanthrenchinon zu Diphensäure oxydirt (s. o.), beim Glühen mit Natronkalk entstehen *Diphenylenketon* (S. 415), *Fluoren* (S. 414) und Diphenyl. Beim Kochen mit wässriger Natronlauge wird *Diphenylen-glycolsäure* (S. 415), *Fluorenalkohol* (S. 415) und *Diphenylenketon*, beim Glühen mit Zinkstaub Phenanthren gebildet.

Beim Erwärmen von Phenanthrenchinon mit conc. schwefliger Säure wird es zu *Phenanthrenhydrochinon*, *Dioxyphenanthren* $\begin{array}{c} C_6H_4-C(OH) \\ | \\ C_6H_4-C(OH) \end{array}$ reducirt, welches man auch durch Reduction von *Diphensäurechlorid* (S. 337) erhält; durch Erwärmen mit HJ-Säure bildet das Phenanthrenchinon Phenanthron $\begin{array}{c} C_6H_4-CH_2 \\ | \\ C_6H_4-CO \end{array}$; mit HJ-Säure und Phosphor in Eisessiglösung: *Monacetyldioxyphenanthren* $(C_6H_4)_2\begin{array}{c} COOC_2H_5 \\ || \\ COH \end{array}$, das beim Erhitzen zu *Tetraphenylenfurfuran* $\begin{array}{c} C_6H_4-CH \\ | \\ C_6H_4-CH-O-CH \\ | \\ C_6H_4-CH \\ | \\ C_6H_4-CH \end{array}$ condensirt wird (B. 26, R. 585). Setzt man ein Gemisch von Phenanthrenchinon und Aldehyden dem Sonnenlicht aus, so treten die Substanzen in Verbindung unter Bildung von Monacetylphenanthrenhydrochinonen (A. 249, 137), der Aldehyd wird also oxydirt, das Phenanthrenchinon reducirt.

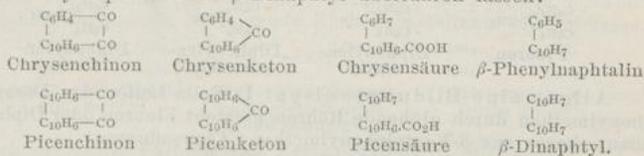
Ein homologes Phenanthren ist das **Reten** oder *Methylisopropylphenanthren* $(CH_3)(C_3H_7)C_6H_2\begin{array}{c} \diagup CH_2CH_3 \\ \diagdown \end{array}C_6H_4$, Schmp. 98° , Sdep. 394° , das sich im Theer zahlreicher Nadelhölzer, sowie in einigen Erdharzen findet, aus deren höchst siedenden Fractionen es abgeschieden wird. Pikrat, Schmp. 123° . Durch Oxydation in Eisessig mit Chromsäure bildet es *Retenchinon* oder *Methylisopropylphenanthrenchinon* $C_{12}H_{16}O_2$, Schmp. 197° , das sich dem Phenanthren durchaus analog verhält. Durch Einwirkung von Natronlauge bildet es *Retendiphensäure* $C_{16}H_{18}\begin{array}{c} COOH \\ | \\ COOH \end{array}$ und *Retenglycolsäure* $C_{16}H_{18}\begin{array}{c} C(OH)COOH \\ | \\ COOH \end{array}$. Durch Oxydation mit MnO_4K entsteht *Retenketon* $(CH_3)(C_3H_7)C_6H_2\begin{array}{c} \diagup CO \\ \diagdown \end{array}C_6H_4$ (S. 415) und *Diphenylenketondicarbonensäure* (S. 416) (B. 18, 1027, 1754; R. 558).

Durch Erhitzen von Reten mit HJ-Säure und Phosphor auf 250° entsteht *Retendodekahydrür*, *Dehydrofichtelit* $C_{18}H_{20}$, Oel, Sdep. 336° , das sich auch bildet durch Einwirkung von Jod auf den Fichtelit $C_{18}H_{32}$, Schmp. 46° , der sich neben Reten im Torf fossiler Fichten findet (B. 22, 498, 635, 780, 3369).

Aehnliche Structur wie das Phenanthren besitzen **Chrysen** und **Picen**, welche man ebenso vom Phenylnaphtalin und Dinaphtyl ableiten kann, wie das Phenanthren vom Diphenyl:



Die Constitution dieser Substanzen wird hauptsächlich erschlossen durch ihre Oxydationsproducte. Mit Chromsäure oxydirt liefern sie zunächst, dem Phenanthrenchinon entsprechend, Chrysenchinon und Picenchinon, die sich weiter in Chrysen- und Picenketon, Chrysen- und Picensäure, β -Phenylnaphtalin und β -Dinaphtyl überführen lassen:



Chrysen $\text{C}_{18}\text{H}_{12}$, Schmp. 250° , Sdep. 448° , bildet in reinem Zustande silberweisse, violett fluorescirende Blättchen, in unreinem Zustande ist es gelb gefärbt, daher sein Name, von *χρῶσος* goldgelb. Es findet sich in den sehr hoch siedenden Antheilen des Steinkohlentheers. Synthetisch wird es aus Phenylnaphtylaethan $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{C}_{10}\text{H}_7$, ähnlich wie Phenanthren aus Dibenzyl (S. 410), ferner aus Cumaron und Naphtalin (S. 410) gewonnen. Es bildet sich auch in guter Ausbeute durch Erhitzen von Inden (S. 381): $2\text{C}_9\text{H}_8 = \text{C}_{18}\text{H}_{12} + 4\text{H}$ (B. 26, 1544). Substituirte Chrysene, s. B. 24, 949. Durch Erhitzen von Chrysen mit HJ-Säure und Phosphor entstehen die Hydrüre $\text{C}_{18}\text{H}_{28}$, Sdep. 360° , und $\text{C}_{18}\text{H}_{30}$, Schmp. 115° , Sdep. 353° (B. 22, 135).

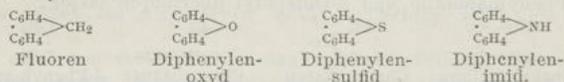
Durch Erwärmen von Chrysen in Eisessig mit Chromsäure entsteht **Chrysenchinon** $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{O}_2$, rothe Nadeln, Schmp. 235° . Beim Destilliren mit Bleioxyd geht das Chrysenchinon in **Chrysenketon** $\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{O}$ über, das sich zu Chrysenfluoren $\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_{10}\text{H}_6$ (S. 414) reduciren lässt. Durch Erhitzen mit Natronkalk bildet das Chrysenchinon Chrysen säure oder β -Phenylnaphtylearbonsäure (S. 405), die durch CO_2 -Abspaltung β -Phenylnaphtalin liefert (B. 26, 1745).

Picen $\text{C}_{22}\text{H}_{14}$, Schmp. 364° , ist der höchstschmelzende Kohlenwasserstoff und wird durch Destillation von Braunkohlenpech und Petroleumrückständen erhalten. Synthetisch ist es aus Naphtalin und Aethylenbromid mit Al_2Cl_6 dargestellt worden (B. 24, R. 963). Es ist in den meisten Lösungsmitteln schwer löslich, am leichtesten in rohem Cymol. Durch HJ-Säure und Phosphor bei 250° wird es zu **Picenperhydrür** $\text{C}_{22}\text{H}_{26}$, Schmp. 175° , reducirt. Durch Chromsäure wird das Picen zu **Picenchinon** oxydirt, das sich analog dem Chrysen einerseits in Picenketon, Picenfluorenalkohol und Picenfluoren $(\text{C}_{10}\text{H}_6)_2\text{CH}_2$, andererseits in Picensäure oder Dinaphtylcarbonsäure und in β -Dinaphtyl überführen lässt (B. 26, 1751).

4. Fluorengruppe.

Wie das Phenanthren, Chrysen und Picen als sym. o-Aethylenderivate des Diphenyls, Phenylnaphtyls und Dinaphtyls, so können

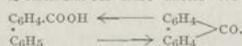
das *Fluoren*, *Chrysenfluoren* und *Picenfluoren* als o-Methylenderivate dieser Kohlenwasserstoffe betrachtet und demgemäss auch als *Diphenylenmethan*, *Phenylennaphtylen-* und *Dinaphtylenmethan* bezeichnet werden. Sie können andererseits, gleich dem Inden, als condensirte Pentenderivate (S. 385) aufgefasst werden: *Dibenzopenten*, *Benzonaphto-* und *Dinaphtopenten*. Das Fluoren steht auch in nahen Beziehungen zum Diphenylenoxyd, Diphenylsulfid und Diphenylenimid oder Carbazol (s. d.), den Dibenzoderivaten des Furfurans, Thio-*phens* und Pyrrols:



Allgemeine Bildungsweisen: 1) Beim Leiten der Dämpfe von Diphenylmethan durch glühende Röhren entsteht Fluoren oder Diphenylenmethan, ebenso aus β -Naphtylphenylmethan: Chrysofluoren:



2) o-Diphenylcarbonsäure, Phenylnaphtylcarbonsäure oder Chrysen-säure und Dinaphtylcarbonsäure oder Picensäure liefern beim Erhitzen für sich oder ihrer Salze Fluoren-, Chrysen- und Picenketon, die sich leicht zu Fluoren, Chrysofluoren und Picenfluoren reduciren lassen; umgekehrt liefern die Ketone beim Schmelzen mit Kali wieder die Säuren:



3) Phenanthren-, Chrysen- und Picenchinon (S. 411, 413) geben durch oxydirende Agentien ebenfalls die Ketone der entsprechenden Fluorene:



Fluoren, *Diphenylenmethan* $\text{C}_{13}\text{H}_{10}$, Schmp. 113° , Sdep. 295° , farblose, violett fluorescirende Nadeln, Pikrat, Schmp. 81° , findet sich im Steinkohlentheer (Fraction 300—305 $^\circ$). Es entsteht pyrogen aus Diphenylmethan (s. o.) und aus Diphenylenketon (s. u.) durch Reduction mit Zinkstaub oder HJ-Säure und Phosphor bei 160° . Mit Chromsäure oxydirt bildet es wieder Diphenylenketon.

