

II. 0,1945 Grm. lieferten 0,308 Grm. Kohlensäure und 0,0945 Grm. Wasser.

	Berechnet nach der Formel $C_{12}H_8Cl_2O_2$		Gefunden
C	72	43,1	43,2
H	8	4,8	5,4
Cl	71	42,5	41,7
O	16	9,6	—
	<hr/>	<hr/>	
	167	100,0.	

24. Ueber einige Metamorphosen des Acetons der Essigsäure ;

von *Demselben*.

Schon in der Mitte des vorigen Jahrhunderts wurde von mehreren Chemikern das Auftreten eines eigenthümlichen Körpers bei der trockenen Destillation essigsaurer Salze bemerkt. Etwa 50 Jahre später stellte Chenevix *) eine Untersuchung dieses Körpers an, den er mit dem Namen *esprit pyro-acétique* bezeichnete, und beschränkte sich hierbei nicht allein auf die physikalischen Eigenschaften desselben, sondern er untersuchte auch schon sein Verhalten bei der Einwirkung der gewöhnlichen Reagentien, der Schwefelsäure, des Kali's, der Salpetersäure und der Salzsäure. Bei diesen Versuchen ging er, wie es später von Kane geschah, von der Ansicht aus, der Aceton sei ein Alkohol und müsse, wie der gewöhnliche Alkohol, mit Säuren Aether bilden.

So schwierig eine solche Untersuchung zu jenen Zeiten war und so wenig im Allgemeinen auch auf die erhaltenen

*) Gilbert's Ann. XXXII, 156.

Resultate zu geben ist, so ist es doch bemerkenswerth, daß *Chenevix* durch diese Versuche schon darauf geführt wurde, den Aceton nicht zu den Alkoholen zu rechnen, wenn er auch einige Eigenschaften mit diesen gemein habe. Die erste Analyse des Acetons wurde 1831 von *Matteucci* *) ausgeführt, welcher in Folge derselben die Zusammensetzung des Acetons durch die Formel $C_{10}H_6O_4$ ausdrückte und denselben als eine Verbindung von 1 Atom Essigsäure, 1 Atom Wasser und 1 Atom eines Kohlenwasserstoffs C_6H_2 betrachtet. Erst durch *Liebig's* Untersuchungen **) gelangte man zu der Kenntnifs der wahren Zusammensetzung des Acetons. *Kane* ***) verdoppelte in Folge der Dampfdichtebestimmung die von *Liebig* aufgestellte Formel C_3H_3O , und verwirft, da er glaubt, daß der Aceton bei allen Reactionen die Verhältnisse des Holzgeistes und Weingeistes zeige, die Namen Aceton und Pyroacetic Spirit und will dafür den nach seiner Ansicht mehr rationellen Namen Mesitic-Alkohol einführen. Obwohl *Kane* schon selbst die Beobachtung machte, daß dem Aceton gerade die charakteristische Eigenschaft der Alkohole abgehe, mit Braunstein und Schwefelsäure eine Säure zu liefern, so liegt doch bei allen seinen Untersuchungen die Annahme des Acetons als Alkohol mit dem Radical C_6H_5 zu Grunde, und gerade diese irrige Voraussetzung mag wohl die Ursache sein, daß er auch die meisten der erhaltenen Producte von einem falschen Gesichtspunkte aus betrachtete. *Löwig* und *Weidmann* †) traten zwar der von *Kane* aufgestellten Ansicht entgegen, aber der von ihnen gemachte Vorschlag, dem Aceton die Formel C_3H_3O

*) *Ann. chim. phys.* XLVI, 429.

**) *Diese Annalen* I, 223.

***) *Journ. für pract. Chemie* XV, 129.

†) *Ebendasselbst* XXI, 64.

wiederzugeben und ihn als Oxyd eines unbekanntes Kohlenwasserstoffs C_3H_3 zu betrachten, steht in entschiedenem Widerspruch mit der allgemeinen Ansicht über die Constitution organischer Verbindungen.

Chancel *) betrachtet den Aceton als eine Verbindung des Aldehyds mit dem Kohlenwasserstoff C_2H_2 . Eine ähnliche Ansicht hegte Gerhardt **), dafs der Aceton Aldehyd sei, in welchem das Radical Methyl, C_2H_3 , 1 Atom Wasserstoff substituirt. Für diese Ansicht spricht aufser mancher Aehnlichkeit im Verhalten mit dem Aldehyde (z. B. gegen saure schweflige Alkalien) besonders die Zersetzung des Acetons mit Natronkalk, wodurch er in die dem Aldehyd und dem Alkoholradical entsprechenden Säuren, also in Essigsäure und Ameisensäure zerfällt.

Paraceton. Obgleich schon von Löwig und Weidmann ***) die Beobachtung gemacht war, dafs bei der Einwirkung des Kaliums oder Natriums auf Aceton kein permanentes Gas entwickelt werde, so veranlafste mich doch die Unsicherheit, welche sich in den meisten bisher erhaltenen Resultaten zu erkennen giebt, zu einer Wiederholung dieses Versuchs. Der Plan, welchen ich hierbei verfolgte, war die Einführung eines zweiten Alkoholradicals in den Aceton, welche mit grofser Wahrscheinlichkeit gelingen mufste, wenn sich überall eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_6H_5NaO_2$ darstellen liefs. Die Möglichkeit einer solchen Verbindung liefs sich um so eher vermuthen, da nach Ebersbach's †) Untersuchungen zwar nicht der Aceton, wohl

*) Compt. rend. XXVIII, 1580.

**) Chim. org. IV, 673.

***) Journ. für pract. Chemie XXI, 54.

†) Diese Annalen CVI, 262.

aber der Aldehyd der Valeriansäure mit Natrium eine bestimmt characterisirte Verbindung eingeht, welche beim Behandeln mit Jodäthyl einen ähnlichen Körper, wie den von mir beabsichtigten lieferte.

