

Seidenglänzende Blättchen, wenig löslich in kaltem, leicht löslich in heissem Wasser, vom Schmelzpunkt 250° . Tryptophan ist in wässriger Lösung linksdrehend, in alkalischer rechtsdrehend. Bei 12stündigem Erhitzen mit 25%iger Salzsäure auf 170° bildet sich inaktives Tryptophan. Wässrige Tryptophanlösung wird bei vorsichtigem Zusatz von Chlor- und Bromwasser rotviolett gefärbt, auf Zusatz von etwas Formaldehydlösung und ferrisulfathaltiger konzentrierter Schwefelsäure blaviolett.

Skatolcarbonsäure, $C_9H_8N-COOH$, bzw. *Indolessigsäure*,
 $C_8H_6N-CH_2-COOH$,

bildet sich bei der Fäulnis von Eiweiss und Blutfibrin. Kleine, in heissem Wasser schwer, in Alkohol und Aether leicht lösliche Blättchen vom Schmelzpunkt 164° . Die heisse wässrige Lösung (1:1000) nimmt beim gelinden Erwärmen mit wenig Eisenchlorid eine violette Färbung an.

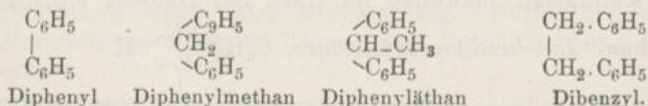
Skatolessigsäure, $C_9H_8N-CH_2-COOH$, bzw. *Indolpropionsäure*,
 $C_8H_6N-CH_2-CH_2-COOH$,

ist ebenfalls ein Produkt der Eiweissfäulnis. Sechseckige Täfelchen vom Schmelzpunkt 134° . Die durch Eisenchlorid in der wässrigen Lösung hervorgerufene weissliche Trübung färbt sich beim Erwärmen ziegelrot.

II. Benzolderivate mit zwei oder mehreren Benzolkernen.

a) Verbindungen der Diphenylgruppe.

In den Verbindungen der Diphenylgruppe kommen zwei oder mehrere Benzolkerne vor. Dieselben sind entweder direkt oder indirekt, d. h. durch Vermittelung anderer Kohlenstoffatome, durch je eine Affinität miteinander verbunden, z. B.:



Diphenyl, *Phenylbenzol*, $C_{12}H_{10} = C_6H_5 \cdot C_6H_5$, kommt in den zwischen 240 und 260° siedenden Anteilen des Steinkohlenteers

vor und bildet sich durch Einwirkung von Natrium auf eine Lösung von Monobrombenzol in Benzol, auch beim Hindurchleiten von Benzol durch glühende Röhren. Grosse, farblose Krystallblätter, bei $70,5^{\circ}$ schmelzend und bei 254° siedend, welche bei der Oxydation Benzoësäure liefern.

Wie vom Benzol, so leiten sich auch vom Diphenyl zahlreiche Verbindungen ab, z. B. Halogensubstitutionsprodukte, Nitro-, Amido-, Azo-, Diazoverbindungen, Sulfosäuren, Phenole, Säuren usw. In ihrer Darstellung und ihren Eigenschaften gleichen dieselben im allgemeinen denen der Benzolderivate.

p-Diamidodiphenyl, Benzidin, $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4\text{-NH}_2 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{-NH}_2 \end{array}$, wird erhalten durch Reduktion von **Dinitrodiphenyl**, $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2 \end{array}$, auch durch Umlagerung aus dem isomeren Hydrazobenzol. In heissem Wasser und in Weingeist lösliche Krystalle, welche in der Farbenindustrie vielfache Anwendung finden.

Imidodiphenyl, Carbazol, $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{NH} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array}$, ist ein Bestandteil der zwischen 320 und 360° siedenden Anteile des Steinkohlenteers; entsteht als Nebenprodukt bei der Anilinfabrikation, sowie beim Hindurchleiten von Anilin oder Diphenylamin durch glühende Röhren. Farblose, leicht sublimierbare, bei 238° schmelzende Blätter.

Dijodcarbazol, $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{J}_2\text{-NH}$, als Antisepticum empfohlen, entsteht durch Einwirkung von gelbem Quecksilberoxyd und Jod auf alkoholische Carbazollösung als gelbe, geruchlose, in Wasser unlösliche, leicht aber in heissem Alkohol, in Aether und in Chloroform lösliche Blättchen vom Schmelzpunkt 184° .

Diphenylbenzol, $\text{C}_6\text{H}_4\text{-C}_6\text{H}_5\text{(1,4)-C}_6\text{H}_5$, bildet sich neben Diphenyl beim Leiten von Benzol durch glühende Röhren, auch durch Einwirkung von Natrium auf Brombenzol und p-Dibrombenzol als farblose, bei 220° schmelzende Blättchen.

Triphenylbenzol, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, in rhombischen, bei 169° schmelzenden Tafeln krystallisierend, wird erhalten durch Erhitzen von Acetophenon, $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CO-CH}_3$, mit Phosphorsäureanhydrid oder durch Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Acetophenon.

Diphenylmethan, $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5$, erhält man als farblose, nach Orangen riechenden Nadeln vom Schmelzpunkt $26,5^{\circ}$ durch Erhitzen von Benzylchlorid, Benzol und Zinkstaub.

*Langmuir ist das Salz der Benzidin-Diazobis-Naphthylamin-
-H-Sulfosäure. Dient als Indikator zum Nachweis freien HCl.
(Langmuirpapier).*

Triphenylmethan, $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, erhalten (neben Diphenylmethan) durch Einwirkung von Chloroform auf Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid, bildet glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 93° , bei 358° siedend.

Ditolyl, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$ (aus p-Bromtoluol und Natrium). Schmelzpunkt 121° .

Dibenzyl, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ (aus Benzylchlorid und Natrium). Schmelzpunkt 52° .

Diphenyläthan, $\text{CH}_3 - \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ (aus Benzol, Paraacetaldehyd und Schwefelsäure), Flüssigkeit. Siedepunkt $268 - 271^\circ$.

Benzyltoluol, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 - \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$ (aus Benzylchlorid, Toluol und Zinkstaub), Flüssigkeit. Siedepunkt 285° .

o-Diphenylmethan, *Fluoren*, $\text{C}_{13}\text{H}_{10}$ oder $\text{CH}_2 \begin{matrix} \diagup \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \diagdown \text{C}_6\text{H}_4 \end{matrix}$, kommt in den zwischen 300 und 305° siedenden Bestandteilen des Steinkohlenteeres vor, entsteht beim Durchleiten von Diphenylmethan durch glühende Röhren, auch beim Erhitzen von Ellagsäure (S. 502) mit Zinkstaub. Farblose, violett fluoreszierende Blättchen vom Schmelzpunkt 113° .

Diphenyläthylen, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} = \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, auch *Stilben* oder *Toluylen* genannt, bildet monokline, bei 124° schmelzende Blätter. Man erhält es durch Einwirkung von Natrium auf Benzaldehyd oder Benzalchlorid, beim Leiten von Toluol über erhitztes Bleioxyd usw.

Tetraphenyläthylen, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C} = \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, Schmelzpunkt 221° und

Tetraphenyläthan, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH} - \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, Schmelzpunkt 209° bilden sich beim Erhitzen von Benzophenon mit Zinkstaub.

Inden, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \diagup \text{CH}_2 \\ | \\ \diagdown \text{CH} \end{matrix} \text{CH}$, eine farblose, bei 182° siedende Flüssigkeit, ist ein Bestandteil des Steinkohlenteeres und Leuchtgases, welche durch Reduktion mit Natrium in alkoholischer Lösung in das bei 177° siedende, gleichfalls im Steinkohlenteer sich findende *Hydrinden*, C_9H_{10} , übergeht.

b) Verbindungen der Naphtalingruppe.

Die zu dieser Gruppe gehörenden Verbindungen leiten sich vom *Naphtalin*, C_{10}H_8 , ab, einem in seinem Verhalten dem Benzol sehr ähnlichen Kohlenwasserstoffe.

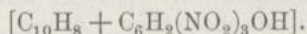
Naphtalin, $C_{10}H_8$, *Naphtalinum*.

Das Naphtalin, welches im Jahre 1876 von *Garden* im Steinkohlenteer entdeckt wurde, kommt in kleiner Menge im Erdöl von Baku, Oelheim und Tegernsee vor, ferner in dem ätherischen Oele der Nelkenstiele und der Storaxrinde, sowie der Iriswurzel. Da es bei der trockenen Destillation vieler organischer Stoffe entsteht, besonders wenn man die Destillationsprodukte in Dampfform durch glühende Röhren leitet, so ist es ein Bestandteil des Leuchtgases, des Steinkohlen-, Braunkohlen- und Holzteeres usw.

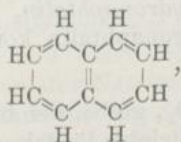
Syntetisch erhält man es beim Leiten der Dämpfe von Phenylbutylen, $C_6H_5.C_4H_7$, oder Phenylbutylenbromid, $C_6H_5.C_4H_7Br_2$, durch eine mit Aetzkalk gefüllte, schwach rotglühende Röhre.

Zur Darstellung des Naphtalins werden die zwischen 180 und 220° siedenden Anteile des Steinkohlenteers stark abgekühlt und das ausgeschiedene Rohnaphtalin ausgepresst, welches dann zur weiteren Reinigung geschmolzen wird, unter Hinzufügen von konzentrierter Schwefelsäure und Braunstein und Erhitzen auf dem Wasserbade, bis keine Einwirkung mehr erfolgt. Den nach dem Erkalten hinterbleibenden Naphtalinkuchen schmilzt man wiederholt mit Wasser um, destilliert ihn und fängt die zwischen 217 und 219° übergehenden Anteile gesondert auf. Im Kleinen kann man das Rohnaphtalin auch durch Umkrystallisieren aus heissem Alkohol oder durch Sublimation reinigen.

Das Naphtalin stellt grosse, glänzende, farblose Blätter von eigenartigem Geruch und brennendem Geschmack dar, welche bei $79,2^\circ$ schmelzen und bei 218° sieden, in Wasser unlöslich, schwer löslich in kaltem, leicht löslich in heissem Alkohol und Aether sind. Es verbrennt mit leuchtender, rußender Flamme, sublimiert schon bei niedriger Temperatur und destilliert leicht mit Wasserdämpfen über. Mit Pikrinsäure liefert es gelbe, bei 149° schmelzende Nadeln von der Zusammensetzung:



Das Verhalten des Naphtalins gegen gewisse Agentien zeigt seine Konstitution nach der Formel:



d. h. es enthält zwei Benzolkerne mit zwei gemeinsamen Kohlenstoffatomen.

Naphtalin und seine Derivate addieren viel leichter Wasserstoff, sowie auch Chlor und Brom als dies beim Benzol und seinen Derivaten geschieht. Doch werden von diesen Elementen leicht nur vier Atome aufgenommen und zwar stets an ein und derselben Hälfte des Naphtalinmoleküls. Eine weitere Addition von Wasserstoff erfolgt nur schwierig unter Anwendung von sehr energisch wirkenden Reduktionsmitteln.

Anwendung: Naphtalin dient zur Darstellung von Phtalsäure, von Naphtalinverbindungen, von Naphtalinfarbstoffen (Magdalarot, Martiusgelb), als Schutzmittel gegen Motten, zu Beleuchtungszwecken (*Albocarbon*, zum Carburieren von Leuchtgas) usw.

Prüfung: Naphtalin, das als Antisepticum zu arzneilichen Zwecken beschränkte Verwendung findet, soll bei 80° schmelzen, vollständig flüchtig sein, in alkoholischer Lösung eine neutrale Reaktion zeigen. Beim Erwärmen mit Schwefelsäure im Wasserbade darf keine oder doch höchstens eine blassrötliche Färbung auftreten (Harze, fremde Teerbestandteile).

Derivate des Naphtalins. Durch konzentrierte Schwefelsäure geht Naphtalin bei gelindem Erwärmen in α - und β -*Naphtalinmonosulfosäure*, $C_{10}H_7 \cdot SO_3H$, über, die sich mittelst ihrer Baryum- oder Bleisalze trennen lassen, indem die Salze der α -Säure sich in Wasser leichter lösen als die der β -Säure. Längeres Erhitzen von Naphtalin mit Schwefelsäure erzeugt *Naphtalindisulfosäuren*, $C_{10}H_6(SO_3H)_2$, starke Salpetersäure liefert in der Kälte α -*Nitronaphtalin*, $C_{10}H_7NO_2$, in der Wärme Dinitronaphtaline, $C_{10}H_6(NO_2)_2$, bei anhaltendem Kochen Phtalsäure. Bei der Einwirkung von Chlor auf Naphtalin entstehen Chloradditionsprodukte: *Naphtalindichlorid*, $C_{10}H_8Cl_2$, ein blassgelbes Oel, und *Naphtalintetrachlorid*, $C_{10}H_8Cl_4$, bei 182° schmelzende Krystalle. Alkoholische Kalilösung liefert beim Kochen aus letzteren Verbindungen: *Monochlornaphtalin*, $C_{10}H_7Cl$, und *Dichlornaphtalin*, $C_{10}H_6Cl_2$, Natrium in alkoholischer Lösung bzw. Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor führen Naphtalin in flüssige Hydroverbindungen über: *Dihydronaphtalin*, $C_{10}H_{10}$, *Tetrahydronaphtalin*, $C_{10}H_{12}$, *Hexahydronaphtalin*, $C_{10}H_{14}$, und *Decahydronaphtalin*, $C_{10}H_{18}$. Dihydronaphtalin kommt in geringer Menge im Steinkohlenteer vor.

α -*Nitronaphtalin*, $C_{10}H_7 \cdot NO_2$, gelbe, bei 61° schmelzende Prismen, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, dient als „Entscheidungspulver“ zur Beseitigung des blauen Scheins des Petroleums, der Harz- und Mineralöle.

β -Nitronaphtalin, $C_{10}H_7NO_2$, gelbe, bei 79° schmelzende Nadeln.

Dinitronaphtaline, $C_{10}H_6(NO_2)_2$, bzw. *Tri- und Tetranitronaphtaline* werden wegen ihrer explosiblen Eigenschaften in der Sprengstofftechnik verwendet.

α -Amidonaphtalin, α -Naphthylamin, $C_{10}H_7.NH_2$, erhalten durch Reduktion des *α -Nitronaphtalins* mittelst Eisenpulver und Salzsäure, ferner durch Einwirkung von Chlorzink-Ammoniak auf α -Naphтол bei 250° , bildet farblose, unangenehm riechende, bei 50° schmelzende Prismen. Siedet gegen 300° , sublimiert jedoch schon weit unter dieser Temperatur, färbt sich an der Luft braunrot. Mit Säuren liefert es leicht lösliche, krystallisierbare Salze. Es dient zur Herstellung von Magdalarot, Martiusgelb und anderen Naphtalinfarbstoffen.

Naphtionsäure, $C_{10}H_5(NH_2).SO_3H + \frac{1}{2}H_2O(1,4)$, erhalten aus Naphthylamin und konzentrierter Schwefelsäure beim Erhitzen auf 130° , ist ein weisses, in Wasser schwer lösliches Pulver, welches arzneilich empfohlen ist.

β -Amidonaphtalin, β -Naphthylamin, $C_{10}H_7.NH_2$, erhalten durch Erhitzen von β -Naphтол mit Chlorzink-Ammoniak auf 210° , stellt glänzende, geruchlose, bei 112° schmelzende Blättchen dar.

Natrium in siedender amyalkoholischer Lösung führt die beiden Naphthylamine in flüssige *Tetrahydronaphthylamine*, $C_{10}H_{11}NH_2$, über. Das *salzsaure Tetrahydro- β -Naphthylamin* $C_{10}H_{11}NH_2.HCl$, bildet farblose, in Wasser leicht lösliche, gegen 237° schmelzende Krystalle, zeigt mydriatische Wirkungen und ist als „Thermin“ arzneilich empfohlen.

Die *Naphtalinmonosulfosäure*, $C_{10}H_7.SO_3H$, kommt wie schon S. 522 erwähnt, in zwei Isomeren, einer α - und einer β -Verbindung vor. Die erstere bildet sich hauptsächlich beim Erhitzen von 4 T. Naphtalin mit 3 T. konzentrierter Schwefelsäure 8 bis 10 Stunden auf 80° , die letztere beim mehrstündigen Erhitzen gleicher Teile Naphtalin und konzentrierter Schwefelsäure unter Umrühren auf 160° . Die freie α -Säure ist eine zerfliessliche Masse, die freie β -Säure nicht zerfliesslich, blätterig-krystallinisch, sich wie Talk anfühnd.

Auch die *Hydroxylderivate des Naphtalins, die Naphtole*, kommen in einer α - und einer β -Modifikation vor. Sie entstehen beim Schmelzen der Natriumsalze der entsprechenden Naphtalinmonosulfosäure mit der doppelten Menge Aetznatron in Wasser. In ihrem Verhalten sind sie den einwertigen Phenolen (s. S. 422) sehr ähnlich, doch ist in ihnen die OH-Gruppe leichter beweglich. Durch Erhitzen mit Ammoniak

gehen sie leicht in Naphtylamine über, ebenso lassen sie sich leichter als die Phenole in Aether und in Ester überführen.

α -Naphtol, $C_{10}H_7.OH$, kommt in kleiner Menge im Steinkohlenteer vor. Bildet farblose, seidenglänzende, phenolartig riechende Nadeln vom Schmelzpunkt 95° . Es sublimiert schon bei gelindem Erwärmen, ist mit Wasserdämpfen flüchtig und siedet gegen 280° . In Wasser löst es sich wenig, leicht dagegen in Alkohol und Aether.

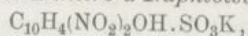
α -Naphtolmethyläther, $C_{10}H_7.OCH_3$, ist eine bei 258° siedende Flüssigkeit.

α -Naphtoläthyläther, $C_{10}H_7.OC_2H_5$, " " " 272° " "

Nitro- α -Naphtol, $C_{10}H_6(NO_2).OH$, darstellbar durch Kochen von Nitro-naphtylamin mit alkoholischer Kalilauge, stellt gelbe, bei 164° schmelzende Nadeln dar. Sein Natriumsalz wurde unter dem Namen „*Campobellogelb*“ zeitweilig als gelber Farbstoff verwendet.

Dinitro- α -Naphtol, $C_{10}H_5(NO_2)_2OH$, krystallisiert in gelben, bei 138° schmelzenden Nadeln. Sein Natriumsalz wird als gelber Farbstoff (*Martiusgelb*) benutzt.

Das Kaliumsalz der *Dinitro- α -Naphtolsulfosäure*,



findet als *Naphtolgelb* Verwendung in der Färberei.

β -Naphtol, *Naphtolum*, *Isonaphtol*, $C_{10}H_7.OH$, kommt wie α -Naphtol gleichfalls in kleiner Menge im Steinkohlenteer vor und bildet kleine weisse, glänzende, fast geruchlose rhombische Blättchen vom Schmelzpunkt 123° , sublimiert leicht und siedet gegen 290° . Es löst sich in etwa 100 T. kalten und in 75 T. heissen Wassers, in Alkohol und Aether ist es leicht löslich. Die wässrige β -Naphtollösung wird durch Chlorkalklösung nicht gefärbt, im Gegensatz zur wässrigen α -Naphtollösung, welche sich damit violett färbt. Eisenchloridlösung erzeugt in wässriger β -Naphtollösung zunächst eine grünliche Färbung, später scheiden sich weisse Flocken von *β -Dinaphtol*, $C_{20}H_{12}(OH)_2$, Schmelzpunkt 218° , aus. Beim α -Naphtol bildet sich unter den gleichen Bedingungen ein weisser, bald violett werdender Niederschlag von *α -Dinaphtol*, $C_{20}H_{12}(OH)_2$, Schmelzpunkt 300° .

Die Naphtole, besonders das β -Naphtol, werden ihrer phenolartigen Eigenschaften wegen arzneilich nur in beschränktem Maße angewendet, sie dienen vielmehr in ausgedehntem Maße zur Herstellung von Farbstoffen.

β -Naphtolnatrium, *Mikrocidin*, $C_{10}H_7ONa$, ein weisses, leicht veränderliches, in 3 T. Wasser lösliches Pulver, dient als Antisepticum.

β -Naphtolwismut, Bismuthum- β -naphhtolicum, Orphol, $C_{10}H_7.O(BiO)$, ist ein hellbraunes, in Wasser unlösliches Pulver.

β -Naphtolquecksilber, Hydragyrum- β -naphhtolicum, $(C_{10}H_7.O)_2Hg$, wird als gelbliches, in Wasser unlösliches Pulver durch Fällen von Quecksilberoxydnitratlösung mit β -Naphtolnatriumlösung erhalten.

β -Naphtolcarbonat, β -Naphhtolum carbonicum, $CO \begin{matrix} \diagup O.C_{10}H_7 \\ \diagdown O.C_{10}H_7 \end{matrix}$, arzneilich empfohlen, wird aus $COCl_2$ und trockenem β -Naphtolnatrium gewonnen. Glänzende, bei 176° schmelzende, in Wasser unlösliche, in Alkohol schwer lösliche Blättchen.

Asaprol, Abrastol, arzneilich und technisch als Antisepticum empfohlen, ist **β -Naphtol- α -sulfo-saures Calcium**, $[C_{10}H_6(OH)SO_3]_2Ca + 3H_2O$, ein weisses krystallinisches, geruchloses Pulver, leicht in Wasser und in Alkohol löslich.

Alummol, β -Naphhtoldisulfo-saures Aluminium, $[C_{10}H_5(OH)(SO_3)_2]_3Al_2$, ist ein weisses, antiseptisch wirkendes, in Wasser leicht lösliches Pulver. Seine Lösungen fluoreszieren blau.

Die unter dem Namen *Eikonogen* als photographischer Entwickler bekannte Verbindung ist das *Natriumsalz einer Amido- β -Naphhtol-sulfosäure* von der Zusammensetzung: $C_{10}H_5(NH_2)(OH)SO_3Na$.

Nerolin ist **β -Naphhtolmethyläther**, $C_{10}H_7.OCH_3$, farblose, orangenblütenartig riechende Blättchen vom Schmelzpunkt 72° . Der **β -Naphhtol-äthyläther**, $C_{10}H_7.OC_2H_5$, riecht ananasartig und schmilzt bei 37° .

Lactol, Lactyl- β -Naphhtol, $C_{10}H_7.OC_3H_5O$, dient als Darmantisepticum und wird durch Erhitzen von β -Naphhtolnatrium und milchsaurem Natrium mit $POCl_3$ auf 120° erhalten. Farblose, in Wasser unlösliche Krystalle.

Benzonaphhtol, Benzoyl- β -Naphhtol, $C_{10}H_7.OC_3H_5O$, erhält man durch Erhitzen von β -Naphhtol und Benzoylchlorid zunächst auf 125° und dann auf 175° als farb-, geruch- und geschmacklose Nadeln vom Schmelzpunkt 110° , wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Chloroform löslich.

β -Naphhtol-Oxytoluylsäure, $C_6H_3(OH)(COOH).CH_2.C_{10}H_6.OH$, kommt unter dem Namen „*Epicarin*“ als Antisepticum gegen Hautparasiten als *Epicarinum purum* und *Epicarinum veterinarium* in den Handel und stellt im reinen Zustande farblose, bei 199° schmelzende Nadeln dar, die sich in kaltem Wasser schwer, leicht in Alkohol lösen. Rohes Epicarin (*Eichengrün*) ist ein rötliches Pulver.

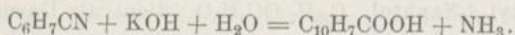
α -Hydrojuglon u. β -Hydrojuglon sind zwei **Trioxynaphhtaline**, $C_{10}H_5(OH)_3$, die in den grünen Walnußschalen vorkommen und daraus durch Ausziehen mit Wasser unter Zusatz von etwas Salzsäure und Zinnchlorür gewonnen werden können. Die α -Verbindung stellt

farblose, bei 169° schmelzende Blättchen oder Nadeln dar, welche sich an der Luft rasch zu *Iuglon*, $C_{10}H_5(OH)O_2$ (*Nucin*, *Regianin*, *Oxy- α -Naphtochinon*), orangegelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 150°, oxydieren. Die β -Verbindung, glänzende, in Wasser und in Alkohol schwer lösliche Tafeln vom Schmelzpunkt 97°, geht an der Luft und unter dem Einfluss von Oxydationsmitteln nicht in Iuglon über, mit Eisenchlorid färbt sie sich blutrot.

Das Naphtalin liefert zwei Naphtochinone, von denen das eine (α) als Parachinon (1,4), das andere (β) als Orthochinon (1,2) anzusehen ist. *α -Naphtochinon*, $C_{10}H_6O_2$, wird erhalten durch Oxydation von Naphtalin mittelst Chromsäure als gelbe, chinonartig riechende, mit Wasserdämpfen flüssige, rhombische Tafeln, vom Schmelzpunkt 125°. *β -Naphtochinon*, $C_{10}H_6O_2$, rote, geruchlose, bei 115 bis 120° schmelzende, nicht flüchtige Nadeln, entsteht durch Oxydation von Amido- β -Naphtol.

Dioxy- α -Naphtochinon, $C_{10}H_4(OH)_2O_2$, bekannt unter dem Namen *Naphtazarin* oder *Naphtalizarin*, ist in seinem Verhalten dem Alizarin aus Anthracen sehr ähnlich, stellt rote Nadeln mit grünem Metallglanz dar, welche sich in Alkohol mit roter, in Ammoniak mit blauer Farbe lösen.

Es sind zwei *Naphtalinmonocarbonsäuren*, $C_{10}H_7COOH$, als α - und β -*Naphtoesäuren* bekannt, welche durch Kochen von α - bzw. β -*Cyanaphtalin*, N_6H_7CN , *Naphtonitril*, mit alkoholischer Kalilauge gewonnen worden:



α -Naphtoesäure, $C_{10}H_7COOH$, stellt farblose, bei 160° schmelzende, sublimierbare Nadeln dar, die sich in kochendem Wasser schwer, in heissem Alkohol leicht lösen.

β -Naphtoesäure, Isonaphtoesäure, $C_{10}H_7COOH$, farblose, sublimierbare, bei 182° schmelzende Nadeln, in siedendem Wasser schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich.

Beide Naphtoesäuren liefern beim Erhitzen mit Aetzkalk Naphtalin und Kohlensäure. Sie werden anstelle von Benzoësäure in der Anilinfarbenfabrikation verwendet. α -Naphtoesäure dient auch als ein arzneiliches Antisepticum.

Oxynaphtoesäuren, $C_{10}H_6(OH)COOH$, mit benachbarten (OH)- und (COOH)-Gruppen erhält man aus α - und β -Naphtolnatrium durch Einwirkung von Kohlensäureanhydrid als nadelförmige, bei 186 bzw. 156° schmelzende Krystalle. Die Lösungen derselben färben sich durch Eisenchlorid blau. Antiseptica.

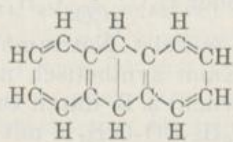
α -Methylnaphtalin, $C_{10}H_7CH_3$, und **β -Methylnaphtalin**, $C_{10}H_7CH_3$, kommen im Steinkohlenteer vor und stellen ein farbloses, bei 241°

siedendes Oel, bzw. farblose, bei $32,5^{\circ}$ schmelzende Blättchen dar.
Dimethylnaphtalin, (1,4), $C_{10}H_6(CH_3)_2$, Siedepunkt 262° .

Aethylnaphtalin, $C_{10}H_6:C_2H_4$, *Acetnaphten*, kommt in den bei 260 bis 280° siedenden Anteilen des Steinkohlenteers vor und entsteht beim Leiten von *Aethylnaphtalin*, $C_{10}H_6.C_2H_5$ oder von einem Gemenge von Benzol und Aethylendampf durch glühende Röhren. Farblose, bei 95° schmelzende Nadeln, welche bei der Oxydation *Naphtalsäure*, (1,8) $C_{10}H_6(COOH)_2$ ergeben. Letztere geht bei 140 bis 150° in *Naphtalsäureanhydrid*, $C_{10}H_6\begin{matrix} \diagup CO \\ \diagdown CO \end{matrix} O$, vom Schmelzpunkt 266° über.

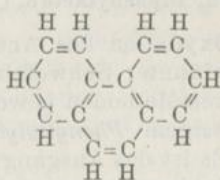
c) Verbindungen der Anthracen- und Phenanthren-gruppe.

Die zu dieser Gruppe gehörigen Verbindungen sind Abkömmlinge der beiden isomeren, im Steinkohlenteer vorkommenden Kohlenwasserstoffe, $C_{14}H_{10}$, *Anthracen* und *Phenanthren*. Ihrem Verhalten und ihren Bildungsweisen nach stehen sie, ähnlich wie das Naphtalin, in naher Beziehung zum Benzol. Ihre Konstitution ergibt sich aus den nachstehenden Formeln:



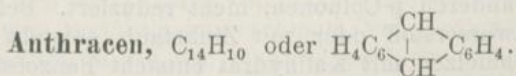
Anthracen

(s. S. 387).



Phenanthren.

In beiden Kohlenwasserstoffen werden demnach je zwei Benzolkerne durch die Gruppe C_2H_2 zusammengehalten, allerdings in verschiedener Weise.



Das Anthracen kommt in den über 270° übergelenden Anteilen des Steinkohlenteeres, dem Anthracenöl, vor. Die Hauptmenge des Anthracenöls ist flüssig; es dient mit den Schwerölen zum Imprägnieren von Eisenbahnschwellen usw. Ein Teil liefert das „Karbolineum“, ein braunschwarzes konservierendes Anstrichöl für Holz, Obstbäume usw.

Künstlich erhält man das Anthracen u. a. durch Erhitzen von Benzylchlorid mit Aluminiumchlorid oder mit Wasser auf

190°, ferner bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Benzol und Methylchlorid, auch bei der Einwirkung der Glühhitze auf viele organische Verbindungen entsteht Anthracen.

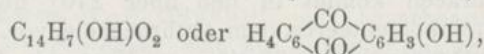
Das Anthracen wird gewonnen, indem die zwischen 310 bis 360° übergehenden Anteile des Steinkohlenteeres abgekühlt und die ausgeschiedene feste Masse durch starkes Auspressen von dem anhaftenden Oel befreit wird. Darauf werden die zerkleinerten Pressrückstände wiederholt bei gelinder Wärme mit Acetonöl oder Petroleumbenzin (um Phenanthren, Acenaphten usw. zu entfernen) digeriert. Zwecks weiterer Reinigung wird das Anthracen sublimiert und dann noch wiederholt aus Benzol oder siedendem Alkohol umkrystallisiert.

In reinem Zustande stellt das Anthracen farblose, blau fluoreszierende monokline Tafeln vom Schmelzpunkt 210° und Siedepunkt 351° dar. In Wasser ist es unlöslich, in Alkohol und Aether schwer löslich, leicht löslich jedoch in heissem Benzol. Lässt man eine kalt gesättigte Lösung des Anthracens in Benzol im Sonnenlichte stehen, so scheidet sich *Paraanthracen* (C₁₄H₁₀)_n in farblosen Tafeln vom Schmelzpunkt 244° aus, welches beim Schmelzen wieder in gewöhnliches Anthracen übergeht.

Anthrachinon, Diphenylketon, C₁₄H₈O₂ oder H₄C₆ $\begin{matrix} \diagup \text{CO} \\ \diagdown \text{CO} \end{matrix}$ C₆H₄, entsteht

durch Oxydation des Anthracens mittelst Natriumbichromat und verdünnter Schwefelsäure. Kann synthetisch nach verschiedenen Methoden gewonnen werden, z. B. durch Oxydation von flüssigem *Phenyltolylketon*, C₆H₅-CO-C₇H₇, mit Chromsäure. Es ist das Ausgangsmaterial für die Alizarinfabrikation. Durch Sublimation gereinigt, stellt es glänzende, gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 277° dar. Dieselben sind in Wasser unlöslich, schwer in Alkohol und Aether, leicht dagegen in siedendem Benzol löslich. Gegen Oxydationsmittel ist es sehr beständig. Durch schweflige Säure wird es, im Gegensatz zu anderen p-Chinonen, nicht reduziert. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoff oder mit Zinkstaub entsteht Anthracen. Beim Schmelzen mit Kalihydrat entsteht Benzoësäure.

Man kennt zwei isomere *Oxyanthrachinone*,

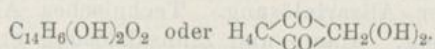


nämlich *1-Oxyanthrachinon* oder *Erythrooxyanthrachinon* und *2-Oxyanthrachinon*. Die erstere Verbindung krystallisiert in gelbroten, sublimierbaren Nadeln vom Schmelzpunkt 190 bis 191°, welche mit Kalk- und Barytwasser eine dunkelrote, unlösliche Verbindung ergeben. Die zweite Verbindung

stellt sublimierbare gelbe Nadeln oder Blättchen vom Schmelzpunkt 323° dar. Dieselben lösen sich in Aetzalkalien, sowie in Kalk- und Barytwasser mit rotbrauner Farbe. Beide Oxyanthrachinone gehen bei längerem Schmelzen mit Kalihydrat unter Wasserstoffentwicklung in Alizarin über.

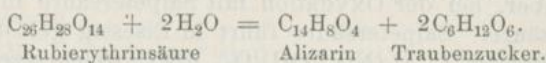
Von den der Theorie nach möglichen zehn isomeren *Dioxyanthrachinonen*, $C_{14}H_6(OH)_2O_2$ oder $H_4C_6 \begin{array}{c} \diagup CO \\ \diagdown CO \end{array} C_6H_2(OH)_2$, werden diejenigen, welche zwei (OH)-Gruppen in der 1,2-Stellung haben, als Beizfarbstoffe technisch verwendet, da sie mit Metalloxyden unlösliche, sehr beständige, auf der Faser haftende Farblacke geben.

1. Alizarin, 1,2- oder o-Dioxyanthrachinon, Krapprot.



Geschichtliches. *Grebe* und *Liebermann* erhielten im Jahre 1868 das Alizarin künstlich durch Schmelzen von Dibromanthrachinon mit Kalihydrat.

Das Alizarin als solches findet sich neben *Alizarinmethylether*, $C_{14}H_6(OH)(OCH_3)O_2$, in der Chaywurzel (von *Oldenlandia umbellata*), sowie in alter Krappwurzel (von *Rubia tinctorum*). In der frischen Krappwurzel kommt es nicht fertig gebildet vor, sondern es entsteht erst aus dem Glykoside *Rubierythrin säure*, $C_{26}H_{28}O_{14}$, welches durch verdünnte Säuren oder Alkalien sowie durch Fermente in Alizarin und Traubenzucker zerfällt:



Bei längerem Liegen der Krappwurzel an der Luft findet die gleiche Zersetzung statt. Ausser der oben erwähnten Darstellungsweise durch Schmelzen von Dibromanthrachinon mit Kalihydrat lässt sich das Alizarin auch noch künstlich erhalten durch Schmelzen von Monobromanthrachinon, von Anthrachinonmono- und -disulfosäure, sowie von Oxyanthrachinon mit Kalihydrat. Es bildet sich ferner beim Erhitzen von Phtalsäureanhydrid, Brenzcatechin und konzentrierte Schwefelsäure usw.

Zur Gewinnung des Alizarins aus Krapp werden alte gemahlene Krappwurzeln oder noch besser die *Krappblumen*, welche durch Macerieren von gemahlener Krappwurzel mit verdünnter Schwefelsäure und Auswaschen des Rückstandes mit Wasser erhalten werden, oder das *Garacin*, ein Krapppräparat, welches die färbenden Bestandteile der Krappwurzel in konzentrierter

oder leichter ausziehbarer Form enthält, durch heißen Alkohol oder durch Aether ausgezogen und das erhaltene Alizarin dann weiter gereinigt.

Zur technischen Darstellung des käuflichen Alizarins wird zunächst das Antrachinon (s. oben) in die Sulfosäure übergeführt.

Reines Alizarin stellt, aus Alkohol oder Aether kristallisiert, rotgelbe Nadeln dar, welche bei 100° 3 Mol. Wasser verlieren, sich dabei rot färben und bei 289° schmelzen. In Wasser löst es sich wenig, leichter in Alkohol und Aether, besonders in der Wärme. Basen gegenüber verhält es sich als substituiertes Diphenol wie eine schwache Säure. Kali- oder Natronlauge, sowie Ammoniak lösen es mit schön purpurroter Farbe. In diesen Lösungen erzeugen Calcium- und Baryumsalze blaue Fällungen. Dasselbe ist der Fall durch Kalk- oder Barytwasser in alkoholischer Alizarinlösung. Technisches Alizarin ist ein gelbbrauner Teig. Alaun- und Zinnsalzlösung erzeugen in der alkalischen Lösung des Alizarins schöne rote, Eisenoxydsalze violett-schwarze Fällungen.

Das Alizarin wird infolge seiner Eigenschaft, mit Metalloxyden unlösliche, schön gefärbte Verbindungen (*Krapplacke*) zu liefern, in der Färberei und Kattundruckerei verwendet. Es färben sich infolgedessen mit Aluminium- oder Zinnsalzen gebeizte Zeuge durch Alizarinlösung tiefrot, mit Eisenoxydsalzen gebeizte hingegen violett-schwarz. Das Alizarin dient besonders auch zur *Türkischrot*-Färberei.

Das Alizarin geht beim Erhitzen mit Zinkstaub in Anthracen über, bei der Oxydation mit Salpetersäure in Phtalsäure und Oxalsäure. Salpetersäure führt in Eisessig gelöstes Alizarin in *Nitroalizarin*, $C_{14}H_5(NO_2)(OH)_2O_2$, über, welches zeitweilig als *Alizarinorange* zum Färben von Seide benutzt wurde. Das Nitroalizarin geht durch Erhitzen mit Glycerin und konzentrierter Schwefelsäure in *Alizarinblau*, $C_{17}H_4NO_4$, ein Derivat des Anthrachinolins, über, aus Benzol in metallglänzenden, violetten Nadeln krystallisierend. *Alizarin S* ist eine durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure erhaltene Alizarinsulfosäure, welche in der Wollfärberei verwendet wird.

2. **Chinizarin**, 1,4-Dioxyanthrachinon, $C_{14}H_6(OH)_2O_2$, neben Alizarin bei der Einwirkung von Ammoniumpersulfat auf Anthrachinon in schwefelsaurer Lösung gewonnen, stellt gelbrote, nur teilweise unzersetzt sublimierbare, bei 195° schmelzende Nadeln dar und ist in seinem Verhalten dem Alizarin sehr ähnlich.

3. **Purpuroxanthin**, 1,3-Dioxyanthrachinon, *Xanthopurpurin*,
 $C_{14}H_6(OH)_2O_2$,
 ist neben Alizarin ein Spaltungsprodukt der Krappglycoside, wird

künstlich erhalten beim Erhitzen von Phtalsäureanhydrid, Resorcin und Schwefelsäure, als gelbrote, bei 263° schmelzende Nadeln, in Barytwasser mit gelber, in Aetzalkalien mit roter Farbe löslich.

4. **Hystazarin**, 2,3-Dioxyanthrachinon, $C_{14}H_6(OH)_2O_2$, bildet sich neben Alizarin beim Erhitzen von Phtalsäureanhydrid, Brenzcatechin und konzentrierter Schwefelsäure. Feine, gelbe, bei 260° noch nicht schmelzende Nadeln, in Aetzalkalilösung mit blauer Farbe löslich.

Trioxyanthrachinone, $C_{14}H_5(OH)_3O_2$, entstehen aus den Dioxyanthrachinonen durch Oxydation, sowie durch längeres Schmelzen mit Kalihydrat. Sie bilden sich ferner beim längeren Schmelzen der Anthrachinondisulfosäuren mit Kalihydrat.

Purpurin, $C_{14}H_5(OH)_3O_2 + H_2O(1,2,4)$, ist neben Alizarin ein Bestandteil der alten Krappwurzel. Es entsteht als Nebenprodukt bei der künstlichen Darstellung von Alizarin, ferner bei der Oxydation von Alizarin mittelst Braunstein und Schwefelsäure. Rotgelbe, sublimierbare, in heissem Wasser, Alaunlösung, Alkohol, Aether und Aetzalkalien mit roter Farbe lösliche Nadeln vom Schmelzpunkt 253°. Die Lösungen geben mit Kalk- und Barytwasser purpurrote Niederschläge. Die Lösung des Purpurins in Kalilauge, längere Zeit dem Licht ausgesetzt, entfärbt sich unter Bildung von o-Phtalsäure. Gebeizte Zeuge färben sich durch Purpurin ähnlich wie durch Alizarin.

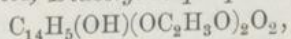
Pseudopurpurin, eine Purpurincarbonsäure, $C_{14}H_4(OH)_3O_2 \cdot COOH$, kommt im Krapp und in der Wurzel von *Rubia sikkimensis* und *Rubia cardifolia* vor, zerfällt leicht in Kohlendioxyd und Purpurin.

Dem Purpurin isomer sind:

Flavopurpurin (1,2,6) und **Iso- oder Anthrapurpurin** (1,2,7), beide oberhalb 330° schmelzend und im Rohalizarin vorkommend. Ferner **Oxychryszin** oder **Oxyanthrarufin** (1,2,5), entstehend bei längerem Schmelzen von *Chryszin*, $C_{14}H_6(OH)_2O_2$, oder *Anthrarufin*, $C_{14}H_6(OH)_2O_2(1,5)$, mit Kalihydrat, als rötliche, sublimierbare, in Aetzalkalien mit blauvioletter Farbe lösliche Nadeln.

Anthragallol, $C_{14}H_5(OH)_3O_2(1,2,3)$, entsteht als weiteres Trioxyanthrachinon durch Erwärmen von Gallussäure und Benzoesäure mit konzentrierter Schwefelsäure. Orangerote, bei 290° sublimierende Nadeln.

Purgatin oder **Purgatol**, *Diacetyl-Isopurpurin*,



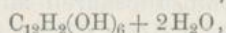
wird arzneilich verwendet. Gelbes krystallinisches Pulver

vom Schmelzpunkt 175 bis 178°, in Wasser unlöslich, mit violetter Farbe in verdünnten Alkalien löslich.

Zu den **Tetraoxyanthrachinonen**, $C_{14}H_4(OH)_4O_2$ gehören:

1. *Anthrachryson*, rotgelbe, bei 320° schmelzende Nadeln.
2. *Rufiopin*, gelbrote, in Alkalien mit violetter Farbe lösliche Nadeln.
3. *Chinalizarin* oder *Alizarinbordeaux*, tiefrote Nadeln mit grünem Metallglanz.
4. *Oxyanthragallole*, aus Gallussäure und m-Oxybenzoesäure entstehend.

Ein *Hexaoxyanthrachinon* ist die *Rufigallussäure*,



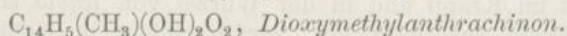
ein Bestandteil des *Anthracenbrauns*, braunrote, sublimierbare Krystalle, die durch Barytwasser indigblau gefärbt werden.

Das Abführmittel *Exodin*, ein gelbes, geruch- und geschmackloses, in Wasser unlösliches Pulver, ist ein Gemisch von Rufigallussäureäthern.

β-Methylantracen, $C_{14}H_9.CH_3$, farblose, blaufluoreszierende Blättchen vom Schmelzpunkt 200°, kommt neben *Dimethylantracen*, $C_{14}H_8(CH_3)_2$, Schmelzpunkt 225°, im Rohanthracen vor. Es bildet sich u. a. bei der Zersetzung des Terpentinöls durch starke Hitze.

α-Methylantracen, $C_{14}H_9.CH_3$, stellt gelbgrüne, bei 208° schmelzende Blättchen dar.

Chrysophansäure,



Syn.: *Acidum chrysophanicum*, *Rhein*, *Rhabarbergelb*, *Rumicin*, *Rheinsäure*, *Parietinsäure*.

Die Chrysophansäure kommt im echten Rhabarber, im *Rumex obtusifolius* und in anderen *Rheum*- und *Rumex*-Arten, auch in den Sennesblättern, in der Rinde von *Cassia bijuga*, sowie von *Rhamnus Frangula* und *Rh. Purshiana* vor. Aus der Rhabarberwurzel (Rückstände von *Extractum Rhei*) kann man sie durch Ausziehen mit verdünnter Kalilauge erhalten. In reichlicherer Menge jedoch wird sie aus Chrysarobin, dem wirksamen Bestandteil des Goapulvers, gewonnen:



Chrysarobin Chrysophansäure.

Goldgelbe, bei 196° schmelzende, nadelförmige Krystalle, in Wasser unlöslich, in Alkohol schwer, leichter in Chloroform und Benzol löslich. Die Chrysophansäure löst sich in ätzenden

Alkalien und in konzentrierter Schwefelsäure mit tiefroter Farbe auf, hat nur schwach saure Eigenschaften. Sie findet eine beschränkte arzneiliche Anwendung.

Triacetyl-Crysophansäure kommt als *Eurobin*, ein rotgelbes, in Wasser unlösliches Pulver, als Ersatz von Chrysarobin in den Handel.

Dermol, ist *chrysophansaures Wismuth*, ein amorphes, gelbes, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlösliches Pulver. Mittel gegen Hautkrankheiten.

Chrysarobin, $C_{15}H_{12}O_3$, der wirksame Bestandteil des *Goa-* oder *Ararobapulvers*, einer aus Indien und Brasilien in den Handel kommenden Droge, bilde kleine, gelbe, bei 204° schmelzende Blättchen, welche in Wasser und in Ammoniak unlöslich, in siedendem Alkohol schwer löslich sind. Das Goapulver und das Chrysarobin werden gegen Hautkrankheiten arzneilich verwendet.

Lenirobin ist *Triacetyl-Chrysarobin*, $C_{15}H_9(C_2H_3O)_3O_3$, gelbe, würfelförmige, bei 238° schmelzende Krystalle. Arzneilich empfohlen.

Anthrarobin, *Dioxyanthranol*, $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup C(OH) \\ \diagdown C \end{matrix} C_6H_2(OH)_2$, das Reduktionsprodukt des käuflichen Alizarins, ist als Ersatz des Chrysarobins arzneilich empfohlen. Ein gelblichweisses, in Wasser unlösliches Pulver, in Aetzkalken und in Ammoniak mit braungelber, allmählich in Grün und Blau, infolge der Rückbildung in Alizarin, übergehender Farbe löslich.

Frangula-Emodin, $C_{15}H_{10}O_5 + H_2O$, kommt neben Chrysophansäure im Rhabarber, in der *Cascara-* und Faulbaumrinde, sowie in den Beeren von *Rhamnus cathartica* als solches und als Spaltungsprodukt der in diesen Pflanzen enthaltenen Glykoside vor, ist ein *Methyltrioxyanthrachinon*, $C_{14}H_4(CH_3)(OH)_3O_2$, rotgelbe, bei 255° schmelzende, nadelförmige Krystalle, welche in ihrem Verhalten der Chrysophansäure ähnlich sind, sich jedoch leicht in Sodalösung lösen.

Auch das **Aloë-Emodin** ist ein *Methyltrioxyanthrachinon*, kommt in der Aloë und in den Senesblättern vor, bildet sich beim Kochen von Aloin mit Salzsäure in alkalischer Lösung, ist jedoch von dem *Frangula-Emodin* verschieden, indem es orangerote, bei 223° schmelzende Nadeln bildet.

Die Emodine sind als solche und in Gestalt ihrer Glykoside Teile der wirksamen Bestandteile mancher als Abführmittel benutzter Drogen.

Phenanthren, $C_{14}H_{10}$ oder $\begin{array}{c} C_6H_4-CH \\ | \\ C_6H_4-CH \end{array}$ (siehe auch S. 527),

ist ein Bestandteil der bei 310 bis 350° übergehenden Anteile des Steinkohlenteeres. Es kommt auch im Stuppfett von Idria vor, entsteht ferner bei der trockenen Destillation von Morphin mit Zinkstaub, auch beim Leiten der Dämpfe von Dibenzyl (s. S. 518) und Ditolyl (s. S. 520) durch ein glühendes Rohr, sowie beim Erhitzen von Cumaron (s. S. 510) mit Benzol. Farblose, glänzende, blaufluoreszierende Blättchen vom Schmelzpunkt 100°, leicht löslich in heissem Alkohol, Aether und Benzol. Siedepunkt 340°. Bei der Oxydation entsteht zunächst *Phenanthrenchinon*, $C_{14}H_8O_2$, als orangefarbene, bei 198° schmelzende Nadeln, bei weiterer Oxydation *Diphensäure*, $\begin{array}{c} C_6H_4-COOH \\ | \\ C_6H_4-COOH \end{array}$, glänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 229°.

d) Fluoranthen, Pyren, Chrysen usw.

Die nachfolgenden Kohlenwasserstoffe sind meist in den höchstsiedenden Anteilen des Steinkohlenteers enthalten.

Fluoranthen, $C_{15}H_{10}$, kommt u. a. in den hochsiedenden Anteilen des Steinkohlenteers vor. Farblose, glänzende, bei 109° schmelzende Blätter, leicht löslich in siedendem Alkohol.

Pyren, $C_{16}H_{10}$, lässt sich aus den über 360° siedenden Anteilen des Steinkohlenteers durch Schwefelkohlenstoff extrahieren. Hierbei lösen sich Pyren und Fluoranthen, Chrysen dagegen nicht. Aus Alkohol, in dem es schwerer löslich ist als Fluoranthen, krystallisiert es in farblosen Tafeln vom Schmelzpunkt 149°.

Chrysen, $C_{18}H_{10}$ oder $\begin{array}{c} C_6H_4-CH \\ | \\ C_{10}H_6-CH \end{array}$, findet sich in den höchstsiedenden Produkten der trockenen Destillation vieler organischer Stoffe. Farblose, glänzende, blaufluoreszierende Blättchen vom Schmelzpunkt 245°.

Reten, *Methyl-Isopropyl-Phenanthren*, $C_{18}H_{18}$, kommt im Teer harzreicher Nadelhölzer vor, auch in dem Erdharz einiger auf Torfmooren wachsender Nadelhölzer. Es kann erhalten werden durch Destillation von Abietinsäure mit Schwefel. Glänzende, bei 98° schmelzende, mit Wasserdämpfen flüssige Blättchen.

Picen, $C_{22}H_{14}$, ist ein Bestandteil der hochsiedenden Anteile des Braunkohlenteers und des kalifornischen Petroleums. Farblose, blaufluoreszierende, bei 350° schmelzende Blättchen, in den meisten Lösungsmitteln fast unlöslich.

Aetherische Oele.

Die ätherischen Oele sind Gemenge chemisch verschiedener, flüchtiger Verbindungen. Sie besitzen starken Geruch und kommen besonders im Pflanzenreich fertig gebildet vor. Die überwiegende Mehrzahl der ätherischen Oele gehört ihrer chemischen Natur nach zu den aromatischen Verbindungen oder steht in naher Beziehung zu denselben. Trotzdem können sie nicht gut diesen eingereiht werden, da sie keine einheitlichen chemischen Verbindungen, sondern Gemenge verschiedener, teilweise noch unvollkommen erforschter Körper darstellen. Dagegen sind ihnen gewisse äusserliche, meist physikalische Merkmale mehr oder weniger eigentümlich.

In den überwiegend meisten Fällen kommen die ätherischen Oele, wie erwähnt, im Pflanzenreiche fertig gebildet vor. Sie bedingen gewöhnlich den aromatischen Geruch der Pflanzen. In einigen Pflanzen bzw. Pflanzenteilen finden sich jedoch die betreffenden ätherischen Oele nicht fertig gebildet vor, sondern sie entstehen erst durch den Zerfall anderer der Pflanze angehörender, geruchloser Verbindungen. Dies ist meistens dann der Fall, wenn die betreffenden Pflanzenteile genügend zerkleinert mit kaltem Wasser in Berührung kommen und die darin enthaltenen, an sich geruchlosen Bestandteile durch Einwirkung von Enzymen eine Spaltung erleiden. Dieser letzteren Art ätherischer Oele, den sogenannten *Fermentolen*, ist z. B. das ätherische Bittermandelöl und das ätherische Senföl zuzurechnen.

Die an ätherischem Oel reichen Pflanzen enthalten dasselbe schon im jugendlichen Zustande in beträchtlicher Menge. Es nimmt bei ihnen bis zum Beginn der Blütezeit der Gehalt an Riechstoffen noch zu. Darauf vermindert er sich sowohl prozentual als auch absolut, weil eine gewisse Menge davon in der Pflanze während der Befruchtung aufgebraucht wird. Wenn auch zu dieser Periode eine Neubildung von Riechstoffen in der Pflanze stattfindet, so kann dieselbe doch den Verbrauch an solchen nicht decken.