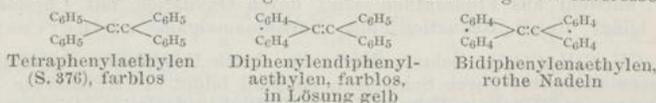
Retenfluoren, *Methylisopropyldiphenylenmethan* $(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_7)\text{C}_6\text{H}_2 \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{CH}_2$ Schmp. 97° , entsteht ebenfalls aus seinem Keton durch Zinkstaubdestillation. **Chrysofluoren**, *Naphtylenphenylenmethan* $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{---CH}_2\text{---C}_6\text{H}_4$, Schmp. 180° , aus β -Benzylnaphtalin oder aus Chrysoketon. Ein isomeres **Isochrysofluoren**, Schmp. 76° , entsteht aus α -Benzylnaphtalin (B. 27, 953). **Picenfluoren**, *Picylenmethan* $(\text{C}_{10}\text{H}_6)_2\text{CH}_2$, Schmp. 306° , aus seinem Keton mit HJ-Säure bei $160\text{---}175^\circ$ (A. 281, 70).

Diphenylenphenylmethan, *ms.-Phenylfluoren* $(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{CHC}_6\text{H}_5$, Schmp. 146° , entsteht aus Triphenylmethanchlorid $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CCl}$ oder Triphenylmethankalium (S. 347) beim Erhitzen, aus Fluorenalkohol, Benzol und Schwefelsäure (B. 22, R. 660), aus Hydrofluoransäure (S. 360) durch Destillation über Natronkalk.

Diphenyldiphenylaethan $(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{CH}\cdot\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, Schmp. 217° und **Diphenyldiphenylaethylen** $(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{C}:\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, Schmp. 229° , entstehen durch

Abbau des Diphenyldiphenylbernsteinsäure-anhydrids $\begin{matrix} (C_6H_4)_2.C.CO \\ (C_6H_4)_2.C.CO \end{matrix} > O$. Schmp. 256°, einem der Reactionsproducte, die man bei der Einwirkung von kalter conc. SO_3H_2 auf Benzilsäure (S. 367) erhält. Das Diphenyldiphenyläthylen wird auch durch Erhitzen von Benzophenonchlorid mit Fluoren erhalten (Ch. Z. 1895, 1033); es bildet farblose Krystalle, deren Lösungen stark gelb gefärbt sind.

Bidiphenyläthylen, Bifluoren $(C_6H_4)_2C:C(C_6H_4)_2$, Schmp. 188°, wird durch Erhitzen von Fluoren mit Bleioxyd, mit Brom, Chlor oder Schwefel erhalten. Es bildet schön rothe Nadeln, giebt ein farbloses Bromadditionsproduct, das in Xylollösung mit Natrium erhitzt den rothen Kohlenwasserstoff zurückbildet (B. 25, 3140). Bezüglich der Färbung hochcondensirter Kohlenwasserstoffe ist folgende Zusammenstellung von Interesse:



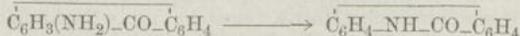
vgl. auch die gelbe Färbung des Acenaphtylens (S. 407).

Fluorenalkohol $(C_6H_4)_2CHOH$, Schmp. 153°, entsteht aus dem Keton durch Natriumamalgam und aus dem Natriumsalz der Diphenylenglycolsäure beim Erhitzen auf 120°. Durch conc. Schwefelsäure oder P_2O_5 wird er intensiv blau gefärbt und bildet dann den Fluorenäther $[(C_6H_4)_2CH]_2O$, Schmp. 290°. Ebenso wie der Fluorenalkohol werden der Reten-, Chrysen- und Picefluorenalkohol, Schmp. 134°, 167°, 230°, gewonnen.

Diphenylketon, Fluorenon $(C_6H_4)_2CO$, Schmp. 84°, Sdep. 341° (B. 27, R. 641), entsteht aus Diphenylsäure, Isodiphenylsäure und aus o-Diphenylcarbon-säure (S. 336, 337) durch Erhitzen mit Kalk, aus Fluoren mit Natriumbichromat und Eisessig, aus Phenanthrenchinon durch Erhitzen mit Natronkalk (A. 196, 45; 279, 257), ferner aus der Diazoverbindung des o-Amidobenzophenons (S. 343) durch Kochen mit Wasser (B. 28, 111). Mit MnO_4K oxydirt bildet es Phtalsäure, beim Schmelzen mit Kali o-Phenylbenzoesäure. Oxim $(C_6H_4)_2C:NOH$, Schmp. 193°.

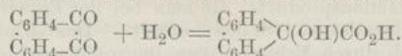
Retenketon $(C_3H_7)(CH_3)C_6H_2.CO.C_6H_4$, Schmp. 90°. **Chrysoketon** $C_6H_4.CO.C_{10}H_6$, Schmp. 130°. **Picenketon** $(C_{10}H_6)_2CO$, Schmp. 185°.

o-Oxydiphenylketon, Oxyfluorenon $C_6H_3(OH).CO.C_6H_4$, Schmp. 115°, entsteht aus sym. o-Diamidobenzophenon (S. 344) durch Kochen der Diazosalze mit Wasser; es bildet gelbrothe oder dunkelrothe Alkalisalze, welche schwachen Farbstoffcharakter zeigen. Durch Schmelzen mit Aetzkali wird es in o-Phenylsalicylsäure $C_6H_5C_6H_3(OH)COOH$ gespalten, die durch conc. Schwefelsäure wieder zu dem Oxydiphenylketon condensirt wird (B. 28, 112). Das o-Oxydiphenylketon entsteht auch aus dem o-Amidodiphenylketon, Schmp. 138°, welches aus dem Diphenylketoncarbonsäureamid (S. 416) mit Brom und Kalilauge nach der Hofmann'schen Aminreaction erhalten wird. Durch Schmelzen mit Kali wird das o-Amidodiphenylketon in Phenanthridon (s. d.) umgelagert (B. 28, R. 455):



Carbonsäuren: Diphenylenessigsäure, **Fluorencarbonsäure** $(C_6H_4)_2CHCO_2H$, Schmp. 221°, wird durch Reduction mit HJ-Säure und Phosphor aus Diphenylenglycolsäure erhalten.

Diphenylglycolsäure, *ms-Oxyfluorencarbonsäure* ($C_6H_4)_2C(OH)CO_2H$, Schmp. 162°, entsteht beim Kochen von Phenanthrenchinon mit Natronlauge:



Es findet eine ähnliche Umlagerung statt wie beim Uebergange von Benzil in Benzilsäure (S. 373) oder von β -Naphthochinonen in Oxyindencarbonsäuren (S. 390). Durch conc. Schwefelsäure oder Erhitzen spaltet die Säure sich in CO_2 , H_2O und Fluorenäther (s. o.). Durch CrO_3 wird sie zu Diphenylketon oxydirt. Analoge der Diphenylglycolsäure sind aus Reten- und Chrysenchinon (S. 412, 413) gewonnen worden.

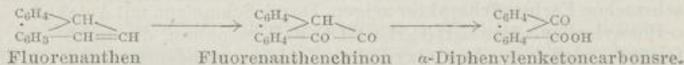
Diphenylketoncarbonsäuren $C_6H_4.CO.C_6H_3.CO_2H$: α -Säure, Schmp. 191°, entsteht aus Fluoranthen (s. u.) durch Oxydation mit Chromsäure; sie bildet durch Reduction mit Natriumamalgam α -Fluorensäure

$C_6H_4.CH_2.C_6H_3.CO_2H$, Schmp. 245°, die durch Destillation mit Kalk in Fluoren übergeht; durch Schmelzen mit Kali bildet die Ketonsäure Isodiphenylsäure (S. 337), beim Erhitzen mit Kalk Diphenylketon. Die β -Säure, gelbe, sublimirende Nadeln, bildet sich durch Erhitzen der Diphenylketondicarbonsäure (s. u.); die γ - oder Orthosäure, Schmp. 233°, entsteht durch Erhitzen der Diphenylsäure (S. 337), in die sie durch Kalischmelze wieder verwandelt wird (B. 20, 846; 22, R. 727).

Diphenylketondicarbonsäure $C_6H_4.CO.C_6H_3(CO_2H)_2$ entsteht aus Retenchinon (S. 412) mit MnO_4K , gelbes Pulver, das sich bei 270° in CO_2 und β -Diphenylketoncarbonsäure zersetzt, mit Kalk destillirt Diphenyl, durch Erhitzen des Silbersalzes Diphenylketon bildet.

In den hochsiedenden Fractionen des Steinkohlentheers finden sich ausser den bisher behandelten condensirten Kohlenwasserstoffen noch das Fluoranthen und Pyren, die beide auch im *Stubb fett* von Idria (S. 410) vorkommen.

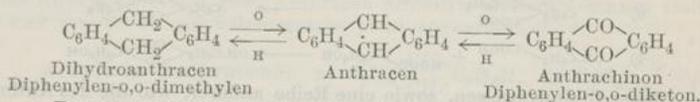
Fluoranthen oder Idryl $C_{15}H_{10}$, Schmp. 110°, Sdep. 250° (60 mm), Pikrat, Schmp. 182°, wird durch Chromsäuremischung zu Fluoranthenchinon $C_{15}H_8O_2$, Schmp. 188°, oxydirt, das durch weitere Oxydation unter Abspaltung von CO_2 α -Diphenylketoncarbonsäure liefert; das Fluoranthen und Fluoranthenchinon entsprechen daher wahrscheinlich folgenden Formeln (A. 200, 1):



Pyren $C_{16}H_{10}$, Schmp. 148°, Sdep. 260° (60 mm), Pikrat, Schmp. 222°, wird durch Chromsäure in Eisessig zu Pyrenchinon $C_{16}H_8O_2$, durch weitere Oxydation in Pyrensäure $C_{12}H_6(CO)(CO_2H)_2$ übergeführt, eine Ketondicarbonsäure, die leicht Anhydrid und Amidbildung zeigt (B. 19, 1997), durch Destillation Pyrenketon $C_{12}H_8(CO)$, Schmp. 141°, bildet. Durch Oxydation von Pyrensäure mit MnO_4K entsteht 1,4,5,8-Naphthalintetracarbonsäure (S. 406), aus Pyrenketon Naphtalsäure (S. 405). Ueber die Constitution des Pyrens s. B. 20, 365; A. 240, 147.

