

**260. R. Anschütz und J. Klein: Ueber Tetraphenyläthan
verschiedener Herkunft.**

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 25. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Nachdem der Eine von uns vor einiger Zeit unter ähnlichem Titel in diesen Berichten eine Mittheilung über den krystallographischen Nachweis der Identität der auf folgende Weise dargestellten Tetraphenyläthane

1. Tetraphenyläthan aus unsymmetrischem Tetrabromäthan
2. Tetraphenyläthan aus β -Benzpinakolin
3. Tetraphenyläthan aus Stilbenbromid

veröffentlicht hatte, sind wir jetzt in der Lage über einige neue Erfahrungen zu berichten, durch welche die früheren Mittheilungen wesentlich ergänzt und die damals berechtigten Schlüsse hinfällig werden. Die Bildungsweisen I und II sprachen für die unsymmetrische, die Bildungsweise III für die symmetrische Formel des Tetraphenyläthans. Es schien dem Einen von uns wahrscheinlich, dass bei der Reaktion III eine intramolekulare Atomverschiebung stattgefunden habe, eine Ansicht, die der Art der Reaktion nach durchaus nicht im Bereiche der Unmöglichkeit lag.

Besonders beweisend für die Constitution des Tetraphenyläthans schien das Resultat der Einwirkung von Acetylentetrabromid und Acetylidentetrabromid auf Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid zu sein. Bei mindestens 20 verschiedenen Operationen hatte das Acetylentetrabromid Anthracen, das Acetylidentetrabromid Tetraphenyläthan ergeben. Bei einer einzigen Reaktion, die später als die oben citirte Abhandlung über die Tetraphenyläthane ausgeführt worden war, hatten Anschütz und Eltzbacher aus Acetylentetrabromid und Benzol neben Anthracen auch Tetraphenyläthan beobachtet, unter Versuchsbedingungen, welche in einer ausführlichen Abhandlung in Liebigs Annalen später des Genaueren beschrieben werden soll.

Diese neue Erfahrung erweckte an der damals von dem Einen von uns bevorzugten Constitutionsformel für das Tetraphenyläthan berechtigte Zweifel. Wir sahen uns daher veranlasst unsere früheren Beobachtungen nach verschiedenen Richtungen hin zu vervollständigen, eine Reihe älterer Versuche, bei welchen den Angaben nach Tetraphenyläthan entsteht, zu wiederholen und alle so gewonnenen Tetraphenyläthane untereinander zu vergleichen. Als Resultat ergab sich, dass die Krystallbenzolverbindung aller von uns dargestellten Tetraphenyläthane nach Messungen, die Hr. Dr. Hintze die Güte hatte zu unter-

nehmen, immer dieselben Winkel zeigte. Es liefern folgende Reaktionen das gleiche Tetraphenyläthan:

- 1) $\begin{array}{c} \text{CHBr}_2 \\ | \\ \text{CHBr}_2 \\ | \\ \text{CH}_2 \cdot \text{Br} \\ | \\ \text{C} \cdot \text{Br}_3 \end{array}$, mit Benzol und Aluminiumchlorid (neben Anthracen),
- 2) $\begin{array}{c} \text{CHBr}_2 \\ | \\ \text{CHBr}(\text{C}_6\text{H}_5) \\ | \\ \text{CHBr}_2 \\ | \\ \text{CHBr}(\text{C}_6\text{H}_5) \\ | \\ \text{CHBr}(\text{C}_6\text{H}_5) \\ | \\ \text{CBr}(\text{C}_6\text{H}_5) \end{array}$, mit Benzol und Aluminiumchlorid,
- 3) $\begin{array}{c} \text{CHBr}_2 \\ | \\ \text{CHBr}(\text{C}_6\text{H}_5) \\ | \\ \text{CHBr}_2 \\ | \\ \text{CHBr}(\text{C}_6\text{H}_5) \\ | \\ \text{CHBr}(\text{C}_6\text{H}_5) \\ | \\ \text{CBr}(\text{C}_6\text{H}_5) \end{array}$, mit Benzol und Aluminiumchlorid,
- 4) $\begin{array}{c} \text{CHBr}_2 \\ | \\ \text{CHBr}(\text{C}_6\text{H}_5) \\ | \\ \text{CHBr}_2 \\ | \\ \text{CHBr}(\text{C}_6\text{H}_5) \\ | \\ \text{CHBr}(\text{C}_6\text{H}_5) \\ | \\ \text{CBr}(\text{C}_6\text{H}_5) \end{array}$, mit Benzol und Aluminiumchlorid,
- 5) $\begin{array}{c} \text{CHBr}_2 \\ | \\ \text{CHBr}(\text{C}_6\text{H}_5) \\ | \\ \text{CHBr}_2 \\ | \\ \text{CHBr}(\text{C}_6\text{H}_5) \\ | \\ \text{CHBr}(\text{C}_6\text{H}_5) \\ | \\ \text{CBr}(\text{C}_6\text{H}_5) \end{array}$, mit Benzol und Aluminiumchlorid,
- 6) $\begin{array}{c} \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \\ \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \\ | \\ \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 \end{array}$, mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor,
- 7) $\begin{array}{c} \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \\ \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \\ | \\ \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \end{array}$, in Benzol mit Alkohol und Natrium,
- 8) $\text{CO} \begin{array}{l} \nearrow \text{C}_6\text{H}_5 \\ \searrow \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$, mit Zinkstaub destillirt ¹⁾,
- 9) $\text{CH}(\text{OH}) \begin{array}{l} \nearrow \text{C}_6\text{H}_5 \\ \searrow \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$, mit Essigsäure, Salzsäure und Zink,
- 10) $\text{CH}(\text{OH}) \begin{array}{l} \nearrow \text{C}_6\text{H}_5 \\ \searrow \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$, mit Bernsteinsäure destillirt,
- 11) $\text{CHCl} \begin{array}{l} \nearrow \text{C}_6\text{H}_5 \\ \searrow \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$, destillirt.

