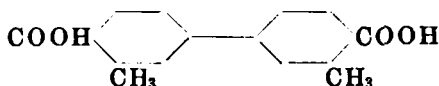


Der Schmelzpunkt dieser Säure liegt über 300° Bei starkem Erhitzen sublimirt sie unter theilweiser Zersetzung. Sie löst sich nicht in Wasser und schwer in kochendem Alkohol. Sie löst sich leicht in Soda, Kalilauge und Ammoniak. Ihre Constitution ist gemäss ihrer Bildung folgende:



Sie ist die Homologe der von Döbner¹⁾ dargestellten *p-p*-Diphenyldicarbonsäure, welche weder schmilzt, noch sublimirt und in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich ist.

Organ. Laboratorium der techn. Hochschule zu Berlin.

152. Adolf Baeyer: Chinit, der einfachste Zucker aus der Inositgruppe.

[Vorläufige Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium der königlichen Academie der Wissenschaft in München.]

(Eingegangen am 17. März.)

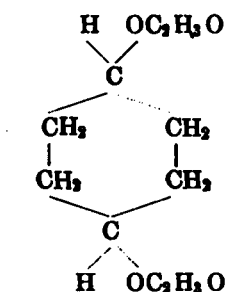
Seitdem Maquenne nachgewiesen hat, dass der Inosit ein sechsfach hydroxylirtes Hexamethylen ist, war zu erwarten, dass auch die sauerstoffärmeren Hydroxylderivate des Hexamethylens zuckerartige Eigenschaften besitzen würden. Ein Weg zu einem solchen Körper zu gelangen bot sich in der Reduction des von Herrmann entdeckten *p*-Diketoexamethylens dar.

In einer im Jahre 1889 mit Noyes veröffentlichten Abhandlung²⁾ habe ich eine bessere Methode zur Darstellung des Diketons beschrieben und eine Fortsetzung der Untersuchung angekündigt. Damals versuchte ich schon durch Reduction des Diketons mit Natriumamalgam das Glykol des Hexamethylens zu erhalten, bekam aber immer nur gummiartige Substanzen, welche offenbar einer gleichzeitig verlaufenden Condensation ihren Ursprung verdanken. Dieser Umstand verbunden mit der Mühseligkeit der a. a. O. beschriebenen Darstellungsmethode des Diketons hat die Lösung der Aufgabe verzögert. Beide Schwierigkeiten sind jetzt aber gehoben. Man kann das Diketon hundertgrammweise und in fast quantitativer Ausbeute direct aus dem Succinylobernsteinsäureäther durch Verseifen mit verdünnter Schwefelsäure erhalten und dasselbe

¹⁾ Döbner, diese Berichte IX, 272 und Ann. Chem. Pharm. 172, S. 116.

²⁾ Diese Berichte XXII, 2168.

verhältnissmässig leicht mit Natriumamalgam zu dem Glykol des Hexamethylens reduciren. Nur darf die Flüssigkeit dabei nie alkalisch werden. Um dies zu verhindern, wird gleich von vornherein Natriumdicarbonat hinzugefügt, und während des Eintragens des Natriumamalgams, das Anfangs in kleinen Portionen hinzugesetzt wird, ein starker Kohlensäurestrom durch die Flüssigkeit geleitet. Bei Anwendung von 5 g Keton und 260 g 3procentigem Natriumamalgam ist die Reduction in ca. 7 Stunden beendet. Aus dem so erhaltenen Glykol welches dem Anschein nach in den zwei möglichen geometrischen Formen auftritt, kann der schwerer lösliche Theil leicht durch Umwandlung in das prächtig krystallisirende und bei 105—106° schmelzende Diacetylderivat $C_{10}H_{16}O_4$



und Verseifung des letzteren mit Barytwasser im reinen Zustande erhalten werden. Dieses Glykol, welches demnach als cis-trans-para-Dioxyhexamethylen zu bezeichnen wäre, hat ganz das Aussehen und das Verhalten eines Zuckers der Mannitgruppe. Die Lösung ist in der Kälte gegen Permanganat beständig, während die des Ketons sofort oxydirt wird, und reducirt Fehling'sche Lösung auch beim Erwärmen nicht. Es schmeckt im festen Zustande anfangs süß, dann bitter. In Wasser und Alkohol ist es leicht löslich. Aus letzterem krystallisirt es beim Verdunsten in Krusten aus. Beim Erhitzen schmilzt es bei 143—145°, sublimirt und destillirt ohne Zersetzung. Seiner Entstehung nach ist es ein Hexahydro-Hydrochinon und liefert in der That auch beim Erwärmen mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure Chinon. Da es ferner zuckerartige Eigenschaften besitzt und der einfachste Repräsentant der Inositgruppe ist, so dürfte der Name Chinit passend erscheinen.

In der Benzolgruppe existirt meines Wissens noch kein synthetisch dargestellter Körper aus dieser Gruppe, denn die Phenose von Carius ist nach den Eigenschaften zu urtheilen kein Hexaoxyhexamethylen oder wenigstens ein stark verunreinigtes. In der Naphtalinreihe sind dagegen hierher gehörige Derivate des Tetrahydronaphtalins von Grimaux, Neuhof und Bamberger und Lodter beschrieben worden.