5. Anthracengruppe.

Das Anthracen (*άνθραξ*, Kohle), welches neben dem isomeren Phenanthren in den hochsiedenden Antheilen des Steinkohlentheers enthalten ist, bildet den Stammkörper einer grösseren Gruppe von Substanzen, zu denen vor allem die wichtigen Farbstoffe der Krappwurzel: *Alizarin*, *Purpurin* u. s. w., sowie eine Reihe anderer Pflanzenstoffe gehören. Man kann die Anthracenderivate auch als Diphenylenderivate auffassen, in denen die zwei Phenylengruppen durch zwei zueinander in Orthostellung befindliche C-Atome miteinander verbunden sind:

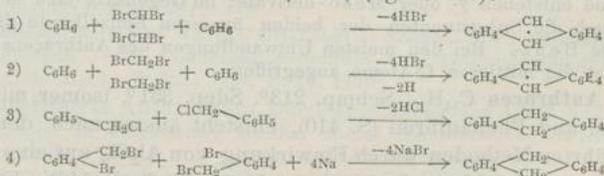


Das Dihydroanthracen geht leicht durch Erhitzen oder Oxydationsmittel unter Verlust von 2H in Anthracen über, wobei eine gegenseitige Bindung der 2 Methylenkohlenstoffe anzunehmen ist (vgl. dagegen B. 24, R. 728). Die synthetischen Bildungsweisen des Anthracens und seiner Abkömmlinge erinnern an diejenigen der Diphenylmethanderivate (S. 338):

1) Aus Benzol, Acetyltetrabromid und Al_2Cl_6 entsteht Anthracen (B. 16, 623). 2) Ebenso entsteht Anthracen aus Methylenbromid, Benzol und Al_2Cl_6 durch H-Abspaltung des primär gebildeten Dihydroanthracens. 3) Ferner entsteht Dihydroanthracen, und weiterhin Anthracen aus 2 Mol. Benzylchlorid mit Al_2Cl_6 , wobei als Nebenproduct Toluol auftritt, oder mit Wasser bei 200° (Limpriecht 1866), wobei als Nebenproduct Dibenzyl (S. 368) gebildet wird.

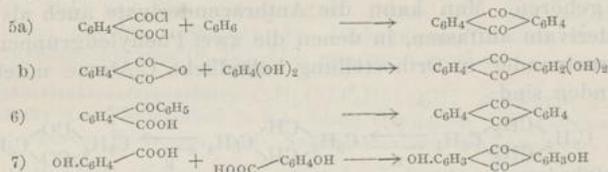
Auch aus Diphenylmethan mit Al_2Cl_6 entsteht Anthracen, indem wahrscheinlich zunächst eine Zerlegung des ersteren in Benzylchlorid und Benzol stattfindet; as-Diphenylaethan liefert analog ms-Dimethylanthracen (B. 27, 3238).

4) Schliesslich bildet sich Dihydroanthracen aus 2 Mol. o-Brombenzylbromid mit Natrium (B. 12, 1965) (vgl. S. 410):

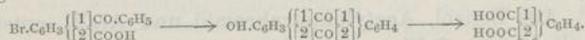


Anthrachinone entstehen 5a) aus Phtalsäurechlorid und Benzolen mit Zinkstaub. 5b) Aehnlich entstehen beim Erhitzen von Phtalsäureanhydrid mit 1 Mol. eines ein- oder mehrwerthigen Phenols und Schwefelsäure auf 150° Oxyanthrachinone, während sich

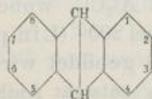
bei Ueberschuss der Phenole: Phtaleine bilden (vgl. S. 361). 6) Aus *o*-Benzoylbenzoesäure beim Erhitzen mit P_2O_5 entsteht Anthrachinon; die substituirten Benzoylbenzoesäuren geben die substituirten Anthrachinone. 7) Aus Metaoxy- und Dimetadioxybenzoesäuren beim Erhitzen mit Schwefelsäure entstehen Di- und Tetraoxyanthrachinone (S. 214):



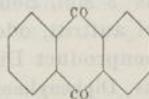
Diese Bildungsweisen, sowie eine Reihe anderer, wie die des Anthrachinons aus *o*-Tolylphenylketon mit Bleioxyd, des Anthracens und Methylanthracens aus *o*-Tolylphenylketon und *o*-Ditolylketon mit Zinkstaub (B. 23, R. 198), bestätigen die angenommene Symmetrie der Anthracenderivate, für welche zudem nachfolgende Thatsache beweisend ist: Bromirte *o*-Benzoylbenzoesäure aus *o*-Phtalsäure (S. 346) liefert Bromanthrachinon; das aus diesem gewonnene Oxyanthrachinon aber lässt sich zu *o*-Phtalsäure oxydiren (vgl. Constitutionsbeweis des Naphtalins S. 386) (B. 12, 2124):



Das Anthrachinon und das mit diesem genetisch verknüpfte Anthracen haben demnach symmetrische Constitution, entsprechend den Symbolen:



Anthracen



Anthrachinon.

Das Anthracen ist ein aus drei Benzolkernen condensirter Kern, von denen der mittelste eine Parabindung aufweist. Die Stellungen 1, 4, 5, 8 (α -) und 2, 3, 6, 7 (β -) sind gleichwerthig. Durch Ersetzung der zwei mittleren H-Atome entstehen γ - oder *Meso*-derivate; im Gegensatz dazu bezeichnet man auch die Substituenten der beiden äusseren Benzolkerne durch die Vorsilbe *Benzo*-. Bei den meisten Umwandlungen des Anthracens werden zunächst die mittleren C-Atome angegriffen.

Anthracen $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$, Schmp. 213°. Sdep. 351°, isomer mit Tolan (S. 369) und Phenanthren (S. 410), entsteht ausser nach den S. 417 angeführten Methoden durch Einwirkung von Al_2Cl_6 auf eine Benzollösung von Trichloressigsäurebenzylester (B. 28, R. 148). Es findet sich in grösserer Menge im Steinkohlentheer.

Man reinigt das käufliche Rohanthracen, das von 340° bis über 360° siedet, am besten durch Behandlung mit flüssiger schwefliger Säure, welche grösstentheils die Beimengungen aufnimmt (B. 26, R. 634). Ueber

weitere Reinigungsverfahren s. B. 18, 3034; 21, R. 75: A. 191, 288. Chemisch reines Anthracen stellt man durch Erhitzen von Anthrachinon mit Zinkstaub dar.

Das Anthracen krystallisiert in farblosen monoklinen Tafeln mit schön blauer Fluoreszenz. Es ist in Alkohol und Aether schwer, leicht in heissem Benzol löslich. Mit Pikrinsäure bildet es die Verbindung $C_{14}H_{10} \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$, rothe Nadeln, Schmp. 138°.

Setzt man eine gesättigte Lösung von Anthracen in Benzol oder besser Xylol (B. 26, R. 547) dem Sonnenlicht aus, so scheidet sich eine dimolekulare Modification aus, das sog. Paranthracen ($C_{14}H_{10}$)₂, das bei 244° unter Rückbildung von gew. Anthracen schmilzt, in Benzol schwer löslich ist und von Brom und Salpetersäure nicht angegriffen wird.

Alkylierte Anthracene: a) $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_6H_3R \end{matrix}$, b) $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CR} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_6H_4 \end{matrix}$

Benz-Alkylderivate ms- od. γ -Alkylderivate.

a) Die Benz-Monoalkylanthracene können in zwei Isomeren (α - und β -) existieren.

Methylanthracen $C_6H_4(CH)_2C_6H_3 \cdot CH_3$, Schmp. 190°, ist dem Anthracen sehr ähnlich und findet sich im Rohanthracen des Steinkohlentheers. Pyrogen bildet es sich aus Ditolylmethan und -athan; ferner durch Kochen von Benzoylxylol $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_3(CH_3)_2$, durch Reduction mit Zinkstaub aus den Pflanzenstoffen *Chrysophansäure* und *Emodin*, welche hydroxylierte Methylanthrachinone (S. 424, 425) sind. Durch Oxydation mit Salpetersäure bildet das Methylanthracen: Methylanthrachinon, mit Chromsäuregemisch unter gleichzeitiger Verbrennung der Methylgruppe: Anthrachinoncarbon-säure (S. 425).

Benz-Dimethylanthracene $C_{14}H_8(CH_3)_2$, Schmp. 200° und 225°, werden aus Xylolchlorid und aus Toluol und CH_2Cl_2 mit Al_2Cl_6 nach den Bildungsweisen 2 und 3 (S. 417) erhalten. Auch aus den hochsiedenden Anilinölen ist ein Dimethylanthracen gewonnen worden.

b) Meso- oder γ -Alkylianthracene werden aus den alkylierten Hydranthranolen $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CR(OH)} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2 \end{matrix} > C_6H_4$ (S. 421) durch H_2O -Abspaltung beim Kochen mit Alkohol, Salzsäure oder Pikrinsäure erhalten (A. 212, 100). Sie liefern durch Oxydation Alkyloxanthranole (S. 421): γ -Aethyl-, Isobutyl-, Amylanthracen schmelzen bei 60°, 57°, 59°.

γ -Phenylanthracen $C_{14}H_9 \cdot C_6H_5$, Schmp. 152°, entsteht durch Reduction von Phenylanthranol (S. 421).

γ -Dimethylanthracen $C_6H_4(C \cdot CH_3)_2 C_6H_4$, Schmp. 179°, entsteht aus seinem Dihydrür, dem Condensationsproduct von Aethylidenchlorid und Benzol durch Al_2Cl_6 (S. 421) (vgl. B. 21, 1176).

Substituirte Anthracene: Durch Einwirkung von Chlor und Brom auf Anthracen in CS_2 -Lösung werden zuerst die mittleren CH Gruppen substituirt unter Bildung von γ -Mono- und Dihalogenanthracenen; γ -Dibromanthracen entsteht auch aus Anthracenhydrür (S. 421) mit Brom.