Es wurde in einer Retorte so lange Natrium in Aceton eingetragen, als noch Einwirkung stattfand. Die Flüssigkeit erhitzte sich stark und erfüllte sich anfangs mit Flocken eines blendend weissen, gelatinösen Körpers; bei fernerm Eintragen von Natrium verwandelte sich aber die ganze Masse in einen dicken Brei, welcher besonders in der Nähe der Oberfläche eine rothbraune Färbung annahm. Als die Einwirkung des Natriums aufgehört hatte, wurde Jodäthyl hinzugefügt und zuerst bei ganz gelinder Wärme destillirt. Der Erfolg entsprach den Erwartungen nicht. Das erhaltene Destillat war nur ein Gemenge von Jodäthyl und Aceton. Als bei niedriger Temperatur Nichts mehr überdestillirte, wurde das Feuer verstärkt und die Vorlage gewechselt. Das Destillat war jetzt ein gelblich gefärbtes, sehr dickflüssiges Oel, welches nach etwa zweistündigem Stehen zu einer Krystallmasse erstarrte.

Die Vermuthung, dafs das Jodäthyl bei der Bildung dieses Körpers ohne Einfluß sei und derselbe auch entstehen werde, wenn man den mit Natrium erhaltenen Brei für sich der Destillation unterwürfe, bestätigte sich vollständig. Anfangs ging bei dieser Destillation viel unzersetzter Aceton über, aber bald zeigten sich im Halse der Retorte viele Oeltropfen. Jetzt wurde die Vorlage gewechselt, und bei bedeutend verstärktem Feuer der Retorteninhalte fast bis zur Trockne abdestillirt. Das so erhaltene zweite Destillat lieferte nach kürzerem oder längerem Stehen jedesmal eine ziemliche Menge Krystalle, die in ein dickes gelbes Oel gebettet waren. — Sie wurden mehrfach zwischen Papier abgepreßt,

und da sie die Eigenschaft besaßen, schon bei niedriger Temperatur sich unzersetzt destilliren zu lassen, so wurden sie noch mehreremal der Destillation unterworfen. Auf diesem Wege war es aber unmöglich, sie in der zur Analyse erforderlichen Reinheit zu bekommen, denn nach zwei- bis dreimaliger Destillation zeigten sie beim Lösen in Wasser immer noch Spuren eines anhängenden Oeles. Zu einem glücklicheren Resultat führte der Versuch, sie aus sehr wenig siedendem Wasser umzukrystallisiren. Aus dieser Lösung schieden sie sich in großen, vollkommen wasserklaren, isolirten quadratischen Tafeln ab, welche zuweilen beim freiwilligen Verdunsten der Lösung von der Größe eines halben Quadratzolls erhalten wurden. — Sie enthielten Krystallwasser und verloren durch Verlust desselben in wenigen Augenblicken, häufig schon beim Abpressen zwischen Papier, ihre Durchsichtigkeit; hatten sie einige Zeit über Schwefelsäure gestanden, so nahmen sie ein völlig verwittertes Aussehen an. Trotz dieser leichten Abgabe des Krystallwassers war doch eine directe Bestimmung desselben unmöglich, weil beim Stehen über Schwefelsäure die Krystalle selbst sich in kurzer Zeit vollständig verflüchtigten. Zur Analyse wurden sie deshalb nur mehrfach zwischen Papier abgepreßt und dann sogleich verbrannt; ihre Zusammensetzung drückt die Formel $C_6H_{12}O_8$ (Anal. I a.) aus.

Ich vermute, daß diese Verbindung eine andere Modification des Acetons mit 6 At. Krystallwasser ist: $C_6H_6O_2 + 6 \text{ aq.}$ Es gelang mir aber nicht, das Krystallwasser vollständig zu entfernen. Nachdem die Krystalle 8 Tage über Schwefelsäure gestanden hatten, wurden sie aus wasserfreiem Aether, worin sie sich leicht lösten, umkrystallisirt und dann analysirt; es zeigte sich, daß sie noch Krystallwasser enthielten (Anal. II). Sie wurden darauf noch 14 Tage über

Schwefelsäure gestellt und der geringe Rückstand, der kaum noch zur Analyse hinreichte, wie vorhin behandelt (Anal. III). Auch diese Krystalle enthielten noch Krystallwasser, wenn auch bei weitem weniger als 1 Atom.

Die Krystalle wurden nun in einer Retorte mit frisch geschmolzenem, gepulvertem Chlorcalcium überdeckt und destillirt; die Temperatur, bei welcher sie sich verflüchtigten, lag jedoch so hoch, dafs das Chlorcalcium das aufgenommene Wasser wieder abgab, und das ölförmige Destillat erstarrte bald wieder zu Krystallen, welche die Zusammensetzung der ursprünglichen Substanz besafsen (Analyse I b.).

Ein letzter Versuch zeigte endlich, dafs die Krystalle das Wasser schon aus den Zersetzungsproducten des Acetons und nicht erst beim Umkrystallisiren aus Wasser aufnehmen. Die Krystalle, welche sich aus dem öligen Destillat des Acetons mit Natrium abschieden, wurden von dem anhängenden Oel durch Abpressen zwischen Papier, Waschen mit wasserfreiem Aether und Umkrystallisiren aus dieser Flüssigkeit, worin sie schwer löslich sind, gereinigt und dann verbrannt; die Analyse (Anal. I c.) führte wieder zur Formel $C_6H_{12}O_8$.

I a. 0,2545 Grm. lieferten 0,3005 Grm. Kohlensäure und 0,263 Grm. Wasser.

I b. 0,238 Grm. lieferten 0,283 Grm. Kohlensäure und 0,250 Grm. Wasser.

I c. 0,2245 Grm. lieferten 0,273 Grm. Kohlensäure und 0,232 Grm. Wasser.

