

Blättchen sublimirender Körper erhalten wurde, den wir für einen Kohlenwasserstoff und zwar für Anthracen hielten.

Eine Bestimmung des Schmelzpunktes, der bei 238° C. ist, liess jedoch diese Annahme nicht zu und wir waren überzeugt einen Kohlenwasserstoff unter den Händen zu haben, da der Körper vollkommen die Eigenschaften eines solchen zeigte. In englischer Schwefelsäure mit grüner Farbe löslich bildet er beim Erwärmen Sulfosäure; Essigsäure und Chromsäure gaben ein braunes Oxydationsprodukt, aus dem jedoch nichts Bestimmtes erhalten werden konnte. Alkalien, selbst in der Hitze, verändern den Körper nicht.

Erst als uns die interessante Entdeckung des Carbazols von Graebe und Glaser zu Gesicht kam, führte Aehnlichkeit der Eigenschaften beider Körper zu der Vermuthung, dass wir auch Carbazol in Händen hatten.

Der Nachweis von Stickstoff, der mit Kali allein nicht gelingen wollte, erfolgte sofort beim Glühen mit Kalikalk.

Die Eigenschaften unseres Körpers stimmen so genau mit den von Graebe und Glaser für das Carbazol angegebenen, dass wir nicht umhin können, denselben dafür anzusehen.

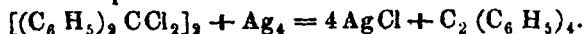
Da dieser Körper einerseits im rohen Theeröl fertig gebildet vorkommt, andererseits aber die Möglichkeit ausgeschlossen ist, dass er sich in unserem Rohmaterial schon befunden und die Nitrirung und Amidirung mitgemacht habe, so giebt diese von uns beobachtete Bildungsweise vielleicht Gelegenheit, über die Constitution dieses Körpers ins Klare zu kommē.

Unsere Beobachtungen lassen vermuthen, dass sich der Körper erst bei hoher Temperatur bildet, wenn das schon trocken werdende Gemisch von Anilin und Kalk die heissen Kesselwände berührt.

## 75. Arno Behr: Einige Derivate des Tetraphenylaethylens.

(Vorgetragen vom Verfasser.)

Vor einiger Zeit (d. Ber. III. 751) habe ich das Tetraphenylaethylen beschrieben, einen Kohlenwasserstoff, den ich aus dem Chlorid des Benzophenons mit molekularem Silber erhalten hatte.



Ich habe jetzt einige sauerstoffhaltige Derivate dieses Körpers dargestellt, über die ich im Folgenden kurz berichten will.

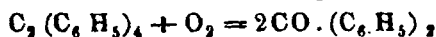
Tetraphenylaethylenoxyd:  $C_2(C_6H_5)_4O$ . Versetzt man die Lösung des Kohlenwasserstoffs in Eisessig mit der halben Gewichtsmenge Chromsäure, die in demselben Mittel gelöst ist, und kocht, bis die Flüssigkeit eine grüne Farbe angenommen hat, so erfüllt sie

sich beim Abkühlen mit feinen weissen Nadeln, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Eisessig rein und vom Schmelzpunkt 193 — 194° erhalten werden. Die Formel  $C_{26}H_{20}O$  verlangt:

$$\begin{array}{l} C = 89.66 \\ H = 5.75 \end{array} \text{ gefunden: } \begin{array}{l} C = 89.77 \\ H = 6.05 \end{array}$$

Der Körper löst sich und krystallisirt leicht in Eisessig, Benzol, Aether. Mit conc. Schwefelsäure bildet er eine Sulfosäure. Stark erhitzt, verflüchtigt er sich ohne Rückstand.

Durch einen Ueberschuss von Chromsäure wird dieser Körper, wie der Kohlenwasserstoff selbst, in Benzophenon verwandelt.



Das Benzophenon war leicht an seinen charakteristischen Eigenschaften zu erkennen. Sein Schmelzpunkt lag bei 48°; es war also das gewöhnliche Benzophenon zurückgebildet worden.