Beim Eintragen von Anthracen in starke, NO_2 freie Salpetersäure bildet sich ms-Dinitroanthracen $C_6H_4(C \cdot NO_2)_2 C_6H_4$, das, vorsichtig erhitzt, unzersetzt sublimirt, bei schnellem Erhitzen jedoch sich glatt in NO und Anthrachinon zersetzt: $C_6H_4(C \cdot NO_2)_2 C_6H_4 \longrightarrow 2NO + C_6H_4(CO)_2 C_6H_4$. Durch rauchende Salpetersäure und Alkohol wird Anthracen in Anthracen-

aethylnitrat $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} CH(OC_2H_5) \\ CH(NO_2) \end{array} \right\rangle C_6H_4$ verwandelt, das ebenfalls leicht in Anthrachinon übergeht, durch alkoholisches Kali aber *Pseudonitrosoanthron* $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} C(OH) \\ C(NO) \end{array} \right\rangle C_6H_4$ bildet (B. 24, R. 652, 947).

β -Amidoanthracen, *Anthramin* $C_6H_4(CH_2)_2C_6H_3.NH_2$, Schmp. 237° und meso- oder γ -Amidoanthracen, Zers. bei 115°, bilden sich aus β -Anthrol und aus Anthranol (s. u.) beim Erhitzen mit Ammoniak. meso-Diamidoanthracen $C_6H_4(C.NH_2)_2C_6H_4$, Schmp. 146°, entsteht durch Reduction des ms-Dinitroanthracens.

Anthracensulfosäuren bilden sich aus Anthracen mit Schwefelsäure und durch Reduction von Anthrachinonsulfosäuren (S. 422). Durch vorsichtige Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure liefert Anthracen: Anthracenmonosulfosäure $C_{14}H_9.SO_3H$, Chlorid, Schmp. 122° (B. 28, 2258); durch conc. Schwefelsäure entstehen α - und β -Anthracendisulfosäuren, die durch Schmelzen mit Kali Dioxyanthracene bilden.

Oxyanthracene: 1) $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} CH \\ CH \end{array} \right\rangle C_6H_3OH$, 2) $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} COH \\ CH \end{array} \right\rangle C_6H_4$
 α - und β -Anthrol Anthranol.

1) α - und β -Monoxyanthracen, α - und β -Anthrol zeigen ein den Phenolen oder Naphtolen ähnliches Verhalten. β -Anthrol, aus β -Anthracensulfosäure und aus β -Oxyanthrachinon erhalten, bildet mit salpetriger Säure: α -Nitroso- β -anthrol $C_6H_4(CH_2)_2C_6H_3(OH)(NO)$, das durch Reduction α -Amido- β -anthrol liefert; letzteres wird durch Oxydation in das mit Anthrachinon isomere β -Anthrachinon $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} CH-C-CO-CO \\ CH-C-CH=CH \end{array} \right\rangle$ (?), Schmp. 180° unt. Z., übergeführt, das dem β -Naphtochinon entspricht (B. 27, 1438). Die Anthrole können erst nach Acetylierung der OH-Gruppe durch CrO_3 zu Oxyanthrachinonen oxydirt werden (vgl. Oxydation der Phenole S. 130).

Benz-Dioxyanthracene: 2 Isomere von der Formel $OH.C_6H_3:(CH)_2.C_6H_3OH$, das Chryszol und Rufol entstehen aus der α - und β -Anthracendisulfosäure und geben durch Oxydation und Verseifung ihrer Acetylverbindungen die entsprechenden Dioxyanthrachinone: *Chryszazin* und *Anthrarufin* (S. 424).

2) ms-Oxyanthracen, *Anthranol*, Schmp. 165° u. Zers., entsteht synthetisch aus o-Benzylbenzoesäure $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} CH_2C_6H_5 \\ COOH \end{array} \right\rangle$ (S. 345) mit conc. Schwefelsäure bei 90° (B. 27, 2789) und wird durch Reduction von Anthrachinon mit Zink und Essigsäure neben dem Dianthryl ($C_{14}H_9$)₂ gewonnen (B. 20, 1854). Es kann leicht zu Anthrachinon oxydirt werden; mit HCl-Hydroxylamin bildet es Anthrachinonoxim (vgl. B. 20, 613). Weitere Derivate des Anthranols s. B. 21, 1176; 28, R. 772

ms-Phenylanthranol $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} C(OH) \\ C(C_6H_5) \end{array} \right\rangle C_6H_4$, Schmp. 141°–144°, entsteht aus Triphenylmethan-o-carbonsäure mit Schwefelsäure (vgl. S. 360); es liefert durch Oxydation Phenylloxanthranol, durch Reduction Phenylanthracen. Aus substituirten Triphenylmethancarbonsäuren wurden substituirte Phenylanthranole gewonnen. Ihrer Herkunft gemäss wurden die hydroxylierten Phenylanthranole, wie Dioxyphenylanthranol $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} C(C_6H_4OH) \\ C(OH) \end{array} \right\rangle C_6H_3OH$, als Phtalidine bezeichnet, da sie aus den Phtalinen, den Reduktionsproducten der Phtaleine oder Diphenolphthalide (S. 362), entstehen. Durch Oxydation werden die Phtalidine in Phtalideine, hydroxylierte Phenylloxanthranole (S. 421) übergeführt.

ms-Dioxyanthracen, *Anthrahydrochinon* $C_6H_4(C.OH)_2C_6H_4$ entsteht durch Reduction von Anthrachinon mit Zinkstaub und Kalilauge und oxydirt sich schon an der Luft wieder zu Anthrachinon.

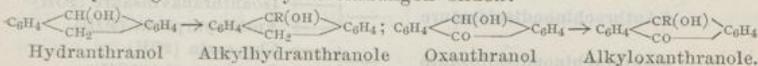
Anthracencarbonsäuren: α - und β -Anthracencarbonsäure $C_6H_4(CH_2)_2C_6H_3.COOH$, Schmp. 260° und 280° , entstehen aus ihren Nitrilen, die aus den Anthracensulfosäuren mit KCN gewonnen werden, die β -Säure auch durch Reduction der β -Anthrachinoncarbonsäure (S. 425). ms-Anthracencarbonsäure, Schmp. 206° u. Zers., entsteht aus ihrem Chlorid, das durch Erhitzen von Anthracen mit $COCl_2$ auf 200° erhalten wird (B. 2, 678); sie giebt durch Oxydation Anthrachinon.

Hydroanthracene. Durch Reduction von Anthracen mit Natrium-amalgam und Alkohol entsteht Dihydroanthracen, das auch nach verschiedenen Methoden (S. 417) synthetisch gewonnen wird, durch Reduction mit HJ-Säure entstehen Anthracenhexa- und -perhydrür $C_{14}H_{16}$ und $C_{14}H_{24}$, Schmp. 63° und 88° , Sdep. 290° und 270° (B. 21, 2510).

ms-Alkylderivate des Anthracendihydrürs bilden sich durch Reduction der Alkyloxanthranole (s. u.), ms-Dialkylderivate synthetisch aus Alkylidenchloriden, Benzol und Al_2Cl_6 : ms-Dimethylanthracenhydrür $C_6H_4(CH_2)_2C_6H_4$, Schmp. 181° , giebt durch Oxydation Anthrachinon (A. 235, 305 u. f.), ähnlich wie α -Diphenyläthan Benzophenon liefert.

Zu den Abkömmlingen des Dihydroanthracens ist das Anthrachinon oder Diketodihydroanthracen zu rechnen; es gehören ferner dahin:

Hydranthranol und Oxanthranol, welche durch Reduction von Anthrachinon mit Zinkstaub erhalten werden, und durch Behandlung mit Alkali und Alkylhalogeniden: Alkylverbindungen bilden:

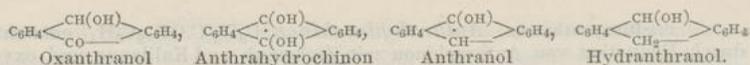


Hydranthranol Alkyhydranthranole Oxanthranol Alkyloxanthranole.

Die Alkyhydranthranole spalten beim Kochen mit Salzsäure H_2O ab unter Bildung von γ -Alkylanthracene, die auch aus den Oxanthranolen durch Reduction mit Zinkstaub entstehen, HJ-Säure reducirt zu Alkyldihydroanthracenen (B. 18, 2150; 24, R. 768; A. 212, 67). Phenyl-oxanthranol entsteht durch Oxydation von Phenylanthranol (S. 420); ähnlich werden γ -Alkylanthracene zu Alkyloxanthranolen oxydirt.

Anthrachinon, Diphenyldiketon $C_6H_4(CO)_2C_6H_4$, Schmp. 285° , Sdep. 382° , bildet gelbe, sublimirende Nadeln. Ausser nach den synthetischen Methoden (S. 418) entsteht es sehr leicht durch Oxydation von Anthracen mit Chromsäuremischung (technische Darstellung A. Supp. 7, 285), ferner von Anthrahydrür, ms-Dichlor-, Dibrom- und Dinitroanthracen. Es ist im Unterschied zu dem isomeren Phenanthrenchinon (S. 411) sehr beständig gegen Oxydationsmittel. Mit Hydroxylamin verbindet es sich zu Anthrachinonoxim, das über 200° sublimirt. Unähnlich den wahren Chinonen wird es durch SO_2 nicht reducirt.

Mit HJ-Säure auf 150° oder mit Zinkstaub und NH_3 erhitzt bildet es wieder Anthracen; durch Anwendung verschiedener Reducionsmittel werden eine Reihe von Zwischenstufen dieser Reaction erhalten:



Durch Erhitzen mit Kalihydrat auf 250° wird Anthrachinon in 2 Mol. Benzoësäure gespalten, durch Erhitzen mit Natronkalk bildet es Benzol neben Diphenyl.

Homologe Anthrachinone werden theils synthetisch, theils durch geeignete Oxydation der Benz-Alkylanthracene gewonnen: **Methylantrachinon** $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_3$, Schmp. 177°, aus Methylantracenen mit Salpetersäure, ist auch im rohen Anthrachinon enthalten.