	Berechnet nach der Formel $C_6H_{12}O_8$		Gefunden		
			I a.	I b.	I c.
C	36	32,1	32,2	32,4	33,1
H	12	10,7	11,5	11,6	11,5
O	64	57,2	—	—	—
	112	100,0.			

II. 0,300 Grm. lieferten 0,587 Grm. Kohlensäure und 0,318 Grm. Wasser.

III. 0,141 Grm. lieferten 0,314 Grm. Kohlensäure und 0,147 Grm. Wasser.

	Berechnet nach der Formel $C_6H_6O_2$		Gefunden	
			II.	III.
C	36	62,1	53,3	60,8
H	6	10,4	11,8	11,5
O	16	27,5	—	—
	58	100,0.		

Die Krystalle $C_6H_6O_2 + 6$ aq. schmelzen bei 42^0 , sieden bei etwa 200^0 , lösen sich leicht in Alkohol und siedendem Wasser, schwieriger in kaltem Wasser und noch weniger in Aether. Ihre Krystallisation aus wässriger Lösung wird durch Hineinlegen eines Krystalls und starke Abkühlung sehr befördert. Mit sauren schwefligsauren Alkalien gehen sie keine Verbindungen ein; in der Kälte sind sie in einer concentrirten Lösung von saurem schwefligsaurem Natron unlöslich, in der Wärme lösen sie sich darin, krystallisiren aber beim Erkalten unverändert wieder heraus.

Ich habe noch eine andere Verbindung dargestellt, welche in naher Beziehung zu diesen eben beschriebenen Krystallen zu stehen scheint. — Städeler*) will durch Einwirkung von Ammoniak auf Aceton eine organische Basis, das Acetonin, von der Zusammensetzung $C_{18}H_{18}N_2$ erhalten haben. Obgleich im hiesigen Laboratorium bereits mehrfach aber jedesmal erfolglos der Versuch gemacht war, diese Base darzustellen, so schien mir dieselbe doch von zu großem Interesse, um den Versuch nicht nochmals zu wiederholen.

*) Nachrichten der Königl. Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Nr. 9 vom 20. Juni 1853. — Auch Gerhardt *Traité de Chim.* T. III, 943.

Völlig reiner wasserfreier Aceton wurde mit trockenem Ammoniakgas gesättigt und darauf in zugeschmolzenen Glasröhren mehrere Tage auf 100° erhitzt. Beim Erkalten der Röhren zeigten sich jedesmal an den Wänden deutliche Spuren von Krystallisation. Der Inhalt der Röhren, welcher sich während des Erhitzens gelb gefärbt hatte, wurde in eine Retorte geschüttet und vorsichtig zur Entfernung des unzersetzten Acetons destillirt. Sobald das Thermometer auf 70° gestiegen war, wurde die Destillation unterbrochen und der Retorteninhalt in einem weiten, nur mit Papier bedeckten Gefäß der freiwilligen Verdunstung überlassen. Nach mehrtägigem Stehen hatte sich ein dicker Syrup gebildet, welcher den von Städeler angegebenen urinösen Geruch an sich trug, aber nicht farblos, sondern tief braun gefärbt war. Die wässrige Lösung dieses Syrups gab mit Salzsäure und Platinchlorid einen orangegelben Niederschlag von mikroskopischen Krystallen, welche unlöslich in Aether, löslich in siedendem Wasser und siedendem Weingeist waren, dem man etwas Salzsäure zumischte. Diese Eigenschaften stimmten mit den von Städeler angegebenen Eigenschaften des Platindoppelsalzes seiner organischen Base, aber eben so gut mit denen des Platinsalmiaks überein, und als letzterer gab sich der Niederschlag sowohl dadurch, dafs er mit Kali übergossen schon in der Kälte Ammoniak entwickelte, wie durch eine Analyse zu erkennen.

0,259 Grm. lieferten 0,112 Grm. = 43,2 pC. Platin.

Die Formel des Platinsalmiaks verlangt 44,2 pC., die Formel $C_{18}H_{19}N_2PtCl_3$ nur 27,4 pC. Platin.

Die von diesen Krystallen abfiltrirte Mutterlauge gab beim Verdunsten im Wasserbade keine Krystalle mehr, sondern hinterliefs nur einen zähen, fast schwarz gefärbten Syrup, welcher in Weingeist gelöst mit Schwefelwasserstoff einen

Niederschlag von Schwefelplatin gab; ein Beweis, dafs es nicht an Platin zur Bildung des Doppelsalzes gefehlt hat.

Die Darstellung eines zweifach-oxalsauren Salzes gelang eben so wenig. Aus der nach Städeler's Vorschrift mit Oxalsäure vermischten siedenden weingeistigen Lösung des Syrups krystallisirte beim Erkalten und Abdampfen nur wieder Oxalsäure heraus, die beim Erhitzen auf dem Platinblech keine Verkohlung zeigte und in concentrirter Lösung mit Kali vermischt kein Acetonin abschied.

Da der Syrup, wie die Bildung des Platinsalmiaks zeigte, noch freies Ammoniak enthalten mufste, wurde er noch länger an der Luft stehen gelassen. Es schieden sich jetzt nach etwa 8 Tagen grofse, durchsichtige, regelmäfsige quadratische Krystalltafeln ab, welche im Aeufseren die gröfste Aehnlichkeit mit den durch Einwirkung des Natriums auf Aceton und nachherige Destillation gewonnenen Krystallen besafsen, sich von ihnen aber sowohl durch die gröfsere Löslichkeit in Aether, als auch dadurch merklich unterschieden, dafs sie an der Luft nicht verwitterten. Zur Analyse wurden sie zwischen Papier geprefst und aus wasserfreiem Aether umkrystallisirt.

0,115 Grm. lieferten 0,2605 Grm. Kohlensäure und 0,112 Grm. Wasser.

	Berechnet nach der Formel $C_6H_6O_2$		Gefunden
C	36	62,1	61,8
H	6	10,3	10,8
O	16	27,6	—
	<hr/>		
	58	100,0.	

