

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.

in kleinen Portionen zugeiset, bis der nach einiger Zeit entstehende krystallinische Niederschlag sich nicht mehr vermehrt. Dann kühlt man schnell ab, lässt einen Tag stehen und wäscht den Niederschlag mit Alkohol aus. Der so erhaltene Körper ist vollständig farblos, in Alkohol so gut wie unlöslich, etwas löslich in Aceton, krystallisiert in schief abgeschnittenen Prismen und besitzt dieselbe Zusammensetzung wie die in der Kälte entstehende harzartige Verbindung nämlich $C_{26}H_{22}O_7$, der Gleichung

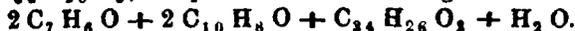


entsprechend.

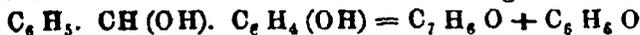
Um die Richtigkeit dieser Formel zu controlliren wurde der letztere Versuch mit salicyliger Säure und Pyrogallussäure wiederholt. Hierbei verläuft Alles in ähnlicher Weise, nur muss man wenig Alkohol nehmen, weil die Verbindung der salicyligen Säure in Alkohol ziemlich leicht löslich ist. Die Substanz ist farblos, krystallisiert in kleinen sechseckigen Tafeln und besitzt die Zusammensetzung $C_{26}H_{22}O_9$, entsprechend der Gleichung:



Nach derselben Gleichung bildet sich auch die Verbindung von Bittermandelöl mit Naphtol beim Vermischen dieser Substanzen mit einer Säure. Der Körper hat nämlich im Vacuum getrocknet die Zusammensetzung $C_{34}H_{26}O_3$, entsprechend der Gleichung:



Das Bittermandelöl scheint sich immer in diesem Verhältniss mit den Phenolen zu verbinden (auch mit dem gewöhnlichen Phenol, dessen Verbindung, vergl. l. c. p. 26, aber noch keine genau stimmenden Zahlen gegeben hat), ob dies indessen auch die anderen Aldehyde thun, muss noch dabingestellt bleiben, weil die betreffenden Verbindungen mit Aldehyd, Chloral, Glyoxal, Furfurol u. s. w. zwar dargestellt, aber noch nicht hinreichend untersucht worden sind. Jedenfalls steht aber für das Bittermandelöl fest, dass für eine Aldehydgruppe ein Phenol aufgenommen wird, gerade wie ein Molekül Phtalsäureanhydrid zwei Moleküle Phenol aufnimmt, weil darin die Säuregruppe zweimal vorkommt, und wie nach Herrn Grabowski die 4 basische Pyromellithsäure zwei, drei und vier Naphtole bindet. Und es erscheint demnach am wahrscheinlichsten, dass bei der Einwirkung des Bittermandelöls auf Phenol zunächst die Verbindung



entsteht, und dass erst in einer zweiten Periode der Reaction 2 Moleküle dieser Verbindung Wasser abgeben, um die Substanz „2 Aldehyd + 2 Phenol - 1 Wasser“ zu bilden. Diese Anhydridbildung kann in verschiedener Weise stattfinden, wie man aus der Isomerie der beiden Pyrogallussäure-Bittermandelöl-Verbindungen sieht.

Die noch hypothetische Substanz: „1 Aldehyd + 1 Phenol“ steht

in einem sehr einfachen Zusammenhange zu der kürzlich von Paternò*) entdeckten Verbindung des Benzyls mit dem Phenol, welche er nach der Zincke'schen Methode aus Benzylchlorür und Phenol erhalten hat. Dieses benzylirte Phenol, das wahrscheinlich auch bei der Einwirkung wasserentziehender Substanzen aus Benzylalkohol und Phenol dargestellt werden kann, ist nämlich ein Reductionsprodukt jener Aldehydschubstanz:

- 1) $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4(OH)$ Benzylirtes Phenol
- 2) $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4(OH)$ Hypothetische Aldehydverbindung
- 3) $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4(OH)$ Benzoylirtes Phenol

und die unter 3) aufgeführte Substanz ist ein Oxydationsprodukt derselben, welches sich voraussichtlich auch aus Phenol und Benzoesäure wird darstellen lassen.

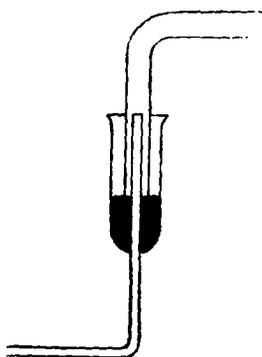
Berlin.

Laboratorium der Gewerbe-Akademie.

77. H. Karsten: Einfacher Quecksilberverschluss.

(Eingegangen am 2. April.)

Bei Vegetationsversuchen in geschlossenen Glasglocken ist der Verf. mehrfach genöthigt gewesen eine Reihe von Absorptionsapparaten unter Bedingungen mit einander zu verbinden, welche die Anwendung von Kork und Kautschuck ausschlossen. Eine solche Verbindung gelingt sehr leicht, wenn man das



aufwärtsgebogene Röhrende des einen Apparates mit einem etwas weiteren Glasröhrchen in der Weise umfängt, dass die untere Mündung des letzteren an die engere Entbindungsröhre angelöthet ist. So entsteht um die Verbindungsrohre ein Glasgefäß, in welches man Quecksilber giessen kann. Giebt man nun der abwärts gebogenen Verbindungsrohre des zweiten Apparates einen hinreichend grossen Durchmesser, dass man sie über das Ende des ersten Apparates stülpen kann, so ist in dem Augenblick, in welchem die weitere Röhre in das Queck-

silber eintaucht, ein luftdichter Verschluss hergestellt, wie dies aus der beigelegten Skizze zu ersehen ist. Eine ganze Reihe so hergerichteter Apparate kann in wenigen Minuten zusammengestellt und wieder auseinander genommen werden.

*) Gazzetta chim. Italiana vol. 2, pag. 1 (1872).