

glied bei der Bildung von Rufigallussäure aus Gallussäure, aber es ist sehr wahrscheinlich, dass Gallussäure das Zwischenglied bei der Entstehung von Rufigallussäure aus Digallussäure bildet.

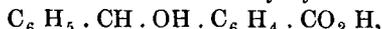
Florenz, 31. Juli 1875.

317. C. Graebe: Ueber die Reduction einiger aromatischen Verbindungen durch Jodwasserstoff und Phosphor.

(Eingegangen am 5. August.)

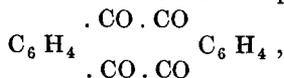
Im Anschluss an die vor einigen Monaten veröffentlichte Notiz über die Reduction aromatischer Ketone theile ich im Folgenden kurz die Resultate weiterer Beobachtungen mit, da es mir noch nicht möglich war, die Arbeit ganz abzuschliessen und ausführlich zusammenzufassen.

Die leichte und glatte Ueberführung des Benzophenons in Diphenylmethan machte es wahrscheinlich, dass diese Methode auch zur Reduction von Verbindungen sich eignen würde, welche sich vom Benzophenon herleiten. Zincke hat die von ihm aufgefundene Benzoylbenzoësäure, $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$, vom Schmelzpunkt 194^0 in die entsprechende Benzylbenzoësäure $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$, verwandelt, indem er sie zuerst in Benzhydrylbenzoësäure,

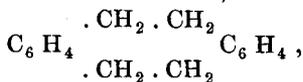


überführte und diese mit Jodwasserstoff reducirte. Sehr leicht und fast quantitativ erfolgt die directe Reduction der Benzoylbenzoësäure zu Benzylbenzoësäure, wenn man erstere mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor 6—8 Stunden auf 160 — 170^0 erhitzt. Da nun die Darstellung der Benzhydrylbenzoësäure nach Zincke schwierig auszuführen ist, so ist die directe Reduction jedenfalls am geeignetsten, um die Benzylbenzoësäure darzustellen.

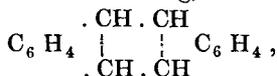
Von Interesse erschien es mir ferner, das den Ketonen und speciell dem Anthrachinon ähnlich constituirte Diphtalyl,



von Ador Reductionsversuchen zu unterwerfen. Es war möglich dass sich entweder ein Kohlenwasserstoff,

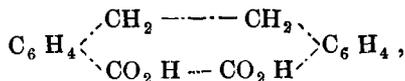


oder eine wasserstoffärmere Verbindung,



bilden würde, welche wohl Analogien mit Anthracen zeigen müsste.

Die Einwirkung von Jodwasserstoff und Phosphor verläuft aber in der Hauptsache in anderer Weise. Neben sehr geringen Mengen eines Kohlenstoffs tritt als Hauptprodukt eine Säure auf, der die Formel, $C_{16}H_{14}O_4$, zukommt und welche nach Analyse der Silber- und Bariumsalze zweibasisch ist. Es lag die Vermuthung nahe, dass diese Säure als Benzylidicarbonsäure



zu betrachten sei, welche sich in einfacher Weise vom Diphtalyl herleiten würde. Durch Erhitzen mit Natronkalk entstand aber ein Kohlenwasserstoff, der sich bisher mit keinem bekannten identificiren lässt. Da derselbe aber nur in sehr geringer Menge erhalten wurde, so wird dieser Versuch noch in grösserem Massstab wiederholt werden müssen, ehe es sich entscheiden lässt, ob obige Säure eine andere Constitution oder vielleicht ein höheres Molekulargewicht besitzt.

Von Aldehyden habe ich bisher nur das Bittermandelöl reducirt. Berthelot hatte schon früher gefunden, dass dasselbe beim Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 280° Toluol liefert. Diese Reaction wird schon durch Jodwasserstoff von 127° Siedepunkt und Phosphor bei 130 bis 140° hervorgerufen. Neben dem Toluol als Hauptprodukt waren noch geringe Mengen hochsiedender Körper aufgetreten.

