

Ersetzt man im Fluorescein die beiden Hydroxyle der Resorcindereste durch die Gruppe $N(C_2H_5)_2$, so erhält man das (Tetraäthyl-) **Rhodamin**, $C_{20}H_{13}O_3[N(C_2H_5)_2]_2$, einen prächtig fluorescirenden, rothen, basischen Farbstoff. Es entsteht durch Erhitzen von Phtalsäureanhydrid mit Diäthyl-m-amidophenol (S. 399, vgl. a. Formorhodamin).

Gallein, $C_{20}H_{10}O_7$, erhält man aus Pyrogallol und Phtalsäureanhydrid. Es löst sich in Alkalien mit blauer Farbe. Es enthält 2 Atome Wasserstoff weniger, als das normale Phtalein des Pyrogallols. Man nimmt in ihm wie im Coerulignon zwei superoxydartig gebundene Sauerstoffatome an.

Sein Phtalin, das **Gallin**, $C_{20}H_{14}O_7$, wird durch concentrirte Schwefelsäure in das „Phtalidin“, Coerulin, $C_{20}H_{12}O_6$, und dies durch Oxydation in das „Phtalidein“, Coerulein, $C_{20}H_8O_6$, einen werthvollen olivengrünen Farbstoff, übergeführt. Muttersubstanz der beiden letzteren Verbindungen ist das Phenylanthranol (s. d.). Näheres: A. 209, 249.

XXIX. Dibenzylgruppe.

Uebersicht.

$C_6H_5-CH_2-CH_2-C_6H_5$ Dibenzyl	$C_6H_5-CH=CH-C_6H_5$ Stilben	$C_6H_5-C\equiv C-C_6H_5$ Tolan
$C_6H_5-CH_2-CO-C_6H_5$ Desoxybenzoïn	$C_6H_5-CH(OH)-CH(OH)-C_6H_5$ Hydrobenzoïne	
$C_6H_5-CH(OH)-CO-C_6H_5$ Benzoïn	$C_6H_5-CO-CO-C_6H_5$ Benzil	

In den Verbindungen der Dibenzylgruppe hängen, wie aus ihren Bildungsweisen etc. hervorgeht, die beiden Benzolkerne durch zwei Kohlenstoffatome zusammen. Sie werden durch Oxydation alle in Benzoësäure übergeführt.

Man kann das Dibenzyl als symmetrisches Diphenyläthan (unsymmetrisches s. S. 452), das Stilben als s-Diphenyläthylen, das Tolan als Diphenylacetylen bezeichnen.

Dibenzyl, $C_{14}H_{14}$. Durch Behandeln von Benzylchlorid (2 Mol.) mit Natrium kann man die beiden frei werdenden Reste $C_6H_5CH_2$ — (Benzyl) verketteten unter Bildung von Dibenzyl, eines Kohlenwasserstoffs, der dem Ditolyl und Tolyphenylmethan isomer ist. Nadeln oder Blättchen, Sm.-P. 52° , unzersetzt flüchtig.

Stilben, *Diphenyläthylen*, $C_{14}H_{12}$, wird z. B. durch Einwirkung von Natrium auf Benzalchlorid oder Bittermandelöl, ferner beim Ueberleiten von Toluol oder Dibenzyl über erhitztes Bleioxyd erhalten.

Monokline Blätter oder Prismen, Sm.-P. 125⁰, gleichfalls unzersetzt siedend. Hat vollkommen den Charakter eines Olefins, indem es sich z. B. mit Brom zu Stilbendibromid, $C_6H_5-CHBr-CHBr-C_6H_5$, verbindet und durch Jodwasserstoff in Dibenzyl übergeht. Beim Behandeln des Stilbendibromids mit alkoholischem Kali entsteht Tolan (s. u.); mit essigsäurem Silber bilden sich zwei Di-Essigsäureester, welche durch Verseifung mit alkoholischem Ammoniak Hydro- und Isohydrobenzoïn liefern (s. u.).

p-Diamidostilben, $C_{14}H_{10}(NH_2)_2$, und seine Disulfosäure entstehen aus p-Nitrotoluol bezw. dessen Sulfosäure durch geeignete alkalische Reduction. Sie dienen wie Benzidin zur Darstellung von „substantiven“ Farbstoffen (S. 447).

Tolan, $C_{14}H_{10}$, entsteht aus Stilbenbromid, wie Acetylen aus Aethylenbromid. Blättchen oder Säulen vom Sm.-P. 60⁰. Vereinigt sich mit Chlor zu einem Di- und einem Tetrachlorid.