Substituirte Anthrachinone: **Monobromanthrachinon**, Schmp. 187°, entsteht durch Oxydation von Tribromanthracen; Tetrabromanthracen liefert **Dibromanthrachinon**, das auch durch Bromiren von Anthrachinon entsteht, und mit Kalilauge erhitzt Alizarin bildet.

Ein **Nitroanthrachinon**, Schmp. 230°, wird durch Nitriren von Anthrachinon (B. 16, 363), **Dinitroanthrachinon**, Schmp. 280°, auch durch Erwärmen von Anthracen mit Salpetersäure gewonnen, es bildet wie Pikrinsäure mit vielen Kohlenwasserstoffen krystallinische Verbindungen (Reagenz von Fritsche).

Durch Erhitzen von Anthrachinon mit Schwefelsäure, sowie durch Oxydation von Anthracensulfosäuren entstehen verschiedene **Anthrachinonmono- und -disulfosäuren**, welche beim Verschmelzen mit Kali in Mono- und Polyoxyanthrachinone, zum Theil werthvolle Farbstoffe (s. u.), übergehen:

β -Anthrachinonmonosulfosäure	—	→ Oxanthrachinon
		→ Alizarin (2OH)
α -Anthrachinondisulfosäure	—	→ Anthraflavinsäure (2OH)
		→ Flavopurpurin (3OH)
β -Anthrachinondisulfosäure	—	→ Isoanthraflavinsäure (2OH)
		→ Anthrapurpurin (3OH)
γ -Anthrachinondisulfosäure	—	→ Chrysazin (2OH)
		→ Oxychrysazin (3OH)
δ -Anthrachinondisulfosäure	—	→ Anthrarufin (2OH)
		→ Oxyanthrarufin (3OH)

Oxyanthrachinone. Oxyanthrachinone entstehen 1) aus Brom- und Chloranthrachinonen oder Anthrachinonsulfosäuren durch Schmelzen mit Kali, wodurch zunächst die substituierenden Gruppen durch OH ersetzt werden; bei höherer Temperatur findet meist noch Oxydation unter weiterem Eintritt von Hydroxylgruppen statt: aus Anthrachinonmonosulfosäuren entstehen Mono- und Dioxyanthrachinon, ebenso beim Schmelzen der Oxyanthrachinone mit Kali (B. 11, 1613). 2) Synthetisch entstehen Oxyanthrachinone aus Phtalsäureanhydrid und Phenolen, sowie aus m-Oxybenzoësäuren (vgl. S. 418) beim Erhitzen mit Schwefelsäure.

Durch längeres Schmelzen mit Kali werden die Oxyanthrachinone, ähnlich wie Anthrachinon zu Benzoësäure, zu Oxybenzoësäuren gespalten, eine Reaction, die zu Constitutionsbestimmungen verwendet werden kann (B. 12, 1293; A. 280, 1).

Durch Erhitzen mit Zinkstaub werden die Oxyanthrachinone zu Anthracen reducirt; durch Erhitzen mit Zinnchlorür und Natronlauge

können einzelne Hydroxyle reducirt werden (A. 183, 216). Beim Erhitzen mit Ammoniakwasser auf 150—200° werden einzelne OH Gruppen durch Amidgruppen ersetzt.

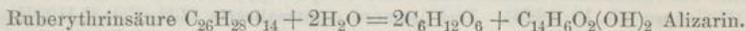
a. Monoxyanthrachinone $C_{14}H_7O_2(OH)$, α - oder Erythrooxyanthrachinon, Schmp. 190°, β - Schmp. 323°, entstehen nebeneinander aus Phenol und Phthalsäureanhydrid, die β -Verbindung auch aus β -Brom- oder Sulfoanthrachinon; durch Schmelzen mit Kali geben beide Isomeren: *Alizarin*.

b. Dioxyanthrachinone: Von den Di- und Polyoxyanthracenen sind diejenigen besonders ausgezeichnet, welche 2 Hydroxylgruppen in der 1,2-Stellung (S. 418) enthalten, indem sie sich mit Metalloxyden zu unlöslichen, sehr beständigen, auf der Faser haftenden *Lacken* vereinigen, deren Färbung je nach der Natur der Metalle verschieden ist; sie sind daher sehr werthvolle Beizenfarbstoffe (B. 21, 435, 1164) (vgl. das ähnliche Verhalten der Dioxybenzophenone S. 345, des *Naphtazarins* S. 402 u. a.; Theoretisches: B. 26, 1574). Der wichtigste dieser Farbstoffe ist das 1,2-Dioxyanthrachinon oder *Alizarin*.

Von den zehn möglichen isomeren Dioxyanthrachinonen sind neun bekannt.

Alizarin, 1,2-Dioxyanthrachinon $C_{14}H_6O_2(OH)_2$, Schmp. 290°, bei höherer Temperatur in orangerothern Nadeln sublimirend, ist der Hauptbestandtheil des Farbstoffs der Krappwurzel von *Rubia tinctorum*, in welcher es in Form eines Glycosids, der Ruberythrin-säure, identisch mit dem Morindin aus *Morinda citrifolia*, enthalten ist.

Die Ruberythrin-säure zerfällt beim Kochen mit verd. Säuren und Alkalien, oder durch Einwirkung eines in der Krappwurzel enthaltenen Ferments in *Alizarin* und Glucose:



Durch derartige Zersetzungen aus Krappwurzel erhaltene *Alizarin*-präparate (Garancine u. s. w.), benützte man früher in der Färberei. Jetzt sind sie fast ganz durch das reine synthetische *Alizarin* verdrängt.

1868 gelang es Graebe und Liebermann, nachdem sie vorher die Bildung von Anthracen beim Glühen von natürlichem *Alizarin* mit Zinkstaub beobachtet hatten, aus Dibromanthrachinon mit Kalilauge künstliches *Alizarin* darzustellen. Aehnlich entsteht *Alizarin* aus Dichlor- und aus Monobromanthrachinon, aus beiden Oxyanthrachinonen, sowie aus Anthrachinonsulfosäure durch Schmelzen mit Kali.

Zur technischen Darstellung benützt man das aus gereinigtem (50 pct.) Anthracen gewonnene Anthrachinon; dasselbe wird mittelst rauchender Schwefelsäure in Anthrachinonmonosulfosäure übergeführt, und diese durch mehrtägige Druckschmelze mit Natronhydrat bei 180—200° unter Zusatz von Kaliumchlorat, als Oxydationmittel, in *Alizarinnatrium* übergeführt,

welches mit Salzsäure zerlegt und in einer 10—20 pct. Paste in den Handel gebracht wird.

Ferner entsteht das Alizarin durch Erhitzen von Phtalsäureanhydrid mit Brenzcatechin und Schwefelsäure neben dem isomeren Hystazarin (s. u.).

Das Alizarin löst sich leicht in Alkohol und Aether, schwer in heissem Wasser. In Alkalien löst es sich mit purpurother Farbe; Kalk- und Barytwasser fällen aus diesen Lösungen die entsprechenden Salze als *blaue* Niederschläge; durch Alaun- und Zinnsalze werden die Lösungen *roth*, durch Eisenoxydsalze *schwarzviolett* durch Chromsalze *violettbraun* gefällt (Krapplacke s. o.)

In der Baumwollfärberei und -druckerei benutzt man gewöhnlich den schön rothen Thonerdelack und den fast schwarzen Eisenlack; auf Wolle findet neben dem Thonerdelack der Chromlack Anwendung. Die mit Thonerde u. s. w. gebeizten Stoffe werden mit in Wasser suspendirtem Alizarin erhitzt, wobei sich Alizarinaluminat u. s. w. auf der Faser fixirt. Bei der *Türkischrothfärberei* werden die Gewebe mit Oel und Alaun gebeizt; die Thonerde verbindet sich dann sowohl mit der Oelsäure als mit dem Alizarin.

Durch längeres Schmelzen mit Kali wird Alizarin in Benzoësäure und Protocatechusäure zerlegt.

Alizarinamid $C_{14}H_9O_2(OH)NH_2$, Schmp. 225^o, wird durch Erhitzen von Alizarin mit Ammoniakwasser auf 200^o erhalten.

β -Nitroalizarin, *Alizarinorange* $C_6H_4(CO)_2C_6H(OH)_2[3]NO_2$, orangerothe Blättchen, Schmp. 244^o, entsteht aus Alizarin durch Nitriren in eisessigsaurer Lösung oder durch Einwirkung von NO_2 -Dämpfen. Wird technisch bereitet; Thonerdelack: *orange*. Durch Erhitzen mit Glycerin und Schwefelsäure (s. Skrap'sche Chinolinsynthese) entsteht das sog. *Alizarin, blau*, ein Derivat des Anthrachinolins (B. 18, 447). Das durch Reduction des β -Nitroalizarins entstehende *Amidoalizarin* bildet mit Essigsäureanhydrid eine *Anhydrobase*, enthält daher die NH_2 Gruppe in o-Stellung zu einer OH Gruppe (B. 18, 1666). Das isomere α -Nitroalizarin $C_6H_4(CO)_2C_6H(OH)_2[4]NO_2$, Schmp. 195^o, entsteht durch Nitriren von Diacetylalizarin (vgl. B. 24, 1610).

Von den mit Alizarin isomeren Dioxyanthrachinonen enthalten noch drei die OH Gruppen in einem Benzolkern:

(1,3-)Purpuroxanthin aus Phtalsäureanhydrid und Resorein, (1,4-)Chinizarin, aus Hydrochinon, (2,3-)Hystazarin, aus Brenzcatechin (B. 28, 116); besser werden sie aus ihren Aethern gewonnen, die durch Condensation der entsprechenden Dioxybenzoläther mit Phtalsäureanhydrid und Al_2Cl_6 entstehen.

Durch Erhitzen von m-Oxybenzoësäure entstehen folgende heteronuclearen Dioxyanthrachinone:

(1,5-)Anthraruftin, (1,7-)Metadioxyanthrachinon, (2,6-)Anthraflavinsäure. Die Isoanthraflavinsäure entsteht aus β -Anthrachinonsulfosäure. Ein weiteres Isomeres ist das Chryszin, das aus seiner Tetranitroverbindung, der sog. Chrysaminsäure $C_{14}H_2(NO_2)_4O_2(OH)_2$, durch Reduction und Ersetzung der Amidgruppen erhalten wird. Die Chrysaminsäure wird durch Erwärmen von AlO_3 (S. 429) mit conc. H_2SO_4 gewonnen. Ueber die Spectra der Dioxyanthrachinone s. B. 19, 2327.