Es liegt nicht in unserer Absicht, auf die Discussion aller dieser Reaktionen zur Zeit einzugehen. Nur so viel sei bemerkt, dass ausschliesslich der früher schon besprochenen zwei Bildungsweisen, 2 und 6 in der obigen Zusammenstellung auf eine unsymmetrische, alle anderen auf eine symmetrische Constitution des Tetraphenyläthans hindeuten. Am beweisendsten für die symmetrische Constitution des Tetraphenyläthans scheint uns von allen diesen Reaktionen die Reduktion des Tetraphenyläthylens zum Tetraphenyläthan zu sein.

¹⁾ Für eine Probe des nach dieser Reaktion dargestellten Tetraphenyläthans bin ich Hrn. Prof. W. Staedel zu bestem Dank verpflichtet.

Das Tetraphenyläthylen ist in seinen Eigenschaften charakteristisch vom Tetraphenyläthan verschieden, es schmilzt bei 221⁰, löst sich leichter in Benzol und bildet beim Krystallisiren aus einer Benzollösung keine Krystallbenzolverbindung. Da für das Tetraphenyläthylen eine unsymmetrische Formel durchaus unannehmbar ist, so muss auch das aus ihm durch Addition von zwei Atomen Wasserstoff entstehende Tetraphenyläthan eine symmetrische Struktur besitzen.

Zur Darstellung reinen Tetraphenyläthans ist die Reaktion 4 noch am bequemsten. Man erhält fast ohne Bildung von Nebenprodukten eine nahezu theoretische Ausbeute, wenn man die Benzollösung des Stilbenbromids mit Schwefelkohlenstoff verdünnt.

Bonn, den 19. April 1884.

261. C. Böttinger: Zur Kenntniss der Hemlockgerbsäure.

(Eingegangen am 25. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Nächst dem Eichenrindegerbstoff besitzt der Hemlockrindegerbstoff die grösste Bedeutung für die Gerbereipraxis. Derselbe wird in Nordamerika in ungeheuren Quantitäten verbraucht und gelangt, Dank dem industriellen Sinn des nordamerikanischen Volks, in Form von Extrakt in den Handel. Da wir zur Zeit über die chemische Natur des Hemlockgerbstoffs nichts wissen, so stellte ich mir die Aufgabe dieselbe zu ergründen. Zu dem Zweck verschaffte ich mir eine schöne Probe Extrakt, welche auf Tannin bezogen etwa 20 pCt. Gerbstoff enthielt. Der Extrakt bildete eine dicke, kaum flüssige, braune Masse, die sich mit Hinterlassung eines rothbraunen amorphen Rückstandes in Wasser zu einer klaren, braunen Flüssigkeit löste. Von den Lösungen des Hemlockgerbstoffs, resp. Eichenrindegerbstoffs gleicher Concentration sind die des ersteren stärker gefärbt. Der wässrigen Lösung des Hemlockgerbstoffs wird dieser durch Essigäther aber nur schwierig entzogen. Gegen Alkalien, Salzsäure und Schwefelsäure verhält sich die Lösung des Hemlockgerbstoffs wie die des Eichenrindegerbstoffs, doch sind die aus der ersteren durch Säuren abscheidbaren Stoffe, welche man der Analogie nach Hemlockroth nennen könnte, entschieden kupfriger als das Eichenroth gefärbt. Ich habe diese Stoffe, welche zweifelsohne Anhydride des Hemlockgerbstoffs sind, vorderhand noch nicht untersucht, meine Aufmerksamkeit vielmehr dem Verhalten des Hemlockgerbstoffs gegen Brom zugewendet.

Schüttelt man die aus dem Extrakt hergestellte wässrige Lösung des Hemlockgerbstoffs mit Brom, so färbt sie sich vorübergehend