Hydrobenzoïn und Isohydrobenzoïn, *s*-Diphenylglycol, $C_{14}H_{14}O_2$, gleich $C_6H_5-CH(OH)-CH(OH)-C_6H_5$, entstehen ausser aus Stilbenbromid (s. o.) durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Bittermandelöl. Ersteres bildet rhombische Tafeln, Sm.-P. 138⁰, letzteres vierseitige Prismen, Sm.-P. 119⁰. Beide Verbindungen sind stereoisomer; ebenso ihre Diacetylerester (A. 198, 115, 191).

Die in der Uebersicht weiter aufgeführten Verbindungen *Benzoïn*, *Benzil* und *Desoxybenzoïn* hängen mit einander, wie schon die Formeln zeigen, relativ nahe zusammen und sind gleichfalls aus dem Bittermandelöl darstellbar. Letzteres condensirt (S. 142) sich unter dem Einfluss von Cyankalium in alkoholischer Lösung zu

Benzoïn, ($2 C_7H_6O = C_{14}H_{12}O_2$), schönen, glänzenden Prismen; dies wird durch nascirenden Wasserstoff in Hydrobenzoïn übergeführt und entsteht auch daraus durch Oxydation. Es reducirt *Fehling'sche* Lösung schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung von Benzil.

Benzil, $C_6H_5-CO-CO-C_6H_5$, entsteht aus Benzoïn durch Oxydation mit Salpetersäure. Grosse, sechsseitige Prismen, Sm.-P. 95⁰. Es geht durch Chromsäure in Benzoësäure über. Durch nascirenden Wasserstoff wird es je nach den Bedingungen zu Benzoïn oder Desoxybenzoïn reducirt. Es reagirt mit Hydroxylamin; die entstehenden

Benzilmonoxime, $C_6H_5-CO-C(N.OH)-C_6H_5$, und

Benzildioxime, $(C_6H_5)_2: [C(N.OH)]_2$, existiren in stereoisomeren Modificationen. Vgl. *Auwers*, *V. Meyer*, B. 21 ff.; 24, 3267; *Hantzsch* und *Werner*, B. 23, 1; endlich B. 26, R. 310.

Desoxybenzoïn, $C_6H_5-CH_2-CO-C_6H_5$, ist ausser aus Benzil und aus Benzoïn (B. 25, 1728) auch durch Einwirkung des Chlorids der Phenyllessigsäure, $C_6H_5-CH_2-CO.Cl$, auf Benzol bei Gegenwart von Chloraluminium darstellbar. Grosse Tafeln, Sm.-P. 55⁰; unzersetzt destillirbar. Durch Jodwasserstoff geht es in Dibenzyl über. Eines seiner Methylenwasserstoffe ist wie im Acetessigester leicht austauschbar gegen Alkyl. Man nennt den Rest $C_6H_5-CH-CO-C_6H_5$ „Desyl“.

Durch Erhitzen von Benzil mit alkoholischem Kali entsteht unter eigenthümlicher Umlagerung (ähnlich der Pinakolinbildung, S. 153) die **Benzilsäure**, $(C_6H_5)_2C(OH)-CO_2H$ (S. 452).

Eine Reihe dem Dibenzyl etc. homologer Verbindungen sind bekannt. Auch Carboxylgruppen können in Dibenzyl und Stilben eintreten unter Bildung von „Phenylzimmtsäure“, „Diphenylbernsteinsäure“, „Stilbendicarbonsäure“ etc.

Anhang.

Auch mehr als zwei Kohlenstoffatome können die Verbindung zweier (mehrerer) Benzolkerne übernehmen. Im Indigo z. B. sind die beiden Benzolreste durch vier Kohlenstoffatome verbunden, desgleichen in seinem Stammkohlenwasserstoff, dem

Diphenyldiacetylen, $C_6H_5-C\equiv C-C\equiv C-C_6H_5$ (*Baeyer*). Dasselbe entsteht durch Oxydation des Phenylacetylenkupfers, $C_6H_5-C\equiv C.Cu$, mit alkalischer Ferricyankaliumlösung und bildet lange, bei 88° schmelzende Nadeln, welche mit Brom zu einem Octobromid zusammentreten. Sein in analoger Weise aus *o*-Nitrophenylacetylen darstellbares ***o*-Dinitro-Derivat** giebt beim Behandeln mit Schwefelsäure und dann Schwefelammonium Indigo (s. d., u. B. 15, 52).

