

Substanzen aus dem »Antipepton Balke« isolirt, es waren die Hexonbasen.

Im Uebrigen ist zu bemerken, dass schon die durch Phosphorwolframsäure fällbaren Präparate Siegfried's und Balke's bei der Analyse Werthe lieferten, die für die Formel $C_{11}H_{15}N_3O_5$ stimmten und die alten Präparate Siegfried's und Balke's scheinbar zu chemischen Individuen stempelten. Dadurch wird der Werth der Analysen der neuen Antipeptonpräparate Siegfried's wesentlich beschränkt, denn auch die neuen Antipeptonpräparate Siegfried's brauchen, wie aus Vorstehendem sich ergibt, durchaus nicht chemische Individuen zu sein, um untereinander stimmende Analysenwerthe zu geben.

Dem Urtheil der Fachgenossen, denen Siegfried die Art meiner Discussion unterbreitet, sehe ich ruhig entgegen, nur bitte ich die Fachgenossen vor der Abgabe ihres Urtheils die Originalarbeiten Siegfried's und Balke's über das Antipepton nachlesen zu wollen.

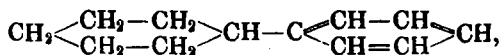
77. Richard Willstätter und Rudolf Lessing: Bildung eines Kohlenwasserstoffs $C_{12}H_{16}$ aus Chinit.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Königl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 12. Februar.)

Wir haben Schwefelsäure auf Chinit einwirken lassen, in der Absicht, dieses 1.4-Glykol in ein dem Cineol analoges Oxyd überzuführen. Dies gelang nicht. Unter den Reactionsproducten befand sich in beträchtlicher Menge eine durch Abspaltung von 2 Molekülen Wasser aus Chinit entstandene Verbindung von der empirischen Formel des Dihydrobenzols, nämlich ein Kohlenwasserstoff $C_{12}H_{16}$, der sich wohl aus intermediär auftretendem Dihydrobenzol unter der Einwirkung von Schwefelsäure gebildet hat.

Dieser Kohlenwasserstoff ist gesättigt und enthält wahrscheinlich einen Benzolrest, da er bei der Nitrirung und darauf folgenden Reduction ein aromatisches Amin liefert. Es ist daher anzunehmen, dass in dem Kohlenwasserstoff das noch nicht beschriebene Phenylcyclohexan,



vorliegt.

Chinit.

Nach den Angaben von Baeyer's¹⁾ wurde durch Reduction von Diketohexamethylen Chinit dargestellt und theilweise mit Hilfe der Acetylverbindungen in die *cis*- und *trans*-Modification geschieden.

Einfacher konnten wir die Trennung der *cis-trans*-isomeren Formen durch Krystallisation aus Acetonlösung bewirken. Nimmt man das bei der Reduction erhaltene Gemenge in siedendem Aceton auf, so scheidet sich nach dem Erkalten zuerst reiner *trans*-Chinit vollständig aus und erst darnach viel langsamer die *cis*-Form. Beide Chinite lassen sich aus Aceton gut umkrystallisiren. Die *trans*-Form, in warmem Aceton leicht, in kaltem viel schwerer löslich, bildete längliche, annähernd rechteckige Tafeln mit vier abgedachten Seiten; Schmp. 139°. Die *cis*-Modification, in warmem Aceton spielend und auch in kaltem leicht löslich, krystallisirte in Prismen vom Schmp. 102°. Die Schmelzpunkte stimmen also überein mit denjenigen, welche v. Baeyer für die mittels der Acetylverbindungen isolirten Chinite angiebt.

Der etwas schwieriger krystallisirende *cis*-Chinit liess sich durch Sublimation im Vacuum in schönen Krystallen (zugespitzte Prismen) erhalten.

Kohlenwasserstoff $C_{12}H_{16}$.