Tetraphenylaethylentetrasulfosäure. — Man erhält die Sulfosäure leicht, wenn man das Tetraphenylaethylen mit conc. Schwefelsäure erhitzt. Es löst sich darin zu einer bräunlich-grünen Flüssigkeit, die mit Wasser verdünnt eine gelbe Lösung giebt. Ich habe kein Salz dieser Säure gefunden, das sich seinen Eigenschaften nach zur Reindarstellung eignete. Das Barytsalz, mit dem ich es zunächst zu thun hatte, ist, wie die Andern, in Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt nicht. Analysen verschiedener unvollkommen gereinigter Produkte lieferten Zahlen, die auf eine vierfache Substitution durch Sulfogruppen hinwiesen. —

Tetraoxytetraphenylaethylen:  $C_2(C_6H_4OH)_4$ . Zur Darstellung dieses Körpers habe ich das rohe Barytsalz, wie es nach der Neutralisation mit  $BaCO_3$  durch Eindampfen erhalten wurde, verwendet. Trägt man dieses Salz in die dreifache Gewichtsmenge Kali, das eben zum Schmelzen gebracht ist, ein, so wird die Masse braunroth. In diesem Stadium scheidet jedoch  $HCl$  noch nichts ab. Nach einigen Minuten wird die Masse gleichmässig gelb und damit ist die Reaction vollendet. Man erhält mit Wasser eine gelbe Lösung, die sich an der Luft rasch grün färbt.  $HCl$  scheidet daraus unter Entwicklung von viel  $SO_2$  einen reichlichen, fast weissen Niederschlag ab. Wenn man diesen Niederschlag zu wiederholten Malen mit immer concentrirter heisser Essigsäure ansieht, so erhält man Krystallisationen von farblosen, sehr dünnen Blättchen, die aber bei längerem Stehen mit der Flüssigkeit und immer beim Filtriren und Trocknen eine schwach violette Farbe annehmen. Einmal trocken, verändern sie sich nicht weiter an der Luft. Sie können bis auf 300° erhitzt werden, ohne zu schmelzen; in höherer Temperatur schmelzen sie und sind zum Theil flüchtig.

Die Analysen führen zu der Formel  $C_{26}H_{20}O_4$ .

Berechnet.	Gefunden.			Durchschnitt.
	I.	II.	III.	
C = 78.78	C = 78.23	78.04	77.80	78.02
H = 5.05	H = 5.32	5.07	5.12	5.17

In seinen Lösungen in Eisessig, Alkohol und Aether wird das Tetraoxyteträphenyläthylen leicht oxydirt. Zur Reindarstellung des Oxydationsprodukts eignet sich am besten das Eisenchlorid. Versetzt man die Lösung des Tetraoxyteträphenyläthylens in Eisessig, nachdem sie erkaltet ist, mit einer Lösung von Eisenchlorid in Eisessig, so wird die Flüssigkeit dunkel blutroth und undurchsichtig und es beginnt die Ausscheidung von grün metallisch glänzenden Krystallen, die sich als schweres Pulver zu Boden setzen. Die Krystalle halten in diesem Zustande noch Wasser zurück, das sie nur sehr schwer abgeben.

Zwei Analysen mit Substanz, die im Vacuum resp. bei 150° getrocknet war, sprachen für die Formel  $C_{26}H_{18}O_4 + \frac{1}{2}H_2O$ .

Berechnet.	Gefunden.	
	I.	II.
C = 77.42	C = 76.85	77.24
H = 4.71	H = 4.84	4.67

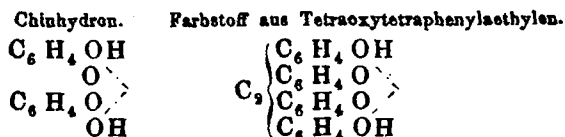
Beim Erhitzen auf 180° bis zu constantem Gewicht verlor die Substanz noch 1.92%  $H_2O$ ; berechnet: 2.23. Für Substanz verschiedener Darstellung, die bei 180° getrocknet war, wurde gefunden:

I.	II.	Berechnet für $C_{26}H_{18}O_4$
C = 77.86	77.77	C = 79.18
H = 4.79	4.77	H = 4.57

Das Deficit im C-Gehalt wird geringer, wenn man die beiden ersten Analysen für wasserfreie Substanz umrechnet; man erhält

I.	II.	Berechnet.
C = 78.34	78.74	C = 79.18
H = 4.72	4.55	H = 4.57

Aller Analogie nach sind durch das Eisenchlorid im Tetraoxyteträphenyläthylen 2 Hydroxylwasserstoffe oxydirt worden und dafür einmal die Chinongruppe  $O_2$  entstanden. Der übereinstimmend gefundene Wasserstoffgehalt schliesst die Annahme, dass alle 4 Hydroxylwasserstoffe von der Oxydation betroffen wären, aus. Der Körper liesse sich mit dem Chinhydrone vergleichen und würde sich schematisch so darstellen:



Die grünen Krystalle geben zerrieben ein rothes Pulver. Sie lösen sich nicht in Wasser, Aether, Chloroform, Benzol, wenig in Alkohol. Beim Kochen mit Eisessig verändern sie sich. Alkalien lösen sie mit intensiv blaugrüner Farbe; Säuren fallen daraus je nach der Concentration hell oder dunkel rothe Niederschläge. Durch Versetzen einer alkalischen Lösung der Substanz mit Alaun erhält man eine schmutzige rothe Thonerdeverbindung. Durch Zinkstaub wird die alkalische Lösung leicht reducirt.

Der Körper ist ein weiteres erläuterndes Beispiel zu der Annahme, dass die chinonartige Bindung zweier Sauerstoffatome im Molekül die betreffenden Verbindungen zu gefärbten macht. Andererseits steht er in Verbindung mit der kürzlich von Baeyer entdeckten Klasse der Phenolfarbstoffe. Das Tetraoxytetraphenylaethylen besteht eben aus 4 Phenolen, die durch die Gruppe  $C_2$  zusammengehalten werden und geht durch Oxydation in die gefärbte Substanz über, wie umgekehrt die Phenolfarbstoffe durch Reduktion ungefärbte Hydroverbindungen liefern.

Berlin, März 1872.

Laboratorium des Prof. Baeyer.

## 76. A. Baeyer: Ueber die Verbindungen der Aldehyde mit den Phenolen.

(Zweite Mittheilung; vorgelesen vom Verfasser).

Bittermandelöl verbindet sich beim Erhitzen mit Pyrogallussäure und giebt dabei, wie ich in der ersten Notiz\*) schon angegeben habe, eine rothbraune harzartige Masse, die zum grössten Theil aus einer farblosen, harzartigen nur schwierig zum Krystallisiren zu bringenden Substanz und aus einem rothen Oxydationsprodukt besteht. Den farblosen Körper bekommt man nun sofort rein, wenn man eine Lösung von Pyrogallussäure in Salzsäure mit einem gut durchgeschüttelten Gemisch von Bittermandelöl mit sehr viel Salzsäure in der Kälte zusammenbringt. Die klare Lösung trübt sich nach einigen Augenblicken und setzt die Substanz in vollständig farblosem Zustande ab. Erwärmt man die Masse mit der Salzsäure, so färbt sich ein Theil roth, ein anderer wird in die krystallinische Verbindung verwandelt, die schon l. c. p. 26 beschrieben worden ist. Diese letztere Substanz erhält man gleich vollständig rein, wenn man Pyrogallussäure und Bittermandelöl in viel absolutem Alkohol löst, die Flüssigkeit zum Kochen bringt und während des Kochens ganz concentrirte Salzsäure

\*) Diese Ber. V. pag. 25.