Durch drei Kohlenstoffatome hängen zwei Benzolreste zusammen in der **Dibenzoylessigsäure**, $(C_6H_5.CO)_2=CH-CO_2H$, einer Diketon-säure, deren Ester aus Benzoylessigester durch Benzoylchlorid erhalten wird. Die freie Säure (Nadeln, Sm.-P. 109°) wird beim Kochen mit Wasser in Kohlensäure und das Diketon **Dibenzoylmethan**, $(C_6H_5.CO)_2=CH_2$, übergeführt. In letzterem, einer festen, unzersetzt siedenden Substanz, ist der Wasserstoff der Methylengruppe durch den Einfluss der beiden an sie gebundenen Carbonyle gegen Metalle ersetzbar, so dass es sich in Alkalien löst und durch Säuren wieder ausgeschieden wird. Durch erneute Einwirkung von Benzoylchlorid auf seine Natriumverbindung erhält man ein **Tribenzoylmethan**, $(C_6H_5.CO)_2CH$ (zwei tautomere Formen, B. 27, 117).

Verwandt mit Dibenzyl sind ferner

Tetraphenyläthan, $(C_6H_5)_2=CH-CH=(C_6H_5)_2$ (grosse Säulen), und

Tetraphenyläthylen, $(C_6H_5)_2=C=C-(C_6H_5)_2$ (feine Nadeln).

Verbindungen mit condensirten Kernen.

In den hochsiedenden Theilen des Steinkohlentheers sind eine Anzahl complicirter Kohlenwasserstoffe vorhanden, darunter besonders das Naphtalin, $C_{10}H_8$, das Anthracen, $C_{14}H_{10}$, und das isomere Phenanthren, $C_{14}H_{10}$. Ersteres findet sich in den bei

180 h

Fractio

D

cirtere

samme

die de

talins

in ihr

sich v

ableite

T

cen gi

Phena

dieser

Molec

ihnen

gemei

V

Kohlen

ein See

so die

N

Ringsy

s. Trop

I

Steink

bis 20

viele

Meth

glühe

C₆H₅-

(Aron

Natri

(S. 25)

180 bis 200°, letztere in den bei etwa 340 bis 360° siedenden Fractionen.

Diese Körper haben im Vergleich zum Benzol eine complicirtere Zusammensetzung, und zwar unterscheidet sich die Zusammensetzung des Naphtalins von der des Benzols um C_4H_2 , die des Anthracens und Phenanthrens von derjenigen des Naphtalins um die gleiche Differenz. Diese Kohlenwasserstoffe zeigen in ihrem Verhalten die völligste Analogie mit Benzol, so dass sich von ihnen fast genau dieselben Arten von Verbindungen ableiten lassen, wie vom Benzol selbst.

Thatsächlich sind sie unzweifelhaft Benzolderivate; Anthracen giebt bei der Oxydation Benzoësäure, Naphtalin Phtalsäure, Phenanthren Diphensäure. Bildungsweisen und Verhalten (s. u.) dieser Kohlenwasserstoffe lassen schliessen, dass zum Aufbau ihrer Molecüle mehrere Benzolkerne in der Weise zusammentreten, dass ihnen je zwei (oder zweimal zwei) benachbarte Kohlenstoffatome gemeinsam sind. Weiteres a. f. S. und S. 477.

Wie in diesen Fällen Benzolkerne, also Sechsringe, je zwei Kohlenstoffatome gemein haben, sind auch Körper bekannt, in welchen ein Sechs- und ein Fünfring zwei gemeinschaftliche Glieder besitzen, so die Inden- und Indolabkömmlinge (s. d.).

Neuesten Annahmen zufolge liegen endlich manchen Substanzen Ringsysteme zu Grunde, die drei oder vier Glieder gemeinsam haben; s. Tropin, Tropiliden, Terpene.

XXX. Naphtalingruppe.

Naphtalin.

Naphtalin, $C_{10}H_8$. Entdeckt 1820 von *Garden*. Ist im Steinkohlentheer vorhanden und krystallisirt aus den bei 180 bis 200° übergegangenen Fractionen desselben aus.

Bildung. 1. Durch Einwirkung der Glühhitze auf sehr viele kohlenstoffhaltige Substanzen, so beim Durchleiten von Methan, Aethylen, Acetylen, Alkohol, Essigsäure etc. durch glühende Röhren, gleichzeitig mit Benzol, Styrol etc.

2. Beim Ueberleiten von Phenylbutylendibromid, $C_6H_5-CH_2-CH_2-CHBr-CH_2Br$, über schwach glühenden Aetzkalk (*Aronheim*): $C_{10}H_{12}Br_2 = C_{10}H_8 + 2HBr + H_2$.

3. Durch Einwirkung von o-Xylylenbromid (S. 349) auf die Natriumverbindung des symmetrischen Aethantetracarbonsäureesters (S. 259) entsteht nach der Gleichung: