

dann violett und schliesslich intensiv purpurroth. Aus der erkalteten purpurrothen Flüssigkeit werden nun bei Wasserzusatz amorphe, dunkelbraun gefärbte Flocken ausgefällt. Der Mangel an Material verhinderte leider eine genauere Untersuchung dieses Condensationsproduktes, welches wahrscheinlich mit den von Baeyer aus Phtalin erhaltenen Condensationsprodukten in einer nahen Beziehung steht.

Warschau, chemisches Universitätslaboratorium, August 1883.

431. R. Anschütz: Ueber unsymmetrisches Tetraphenyläthan verschiedener Herkunft.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 16. August; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

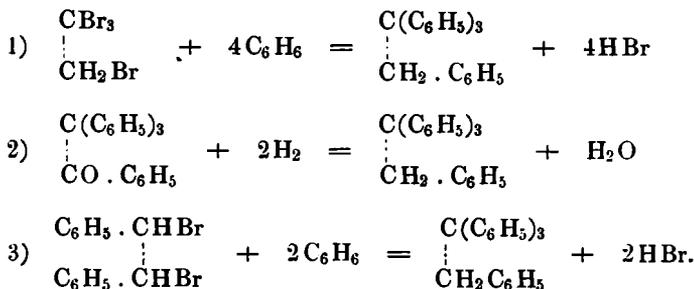
In Gemeinschaft mit Herrn F. Eltzbacher habe ich gezeigt, dass aus Acetylentetrbromid, Benzol und Aluminiumchlorid das Anthracen¹⁾, aus dem unsymmetrischen Tetrabromäthan, Benzol und Aluminiumchlorid dagegen unsymmetrisches Tetraphenyläthan²⁾ entsteht. In der Absicht, das symmetrische Tetraphenyläthan zu erhalten, liess ich in Gemeinschaft mit Herrn J. Klein auf in Benzol gelöstes Stilbenbromid, Aluminiumchlorid oder Aluminiumbromid einwirken. Bei dieser Reaction entsteht indess, manchmal in quantitativer Ausbeute, ein Tetraphenyläthan, welches in Schmelzpunkt, Löslichkeit in Benzol und Alkohol vollkommen identisch erschien mit dem aus dem unsymmetrischen Tetrabromäthan gewonnenen Produkt.

Es gelang mir nun erstens von Tetraphenyläthan aus unsymmetrischem Tetrabromäthan, zweitens von Tetraphenyläthan aus β -Benzopinakolin, welches Präparat ich der Güte von Herrn Professor Zincke verdanke, und drittens von Tetraphenyläthan aus Stilbenbromid messbare Krystalle aus Benzollösung zu züchten. Diese Krystalle gehören dem monosymmetrischen System an, sie krystallisiren mit einem Molekül Benzol und obgleich sie sehr rasch verwittern, konnte Herr Dr. Hintze doch die vollständige krystallographische Messung ausführen, wodurch sich die Identität der drei genannten Präparate unzweifelhaft nachweisen liess.

Die drei Reactionen, nach denen das unsymmetrische Tetraphenyläthan gewonnen wird, lassen sich durch folgende Gleichungen versinnlichen:

¹⁾ Diese Berichte XVI, 623.

²⁾ Diese Berichte XVI, 1435.



Bei der letzteren Reaktion findet folglich, vorausgesetzt, dass die Formel des Stilbenbromids die symmetrische ist, eine merkwürdige Atomverschiebung statt. Bekanntlich hat nun Staedel¹⁾ bei dem Erhitzen von Benzophenon mit Zinkstaub die Bildung eines Tetraphenyläthans beobachtet, dessen Identität mit dem von Zincke aus β -Benzpinakolin dargestellten Tetraphenyläthan er für wahrscheinlich hält. Ich werde versuchen, auch das Tetraphenyläthan aus Benzophenon in messbaren Krystallen zu gewinnen, um den Nachweis der Verschiedenheit von dem unsymmetrischen Tetraphenyläthan oder der Identität mit demselben experimentell sicher zu stellen. Indess muss ich gestehen, dass seit den misslungenen synthetischen Versuchen zur Darstellung des symmetrischen Tetraphenyläthans die Ansicht bei mir an Boden gewinnt, dass bei der von Staedel beobachteten Entstehung des Tetraphenyläthans aus Benzophenon eine unerwartete Umwandlung stattgefunden hat.

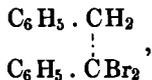
Die Bildung des unsymmetrischen Tetraphenyläthans aus Stilbenbromid zeigt also wiederum, wie ungemein vorsichtig man in der Benutzung der Aluminiumchloridreaktionen zu Constitutionsschlüssen vorgehen muss. Die andere bekannte Aluminiumchloridreaktion, bei der gleichfalls eine Atomverschiebung erfolgt, ist die von Gustavson²⁾ beobachtete Bildung von Isopropylbenzol aus Normalpropylbromid sowohl als auch aus Isopropylbromid, Benzol und Aluminiumchlorid. Bei dieser Reaktion gelang es Kekulé und Schrötter³⁾ die experimentelle Aufklärung durch den Nachweis zu geben, dass sich Normalpropylbromid unter der Einwirkung von Aluminiumbromid in Isopropylbromid umlagert. Wollte man versuchen, in analoger Weise die Bildung von unsymmetrischem Tetraphenyläthan aus dem symmetrischen Stilbenbromid zu deuten, so müsse man annehmen, dass das Stilben-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 194, 312.

²⁾ Diese Berichte XI, 1251.

³⁾ Diese Berichte XII, 2279.

bromid zunächst durch das Aluminiumchlorid oder Aluminiumbromid in ein isomeres Bromid von der Formel:



umgewandelt wird, aus dem dann erst das Tetraphenyläthan entsteht.

Die experimentelle Prüfung der zuletzt entwickelten Ansicht, sowie das Studium der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf die Stilbenchloride und Tolanchloride habe ich in Gemeinschaft mit Herrn J. Klein bereits begonnen.

Bonn, den 14. August.

432. F. W. Clarke und Charles Seth Evans: Untersuchungen über die weinsteinsäuren Antimonsalze.

(Eingegangen am 30. August; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Ogleich einige der doppelt weinsteinsäuren Antimonsalze, wie z. B. der Brechweinstein, mit vielem Fleiss studirt worden sind, so ist die Kenntniss der einfach sauren Antimonsalze bis jetzt seltener Weise ungenau und unbestimmt gewesen. Nach Bergmann¹⁾ krystallisirt eine Lösung des Antimonoxyds in Weinsteinsäure sehr unregelmässig, während sie nach Dulk¹⁾ gar nicht krystallisirt. Berzelius²⁾ und Peligot³⁾ erhielten grosse Krystalle, welchen sie jedoch verschiedene Formeln gaben und zwar Berzelius ohne Analyse, Peligot nach vorgenommener Analyse. Peligot muss indessen seine Formel auf der Basis von Sb = 129, Berzelius alter Angabe, berechnet haben. Seine nach dem neuen Werthe von Sb = 120 berechnete Analyse führt zu keinem deutlichen Symbol. Der durch Alkohol in Auflösungen des krystallisirten weinsteinsäuren Salzes gebildete Niederschlag wurde ebenfalls von Berzelius und Peligot untersucht und nach unvollständigen Analysen wiederum durch verschiedene Formeln festgesetzt. Kurz, weder Berzelius noch Peligot erforschten diese Verbindungen auf eine gründliche Weise, so dass der fragliche Gegenstand bis zur Zeit, wo unsere Experimente begannen, noch sehr unklar war. Schlussfolgerungen waren zahlreicher

¹⁾ Siehe Gmelin's Handbook, edition of the Cavendish Society vol. X, p. 297.

²⁾ Lehrbuch. 5. Aufl. 3. 1124.

³⁾ Annales de Chim. et de Phys. 3. série. 20. 289.