Sie besitzen also die Zusammensetzung des Acetons und sind möglicherweise Paraceton. Die mit Natrium aus Aceton erhaltenen Krystalle wären demnach diese Verbindung mit 6 At. Krystallwasser. Leider war es mir nicht möglich,

durch Versuche die Richtigkeit dieser Vermuthung zu beweisen, da ich die wasserfreien Krystalle nur einigemal, nicht immer bei Einwirkung des Ammoniaks auf Aceton erhielt.

Von ihren Eigenschaften kann ich noch anführen, daß sie bei ungefähr 50° schmelzen, in Wasser, Weingeist und Aether leicht löslich sind und beim Erhitzen auf 250° im zugeschmolzenen Rohr in gelbes, dickflüssiges Oel, nicht in gewöhnlichen Aceton verwandelt werden.

Einwirkung des caustischen Kalks auf Aceton.

Von Löwig und Weidmann*) wurden zuerst die Zersetzungsproducte näher studirt, welche bei der Einwirkung der Alkalien auf Aceton entstehen. Das Hauptproduct, welches ihren Untersuchungen zufolge gebildet wird, ist ein über 200° siedendes Oel von der Zusammensetzung $C_{12}H_9O$, welches sie Xylitöl nennen; die Entstehung dieses Körpers aus dem Aceton läßt sich leicht durch die Annahme erklären, daß 2 Atomen Aceton 3 At. Wasser entzogen werden. Hiernach scheint es, als ob die Alkalien in ähnlicher Weise, wie die Schwefelsäure, nur Wasser entziehend, auf Aceton einwirken. Freilich ist unter den Producten, welche von Kane**) und später von Hofmann***) und Hlasiwetz †) durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Aceton erhalten wurden, kein Körper von der Zusammensetzung $C_{12}H_9O$ nachgewiesen worden, aber die Untersuchung von Hofmann läßt es sehr vermuthen, daß sich neben dem Mesitylen, dessen Siedepunkt zwischen 155° und 160° liegt, noch dieses Product gebildet hat, denn das rohe Oel siedete zwischen

*) Journ. f. pract. Chem. XXI, 54.

**) Ebendasselbst XV, 131.

***) Diese Annalen LXXI, 121.

†) Berichte der kaiserl. Acad. zu Wien XXI, 225.

100° und 250° und durch fractionirte Destillation stellte man nur das Mesitylen rein dar.

Schweizer und Weidmann *) erhielten das Xylitöl auch bei der Einwirkung des Kali's und der Schwefelsäure auf einen im rohen Holzgeist enthaltenen Körper, welchem sie den Namen Xylit und die höchst unwahrscheinliche Formel $C_6H_6O_{2\frac{1}{2}}$ gaben; dieser Xylit gleicht aber in der Eigenschaft, sich mit Wasser, Weingeist und Aether in allen Verhältnissen zu mischen, im Siedepunkt, spec. Gewicht und in seinen Zersetzungen so sehr dem Aceton, dafs man ihn wohl mit grofser Wahrscheinlichkeit als ein nur etwas verunreinigtes Aceton betrachten kann, wie dies denn auch später durch eine neue Untersuchung der im rohen Holzgeist enthaltenen Körper von Völckel **) mit ziemlicher Gewifsheit nachgewiesen ist. — Wenn es somit auch als ziemlich feststehend betrachtet werden kann, dafs dasselbe Product, welches Kali erzeugt, auch durch Einwirkung der Schwefelsäure entsteht, so ist doch bisher umgekehrt weder das Auftreten des sogenannten Mesityloxyds noch des Mesitylens, welche Kane und Hofmann mit Schwefelsäure erhielten, unter den von Alkalien bewirkten Zersetzungsproducten nachgewiesen worden.

Eine bereits von Völckel ***) veröffentlichte Notiz, der zufolge gebrannter Kalk längere Zeit mit Aceton in Berührung ähnliche Producte wie Kali — „ein über 200° siedendes Oel“ — liefern soll, veranlafste mich, anstatt des Kali's der gröfseren Reinlichkeit wegen des caustischen Kalks zu bedienen.

Gut gebrannter Marmor wurde mit so viel reinem Aceton, dafs er gerade davon bedeckt war, in gut verschlossenen

*) Journ. f. pract. Chem. XXIII, 14.

**) Diese Annalen LXXX, 307.

***) Ebendasselbst LXXXII, 63.

Gefäßen längere Zeit in Berührung gelassen. Das erste Gefäß wurde nach zwei, das zweite nach drei und das dritte nach sechs Wochen geöffnet und der trockene, gelb gefärbte Inhalt ohne Zusatz von Wasser der Destillation unterworfen. Die drei Destillate zeigten bei abermaliger Destillation ein ganz ähnliches Verhalten; das Thermometer stieg bei jedem von 100° bis auf 250° . Sie wurden deshalb zusammengeschüttet und der fractionirten Destillation unterworfen.

Schon nach zwei- bis dreimaliger Destillation zeigte sich, daß das rohe Oel ein Gemisch von zwei verschiedenen Körpern sei, wovon der eine unter 150° , der andere über 200° sieden mußte. Von dem unter 150° übergegangenen Theil gelang es nach mehrtägiger fractionirter Destillation fast die Hälfte auf den constanten Siedepunkt 129° zu bringen. Die Analyse und die Eigenschaften dieses Körpers zeigten deutlich, daß er identisch mit dem von Kane durch Schwefelsäure erhaltenen Mesityloxyd oder Mesitäther ist, und wenn auch der beobachtete Siedepunkt 129° nicht genau mit dem von Kane angegebenen 120° übereinstimmt, so ist doch schon aus dem zu niedrig gefundenen Kohlenstoffgehalt der Kane'schen Analysen (Kane fand 72,79 und 71,74 pC. C und nicht wie er selbst berechnet 73,6 und 72,72 pC.) der Schluß zu ziehen, daß sein Mesityloxyd noch mit etwas Aceton verunreinigt war.