Homologe Dioxyanthrachinone: **Dioxymethylantrachinon** $C_{14}H_5(CH_3)O_2(OH)_2$ ist die **Chrysophan-** oder **Rheinsäure**, Schmp. 178° (A. 284, 193), die sich in den Sennesblättern von *Cassia*arten und in der Rhabarberwurzel von *Rheum*arten findet. Ein Reductionsproduct der Chrysophansäure ist das **Chrysorubin** $C_{30}H_{35}O_7$, das im *Goa-* und *Arroborapulver* enthalten ist; es oxydirt sich leicht an der Luft und im Organismus wieder zu Chrysophansäure und dient officinell als Vesicans (B. 21, 447). Durch Zinkstaub wird die Chrysophansäure zu Methylantracen reducirt. Isomer mit Chrysophansäure ist das sog. **Methylalizarin**, Schmp. 251° , das aus Methylantrachinonsulfosäure gewonnen wird und sich dem Alizarin sehr ähnlich verhält. **Dimethylantrachinon** $(CH_3)(OH)C_6H_3(CO)_2C_6H_3(CH_3)(OH)$ entsteht aus sym. Oxytoluylsäure mit Schwefelsäure (B. 22, 3273).

c. **Trioxyanthrachinone:** Sie bilden sich aus Anthrachinondisulfosäuren (S. 422), sowie aus Dioxyanthrachinonen durch schmelzendes Kali oder andere Oxydationsmittel.

Purpurin $C_6H_4(CO)_2C_6H[1,2,4](OH)_3 + H_2O$, Schmp. 253° , wasserfrei, sublimirbar, findet sich neben Alizarin in der Krappwurzel. Es entsteht aus Alizarin und Chinizarin beim Erhitzen mit MnO_2 und Schwefelsäure auf 150° , ferner aus Tribromanthrachinon u. a. m. Purpurin löst sich in heissem Wasser, Alkohol, Aether und Alkalien mit rein rother Farbe. Kalk- und Barytwasser fällen purpurrothe Niederschläge. Auf Thonerdebeize erzeugt es schönes Scharlachroth.

Durch Erhitzen von Purpurin mit wässerigem Ammoniak auf 150° entsteht **Purpurinamid** $C_{14}H_5O_2(NH_2)(OH)_2$.

Isomer mit Purpurin sind **Anthragallol** (1,2,3), ein Bestandtheil des **Alizarinbrauns**, **Anthra-** oder **Isopurpurin** (1,2,7) und **Flavopurpurin** (1,2,6), welche in der Färberei und Druckerei technische Verwendung finden, ferner das **Oxychryszin** (1,2,5?). Ueber die Constitutionsbestimmung dieser Substanzen durch Spaltung der genetisch mit ihnen verknüpften Disulfosäuren s. A. 280, 1.

Homologe Trioxyanthrachinone: Das **Emodin** und ein mit ihm isomeres **Trioxymethylantrachinon**, Schmp. 203° , entstehen neben Rhamnose durch Spaltung von **Frangulin**, welches aus der Rinde des Faulbeerbaumes, *Rhamnus frangula* (S. 429), gewonnen wird, mit alkoholischer Salzsäure (B. 25, R. 371).

d. **Tetra- und Polyoxyanthrachinone.** Erhitzt man Oxyanthrachinon mit rauchender Schwefelsäure, so treten neue Hydroxyle in diese Körper, indem Parawasserstoffe des nicht substituirtten Kerns ersetzt werden (J. pr. Ch. 43, 231; 44, 103). So entsteht aus Alizarin **Chinalizarin**, **Alizarinbordeaux** $C_{14}H_4O_2-1,2,5,8(OH)_4$. Zwei isomere Tetraoxyanthrachinone: **Anthrachryson** und **Ruffopin** entstehen aus sym. Dioxybenzoësäure (S. 221) und aus Opiansäure (S. 231) oder Protocatechusäure (S. 220) mit Schwefelsäure. Durch Erhitzen von Gallussäure mit Schwefelsäure (S. 223) entsteht **Ruffgallussäure**, ein Hexaoxyanthrachinon $C_{14}H_2O_2-1,2,3,5,6,7-(OH)_6$, das sich in Alkalien mit blauer Farbe löst, chromgebeizte Stoffe braun färbt, und im Verein mit Anthrapurpurin als **Alizarin-** oder **Anthracenbraun** in den Handel kommt. Ein isomeres Hexaoxyanthrachinon ist das **Anthracenblau**, aus Dinitroanthrachinon mit rauchender Schwefelsäure gewonnen.

Anthrachinoncarbonsäuren: α - und β -Anthrachinoncarbonsäure, Schmp. 285° , entstehen durch Oxydation der Anthracencarbonsäuren, die

β -Säure auch aus Methylanthracen mit Chromsäure. **Trioxanthrachinon-carbonsäure**, *Purpurincarbonsäure* $C_{14}H_4O_2(OH)_3CO_2H$ ist das sog. **Pseudopurpurin**, das sich in dem Rohpurpurin aus Krappwurzel findet, und beim Erhitzen in CO_2 und Purpurin zerfällt. Ueber synthetische Purpurincarbonensäuren s. Ch. C. 94, II, 784.

Zu den homologen Anthracenen kann man das **Naphtanthracen** $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CH} \\ \text{CH} \end{matrix} C_{10}H_6$, Schmp. 141° , isomer mit Chrysen (S. 413), rechnen, das aus seinem Chinon durch Erwärmen mit Zinkstaub und Ammoniak entsteht. **Naphtanthrachinon** $C_6H_4(CO)_2C_{10}H_6$, Schmp. 168° , wird aus Naphtoyl-o-benzoësäure $C_6H_4 \begin{matrix} \text{COOH} \\ \text{CO} \end{matrix} C_{10}H_7$ in ähnlicher Weise gewonnen, wie Anthrachinon aus Benzoylbenzoësäure (B. 19, 2209).

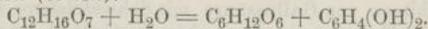
Glycoside oder Glucoside und Pentoside.

Als Glycoside oder Glucoside bezeichnet man Pflanzenstoffe, die durch Einwirkung ungeformter Fermente, Enzyme (I, 564) oder durch Säuren und Alkalien in Zuckerarten, meist Traubenzucker oder Glucose, und andere Verbindungen gespalten werden. Einige liefern bei der Spaltung Isodulcit oder Rhamnose, eine Pentose. Sie werden als Pentoside (s. u.) zusammengestellt. Bei manchen Glycosiden ist die Natur des Zuckers noch nicht mit voller Sicherheit festgestellt. Die Glycoside und Pentoside sind daher als ätherartige Verbindungen der Zuckerarten aufzufassen. Viele von ihnen waren bei der Beschreibung ihrer Spaltungsproducte zu erwähnen, manche wurden synthetisch dargestellt.

Die einfachsten Glucoside lehrte E. Fischer durch Einwirkung von Salzsäure auf alkoholische Zuckerlösungen bereiten; sie sind früher (I, 528) erwähnt worden.

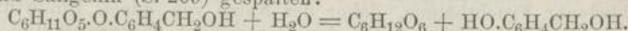
1. **Myronsäure** $C_{10}H_{19}NS_2O_{10}$ findet sich im schwarzen Senfsamen als Kaliumsalz, welches aus Wasser in glänzenden Nadeln krystallisirt. Beim Kochen mit Barytwasser oder durch Einwirkung des in den Samen enthaltenen Fermentes Myrosin wird es in Glucose, *Allylsenföl* (I, 417) und primäres Kaliumsulfat gespalten.

2. **Arbutin** $C_{12}H_{16}O_7$ und **Methylarbutin** $C_{13}H_{18}O_7$ finden sich in den Blättern der Bärentraube (*Arbutus uva ursi*); ersteres krystallisirt mit $\frac{1}{2}$ —1 Mol., letzteres mit einem Mol. Krystallwasser. Wasserfrei schmilzt Arbutin bei 187° (B. 16, 800), Methylarbutin bei 176° . Durch Einwirkung von Kali und Jodmethyl geht Arbutin in Methylarbutin über. Durch Spaltung entstehen aus ihnen neben Glucose: Hydrochinon (S. 150) und Methylhydrochinon (S. 151):



3. **Salicin**, *Saligeninglucose* $C_6H_{11}O_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2OH$, Schmp. 188° , findet sich in den Rinden und Blättern von Weiden, wie *Salix helix*, und einigen Pappelarten. Es bildet kleine, glänzende, bitterschmeckende Krystalle, die sich leicht in heissem Wasser und Alkohol lösen. Durch Oxydation geht es in *Helicin* über, folglich ist das Saligenin mit der Glycose in dem Salicin durch Vermittlung des Phenolsauerstoffatoms gebunden.

Durch die Enzyme *Ptyalin* und *Emulsin* (I, 564) wird das Salicin in Glucose und Saligenin (S. 209) gespalten:



Durch Kochen mit verdünnten Säuren wird es ebenso gespalten, aber das Saligenin wird dabei zu Saliretin verharzt.

Populin, *Benzoylsalicin* $C_{13}H_{17}(C_7H_5O)_7 + 2H_2O$ findet sich in der Rinde und den Blättern der Zitterpappel *Populus tremula*. Es bildet sich aus Salicin durch Einwirkung von Benzoësäureanhydrid.

Hellein, *Salicylaldehydglucose* $C_6H_{11}O_5 \cdot O \cdot C_6H_4CHO$ entsteht aus Salicin durch Oxydation mit Salpetersäure und geht durch Reduction in Salicin über. Künstlich wurde es aus Acetochlorhydrose (I, 528) mit Salicylaldehyd (S. 210) erhalten. Es wird wie Salicin durch Fermente oder verdünnte Säuren gespalten.

Glucosecumaraldehyd $C_6H_{11}O_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH=CH \cdot CHO$ und **Methylglucosecumarone** entstehen durch Condensation von Hellein mit Aldehyd und Aceton (B. 24, 3180).

