X. Ueber eine aus dem Essiggeist entspringende Reihe von Verbindungen; von Robert Kane.

(Auszug aus der in den *Transact. of the Irish Acad.* enthaltenen und vom Verfasser mitgetheilten Abhandlung.)

Der Essiggeist entsteht bekanntlich, wenn man Essigsäure, entweder an eine starke Basis gebunden, bis zum Rothglühen erhitzt (wobei ausserdem nur Kohlensäure gebildet wird), oder frei, in Dampfgestalt, durch eine mit Kohlenstücken gefüllte und dunkelroth glühende Röhre leitet. Er ist, nach Liebig und nach Dumas, gemäß der Formel C_3H_6O zusammengesetzt, und hat in Dampfform die Dichte $= 2,022$ ¹).

Die gegenwärtige Abhandlung wird zeigen, daß dem Essiggeist eigentlich die Formel $=C_6H_{12}O_2$ zukommt, und daß er ein dem Alkohol analoger Körper ist, indem er durch Verlust von Sauerstoff und Wasserstoff, im Verhältniß als Wasser, Substanzen liefert, die dem Aetherin und Aether analog sind, nämlich die Zusammensetzung C_6H_8 und $C_6H_{10}O$ besitzen, und als Grundlagen einer Reihe eigenthümlicher Verbindungen, die denen des Alkohols entsprechend sind, betrachtet werden können. Der Verfasser vertauscht daher die Benennungen *Aceton* und *Essiggeist*, weil sie nur die Abkunft, nicht die Natur dieses Körpers bezeichnen, gegen den Namen: „*Mesitic Alcohol* ²),“ und nennt, dem zufolge, die eben

1) Liebig, *Annal. d. Pharm.* Bd. I S. 225 (dies. *Annal.* Bd. XXIV S. 290) und Dumas, *Annal. de chim. et phys.* T. XXXXIX p. 208.

2) Diesen Namen hat der Verfasser dem Mesit von Reichenbach nachgebildet, ohne damit jedoch entscheiden zu wollen, daß der Mesit dieses Chemikers Essiggeist war oder nicht. Uns scheint der Name nicht ganz glücklich gewählt, und wir haben daher, statt seiner und des analogen: „*Mesitic ether*,“ einstweilen die Benennungen *Essig-*

erwähnten Substanzen *Mesitylën* und *Mesityloxyd*, dabei die Existenz eines Radicals, *Mesityl* genannt, C_6H_{10} , voraussetzend, welches dem *Aethyl* entspricht, bis jetzt aber noch nicht isolirt worden ist.

I. *Mesitylën*. Mischt man concentrirte Schwefelsäure mit Essiggeist, so wird sogleich sehr viel Wärme entwickelt, die Mischung färbt sich dunkelbraun, und, wenn bedeutender Ueberschuß von Säure da ist, entweicht viel schwefligsaures Gas. Die Producte dieser verwickelten Reaction sind nach Verhältniß der Ingredienzien verschieden, unter andern: *Mesitylën*, *Mesityloxyd* und eine eigenthümliche wachsartige Substanz.

Um *Mesitylën* darzustellen, destillire man ein Gemisch von zwei Volumen Essiggeist und einem Volum Vitriolöl aus einer Glasretorte. Bei sorgsamer Mälsigung der Hitze schäumt die Masse bis kurz vor dem Ende der Operation nur sehr wenig auf. Das Uebergehende besteht aus einer wäßrigen, stark mit schwefliger Säure beladenen Flüssigkeit, und einem auf dieser schwimmenden gelblichen Oel, am Volume ungefähr ein Viertel des angewandten Essiggeistes betragend. Diefes wird abgegossen, gut gewaschen, um es von schwefliger Säure zu befreien, und darauf destillirt, erst im Wasserbade, um eine geringe Menge noch anhängenden Essiggeistes zu vertreiben, und dann ohne dieses Bad, wo dann reines *Mesitylën* übergeht. Die Destillation darf jedoch nicht zu weit getrieben werden, da eine Substanz beigemischt ist, die, obwohl weniger flüchtig als das *Mesitylën*, sonst die letzten Antheile desselben verunreinigen