Das Phloroglucin, welches nach meinen Untersuchungen als ein Triketohexamethylen betrachtet werden kann, wird ebenfalls, aber langsamer von Natriumamalgam reducirt. Die betreffenden Versuche sind noch nicht beendet, indessen steht zu erwarten, dass hierbei ein symmetrisches Trioxyhexamethylen erhalten werden wird. Ebenso ist es nicht unmöglich, dass die Synthese des Quercits und ähnlicher Zuckerarten auf diesem Wege bewerkstelligt werden kann.

Die Entdeckung des Chinits eröffnet den Weg zur Darstellung vieler Hydrobenzolverbindungen, welche noch unbekannt sind. Erwärmt man denselben mit concentrirter Brom- oder Jodwasserstoffsäure, so bilden sich krystallisirende Bromide und Jodide, welche beim Behandeln mit alkoholischem Kali einen eigenthümlich riechenden Kohlenwasserstoff liefern, der nichts anderes als Dihydrobenzol sein kann, ebenso tritt beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure ein besonderer an Terpentinöl erinnernder Geruch auf. Durch Reduction der Halogenverbindungen wird man unzweifelhaft zum Hexamethylen gelangen. Das Chlorhydrin oder das bei der Reduction als intermediäres Product sich bildende Oxyketon wird ebenso unzweifelhaft zu dem Alkohol und dem Keton des Hexamethylens führen, welche dem Menthol und Menthon entsprechen. Auch das dem Menthon zu Grunde liegende Tetrahydrobenzol ist auf diesem Wege erreichbar.

Besonderes Interesse verdienen wegen ihrer Beziehungen zu den Terpenen die in der Parastellung alkylirten Chinite. Der Weg zu diesen Verbindungen ist unschwer zu finden. Man braucht nur aus dem Brenzweinsäureäther den Dimethylsuccinylbernsteinsäureäther darzustellen, um mit Sicherheit zu dem Dimethylchinit zu gelangen. Ein Gemisch von Methyl- und Isopropylbernsteinsäureäther wird vermuthlich einen Methylisopropylsuccinylbernsteinsäureäther und damit den Methyl-Isopropylchinit liefern, der zu dem Dihydrocymol führen muss.

Von Derivaten dieser Gruppe habe ich ferner noch das Nitril der Dihydroterephthalsäure aus dem Additionsproduct von Blausäure und Diketon dargestellt, welches mit alkoholischem Kali in Blausäure und Benzonitril zerfällt, analog der von Wallach beobachteten Zersetzung des Pnylamins in Ammoniak und Cymol.

Ferner habe ich noch eine Reihe von Untersuchungen begonnen, welche, wie ich hoffe, gestatten werden, alle denkbaren in der Parastellung alkylirten Dihydrobenzole darzustellen. Behandelt man nämlich Terephthalsäurechlorid mit Natriummalonsäureäther, so erhält man mit Leichtigkeit das Methylketon der Terephthalsäure, welches zu *p*-Diäthylbenzol reducirt sein muss. Verfährt man nun in derselben Weise mit den von mir dargestellten fünf isomeren Dihydroterephthalsäuren, so wird man vermuthlich die fünf möglichen Paradiäthyl-

dihydrobenzole erhalten, deren Kenntniss für die Lehre von den Terpenen von Wichtigkeit sein dürfte.

Endlich habe ich in Bezug auf meine Arbeiten über die hydrirten Benzolcarbonsäuren zu bemerken, dass Hr. Villiger auf meine Veranlassung die Reductionsproducte der Isophtalsäure untersucht und gefunden hat, dass die Hexahydroisophtalsäure identisch mit der von Perkin¹⁾ durch Einwirkung von Methylenjodid auf die Natriumverbindung des Pentantetracarbonsäureäthers erhaltenen Säure ist. Hierdurch finden die schönen synthetischen Untersuchungen des Letzteren eine glänzende Bestätigung.

Durch diese vorläufige Mittheilung über die von mir mit Unterstützung des Hrn. Dr. Rupe in Angriff genommenen Untersuchungsgebiete möchte ich mir das Recht der ungestörten weiteren Bearbeitung derselben wahren.

153. H. v. Pechmann: Ueber die Constitution des Acetessigäthers und des sogenannten Formylessigäthers.

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

(Eingegangen am 17. März.)

Trotz der zahlreichen Untersuchungen über den Acetessigäther ist die Constitution dieser Verbindung nicht einwandfrei festgestellt. Ich würde nicht wagen, die umfangreiche Literatur über diesen Gegenstand zu vermehren, wenn ich nicht glaubte, auf einige neue Gesichtspunkte für die Beurtheilung der Constitution des Acetessigäthers aufmerksam machen zu können.

Seit einem Jahrzehnt sind es vor Allem zwei Ansichten, welche die Discussion über die vorliegende Frage beherrschen. Nach der Meinung der Einen ist der Acetessigäther ein Keton, welches nach der von Frankland und Duppa aufgestellten Formel $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ zusammengesetzt ist; nach den Anderen ist er eine Hydroxylverbindung, wie es die von Geuther vorgeschlagene Formel $\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})=\text{CH}\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5$, welche kürzlich in Nef²⁾ einen warmen Vertheidiger gefunden hat, veranschaulicht.

Der Grund der Erfolglosigkeit der bisherigen Versuche, eine Entscheidung zwischen diesen beiden Formeln herbeizuführen, scheint

¹⁾ Journ. of the chem. soc. 1891, pag. 798.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 266, 52.