4. Amygdalin, *Mandelsäurenitrildiglucose* $C_{20}H_{27}NO_{11} + 3H_2O$:
 $\begin{matrix} C_6H_5 \cdot CH \cdot CN \\ | \\ O \cdot C_{12}H_{21}O_{10} \end{matrix}$ findet sich in den bitteren Mandeln, in den Fruchtkernen der Pomaceen und Amygdaleen, also der Kirschen, Pfirsiche, Aprikosen u. s. w., sowie in den Kirschlorbeerblättern. Es bildet weisse glänzende Blättchen, die sich leicht in Wasser und in heissem Alkohol lösen.

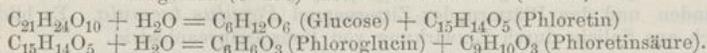
Durch Kochen mit verdünnten Säuren oder beim Stehen mit Wasser und *Emulsin* (I, 564), einem in den bitteren Mandeln enthaltenen Enzym, wird das Amygdalin in Glucose, *Bittermandelöl* und *Blausäure* zerlegt (I, 224; II, 173). Kocht man das Amygdalin mit Alkalien, so entsteht unter Ammoniakentwicklung: *Amygdalinsäure* $C_{20}H_{28}O_{13}$, welche beim Kochen mit verdünnten Säuren in Glucose und *Mandelsäure* (S. 245) zerfällt.

Durch Hefe wird aus dem Amygdalin nur ein Molekül Glucose abgespalten und es entsteht das Mandelnitril- oder Amygdonitrilglycosid

$\begin{matrix} C_6H_5 \cdot CH \cdot CN \\ | \\ O \end{matrix}$ Schmp. 147—149°, das durch Emulsin: Bittermandelöl, Blausäure und Glucose giebt (B. 28, 1508).

5. Coniferin $C_{18}H_{22}O_8 + 2H_2O$, $C_6H_{11}O_5 \cdot O \cdot C_6H_3(OCH_3) \cdot C_3H_4 \cdot OH$ findet sich im Cambialsaft der Coniferen, in den Spargelpflanzen und der Schwarzwurzel von *Scorzonera hispanica* (B. 25, 3221). Es verwittert an der Luft und schmilzt wasserfrei bei 185°. Mit Phenol und Salzsäure befeuchtet wird es dunkelblau gefärbt. Durch Kochen mit Säuren oder Einwirkung von Emulsin wird es in Glucose und *Coniferylalkohol* $HO \cdot C_6H_3(OCH_3) \cdot C_3H_4 \cdot OH$ (s. d.) gespalten. Durch Oxydation mit Chromsäure geht das Coniferin in *Glucovanillin* $C_6H_{11}O_5 \cdot OC_6H_3(OCH_3) \cdot CHO$, Schmp. 192°, das Glycosid des Vanillins, über, das durch Säuren oder Emulsin in Glucose und Vanillin zerfällt (B. 18, 1595, 1657). *Syringin*, *Methoxylconiferin* $C_{17}H_{21}O_9 + H_2O = C_6H_{11}O_5 \cdot O \cdot C_6H_3(OCH_3)_2 \cdot C_3H_4 \cdot OH$ in der Rinde von *Syringa vulgaris* und *Ligustrum vulgare*, Schmp. 191°, zeigt ähnliche Umwandlungen, wie Coniferin.

6. Phloridzin $C_{21}H_{24}O_{10}$, Schmp. 108° , findet sich in der Wurzelrinde verschiedener Fruchtbäume, daher der Name von *φλωρός* Rinde und *ἄλκα* Wurzel. Das Phloridzin ist mit den Pentosiden: *Naringin* und *Hesperidin* (S. 429) nahe verwandt. Es spaltet sich in Traubenzucker und Phloretin, den Phloroglucinester der p-Oxyhydratropasäure und dieses letztere in Phloroglucin (S. 153) und Phloretinsäure (S. 219):



7. Aesculin $C_{15}H_{16} + \frac{1}{2}H_2O$ schmilzt wasserfrei gegen 205° , findet sich in der Rosskastanie, *Aesculus hippocastanum* und in der Wurzel des wilden Jasmins, *Gelsemium sempervirens*. Es wird durch Säuren oder Fermente in Glucose und Aesculetin oder 4,5-Dioxyceumarin (S. 280) gespalten. Isomer mit Aesculin ist:

8. Daphnin $C_{15}H_{16}O_3 + 2H_2O$, Schmp. 200° , aus der Rinde von *Daphne alpina*. Es wird in Glucose und Daphnetin oder 3,5-Dioxyceumarin (S. 280) gespalten.

9. Fraxin $C_{16}H_{18}O_{10}$ findet sich in der Rinde der Esche, *Fraxinus excelsior* und wie Aesculin in der Rinde des Rosskastanie. Es spaltet sich in Glucose und Fraxetin, den Monomethyläther eines Trioxyceumarins (B. 27, R. 130).

10. Iridin $C_{21}H_{26}O_{13}$, Schmp. 208° , findet sich in der Veilchenwurzel, *Iris florentina*, vor. Durch verdünnte Schwefelsäure wird es in Traubenzucker und Irogenin $C_{13}H_{16}O_8$ gespalten.

Das Irogenin ist wahrscheinlich ein Polyoxyketon. Es spaltet sich mit concentrirter Alkalilauge in Ameisensäure, eine aromatische Oxysäure: Iridinsäure $C_{10}H_{12}O_6$, Schmp. 118° , und Iretol $C_7H_8O_4$ oder Methoxyphloroglucin, Schmp. 186° (S. 154) (B. 26, 2010).

11. Ruberythrin säure $C_{26}H_{28}O_{14} = HO.C_{14}H_6O_3.O.C_{12}H_{14}O_3(OH)_7$, Schmp. $258-260^{\circ}$, ist das Glucosid des Alizarins (S. 423); es findet sich in der Krappwurzel von *Rubia tinctorum* und zerfällt mit verdünnter Salzsäure in Alizarin und Glucose (B. 20, 2244). Auch das Purpurin ist in der Krappwurzel als Glucosid enthalten.

12. Digitalin (*Digitalinum verum*, Kiliiani) $C_{29}H_{46}O_{12}$, ein amorphes Glucosid, ist der wirksame Bestandtheil der Digitalisglucoside, die sich in den Blättern von *Digitalis purpurea* und *lutea* finden. Es wird durch concentrirte Salzsäure gespalten in Digitaligenin $C_{19}H_{22}O_2$, Traubenzucker $C_6H_{12}O_6$ und Digitalose $C_7H_{14}O_5$. Seine therapeutische Wirkung besteht darin, dass es „weniger häufige, aber ergiebigere Zusammenziehungen des Herzens“¹⁾ verursacht. Der Hauptbestandtheil der Digitalisglycoside ist das therapeutisch unwirksame, krystallisirte Digitonin $C_{27}H_{44}O_{13}$, das mit wässrig-alkoholischer Salzsäure in Digitogenin $C_{15}H_{24}O_3$, Glucose und Galactose gespalten wird. Der Abbau des Digitogenins hat zu einer Reihe von Säuren geführt, deren Constitution noch nicht bekannt ist (B. 27, R. 881).

13. Saponin $C_{32}H_{54}O_{18}$, aus der Seifenwurzel von *Saponaria officinalis*, bildet ein weisses amorphes Pulver, das zum Niessen reizt und in wässriger Lösung stark schäumt. Durch Spaltung entstehen aus ihm Glucose und Sapogenin $C_{14}H_{22}O_2$.

14. Convolvulin $C_{31}H_{50}O_{16}$, aus der Jalapawurzel, von *Convolvulus purga*, bildet eine gummiartige Masse, die stark purgirend wirkt. Als

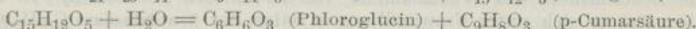
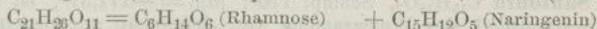
¹⁾ Binz, Grundzüge der Arzneimittellehre, S. 52.

Spaltungsproducte treten neben einem Zucker d-Methylaethylelessigsäure und eine Oxypentadecylsäure $C_2H_5CH(CH_3).CH(OH).C_9H_{18}.CO_2H$, Schmp. 50^0 , auf. Die letztere giebt bei der Oxydation mit Salpetersäure: Methylaethylelessigsäure und eine mit der Sebacinsäure (I, 446) isomere, bei 116^0 schmelzende Säure $C_{10}H_{18}O_4$ (B. 27, R. 885).

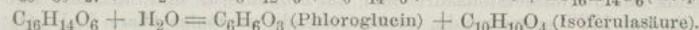
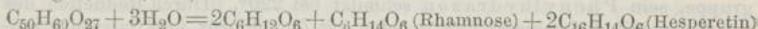
15. *Jalapin, Scammonin* $C_{34}H_{56}O_{16}$, aus *Convolvulus orizabensis* und aus Scammoniumharz, giebt bei der Destillation: Essigsäure, Tiglinsäure und Palmitinsäure (B. 26, R. 591; 27, R. 736).

Pentoside, Rhamnose. Die nachfolgenden Pentoside sind als ätherartige Verbindungen der Rhamnose $C_6H_{14}O_6 = C_6H_{12}O_5 + H_2O$ (I, 515) oder des Isodulcits aufzufassen:

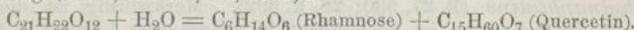
1. *Naringin* $C_{21}H_{30}O_{11} + 4H_2O$, schmilzt wasserfrei bei 170^0 , es findet sich besonders in den Blüten und auch in anderen Theilen des auf Java vorkommenden Baumes *Citrus decumana*. Der Name des Pentosides ist von Naringi abgeleitet, das im Sanskrit Orange bedeutet. Durch verdünnte Säuren wird es in Rhamnose und das bei 230^0 schmelzende Naringenin, den Phloroglucinäther der p-Oxyzimmtsäure gespalten, der mit conc. Kalilauge in Phloroglucin (S. 153) und p-Cumarsäure (S. 278) zerfällt (B. 20, 296).



