

Thatsache Erwähnung thun, die mir bei der Gewinnung des Fichtelits aus dem rohen noch mit den einzelnen vertorften Holzfasern und Rindenstückchen vermischten Material aufgestossen ist. In den letzten Mutterlaugen der alkoholischen bezw. äther-alkoholischen Lösungen, aus denen sich der Fichtelit und schliesslich auch das Reten abgeschieden hatte, erhielt ich zuletzt eine braune zähflüssige Masse, welche einen durchdringenden Geruch nach Vanille besass. Obgleich daraus das Vanillin nicht in fester Form isolirt werden konnte, so ist doch für mich kein Zweifel, dass sich in den vertorften Fichtenstämmen, in welchen der Fichtelit zur Abscheidung gelangte, auch Vanillin vorhanden war, welches sich wahrscheinlich aus dem Coniferin im Laufe der Zeit durch den Vertorfungsprocess gebildet hatte.

Stuttgart, im Februar 1889.

Organisches Laboratorium der techn. Hochschule.

---

**104. Carl Hell und C. Hägele: Der Kohlenwasserstoff  $C_{60}H_{122}$ .**

[Ein Beitrag zur Beurtheilung der Verbindungsfähigkeit der Kohlenstoffatome.]

(Eingegangen am 23. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Reihe der gesättigten Kohlenwasserstoffatome, deren Zusammensetzung und Molekulargrösse näher bekannt ist, schliesst ab mit einer Verbindung  $C_{35}H_{72}$  und auch die bei der trockenen Destillation der Braunkohle, des Holzes und anderer Körper erhaltenen festen Paraffine, sind, vielleicht mit Ausnahme der aus Ozokerit gewonnenen Kohlenwasserstoffe, solche, in welchen die unter sich verbundenen Kohlenstoffatome die Zahl 30 nicht übersteigen.

Auch bei den Kohlenwasserstoffen von anderen Reihen wird gewöhnlich diese Zahl nicht erreicht und wenn, wie z. B. bei dem Fichtelit eine Formel mit 40 Atomen Kohlenstoff angegeben wird, so ist diese Annahme noch keineswegs sicher begründet. Bei anderen Verbindungen des Kohlenstoffs von sehr hohem Moleculargewicht wie z. B. bei den Eiweisskörpern ist die Frage nach der Anzahl der Kohlenstoffatome, welche sich zu einer zusammenhängenden Kette vereinigen können, eine noch weniger sicher zu beantwortende, da man nicht weiss, welchen Antheil die anderen mehrwerthigen Atome wie Stickstoff und Sauerstoff an dem Zustandekommen dieser vielatomigen Moleküle nehmen.

Die Annahme, dass möglicherweise eine Grenze bestehe, über welche hinaus eine normale Verkettung der Kohlenstoffatome nicht mehr möglich ist, ist daher eine nicht unberechtigte. Von dem Einen von uns und seinen Schülern sind zwar aus den höchsten Gliedern der Fettsäurereihe bei der trockenen Destillation ihrer Calcium- oder Baryumsalze Ketone erhalten worden, in welchen bis zu 60 Atome Kohlenstoff normal verkettet angenommen werden können, für die Kohlenwasserstoffe selbst ist dagegen eine derartige Möglichkeit noch nicht sicher festgestellt.

Mit der genaueren Untersuchung der im Carnaubawachs enthaltenen mehratomigen Alkohole beschäftigt, haben wir grössere Quantitäten dieses Pflanzenwachses verarbeitet und sind dadurch in den Besitz einer ansehnlichen Menge von reinem Myricylalkohol gelangt, mit welchem wir die Darstellung des Kohlenwasserstoffes  $C_{60}H_{122}$  versucht und auch erfolgreich durchgeführt haben.