geist und *Essiggeistäther* gebraucht, als daraus wenigstens kein Mißverständniß entspringen kann, was der Fall seyn würde, wenn man z. B. den *Mesit* anwenden wollte, da derselbe neuerlich von den HH. Weidmann und Schweizer wieder in der ursprünglichen Bedeutung gebraucht worden ist (Ann. Bd. XXXXIII S. 616). Die Namen: *Mesitylën*, *Mesityl* u. s. w., werden wohl für das Erste zu keinen Irrungen Anlaß geben.

P.

würde. Das Mesitylën wird nun 24 Stunden lang mit wohlgetrocknetem Chlorcalcium digerirt, abgegossen, und abermals destillirt.

Reines Mesitylen ist farblos, sehr leicht, siedet bei 276° F., besitzt einen höchst charakteristischen milden Knoblauchgeruch, brennt mit heller, weißer und stark rufsender Flamme, wird nicht von Alkalien angegriffen, giebt aber mit Schwefelsäure, Salpetersäure und Chlor Producte, die weiterhin beschrieben werden sollen. Die Analyse lieferte folgende Resultate:

I.	0,220	gaben	0,206	Wasser u.	0,717	Kohlensäure
II.	3,129	-	0,315	-	1,054	-
III.	0,248	-	0,236	-	0,788	-

Hieraus ergibt sich:

	I.	II.	III.	At.	Berechnet.
Kohle	90,14	88,59	90,08	6	90,19
Wasserstoff	10,39	10,29	10,55	8	9,81
	<u>100,53</u>	<u>98,88</u>	<u>100,63</u>		<u>100,00.</u>

Das Mesitylën ist also Essiggeist weniger zwei Atome Wasser, $C_6H_{12}O_2 - H_4O_2 = C_6H_8$, und verhält sich zum Essiggeist wie ölbildendes Gas zum Alkohol.

II. *Mesityloxyd* (Essiggeistäther). Es wird, bei Einwirkung der Schwefelsäure auf Essiggeist, immer zuerst gebildet, aber, wenn die Hitze steigt, durch die Säure wieder zerstört, die ihm allen Sauerstoff als Wasser entzieht und es in Mesitylën überführt. Mischt man gleiche Volume Schwefelsäure und Essiggeist, stellt das Gefäß in kaltes Wasser, um jede Steigerung der Temperatur und Entwicklung von schwefliger Säure möglichst zu verhüten, setzt, wenn die dunkelbraune Mischung ganz kalt geworden ist, das Doppelte ihres Volums Wasser hinzu und läßt sie nun einige Zeit stehen, so scheidet sich an der Oberfläche allmählig eine dickliche Flüssigkeit aus, welche mit der Pipette entfernt und durch Destillation mit etwas Kalk gereinigt werden kann. Diese läßt sich durch

Rectification in Portionen von verschiedener Flüchtigkeit zerlegen. Meistens besteht sie aus Mesitylën; allein sie enthält auch eine Portion von der zuvor erwähnten festen Substanz, und eine Flüssigkeit, die flüchtiger als Mesitylen ist und den Essiggeistäther darstellt.

Im nächsten Paragraph wird gezeigt werden, wie man Mesitylchlorid leicht in Menge erhalten kann. Dieses löst man in Alkohol, setzt Kali hinzu, bis die Flüssigkeit stark alkalisch geworden, erwärmt sie und fügt nun das Sechs- bis Achtfache ihres Volums an Wasser hinzu. Sogleich scheidet sich ein gelbes Oel in großer Menge ab und die Flüssigkeit enthält Chlorkalium. Diefes Oel wird, zur Trocknung, auf Chlorcalcium gegossen, und dann rectificirt, um es von Essiggeist und einer Spur Mesitylën zu befreien; jener geht zuerst, dieses zuletzt über. Bei dieser Reaction geht das Chlor vom Mesityl zum Kalium, und der Sauerstoff des Kali nimmt seine Stelle ein.