Das reine Mesityloxyd ist ein farbloses, wasserklares, stark nach Pfeffermünze riechendes Oel, von sehr brennendem Geschmack. Es brennt mit helleuchtender Flamme, löst sich nicht in Wasser, wohl aber in allen Verhältnissen in Alkohol und Aether. Das spec. Gewicht ist bei 23° 0,848, die beobachtete Dampfdichte 3,67 und der corrigirte Siedepunkt 131° .

I. 0,325 Grm. lieferten 0,871 Grm. Kohlensäure und 0,300 Grm. Wasser.

II. 0,145 Grm. lieferten 0,389 Grm. Kohlensäure und 0,1355 Grm. Wasser.

	Berechnet nach der Formel $C_{12}H_{10}O_2$		Gefunden	
			I.	II.
C	72	73,4	73,1	73,2
H	10	10,2	10,3	10,4
O	16	16,4	—	—
	<hr/>	<hr/>		
	98	100,0.		

Bestimmung der Dampfdichte.

Ballon mit Luft gefüllt . . .	80,190 Grm.
„ nach dem Zuschmelzen	80,499 „
Temperatur beim Zuschmelzen	178°
„ der Luft	20°
Inhalt des Ballons	185 CC.
Luft blieb nicht zurück.	

Die Dampfdichte berechnet sich aus diesen Zahlen zu 3,673; bei der Condensation auf 4 Vol. ist die für die Formel $C_{12}H_{10}O_2$ berechnete Dampfdichte 3,39.

Salpetersäure, zumal ein Gemisch von Schwefelsäure und Salpetersäure, verwandeln das Mesityloxyd unter starker Erwärmung in eine braune, zähe, harzige Masse, die in Wasser nicht, in Weingeist leicht löslich ist, aus dieser Lösung sich aber beim Verdunsten wieder braun und harzig abscheidet.

Chlor wirkt heftig auf Mesityloxyd ein und bildet damit ein anfangs farbloses Oel, das schwerer als Wasser ist. Beim Versuch, es nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen über Chlorcalcium zu destilliren, wurde es zersetzt. Das nicht destillierte Oel wurde deshalb nur mit Wasser gewaschen und unter eine Glocke neben Kalistückchen gestellt; in kurzer Zeit nahm es eine braune Farbe an. Dieses nicht destillierte Oel lieferte bei einer Chlorbestimmung 45,4 pC. Cl; wäre es $C_{12}H_8Cl_2O_2$ zusammengesetzt, so müßte es 42,5 pC. Cl enthalten.

Mit sauren schwefligsauren Alkalien läßt sich das Mesityloxyd unter keinen Verhältnissen vereinigen; es ist daher verschieden von dem isomerischen Dumasin, welches mit diesen Salzen gut krystallisirende Verbindungen eingeht.

Der zweite über 200° siedende Theil des durch Kalk aus Aceton erhaltenen Oels wurde ebenfalls einer sehr oft wiederholten fractionirten Destillation unterworfen, ohne dafs es jedoch gelang, ein farbloses, ganz constant siedendes Product abzuscheiden. Nach zwei- bis dreitägiger Destillation waren die einzelnen Destillate immer noch schwach gelb gefärbt und hinterliessen bei jeder erneuerten Destillation einen, wenn auch unbedeutenden braunen Rückstand, was offenbar von einer geringen Zersetzung herrührt, welche der Körper bei jeder Destillation erleidet. Das zwischen 210° und 220° aufgefangene Destillat war an Quantität bei weitem das bedeutendste, und diesem zunächst folgte der zwischen 220° und 230° übergegangene Theil. Beide wurden analysirt.

I. Siedepunkt 210 bis 220°.

0,1975 Grm. lieferten 0,562 Grm. Kohlensäure und 0,181 Grm. Wasser.

II. Siedepunkt 220 bis 230°.

0,399 Grm. lieferten 0,1405 Grm. Kohlensäure und 0,3535 Grm. Wasser.

	Berechnet nach der Formel $C_{12}H_9O$			Berechnet nach der Formel $C_{18}H_{14}O_2$		Gefunden	
						I.	II.
C	72	80,9	C	108	78,3	77,6	78,0
H	9	10,1	H	14	10,2	10,2	9,8
O	8	9,0	O	16	11,5	—	—
	89	100,0		138	100,0.		

Die Uebereinstimmung in den beiden Analysen beweist, dafs das mit Kalk erhaltene Product nicht, wie Völckel meint, das von Löwig und Weidmann analysirte Xylitöl $C_{12}H_9O$, wohl aber ein ganz ähnlicher Körper von der Zu-

sammensetzung $C_{18}H_{14}O_2$ ist, welcher ebenfalls durch Wasserentziehung gebildet ist. Während bei der Bildung des Xylitöls, dessen Formel ohne Frage verdoppelt und $C_{24}H_{18}O_2$ geschrieben werden muß, 4 Atome Aceton 6 At. Wasser abgeben, entsteht dieser Körper dadurch, daß 3 Atomen Aceton 4 At. Wasser entzogen werden.

Es erhellt aus diesen Versuchen, daß die Art und Weise, wie concentrirte Schwefelsäure und Alkalien auf Aceton einwirken, im Allgemeinen dieselbe ist, daß aber je nach dem Grade, in welchem Wasser entzogen wird, eine ganze Reihe verschiedener Producte entsteht.