Ebenso leicht wie Ketone und Aldehyde lassen sich aromatische Alkohole in die zugehörigen Kohlenwasserstoffe verwandeln.

Benzylalkohol liefert bei 140° wesentlich Toluol und sehr geringe Menge hochsiedender Körper. Es lässt sich diese Reduction bei Gegenwart von Phosphor selbst mit einer zur Bildung von Benzyljodid ungenügenden Menge Jodwasserstoff ausführen, wenn bis auf 170 bis 180° erhitzt wird.

Das Benzpinakon, welches wohl jetzt allgemein als zweiatomiger Alkohol, $(C_6H_5)_2C(OH) \text{ --- } C(OH)(C_6H_5)_2$, betrachtet wird, zeigt sich etwas beständiger. Bei 6 — 8 stündigem Erhitzen geht es aber in Tetraphenyläthan, $(C_6H_5)_2CH \text{ --- } CH(C_6H_5)_2$, über, welches sich durch Ausziehen mit Alkohol leicht von noch etwas unverändertem Benzpinakon trennen lässt. In Alkohol, selbst in heissem ist es wenig löslich; Aether und kalter Eisessig lösen es in geringer Menge, kochender Eisessig ziemlich leicht und Benzol und Toluol beim Erwärmen reichlich. Es krystallisirt in schönen, grossen Säulen, schmilzt bei 206° und lässt sich leicht sublimiren, wobei es in breiten Nadeln oder Blättchen erhalten wird. Mit Brom und Salpetersäure entstehen Substitutionsprodukte.

Reduction des Phenanthrens. Früher hatte ich mitgetheilt, dass beim Erhitzen von Phenanthren mit Jodwasserstoff und Phosphor

ein Phenanthrentetrahydrür entstehe. Barbier¹⁾ gab nun vor einiger Zeit an, dass es ihm bei einer Wiederholung meiner Versuche nicht gelungen sei, dasselbe darzustellen und glaubt, dass das von mir beschriebene Phenanthrentetrahydrür eine Gemenge von Phenanthren und dem bei 250° siedenden gesättigten Kohlenwasserstoff, $C_{14}H_{30}$, sei. Obwohl ich keine Ursache hatte, an der Richtigkeit meiner Beobachtung zu zweifeln, wiederholte ich nochmals meine Versuche und erhielt wie früher beim Erhitzen auf 200—210° einen bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen Kohlenwasserstoff, welcher gegen 310° siedet (bei einem Thermometer, dessen Enden nicht ganz, aber zum grössten Theil im Dampf waren, destillirte er bei 300—304°). Durch mehrmalige Destillation konnte er vollkommen von unter 300° siedenden Theilen und auch frei von Phenanthren erhalten werden, wie sich durch Prüfen mit Pikrinsäure ergab. Der so erhaltene Kohlenwasserstoff erstarrte unter 0° und schmolz etwa bei dieser Temperatur. Sein spec. Gew. bei 10.2° C betrug 1.067. Die Analyse beweist, dass er die Zusammensetzung eines Tetrahydrürs hat.

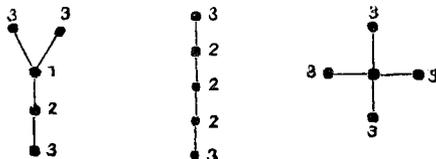
	Berechnet.	Gefunden.
C	92.31	92.29
H	7.69	7.73.

318. E. Cayley (Cambridge): Ueber die analytischen Figuren, welche in der Mathematik Bäume genannt werden und ihre Anwendung auf die Theorie chemischer Verbindungen.

(Mitgetheilt von C. Schorlemmer.)

(Eingegangen am 5. August.)

Die Paraffine C_nH_{2n+2} enthalten n Atome Kohlenstoff, welche durch $n-1$ Verbindungseinheiten mit einander verknüpft sind, oder wie ich mich bei einer früheren Gelegenheit ausgedrückt habe, wir haben in denselben n Knoten, welche durch $n-1$ Aeste mit einander zu baumartigen Gestalten verbunden sind. So haben wir, wenn $n=5$, die folgenden Formen:



¹⁾ Diese Berichte VII, S. 1445.