

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

dunkel und hernach fällt ein gelber Stoff in reichlicher Menge heraus. Derselbe wird abfiltrirt, mit schweflige Säure enthaltendem Wasser ausgewaschen und im Exsiccator getrocknet. Zur weiteren Reinigung muss der Körper aus Alkohol umkrystallisirt werden, wobei weisse Flocken ungelöst bleiben. Derselbe Körper, aber sofort rein, wird gewonnen, wenn der wässrigen Lösung des mit Essigäther ausgeschüttelten vom Essigäther getrennten Hemlockgerbstoffs Brom zugesetzt und im übrigen wie angegeben verfahren wird. Die exsiccator-trockne Verbindung ist röthlichgelb gefärbt, löst sich leicht in Alkohol, Essigäther, Eisessig zerfliesst in Berührung mit Aether, aber löst sich nur spärlich darin auf. Besonders leicht löst sich die Verbindung in Aceton und unter beträchtlicher Wärmeentwicklung in Essigsäureanhydrid. Sie löst sich nicht in Chloroform oder Schwefelkohlenstoff oder Wasser, aber leicht und mit brauner Farbe in Alkalien oder Alkalicarbonaten.

Die Analyse ergab folgende Resultate :

0.3395 g Substanz lieferten 0.4069 g Kohlensäure und 0.07 g Wasser, entsprechend 32.69 pCt. Kohlenstoff und 2.29 pCt. Wasserstoff.

0.5781 g Substanz lieferten 0.6842 g Kohlensäure und 0.1175 g Wasser, entsprechend 32.28 pCt. Kohlenstoff und 2.26 pCt. Wasserstoff.

0.3624 g Substanz lieferten 0.3703 g Bromsilber, entsprechend 43.47 pCt. Brom.

0.4426 g Substanz lieferten 0.4532 g Bromsilber, entsprechend 43.58 pCt. Brom.

0.3806 g Substanz ¹⁾ lieferten 0.3865 g Bromsilber, entsprechend 43.22 pCt. Brom.

Aus diesen Zahlen berechnet sich die Formel: $C_{20}H_{14}Br_4O_{10}$, welche die Werthe 32.69 pCt. Kohlenstoff, 1.9 pCt. Wasserstoff und 43.60 pCt. Brom verlangt. Demzufolge würde der bromfreien Muttersubstanz die Formel: $C_{20}H_{18}O_{10}$, zukommen oder der Hemlockgerbstoff würde der Eichenrindegerbsäure²⁾: $C_{19}H_{16}O_{10}$, homolog sein.

Die Tetrabromhemlockgerbsäure verhält sich gegen concentrirte Salzsäure in höherer Temperatur durchaus wie die Bibromeichenrindegerbsäure. Sie verliert reichlich Kohlensäure, welche beim Oeffnen des Rohrs entweicht, alles Brom in Form von Bromwasserstoff, Methyl in Form von Chlormethyl, und verwandelt sich in einen schwarzen kohlenähnlichen Stoff, der in der farblosen Säurelösung suspendirt ist.

Ausserordentlich leicht wird die Tetrabromhemlockgerbsäure acetylirt. Zu diesem Zweck erwärmt man ihre Lösung in überschüssigem

¹⁾ Zu dieser Analyse wurde die rohe, nicht aus Alkohol umkrystallisirte, aus der Extraktlösung abgeschiedene Substanz verwendet.

²⁾ Diese Berichte XVI, 2710.

Essigsäureanhydrid vier Stunden hindurch auf dem Wasserbad, giesst hernach die Flüssigkeit in Wasser und wäscht den sich abscheidenden lichtgrau gelben, leicht suspendirt bleibenden und in dieser Form farblos en Stoff durch Decantation u. s. w. gut aus und krystallisirt ihn hierauf aus einem Gemisch von Alkohol und Essigäther, in dem er besonde rs leicht löslich ist, um. Das kaum gefärbte Acetylderivat löst sich nur nach längerer Berührung in Alkalien oder gar Alkalicarbonaten auf. Die Analyse zeigte, dass der Körper das Pentaacetylderivat der Tetrabromhemlockgerbsäure ist, denn 0.9919 g Substanz lieferten 0.2833 g $Mg_2P_2O_7$, entspr. 22.2 pCt. Acetyl, während die Formel: $C_{20}H_9Ac_5Br_4O_{10}$ 22.76 pCt. Acetyl verlangen würde.

Die Tetrabromhemlockgerbsäure wird, wenn sie in Chloroform suspendirt mit Brom zusammentrifft, weiter bromirt. Es entweicht viel Bromwasserstoffsäure und es entsteht ein in Alkohol und, was zu seiner Reinigung dienlich ist, besonders auch in Aether leicht lösliches, hellgelbes Bromderivat, welches ein Hexabromid ist, wie die Analyse zeigte.

0.323 g Substanz lieferten 0.4056 g Silberbrom, entsprechend 53.4 pCt. Brom.

Berechnet für $C_{20}H_{10}Br_6O_{10}$: 53.9 pCt. Brom. Ob aber diese Verbindung wirklich diese der dehydrirten Tetrabromeichenrindegerbsäure entsprechende Zusammensetzung besitzt, sollen weitere Versuche zeigen.

Worms a./Rh., den 18. März 1884.

262. Z. Marino-Zucco: Ueber Leichenalkaloide.

(Eingegangen am 26. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einer der hiesigen R. Academia dei Lincei im Juni 1883 vorgelegten Note über die sog. Ptomaine, welche sich auch im August-Heft 1883 der Gazzetta Chimica Italiana abgedruckt befindet, und in einer Abhandlung über denselben Gegenstand, welche im October-Heft 1883 der Gazzetta Chimica veröffentlicht wurde, habe ich die Ergebnisse der Untersuchungen zusammengestellt, welche ich auf Veranlassung der königl. Commission zur Ermittlung von Vergiftungsfällen, welche sich seit mehreren Jahren mit dem Studium der Leichenalkaloide beschäftigt, angestellt habe.

In diesen Abhandlungen habe ich durch mehrere Analysen gezeigt, dass die Alkaloide die man aus Leichen ausziehen kann, die sog. Ptomaine Selmi's, nichts anderes als Neurin sind. Ich habe auch