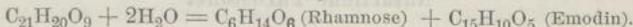
2. *Hesperidin* $C_{22}H_{30}O_{12}$ (?) oder $C_{50}H_{60}O_{27}$ (?), Schmp. 251^0 , ist in unreifen Orangen, Citronen u. a. enthalten. Es zerfällt beim Erhitzen in Glucose, Rhamnose und das bei 226^0 schmelzende Hesperetin. Durch Kalilauge wird das Hesperetin in Phloroglucin und Isoferulasäure (S. 279) zerlegt (B. 14, 948):



3. *Quercitrin* $C_{21}H_{22}O_{12}$ findet sich in der Rinde von *Quercus tinctoria* und dient unter dem Namen Quercitron als gelber Farbstoff. Es spaltet sich in Rhamnose und Quercetin (s. d.), einen Phenylbenzopyronabkömmling (B. 26, R. 234; 28, 2303):



4. *Frangulin* $C_{21}H_{20}O_9$, Schmp. 286^0 , findet sich in der Faulbaumrinde von *Rhamnus frangula*. Bei der Verseifung mit alkoholischer Salzsäure treten Rhamnose, *Emodin* (S. 425) und ein dem Emodin isomeres Trioxy-methylanthrachinon auf (B. 25, R. 370):



Bitterstoffe.

Unter dem Namen Bitterstoffe fasste man verschiedene indifferente, bitter schmeckende Pflanzenstoffe zusammen, von denen viele schon ihre Stellung im System der organischen Chemie gefunden haben. Zu den nicht oder nicht völlig erforschten gehören:

Aloin $C_{17}H_{18}O_7$ oder $C_{17}H_{16}O_7$ (?) (B. 23, R. 207) findet sich in der Aloë, dem eingetrockneten Saft verschiedener Aloëarten, bildet feine Nadeln, schmeckt sehr bitter und wirkt stark purgirend. Beim Erwärmen mit Salpetersäure entstehen aus ihm Aloëtinsäure (*Tetranitroanthrachinon*)

$C_{14}H_4(NO_2)_4O_2$ und Chrysaminsäure (S 424), *Diöxytetranitroanthrachinon* $C_{14}H_2(NO_2)_4(OH)_2$. Beim Erhitzen von Aloin und Zinkstaub tritt Anthracen auf (B. 1, 105). Beim Schmelzen mit Kalihydrat entsteht Aloreinsäure $C_9H_{10}O_3 + H_2O$, welche weiter in Orcin und Essigsäure gespalten wird.

Cantharidin $C_{10}H_{12}O_4$, Schmp. 218°, sublimirt leicht, ist in den spanischen Fliegen und andern Insecten vorhanden. Es schmeckt sehr bitter und zieht auf der Haut Blasen. Beim Erhitzen mit Alkalien löst es sich zu Salzen der Cantharinsäure $C_{10}H_{11}O_5$. Mit Phenylhydrazin verbindet es sich zu einem bei 194° schmelzenden Additionsproduct $C_{16}H_{20}N_2OH$ und zu einem bei 238° schmelzenden Phenylhydrazon (B. 26, 140). Mit Jodwasserstoffsäure wird das Cantharidin in die isomere Cantharsäure $C_{10}H_{12}O_4$ umgewandelt, die mit Kalk destillirt *Cantharen* oder *Dihydro-oxylol* (S. 291) giebt.

Pikrotoxin $C_{15}H_{16}O_6 + H_2O$, Schmp. 201°, findet sich in den Kokkelskörnern von *Menispermum cocculus*. Es schmeckt äusserst bitter und ist sehr giftig. Mit Jodwasserstoff erwärmt geht es in die bei 134° schmelzende Pikrotoxinsäure $C_{15}H_{18}O_4$ über (B. 24, R. 912).

Santonin $C_{15}H_{18}O_3$, Schmp. 170°, $[\alpha]_D = -171,37^\circ$, ist der wirksame Bestandtheil des Wurmsamens von *Artemisia santonica*. In Alkalien löst es sich unter Umwandlung in Salze der Santoninsäure $C_{15}H_{20}O_4$, welche bei 120° in Wasser und Santonin zerfällt. Durch Kochen der Santoninsäure mit Baryt entsteht die isomere, bei 171° schmelzende Santonsäure $C_{15}H_{20}O_4$. Das Santonin ist ein Lacton, es steht zur Santoninsäure und Santonsäure in ähnlicher Beziehung wie Cumarin zur Cumarinsäure und Cumarsäure. Andererseits enthält das Santonin eine Ketongruppe, sein Phenylhydrazon schmilzt bei 220°. Durch Reduction des Santonins mit Jodwasserstoffsäure oder mit Zinnchlorür und Salzsäure entsteht die bei 179° schmelzende, rechtsdrehende santonige Säure $C_{15}H_{20}O_3$; die entsprechende linksdrehende Modification und die aus beiden entstehende $[d+]$ -santonige Säure sind ebenfalls bekannt. Die drei Säuren geben mit Kali geschmolzen Propionsäure, Dimethyl- β -naphthol und Wasserstoff. Darnach erscheint das Santonin als ein Abkömmling eines *Hexahydro-dimethylnaphthalins* (B. 27, 530; 28, R. 392). Merkwürdig ist die Umwandlung des Santonins in Sonnenlicht in essigsaurer Lösung in Photosantonsäure $C_{15}H_{22}O_5$, in alkoholischer Lösung in Photosantonsäureäthyläther (B. 18, 2859).

Natürliche Farbstoffe.

Die wichtigen natürlichen Farbstoffe: der *Indigo*, das *Alizarin* und seine Verwandten, die *Euxanthinsäure*, das *Gentisin* u. a. m. sind in das System der organischen Chemie eingereiht. Von den bisher noch nicht erforschten natürlichen Farbstoffen seien die folgenden erwähnt:

Brasilin $C_{16}H_{14}O_5$ bildet den Farbstoff des Brasilien-, Fernambuk- oder Rothholzes von *Caesalpinia echinata*. Es krystallisirt mit $\frac{1}{2} H_2O$ in weissen Nadeln, deren Lösung in Alkalien an der Luft Sauerstoff aufnimmt und sich lebhaft carminroth färbt. Säuren fällen aus der Lösung Brasileïn $C_{16}H_{12}O_5 + H_2O$, das auch durch Einwirkung von Jod auf Brasilin gebildet wird und durch Reduction wieder in Brasilin übergeht.

Durch Destillation entsteht aus Brasilin viel Resorcin. Das Brasilin bildet Mono-, Di-, Tri- und Tetraalkyläther (B. 27, 524; R. 304).

Hämatoxylin $C_{16}H_{14}O_6 + 3H_2O$ findet sich im *Campeche-* oder *Blauholz*, dem Kernholz von *Haematoxylon campechianum*. Es bildet gelbliche Krystalle, schmeckt süß und löst sich in Alkalien mit violett-blauer Farbe. Durch Destillation oder Schmelzen mit Kali entstehen aus ihm Resorcin und Pyrogallussäure. Beim Stehen der ammoniakalischen Lösung von Hämatoxylin an der Luft entsteht Hämateinammoniak $C_{16}H_{11}(NH_4)O_6$, aus dem durch Essigsäure das freie Hämatein $C_{16}H_{12}O_6$ (bei 120^0) als rothbrauner, nach dem Trocknen metallglänzender Körper abgeschieden wird (A. 216, 236). Er bildet Pentaäthyl- und Pentaacetyläther. Das Verhalten von Brasilin und Hämatoxylin scheint auf Beziehungen zwischen diesen Körpern und den Xanthon- und Fluoranderivaten hinzudeuten (B. 22, R. 558; 27, R. 304).

Carthamin $C_{14}H_{16}O_7$, in den *Safflorblättern* von *Carthamus tinctorius* enthalten, wird aus der Lösung in Soda durch Essigsäure als dunkelrothes, nach dem Trocknen metallglänzendes Pulver gefällt. Löst sich in Alkohol und Alkalien mit schön rother Farbe. Mit Kalihydrat geschmolzen bildet es Paraoxybenzoesäure (A-136, 117).

Curcumin $C_{14}H_{14}O_4$, der Farbstoff der Curcumawurzel von *Curcuma longa* und *viridiflora*, krystallisirt in orangegelben Prismen, schmilzt bei 177^0 und löst sich in Alkalien zu braunrothen Salzen. Durch Oxydation von Diaethylcurcumin mit Chamäleon entsteht Aethylvanillinsäure (B. 17, R. 332).

Luteolin, Maclurin s. S. 221.

Orseille, Lackmus s. S. 150.

Carminsäure $C_{11}H_{12}O_7$ findet sich in der Cochenille, den getrockneten ungeflügelten Weibchen einer Schildlaus: *Coccus cacti coccinelliferi*, einem auf verschiedenen Cactusarten heimischen Insecte. In Wasser und Alkohol leicht lösliche purpurrothe Masse, die mit Alkalien rothe Salze bildet. Durch Kochen mit Salpetersäure bildet sie *Nitrococceussäure* (S. 218). Mit Brom liefert die Carminsäure zwei Bromüre, ein Tri- (β) und ein Tetrabromür (α), die bei weiterem Abbau Methyltribromoxyphthalsäure $HO[4]C_6[3,5]Br_2[6]CH_2[1,2](CO_2H)_2$ geben. Das β -Bromür ist wahrscheinlich ein α -Naphtochinonabkömmling, die Carminsäure das Hydrat eines Methylidioxy- α -naphtochinons (S. 402) (B. 26, 2647; 27, 2979). Die Cochenille wird in der Wollfärberei zur Erzeugung scharlachrother Färbungen benutzt, eine Verwendung, die seit der Entdeckung der rothen Azofarbstoffe, wie *Biebricher Scharlach* und andere, sehr zurückgegangen ist.

Chlorophyll, *Blattgrün*, findet sich in allen grünen Pflanzentheilen, in den Corophyllkörnern, welche ausserdem Wachs und andere Substanzen enthalten. Die Zusammensetzung des Chlorophylls ist noch nicht ermittelt; ein Eisengehalt scheint wesentlich zu sein. Spaltung des Chlorophylls mit Alkalien und mit Säuren s. A. 284, 81.