Das erste Glied dieser Reihe ist das Mesityloxyd, oder wenn wir Schweizer's und Weidmann's Xylit als identisch mit dem Aceton annehmen dürfen, vielleicht die von diesen Chemikern *) durch Einwirkung von Kali erhaltene Xylitnaphta, welcher sie zwar die Formel $C_6H_6O_{1\frac{1}{2}}$ geben, die aber nach Völckel **) die Zusammensetzung $C_{12}H_{11}O_3$ ($= C_{24}H_{22}O_6$) haben soll, während das letzte Glied der von Kane ***) , Cahours †), Hofmann und Maule ††) näher untersuchte Kohlenwasserstoff Mesitylen ist. Nach den Siedepunkten geordnet stellen sich die bekannten Körper dieser Reihe auf folgende Weise dar :

	Siedepunkt
Xylitnaphta $C_{24}H_{22}O_6 = 4 \text{ Act.} - 2 \text{ HO}$; 110 bis 120° (Völckel)
Mesityloxyd $C_{12}H_{10}O_2 = 2 \text{ Act.} - 2 \text{ HO}$; 131° (Fittig)
Mesitylen $C_{18}H_{12} = 3 \text{ Act.} - 6 \text{ HO}$; 155 bis 160° (Hofmann)
(Phoron?) $C_{18}H_{14}O_2 = 3 \text{ Act.} - 4 \text{ HO}$; 210 „ 220° (Fittig)
Xylitöl $C_{24}H_{18}O_2 = 4 \text{ Act.} - 6 \text{ HO}$; über 200° (Löwig u. Weidmann).

*) Journ. f. pract. Chem. XXIII, 14.

**) Diese Annalen LXXX, 307.

***) Journ. f. pract. Chem. XV, 131.

†) Compt. rend. XXIV, 555.

††) Diese Annalen LXXI, 129 u. 137.

Ich habe in dieser Tabelle das Product $C_{18}H_{14}O_2$ vorläufig Phoron genannt, mit welchem es mir nämlich identisch zu sein scheint. Sollte sich auch noch eine Verschiedenheit zwischen der aus camphorsaurem Kalke und aus Aceton mit Kalk erhaltenen Verbindung herausstellen — ich bin augenblicklich mit der vergleichenden Untersuchung beschäftigt —, so scheint es doch keinem Zweifel mehr unterworfen, daß die von Liés-Bodart*) aus dem (Zucker des) Vogelbeeren-saft und aus Krümelzucker bei Destillation mit Kalk gewonnene Flüssigkeit identisch mit der von mir untersuchten ist, da bekanntlich bei der Destillation des Zuckers mit Kalk Aceton auftritt, der theilweise sogleich vom Kalk in $C_{18}H_{14}O_2$ übergeführt wird. Eine zweite zu entscheidende Frage ist, ob aus dem Phoron durch Phosphorsäureanhydrid wirklich Cumol und nicht Mesitylen erhalten wird, die möglicherweise so gelöst wird, daß sich Cumol und Mesitylen als identisch erweisen, was allerdings aus den bis jetzt vorliegenden Untersuchungen nicht zu folgern ist.

Einwirkung des Chlors auf Aceton.

Der Erste, welcher Chlorgas auf Aceton einwirken liefs, war wohl Matteucci**). In dem öligen Producte, welches er erhielt, konnte er aber das Chlor nicht nachweisen und stellte deshalb die eigenthümliche Vermuthung auf, dasselbe sei ein Kohlenwasserstoff, analog dem Naphtalin, und höchst wahrscheinlich identisch mit dem durch Kali erhaltenen Oele. Diese Ansicht veranlafste Liebig***) zu einer näheren Untersuchung und einer Analyse des mit Chlor

*) Diese Annalen C, 352.

***) Ann. chim. phys. XLVI, 430.

***) Diese Annalen I, 229.

erzeugten Oels, welche aber, wie Liebig ausdrücklich angiebt, kein anderes Interesse haben sollte, als die Irrigkeit der von Matteucci aufgestellten Ansicht zu beweisen und den Chlorgehalt bestimmt darzuthun. Aus diesem Grunde begnügte sich Liebig mit der Veröffentlichung einer Analyse, ohne selbst daraus Schlüsse auf die Zusammensetzung des entstandenen Körpers zu ziehen. Kurze Zeit darauf wurde die Untersuchung von Kane *) wieder aufgenommen. Gestützt auf eine Analyse, die aber im Chlorgehalt um mehr als 4 pC. von der Liebig'schen abweicht, stellte Kane für diesen Körper, den er Mesitchloral nannte, die Formel $C_6H_4Cl_2O_2$ auf. So sehr man sich auch gestäubt hat, die Resultate der Kane'schen Untersuchung als feststehende Facta anzusehen, so gab doch die Wahrscheinlichkeit dieser Formel die Veranlassung, dafs das Mesitchloral ohne weitere Bestätigung in alle neueren Lehrbücher als Substitutionsproduct des Acetons aufgenommen ist. Mehrere Umstände, der Mangel an Uebereinstimmung in den beiden einzigen Analysen, so wie manche Widersprüche, welche sich in den Angaben von Liebig und Kane finden (nach Liebig wird z. B. der Körper durch Schwefelsäure und Kali nicht zersetzt, nach Kane löst er sich schon in der Kälte in Kalilauge vollständig zu einer braunen Flüssigkeit, welche viel Chlorkalium enthielt), liefsen mich die Sache als noch nicht völlig abgemacht betrachten, und meine Zweifel wurden durch die Angaben Kane's, dafs das Mesitchloral sich nicht unzersetzt destilliren lasse, bedeutend vermehrt, da diese Eigenschaft doch den übrigen Substitutionsproducten des Acetons mit gröfserem Chlorgehalt zukommt.

*) Journ. f. pract. Chem. XV, 152.