Als Ausgangsmaterial diente das Myricyljodid, das sich nach den Angaben von Pieverling <sup>1)</sup>, die auch durch Walter <sup>2)</sup> in meinem Laboratorium Bestätigung gefunden haben, leicht durch Einwirkung von Jod und Phosphor auf den Myricylalkohol erhalten lässt. Zu diesem Zwecke wird derselbe mit gewöhnlichem Phosphor im Oelbad auf 130—140° erhitzt und nun das Jod in kleinen Portionen nach und nach eingetragen, bis dauernd violette Dämpfe sich zu entwickeln beginnen, und mit dem Erwärmen auf 140° solange fortgefahren, bis keine Gasblasen mehr zu bemerken waren. Die rothbraun gefärbte Schmelze wurde dann mit Wasser bis zur neutralen Reaction ausgekocht und hierauf zuerst aus Alkohol, dann aus Petroläther umkrystallisirt. Man erhält so in Uebereinstimmung mit den Angaben von Pieverling und Walter kleine, weisse, glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 70—70.5°, welche sich leicht in heissem Alkohol, Aether, noch leichter in Petroläther und besonders reichlich in Benzol und Chloroform lösen.

Zwei Jodbestimmungen nach Carius ausgeführt, führten zu folgenden Zahlen:

- I. 0.2755 g gaben 0.1175 Jodsilber = 23.05 pCt. Jod.  
 II. 0.2720 g gaben 0.1140 Jodsilber = 22.65 » »  
 Die Formel  $C_{30}H_{61}J$  verlangt: 23.15 » »

Dieses Jodid wurde zuerst in Petroläther oder Benzol gelöst mit metallischem Natrium gekocht. Die Einwirkung ist jedoch in diesem Falle eine sehr langsame. Besser wirkt das Natrium auf die geschmolzene Verbindung ein, doch darf dabei die Temperatur nicht zu

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 183, 346.

<sup>2)</sup> Inauguraldissertation, Erlangen 1886.

rasch gesteigert werden, weil sonst beim Erhitzen über  $180^{\circ}$  Jodwasserstoffabspaltung bezw. Jodabscheidung erfolgt, ohne dass vorher die Einwirkung des Natriums auf das Jodid stattgefunden hätte. Bei einem vorläufigen Versuch, bei welchem das Jodid mit Natrium in einem Reagirröhrchen direct über der Flamme erhitzt wurde, trat eine heftige Jodentwicklung ein, ohne dass der erwartete hochmolekulare Kohlenwasserstoff entstand. Ein besseres Resultat erzielten wir, als wir statt Natrium Kalium anwandten, von dem bekannt ist, dass es sich viel leichter mit den Halogenen verbindet. Beim vorsichtigen Erhitzen des Jodids mit etwa  $\frac{1}{10}$  seines Gewichtes fein geschnittenen Kaliums im Oelbade auf  $130-140^{\circ}$ , trat schon nach kurzer Zeit eine deutliche Einwirkung und Abscheidung von Jodkalium in der geschmolzenen Masse ein und nach etwa zwei Stunden schien die Reaction beendet. Später wiederholten wir den Versuch auch mit Natrium und fanden, dass unter den oben angegebenen Bedingungen gleichfalls Einwirkung stattfindet. Das Natrium färbt sich zunächst blau durch Bildung des Subjodürs und sehr bald lässt sich die Abscheidung des Jodnatriums erkennen.

Das Reactionsproduct wird der Reihe nach mit Wasser, Alkohol, Petroläther und Eisessig ausgekocht und schliesslich aus Benzol umkrystallisirt. Bei dem Auskochen mit Alkohol und Petroläther geht zuerst das unverändert gebliebene Myrcyljodid in Lösung, später folgen Krystallisationen, die den Schmelzpunkt  $80, 85, 88, 93$  und  $95^{\circ}$  zeigen, und schliesslich wird von dem Petroläther nur noch wenig aufgenommen. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Benzol und Auskochen mit Petroläther erhält man schliesslich einen weissen pulverförmigen Körper vom Schmelzpunkt  $101$  bis  $102^{\circ}$ , welcher vollkommen jodfrei war und bei der Analyse der Zusammensetzung des gesuchten Kohlenwasserstoffs entsprach.