So gereinigt ist der Essiggeistäther klar, sehr flüssig, farblos und aromatisch, der Pfeffermünze ähnlich riechend; er brennt mit sehr leuchtender, etwas rufsender Flamme und siedet bei 248° F. Seine Verbindungen werden weiterhin beschrieben werden. Seine Zusammensetzung ergab sich aus folgenden Analysen:

- I. 0,610 gaben 0,582 Wasser u. 1,628 Kohlensäure
 II. 0,433 - 0,410 - - 1,139 - -

Diefs giebt:

	I.	II.	At.	Berechnet.
Kohle	73,60	72,72	6	73,88
Wasserstoff	10,59	10,52	10	10,05
Sauerstoff	15,81	16,76	1	16,07
	100,00	100,00		100,00.

III. *Mesitylchlorid*. Es ganz rein zu erhalten, ist ungemein schwer. Mischt man Salzsäure mit Essiggeist, so wird die Mischung dunkelbraun, und, wenn man sie

destillirt, geht der Essiggeist fast unverändert über. Leitet man salzsatures Gas in Essiggeist, so wird es rasch und in großer Menge absorbirt, die Lösung wird dunkelbraun, sehr sauer und dicht. Um nur zwei Unzen Gas zu zersetzen, bedarf es eines mehrtägigen, ununterbrochenen Hineinleitens von Gas. Wäscht man die dann erhaltene dunkle, schwere Flüssigkeit mit Wasser, worin sie zu Boden sinkt, so wird eine große Menge Salzsäure in Freiheit gesetzt, und wenn man nun die Flüssigkeit erst mit Bleioxyd und darauf mit Chlörcalcium digerirt, hat man unreines Mesitylchlorid. Dieses sinkt in Wasser rasch unter, ist immer dunkel gefärbt, wirkt, frisch bereitet, zwar nicht auf Lackmuspapier, wird aber schon nach einer Nacht so sauer, daß es dicke Dämpfe von Salzsäure ausstößt; dabei wird es sehr dunkelbraun und undurchsichtig, und, wenn man es erhitzt, braust es von entweichendem Chlorwasserstoffgas auf. Destillirt man es, so wird eine große Menge dieses Gases in Freiheit gesetzt, und das Destillat schwimmt auf Wasser, wegen des Gehalts an Essiggeist und Essigäther. Es ist also unmöglich diesen Körper durch Destillation zu reinigen; Drei Analysen zeigten, daß das so erhaltene Mesitylchlorid sehr unrein sey, eine bedeutende Menge Mesityloxyd und Essiggeist enthalte.

Reines Mesitylchlorid läßt sich durch Einwirkung von Phosphorchlorid auf Essiggeist erhalten. Man setzt das erstere zu dem letzteren, mit dem, wenn er nicht ganz wasserfrei ist, sogleich eine lebhafte Reaction eintritt. Man setzt Wasser tropfenweis hinzu, und stellt das Gefäß in kaltes Wasser, um das Aufbrausen zu mäßigen. Wenn, dem Gewichte nach, ungefähr zwei Theile Phosphorchlorid gegen einen Theil Essiggeist angewandt worden sind, hat man drei bis vier Volume Wasser hinzusetzen. Es setzt sich dann eine schwere, schwach gefärbte Flüssigkeit ab, welche mit möglichst wenig Wasser gewaschen, und dann auf frisch geschmolzene Stücke

von Chlorcalcium geschüttet wird. Da sie kein Chlorcalcium löst, so braucht sie bloß abgegossen zu werden; eine Destillation würde sie wieder in Salzsäure und Mesitylën zerlegen. Ungeachtet aller Sorgfalt bei diesem Proceß ist es übrigens sehr schwer, das Mesitylchlorid frei von Essiggeist und Essiggeistäther zu erhalten. Nur eine, nämlich die folgende Analyse lieferte mit der Theorie übereinstimmende Resultate.

