

fahren. In ganz derselben Weise berechnet sich die Grösse des Zusatzes von gebranntem Roggen oder von sonstigen Cerealien, bei denen man die Menge der durch verdünnte Schwefelsäure in Zucker überführbaren Stoffe auf rund 70 pCt. der Trockensubstanz feststellen kann, während der wasserfreie Caffee davon rund 25 pCt. besitzt. Selbstverständlich muss auch hier die mikroskopische Untersuchung zunächst qualitativ die Verfälschungsart sicher stellen.

Es wäre wünschenswerth, dass die vorstehenden Zahlen noch durch Untersuchungen mehrerer anderer Proben der genannten Stoffe ergänzt worden wären; denn die Art der Berechnung ist um so richtiger, je mehr die angenommenen Zahlen für die Menge der in Wasser löslichen Stoffe, resp. der in Zucker überführbaren Substanzen der Wirklichkeit entsprechen, d. h. je grösser die Anzahl der Analysen ist, aus denen sie das Mittel bilden. Da mir aber vor der Hand die Zeit zu weiteren Untersuchungen fehlt, so will ich durch vorstehende Abhandlungen nur den Weg andeuten, der zur Berechnung der Grösse des Zusatzes genannter Surrogate eingeschlagen werden kann.

Münster, landw. Versuchsstation, 4. Januar 1878.

63. Rudolf Fabinyi: Ueber Diphenoläthan.

(Mittheilung aus d. chem. Laborat. der Akademie der Wissenschaft. in München.)
(Eingegangen am 6. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Ter Meer hat durch Behandlung von Phenol mit Chloral und conc. Schwefelsäure Diphenoltrichloräthan dargestellt; Versuche, durch wasserentziehende Mittel Phenol mit Aldehyd zu verbinden, führten aber bisher zu keinem befriedigenden Resultat; es entstanden stets harzartige Massen, die nicht zum Krystallisiren zu bringen waren.

Auf Rath des Hrn. Baeyer unternahm ich die nochmalige Untersuchung dieses Gegenstandes, und es ist mir schliesslich gelungen, die vorausgesetzte einfachste Verbindung von Phenol mit gewöhnlichem Aldehyd und deren Benzoylderivat in reinem, krystallinischem Zustande zu erhalten.

Das eingeschlagene Verfahren beruhte auf der Anwendung von Zinntetrachlorid¹⁾, welches in eine kalt gehaltene Mischung von geschmolzenem (etwas überschüssigem) Phenol mit Paraldehyd, tropfenweise unter fortwährendem Umschütteln hinzugefügt wurde.

Die schon durch die ersten Tropfen eingeführte Röthung der Mischung durchläuft im Verlaufe der Reaction sämtliche Nuancen dieser Farbe, das Gemenge wird zäher und bildet schliesslich ein halb-

¹⁾ Dieses Reagens hatte sich auch bei der Darstellung der Phtaleine gut bewährt.

festes, braunrothes Harz. Wenn nach einem halbstündigen Stehen noch Dämpfe von Zinnchlorid an dem Produkte bemerkbar sind, wird das weitere Zutropfen unterlassen und das Reactionsprodukt zunächst mit kaltem Wasser möglichst sorgfältig ausgewaschen. Hierauf bis zum Schmelzen in Wasser erwärmt, und diese Operation mit neuen Wassermengen einige Mal wiederholt. (Das Auskochen mit Wasser muss aus später anzuführenden Gründen unterlassen werden.)

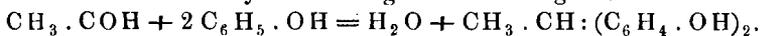
Durch längeres Einleiten von überhitzten Wasserdämpfen werden die letzten Spuren von Phenol entfernt. Mit den Wasserdämpfen verflüchtigt sich zugleich eine nicht unerhebliche Menge eines die Augen stark angreifenden, höchst wahrscheinlich aus Crotonaldehyd bestehenden Körpers. Das zurückbleibende Harz wird in Aether aufgenommen, zur vollständigen Entwässerung über Chlorcalcium stehen gelassen, filtrirt und der Aether abgedampft. Der Körper bildet nach dem Erkalten ein dunkelbraunes, in dünnen Schichten roth durchscheinendes, äusserst hartes, geruchloses Harz mit muscheligem Bruch.

Gewöhnlich in Anwendung kommende Reinigungs- und Krystallisierungsmittel reichen bei diesem Harze nicht aus, und es gelingt nur durch Operiren in möglichst verdünntem Raume, einen beträchtlicheren Theil des Harzes in brauchbarem Zustande zu erhalten. Zwar ist eine partielle Zersetzung auch hierbei nicht zu vermeiden, denn es condensiren sich im weiten Vorlegerohre auch Phenol und andere äusserst übelriechende Körper in krystallinischem Gemenge mit dem erwarteten Condensationsprodukt.

Die Destillation verläuft bei fortwährendem, starken Evacuiren — Druck von 0—10 Mm. — bei einer Temperatur von 225—230° C. Beträgt der Druck über 10 Mm. und muss die Temperatur um wenige Grade nur gesteigert werden, so erfolgt totale Zersetzung unter massenhafter Entwicklung weisser Dämpfe.

Der auf diese Weise erhaltene Körper wird am besten durch wiederholtes Auskochen mit Ligroin, in welcher Flüssigkeit er beinahe vollkommen unlöslich ist, von Phenol und den übrigen Verunreinigungen befreit. Der Rückstand in kochendem Benzol gelöst und bis zur starken Trübung mit Ligroin versetzt, ergiebt in einigen Stunden eine prachtvolle Krystallisation weisser, concentrisch gruppirter, starker Nadeln.