Um das Mesitchloral zu erhalten, liefs ich im zerstreuten Lichte trockenes Chlorgas auf vollkommen reinen und wasserfreien Aceton einwirken. Die Absorption des Chlors ist mit solcher Temperaturerhöhung verbunden, dafs eine beständige Abkühlung des den Aceton enthaltenden Gefäfses nothwendig ist. Erst gegen Ende der Operation, als die Salzsäureentwicklung schon bedeutend vermindert war, wurde die Abkühlung unterlassen und jetzt noch so lange Chlor eingeleitet, bis durchaus keine Einwirkung mehr wahrzunehmen und das Product von mechanisch gebundenem Chlor gelbgrün gefärbt war. Das so erhaltene Oel wurde anhaltend mit kaltem Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium entwässert und der Destillation unterworfen. Es ging fast vollständig zwischen 110 und 175° über und hinterliefs nur einen geringen schwarzen Rückstand. Obgleich bei der ersten Destillation die einzelnen Destillate, besonders die zuletzt übergegangenen, gefärbt waren, so zeigte es sich doch bald, dafs dies nicht von einer Zersetzung des Hauptproductes herrühren konnte, denn schon nach drei- bis viermaliger Destillation wurde weit über die Hälfte des ursprünglichen Oels zwischen 115 und 125° erhalten und blieb nicht allein bei wiederholter Destillation völlig farblos, sondern ging auch zum gröfsten Theil bei 120° über. Die Analysen, welche mit diesem Producte ausgeführt wurden, stimmten mit der von Kane gegebenen Formel $C_6H_4Cl_2O_2$ überein.

I. 0,252 Grm. lieferten 0,2695 Grm. Kohlensäure und 0,0815 Grm. Wasser.

II. 0,193 Grm. lieferten 0,2105 Grm. Kohlensäure und 0,0645 Grm. Wasser.

III. 0,174 Grm. lieferten 0,391 Grm. Chlorsilber.

IV. 0,290 Grm. lieferten 0,643 Grm. Chlorsilber.

	Berechnet nach der Formel $C_6H_4Cl_2O_2$		Gefunden	
			I.	II.
C	36	28,4	29,1	29,7
H	4	3,1	3,6	3,7
Cl	71	55,9	56,2	55,4
O	16	12,6	—	—
	127	100,0.		

Das Mesitchloral, für welches ich den Namen Bichloraceton vorschlagen möchte, ist ein farbloses, wasserhelles Oel, von einem durchdringenden, die Augen stark afficirenden und zu Thränen reizenden Geruch; es wirkt so stark ätzend, wie wenige andere Körper, ein Tropfen auf die Haut gebracht erzeugt eine tiefe, sehr schmerzhaftige Wunde, welche erst nach längerer Zeit heilt. Es ist unlöslich in Wasser, läßt sich aber in jedem Verhältniß mit Weingeist und Aether mischen. Das spec. Gewicht ist bei 21° 1,236, das spec. Gewicht des Dampfes 4,32 gefunden und der corrigirte Siedepunkt $121^\circ,5$.

Bestimmung der Dampfdichte.

Ballon mit Luft gefüllt . . .	61,417	Grm.
Ballon nach dem Zuschmelzen .	61,8475	Grm.
Temperatur beim Zuschmelzen .	192 ⁰ ,5	
Temperatur der Luft	20 ⁰	
Inhalt des Ballons	208	CC.
Luft blieb nicht zurück.		

Die aus diesen Zahlen berechnete Dampfdichte ist 4,32, die aus der Formel $C_6H_4Cl_2O_2$ berechnete 4,39.

Durch caustische Alkalien, durch Barythydrat und selbst durch trockenes Ammoniakgas wird der Bichloraceton unter starker Wärmeentwicklung und Ausscheidung von Chlormetallen zersetzt. Bei Anwendung concentrirter Lösungen der Alkalien bildeten sich braune Flüssigkeiten, welche beim

Abdampfen im Wasserbade eine nicht krystallisirende, fast schwarz gefärbte, theerartige Masse hinterliessen. Auch die mit Ammoniakgas behandelte und vom Salmiak getrennte Masse hinterliess eine dunkel gefärbte, dicke Masse.

Mit sauren schwefligsauren Alkalien vereinigt sich der Bichloraceton zu krystallisirenden Verbindungen. Mit einer concentrirten Lösung von saurem schwefligsaurem Natron mischt er sich bei anhaltendem Schütteln unter Erwärmung zu einer klaren Flüssigkeit, aus welcher sich nach mehreren Stunden farblose, perlmutterglänzende Blättchen abscheiden. Sie sind leicht löslich in Wasser, besitzen den unangenehmen Geruch nach Bichloraceton und wurden nach dem Abpressen zwischen Papier und Trocknen über Schwefelsäure analysirt.

I. 0,4555 Grm. mit Salzsäure und chlorsaurem Kali gekocht und mit Chlorbaryum gefällt lieferten 0,452 Grm. schwefelsauren Baryt.

II. 0,452 Grm. mit Kalk geglüht lieferten 0,529 Grm. Chlorsilber.

Berechnet nach der Formel		Gefunden
$C_6H_3Cl_2NaS_2O_6 + 3 aq.$		
S	13,3 pC.	13,8
Cl	29,6 pC.	29,3.

Durch erneuertes Einleiten von Chlorgas in Bichloraceton, selbst als diese Operation einen ganzen Tag im directen Sonnenlichte ausgeführt wurde, konnte nicht mehr Wasserstoff durch Chlor substituirt werden. Städeler *) hat durch Einwirkung von Salzsäure und chlorsaurem Kali auf Aceton das fünffach-gechlorte Aceton $C_6HCl_5O_2$, eine bei 190^0 siedende Flüssigkeit, dargestellt; mir gelang es nicht, trotz viel-

*) Nachrichten der Königl. Gesellsch. der Wissensch. zu Göttingen, Nr. 9 vom 20. Juni 1853. — Auch die in dieser Abhandlung erwähnte Acetonsäure habe ich auf keine Weise erhalten können.