0,483 gaben 0,294 Wasser und 0,826 Kohlensäure.
— 0,673 gaben 1,252 Chlorsilber. Hieraus folgt:

	Gefunden.	At.	Berechnet.
Kohle	47,27	6	47,66
Wasserstoff	6,67	10	6,19
Chlor	45,88	2	45,85
	<hr/> 99,82		<hr/> 100,00.

IV. *Mesityljodid*. Behandelt man Jod, Phosphor und Essiggeist genau so, wie man Jodäther aus Alkohol macht, so geschieht die Reaction ohne Abscheidung von Kohle, aber unter Entwicklung einer ungeheuren Menge jodwasserstoffsäuren Gases, und es destillirt eine sehr schwere, durch Jod tief gefärbte Flüssigkeit, die fast ganz wie Jodäther riecht. Die rückständige Flüssigkeit in der Retorte ist durch Beimischung einer kleinen Menge einer gelben Substanz, die sich in Flitterchen, gleich dem Jodblei, absetzt, schwach gelb gefärbt, und gesteht beim Erkalten zu einer faserigen Masse aus seidenartigen Krystallen. Das Destillat, durch Waschen mit Wasser von anhängender Jodwasserstoffsäure befreit, ist noch durch Jod gefärbt, von dem sie durch etwas Kaliwasser befreit werden kann. Bald färbt sie sich aber wieder, indem sich erst Jod und dann Kohle absetzt, während Jodwasserstoff entweicht. Diese Zersetzung geschieht gleich schnell, das Mesityljodid mag mit Wasser in Berührung seyn oder nicht. Immer ist das Product außerordentlich unrein, gemengt mit Essiggeist, Essiggeist-

äther und zuweilen mit Mesitylën; es kann nicht durch Destillation gereinigt werden, da es dadurch eine theilweise Zersetzung in Mesitylën und Jodwasserstoffsäure erfährt.

Folgende Methode gab zuweilen ein Product, dessen Zusammensetzung besser mit der Theorie stimmte, als das durch Destillation erhaltene. Eine kleine Menge Jod wird in eine Glasröhre gebracht, etwa das doppelte Volum Essiggeist darauf gegossen und nun ein Stück Phosphor hineingethan. Man unterstützt von Zeit zu Zeit die Reaction durch Hitze, setzt darauf Wasser hinzu und schüttelt Alles durcheinander; sogleich scheidet sich eine Quantität Mesityljodid ab, das reiner als das durch Destillation erhaltene ist. Die theoretische Zusammensetzung des Mesityloxyds in 100 ist: Kohle 21,9, Wasserstoff 2,9, Jod 75,2, entsprechend der Formel $C_6H_{10}J_2$.

Wird Mesitylchlorid mit einer Auflösung von Schwefelkalium (*Sulph-hydrate of Potassium*) in Alkohol destillirt, so erhält man eine gelbe Flüssigkeit, leichter als Wasser, die noch viel unverändertes Mesitylchlorid, nebst etwas Essiggeistäther enthält, aber einen starken unangenehmen Geruch besitzt, und allmähig Schwefel absetzt. Wahrscheinlich kann auf diese Weise ein *Mesitylsulfid* dargestellt werden.

V. *Verbindungen des Mesityläthers mit Sauerstoffsäuren.* Vermischt man Essiggeist mit dem doppelten Gewicht an Vitriolöl, so wird die Masse sehr heiß und dunkelbraun, während viel schwefligsaures Gas entweicht. Nach dem Erkalten verdünnt man die Flüssigkeit mit dem 2- oder 3fachen Volum Wasser, und neutralisirt sie durch eine Base. Bei Anwendung von kohlensaurem Kalk, Baryt oder Bleioxyd, entstehen lösliche Salze. Nimm man eine geringere Menge Schwefelsäure, so erhält man ähnliche Salze; allein die mit der unorganischen Base verbundene Substanz ist dann nicht Bisulphat, sondern Sulphat von Mesitylën. Es scheint selbst,

dafs die Salze des Protosulphats vorzugsweise gebildet werden, da sie zuweilen entstanden, wenn, um Bisulphat zu bilden, eine grofse Menge Vitriolöl angewandt wurde. Das Sulphat heifse: *Mesitylschwefelsäure* (Sulpho-mesitylic-Acid), und das Bisulphat: *Mesityldoppelschwefelsäure* (Persulpho-mesitylic-Acid).