I.  $0.2770$  g Substanz gaben  $0.8672$  g Kohlensäure und  $0.3587$  g Wasser.

II.  $0.2600$  g Substanz gaben  $0.8130$  g Kohlensäure und  $0.3384$  g Wasser.

In Procenten:

	Gefunden		$C_{60}H_{122}$ verlangt
	I.	II.	
C	85.40	85.28	85.51 pCt.
H	14.39	14.47	14.49   >

Der neue Kohlenwasserstoff löst sich sehr wenig in heissem Alkohol und Aether, wenig mehr in Petroläther und Eisessig, am reichlichsten in Chloroform und Benzol. Er ist nicht ohne partielle Zersetzung flüchtig. Auch bei der Destillation unter vermindertem Luftdruck wird eine paraffinartige Masse erhalten, von welcher sich ein Theil leicht in Petroläther löste und aus einem Kohlenwasserstoff bestand, der nach wiederholtem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt  $69-70^{\circ}$  annahm. Der in Petroleumäther schwerer

lösliche Theil erhöhte beim Umkrystallisiren aus Petroleumäther seinen Schmelzpunkt auf 93—94°, in einem Falle sogar auf 97—98°. Es war jedoch bei der verhältnissmässig kleinen Menge nicht möglich, den Schmelzpunkt über 100° zu erhöhen. Es scheint jedoch kein Zweifel zu sein, dass wenigstens ein Theil des Kohlenwasserstoffs  $C_{60}H_{122}$  bei der Destillation unverändert geblieben ist.

Durch diese Versuche ist der Beweis erbracht, dass unter geeigneten Verhältnissen ein gesättigter Kohlenwasserstoff von 60 mit einander zusammenhängenden Kohlenstoffatomen dargestellt werden kann und es scheint aus der Beständigkeit dieser Verbindung hervorzugehen, dass noch viel längere Kohlenstoffketten existenzfähig sein werden.

Stuttgart, im Februar 1889.

Organisches Laboratorium des Polytechnikums.

#### 105. Carl Hell und Th. Rockenbach: Untersuchung eines nicht basischen Anilin- und Toluidin-Nachlaufs.

(Eingegangen am 23. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einiger Zeit wurden uns von Hrn. Dr. Häussermann in Griesheim a. M. zwei nicht basische Flüssigkeiten übergeben, welche derselbe aus den bei der Rectification des Anilins, resp. Toluidins, zuletzt übergehenden Antheilen nach dem Uebersättigen mit Salzsäure durch Abblasen mit Wasserdampf isolirt hatte. Dieselben bildeten dunkle Oele, welche leichter als Wasser waren und an Salzsäure keine basischen Verbindungen mehr abgaben. Sie wurden der fractionirten Destillation unterworfen, wobei die grösste Menge zwischen 240—270°<sup>1)</sup> überging; bedeutend weniger wurde zwischen 270 und 320° erhalten und über 320° blieb ein unerheblicher schwarzer, zähflüssiger Rückstand.

Nach oftmaliger Wiederholung der Destillation wurde bei dem Anilinnachlauf die Hauptfraction zwischen 258—263° erhalten. Eine qualitative Untersuchung derselben ergab die Anwesenheit von Schwefel und Stickstoff. Die quantitative Bestimmung des Stickstoffs ergab 2.09 pCt. Stickstoff. Zwei Elementaranalysen führten zu folgendem Ergebniss:

I.	0.1825 g	des Oeles	gaben	0.5708 g	Kohlensäure	und	0.1855 g	Wasser
II.	0.1440 g	»	»	»	0.4513 g	»	»	0.1441 g

<sup>1)</sup> Sämmtliche Temperaturbestimmungen wurden vermittelt eines Zincke'schen Thermometers ausgeführt.