fach modificirter Versuche, dieses Product zu erhalten. In eine Mischung von gleichen Theilen Salzsäure und Aceton wurde so lange chloresaurer Kali gebracht, bis freies Chlor entwich. Die dann abdestillirte und mit Chlorcalcium getrocknete Flüssigkeit war reines Bichloraceton, welches vollständig zwischen 110° und 130° überging. Es wurde wieder mit Salzsäure übergossen und während zwei Stunden unter Erwärmung chloresaurer Kali hinzugebracht, wobei sehr viel Chlor frei wurde; das getrocknete Product siedete unter 130° , nur einige Tropfen gingen noch zwischen 130° und 150° über. Das unter 130° Uebergegangene wurde mit der concentrirtesten Salzsäure gemischt, zum Sieden erhitzt und in die siedende Flüssigkeit während $1\frac{1}{2}$ Stunden eine große Menge chloresaurer Kali getragen, wobei das Destillat immer wieder in die Retorte zurückgegossen wurde. Das gewaschene und getrocknete Oel ging wieder fast vollständig unter 130° über; von dem höher siedenden, nicht $\frac{1}{6}$ des Ganzen betragenden Theil wurde das bei der höchsten Temperatur, zwischen 140° und 160° , Uebergehende analysirt.

0,317 Grm. lieferten 0,826 Grm. Chlorsilber = 65,1 pC. Cl. Die Formel $C_6H_3Cl_3O_2$ verlangt 65,8 pC. Cl, die Formel $C_6HCl_5O_2$ dagegen 77,0 pC. Cl.

Bei sehr energischer Einwirkung des Chlors auf Aceton kann also eine geringe Menge eines über Bichloraceton liegenden Substitutionsproductes dargestellt werden; doch müssen noch nicht bekannte Umstände eintreten, wenn das fünffach-gechlorte Aceton sich bilden soll.

Einwirkung der Salpetersäure auf Aceton.

Kane*) erhielt bei der Mischung von 2 Vol. Aceton und 1 Vol. concentrirter Salpetersäure durch abwechselndes

*) Journ. für pract. Chemie, XV, 148.

Erwärmen und Abkühlen ein gelb gefärbtes Oel, welches er für ein Gemisch von zwei Körpern, salpetrigsaurem Pteleyloxyd (C_6H_3O, NO_3) und Mesitaldehyd ($C_6H_4O_2$) hielt. — Gänzlich hiervon verschiedene Resultate soll Laurent erhalten haben; aber von diesem Chemiker wurde zu den Versuchen kein Aceton angewandt, wie Gmelin *) angiebt, sondern die zugleich mit dem Aceton bei der Destillation des essigsauren Kalks auftretenden, höher siedenden Producte **). Somit bleibt aufser einigen älteren Notizen die Arbeit von Kane die einzige, welche wir über diesen Gegenstand besitzen. Die Formeln, welche Kane für die erhaltenen Körper aufstellt, sind aber fast rein willkürlich und keineswegs durch seine Analysen bestätigt.

Ich war bei meinen Versuchen auch nicht so glücklich, bestimmten Aufschluss über die Zersetzung des Acetons mit Salpetersäure zu erhalten.

Bei einem ersten Versuche schüttete ich rauchende Salpetersäure in eine tubulirte Retorte und liefs durch den Tubulus aus einer mit Quetschhahn versehenen Bürette Aceton hinzutropfen. Fast jeder Tropfen bewirkte eine heftige Reaction und Entwicklung rother Dämpfe. Als Aceton keine Einwirkung mehr hervorbrachte, wurde der Inhalt der Retorte und Vorlage in Wasser geschüttet, mit dem er sich zu einer schwach gelblichen Flüssigkeit mischte. Die Ausscheidung eines Oeles fand nicht statt. Beim Abdampfen der Lösung wurde Oxalsäure in grofser Menge erhalten.

Ein zweiter Versuch wurde dahin abgeändert, dafs

*) Bd. IV, S. 787.

**) Ann. chim. phys. LXVI, 318 : Ayant préparé de l'acétone en distillant de l'acétate de chaux, je le rectifiai, et je mis à part les dernières portions, dont le point d'ébullition était plus élevé que celui de l'acétone pure. Je mis trois à quatre parties „de ces dernières portions“ etc.

rauchende Salpetersäure in einen geräumigen, äußerlich abgekühlten Kolben gebracht und dann Aceton in kleinen Portionen zugesetzt wurde. Trotz der starken Abkühlung erwärmte sich in kurzer Zeit das Gemisch und eine ziemlich heftige, nicht lange anhaltende Reaction trat ein. Hebt man jetzt den Kolben aus dem Kühlwasser, so tritt bald eine zweite heftige Reaction ein und die Flüssigkeit enthält fast nur Oxalsäure; mischt man aber nach Beendigung der ersten Reaction kaltes Wasser hinzu, so sammelt sich am Boden des Gefäßes ein gelbes, dickflüssiges Oel. Dieses wurde mit Wasser gewaschen und sollte mit Chlorcalcium getrocknet werden, entwickelte aber in Berührung mit demselben Gase in großer Menge. Beim Erwärmen wurden bald rothe Dämpfe entwickelt und gleich darauf trat heftige Explosion ein, die das Gefäß vollständig zerschmetterte. Zur Analyse wurde endlich eine Portion nach dem Waschen mit Wasser nur über Schwefelsäure getrocknet; es wurden 38,3 pC. C und 2,8 pC. H gefunden, woraus sich keine wahrscheinliche Formel berechnen läßt.

Versuche, diese Nitroverbindung — wofür ich sie den genannten Eigenschaften zufolge halte — in eine Amidoverbindung mittelst reducirender Substanzen überzuführen, lieferten schlechte Resultate. Schwefelammonium und Schwefelwasserstoff zersetzten sie unter Abscheidung von Schwefel; es entstanden aber nur braune, theerartige, nicht krystallisirende Substanzen, die auch mit Säuren keine Verbindungen eingingen. Kurz alle Eigenschaften der Nitroverbindung zeigten so wenig Aussicht, ihre Natur zu ermitteln, daß ich von der weiteren Untersuchung abstand.

Göttingen, den 28. December 1858.