VI. *Mesityldoppelschwefelsaurer Kalk* wird beim Abdampfen als eine zerfliefsliche körnige Masse mit eingemengten kleinen Prismen erhalten, kann ohne Schwärzung vollständig getrocknet werden, und verliert dabei ein Atom Krystallwasser. Stark erhitzt, fängt es Feuer, schwärzt sich und hinterläfst nach der Verbrennung einen weissen, sehr schwach alkalisch reagirenden Rückstand. Dabei wird nichts von einer Säure entwickelt.

0,529 des Salzes, im Platintiegel mit etwas Salpetersäure erhitzt, zersetzten sich ruhig, und hinterliessen 0,373 oder 70,50 Procent ganz weissen schwefelsauren Kalks. — 0,972 gaben 0,292 Wasser und 0,651 Kohlensäure, d. h. 3,33 Proc. Wasserstoff und 18,52 Proc. Kohle:

Die Formel:

gibt:

$2\text{SO}_3 =$	1002,330	40,95	} 70,02 Gyps
$2\text{CaO} =$	712,038	29,07	
$\text{C}_6 =$	458,625	18,76	
$\text{H}_{12} =$	74,880	3,06	
$\text{O}_2 =$	200,000	8,16	
	<hr/> 2447,873	<hr/> 100,00	

ist also offenbar die richtige.

VII. *Mesityldoppelschwefelsaurer Baryt* ist ganz neutral, krystallisirt in perlmutterartigen Tafeln, wird, bei Erhitzung, braun, verkohlt und hinterläfst schwefelsauren Baryt. 0,430 gaben 0,337 oder 78,4 Proc. schwefelsauren Baryt. Die Formel:

gibt

giebt:

$$\begin{array}{rcl}
 2\text{SO}_3 & = 1002,330 = 27,5 & \\
 2\text{BaO} & = 1913,760 = 52,5 & \left. \vphantom{\begin{array}{l} 2\text{SO}_3 \\ 2\text{BaO} \end{array}} \right\} 80,0 \\
 \text{Mesityloxyd} & = 621,025 = 16,7 & \\
 \text{Wasser} & = 112,480 = 13,3 & \\
 \hline
 & 3649,595 & 100,0.
 \end{array}$$

Weiter ward es nicht analysirt. Das Bleisalz scheint sehr zerfließlich und unkrystallisirbar zu seyn; analysirt ward es nicht.

VIII. *Mesitylschwefelsaurer Kalk* wird im Allgemeinen gebildet, wenn die dem Essiggeist hinzugefügte Menge Vitriolöl kleiner ist, als die Entstehung der vorbergehenden Salzklasse erfordert, z. B. wenn 2 Volumen Essiggeist mit 1 Vol. Vitriolöl vermischt werden. Ist die Lösung sehr concentrirt, so bildet sich beim Erkalten eine Masse kleiner Krystalle, die denen des früheren Salzes ähneln, aber in der Zusammensetzung von ihnen verschieden sind.

0,625 dieses Salzes im Platintiegel vorsichtig erhitzt, bis keine Wasserdämpfe mehr entwichen, verloren 0,045 oder 7,2 Proc. Wasser, und hinterließen 0,580 eines ganz weißen Rückstands. Dieser in Wasser gelöst, mit klee-saurem Ammoniak gefällt, der klee-saure Kalk gesammelt und mit dem Filter verbrannt, gab 0,244 kohlen-sauren Kalks, worin 0,1374 oder 23,7 Proc. reinen Kalks. — Bei Erhitzung dieses Salzes mit Salpetersäure geschieht die Zersetzung, wegen rascher Verbrennung, mit einer schwachen Explosion, welche immer etwas von dem leichten Gypsrückstand zum Tiegel hinausschleudert; der Rückstand ist jedoch ganz neutral, und freie Schwefelsäure geht nicht fort. In zwei Versuchen der Art betrug der rückständige Gyps, obwohl etwas verloren ging, 47 und 53 Procent.