Der Körper scheint mit einem halben Molekül Benzol zu krystallisiren. Nach Analogie der Condensationen von Chloral mit Phenol, Thymol etc. lässt sich der Verlauf der Reaction bei der Condensation von Phenol mit Aldehyd durch folgende Gleichung ausdrücken:



Es berechnen sich nun für einen Körper von der Zusammensetzung $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_2$:

C 78.50 pCt. H 6.54 pCt.

Für denselben Körper mit einem halben Molekül Benzol krystallisirt $2(C_{14}H_{14}O_2)$, C_6H_6

C 80.63 pCt. H 6.72 pCt.

Gefunden wurden in der über Schwefelsäure getrockneten Verbindung an

C 80.66 pCt. H 6.82 pCt.

Daten: Substanz	0.2600 Gr.
CO ₂	0.7690 -
H ₂ O	0.1595 -

Unzweifelhaft sprechen aber für das in der obigen Gleichung ausgedrückte Atomverhältniss die Resultate von Analysen, welche mit dem aus siedendem Wasser umkrystallisirten Körper ausgeführt wurden. Derselbe bildet weiche, weisse, stark glänzende Blättchen. Getrocknet über Schwefelsäure.

Daten: 1) Substanz	0.2590 Gr.	2) Substanz	0.2065 Gr.
CO ₂	0.7445 -	CO ₂	0.5941 -
H ₂ O	0.1532 -	H ₂ O	0.1217 -
Gefunden.		Berechnet für	
C	78.40 78.46	CH ₃ . CH : (C ₆ H ₄ . OH) ₂ .	78.50
H	6.55 6.55		6.54.

Das Diphenoläthan¹⁾ schmilzt bei 122° (uncorr.) zu einer farblosen Flüssigkeit, welche sich von 180° an stark röthet und bei 230°, bei derselben Temperatur, bei welcher die Verbindung im Vacuum überdestillirt, gänzlich verkohlt. Leider ist die Ausbeute an seiner Substanz bei der bisherigen Darstellungsweise noch immer so gering gewesen, dass ausser einer Benzoylverbindung keine weiteren Derivate dargestellt, ebensowenig eingehende Studien seiner Umsetzungsprodukte vorgenommen werden konnten. Angeführt mag blos werden, dass Natronlauge und Ammoniak die Verbindung leicht lösen; Säuren fällen den ursprünglichen Körper aus.

Mit Kali geschmolzen scheint die Substanz bei 180° nicht erheblich verändert zu werden, bei höherer Temperatur tritt Verkohlung ein.

In der wässrigen Lösung des Diphenoläthans erzeugt basisches Bleiacetat einen weissen, voluminösen Niederschlag, welcher sich in Essigsäure leicht löst. Eisenchlorid ruft einen gelbbraunen Niederschlag hervor; salpetrige Säure eine dunkelgrüne Färbung.

Durch Oxydation konnten bis jetzt weder in saurer noch in alkalischer Lösung charakteristische Körper erhalten werden. Als charakteristischste Reaction auf das Diphenoläthan kann dessen Verhalten zu einer verdünnten ammoniakalischen Silberlösung erwähnt werden.

¹⁾ ter Meer (diese Berichte VII, 1202) hat durch Reduction des Diphenoltrichloräthans mittelst Zinkstaub nicht Diphenoläthan, sondern Diphenoläthylen (Dioxyphenyläthylen) erhalten vom Schmelzpunkt 280°.

Wird nämlich die Verbindung mit salpetersaurem Silber in ammoniakalischer Lösung erwärmt, so erfolgt deren Zersetzung sehr rasch unter Abscheidung eines Silberspiegels und Auftreten von Aldehydgeruch.

Beim Bromiren der Verbindung in essigsaurer Lösung wurde ein drusige Krystalle bildendes Bromderivat erhalten, doch in einer zur Analyse ungenügenden Menge.

Dibenzoyldiphenoläthan.

Zur Feststellung der Zahl der in der Verbindung enthaltenen Hydroxyle wurde die Darstellung der Benzoylverbindung unternommen. Durch dreistündiges Kochen der reinen Substanz mit Benzoylchlorid, Digeriren des erstarrten gelblichen Produktes mit verdünntem kohlensaurem Kali, Auswaschen, Trocknen und Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol, wurde die Benzoylverbindung in feinen, glänzenden, gelblich weissen, langen Nadeln gewonnen. Die Ausbeute ist theoretisch.

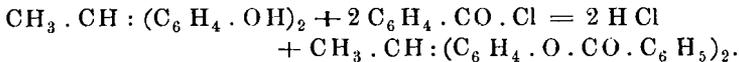
Die Verbindung ist in Benzol schwer, in Aether nur in der Wärme löslich. Am schönsten krystallisirt sie aus Aceton, in welchem sie am leichtesten löslich ist, in messbaren, zugespitzten Prismen. Der Schmelzpunkt wurde bei 152° gefunden (uncorr.), und tritt Färbung der Verbindung erst bei 270° ein. Die geschmolzene Substanz erstarrt erst bei 90° wieder.

Zur Analyse wurde der Körper über Schwefelsäure getrocknet und im Sauerstoffstrom verbrannt.

Daten:	Substanz . . .	0.2047 Gr.
	CO ₂ . . .	0.5954 -
	H ₂ O . . .	0.0985 -

	Gefunden.	Berechnet für C ₆ H ₃ .CH(C ₆ H ₄ O.CO.C ₆ H ₅) ₂ .
C	79.33	79.62
H	5.35	5.21

Es sind somit zwei Benzoylgruppen in das Condensationsprodukt eingetreten, und die Bildung der Verbindung kann in folgender Gleichung ausgedrückt werden:



Die Untersuchung dieses Gegenstandes wird fortgesetzt.