Cis- und *trans*-Chinit gaben bei der Einwirkung von Schwefelsäure das nämliche Resultat, welches auch durch manche Abänderungen in den Versuchsbedingungen, z. B. in der Concentration der Schwefelsäure, nicht merklich beeinflusst wurde. 10 g Chinit wurden mit 30 g 60-procentiger Schwefelsäure im Kolben am Rückflusskühler über eine Stunde lang im Bade auf 100° erhitzt; die Flüssigkeit färbte sich dabei dunkelgrün, dann violet und braun; es schied sich eine grosse Menge dunkelgefärbten, in der Kälte erstarrenden Harzes aus, und es trat ein intensiver, oxydähnlicher Geruch auf. Den flüchtigen Theil der Reactionsproducte gewannen wir mit Hülfe von Wasserdampf als ein farbloses Oel, welches ein wenig leichter als Wasser war. Die Substanz enthielt eine Beimengung ungesättigter Natur und wurde zur Reinigung in kohlensauer-alkalischer Flüssigkeit mit Permanganat bis zum andauernden Bestehen der rothen Farbe versetzt. Darauf isolirte man die Verbindung abermals durch Wasserdampfdestillation und Abheben von der wässrigen Flüssigkeit und trocknete sie mit Chlorcalcium.

Bei der Destillation über metallischem Natrium begann das Oel gegen 100° zu sieden: es ging zunächst eine kleine Menge Vorlauf über in Form eines leicht beweglichen, intensiv und angenehm riechen-

¹⁾ Ann. d. Chem. 278, 88 [1894].

den Oeles, welches vielleicht das gesuchte Oxyd enthalten haben mag. Die Hauptmenge sott¹⁾ erst bei 230—233° (710 mm Druck; Quecksilber in Dampf bis 70°), und zwar nicht ganz constant, in Folge der Beimengung eines zähen, hochsiedenden Syrups, welcher zurückblieb.

Für die Analyse wurde die Substanz wiederholt destillirt; sie bildete ein farbloses, ziemlich consistentes Oel, dessen Geruch an Sesquiterpene erinnerte. Die Ausbeute betrug ca. 1.5 g.

0.2058 g Sbst.: 0.6792 g CO₂, 0.1885 g H₂O.

C₁₂H₁₆. Ber. C 90.00, H 10.00.

Gef.²⁾ » 90.01, » 10.18.

Die Dampfdichte des Kohlenwasserstoffs ermittelten wir nach V. Meyer's Methode.

0.0835 g Sbst.: 13.0 ccm (21,5°, 726 mm). — 0.0950 g Sbst.: 13.75 ccm (17.0°, 726 mm).

Ber. Dampfdichte 5.54, entsprechend dem Molekulargewicht 160.

Gef. » I. 5.64, II. 5.97, entsprechend dem Molekulargewicht I. 163.2, II. 172.7.

Die Substanz erinnert einigermaassen an den nur kurz beschriebenen, ebenso zusammengesetzten Kohlenwasserstoff vom Sdp. 222°, welchen H. Abeljanz³⁾ beim Behandeln von Benzolkalium mit Bromäthyl oder mit Wasser erhalten hat.

Der Kohlenwasserstoff aus Chinit ist gegen Kaliumpermanganat bei gewöhnlicher Temperatur ganz beständig, wird aber von Brom, auch in Eisessiglösung, sofort unter Entbindung von Bromwasserstoff angegriffen. Während er gegen reine Salpetersäure recht beständig ist, lässt er sich mit Salpeterschwefelsäure leicht nitriren. Das Nitroderivat liefert beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure ein neutral reagirendes, Kohlensäure nicht anziehendes Amin, dessen Chlorhydrat in Wasser schwer, in Salzsäure leichter löslich ist und gut krystallisirt (farblose Blättchen). Die daraus erhaltene Diazoverbindung kuppelt mit R-Salz. Dieses Verhalten macht es wahrscheinlich, dass ein Benzolkern in dem Kohlenwasserstoff enthalten ist, welchen wir als Phenylhexamethylen aussprechen.

¹⁾ Der Siedepunkt konnte nicht ganz genau bestimmt werden.

²⁾ Die Substanz scheint schwer verbrennlich zu sein, da mehrere Analysen etwas zu wenig Wasserstoff ergaben.

³⁾ Diese Berichte 9, 10 [1876].