0,765 des getrockneten Salzes gaben 0,304 Wasser

und 0,848 Kohlensäure, in 100 also 4,40 Wasserstoff und 30,29 Kohle.

Die Formel $\text{SO}_3 + \text{C}_6\text{H}_{10}\text{O} + \text{CaO}$ giebt:

$\text{SO}_3 =$	501,165	33,8
$\text{CaO} =$	356,019	24,1
$\text{C}_6 =$	458,625	31,0
$\text{H}_{10} =$	62,400	4,2
$\text{O} =$	100,000	6,9
	<hr/>	<hr/>
	1478,209	100,0.

Die erhaltenen 7,2 Proc. Krystallwasser entsprechen einem Atom. Die Formel für die Krystalle ist also:

Ein Umstand, durch welchen die oben beschriebenen Salze in der Analogie von den weinschwefelsauren, methylschwefelsauren und naphthalinschwefelsauren abweichen, ist der, dafs die Quantität der unorganischen Base hinreichend ist, die Gesamtmenge der Schwefelsäure zu neutralisiren.

Durch Zersetzung des mesitylschwefelsauren und mesityldoppelschwefelsauren Baryts, mittelst Schwefelsäure, bekam man Flüssigkeiten, die, erbitzt, stark nach Mesityläther zu riechen begannen und freie Schwefelsäure enthielten. Noch weiter abgedampft, ward die Lösung schwarz und schweflige Säure entwich. Es scheint demnach, dafs beide Mesitylschwefelsäuren löslich sind in Wasser, aber es gelang nicht, sie zu isoliren.

Zugleich ersieht man, dafs ein mesityldoppelschwefelsaures Salz betrachtet werden kann als eine Verbindung von einem mesitylschwefelsauren und einem schwefelsauren von derselben Basis. So ist:

gleich mit:

woraus zugleich erhellt, dafs die Schwefelsäure ihr volles Sättigungsvermögen behält.

IX. *Mesityl-unterphosphorige Säure.* Von dieser, bis dahin in der organischen Chemie ohne Analogie dastehenden Säure wurde blofs das Barytsalz untersucht, dessen Eigenschaften und Zusammensetzung indess so charakteristisch sind, dafs an seiner wahren Natur kein Zweifel bleiben kann.

Destillirt man, zur Bereitung von Mesityljodid, ein Gemisch von Jod, Phosphor und Essiggeist, so bleibt, falls etwas Phosphor in Ueberschufs ist, eine dicke Flüssigkeit zurück, die beim Erkalten zu einer Masse amianth-ähnlicher Krystalle gesteht. Die Zersetzung geht ohne Abscheidung von Kohle vor sich; die einzigen Producte sind: unreines Mesityljodid, die weissen, faserigen Krystalle und eine sehr geringe Menge einer gelben Substanz, von der hernach ein Weiteres. Die Krystalle lösen sich im Wasser zu einer farblosen Flüssigkeit, die zugleich sehr sauer und stark bitter schmeckt. Neutralisirt mit kohlensaurem Baryt, giebt die Flüssigkeit ein unlösliches und ein lösliches Salz. Die Lösung ist fast bis zur Trockne abzdampfen und dann erkalten zu lassen, wo sie eine krystallinische Masse bildet. Diese hat man mit starkem Alkohol zu kochen, welcher eine Quantität Jodbarium löst, entstanden aus der Jodwasserstoffsäure, mit welcher die Krystalle in der Retorté verunreinigt waren. Das Kochen mit Alkohol mufs so lange wiederholt werden, bis der Salzzrückstand bei Befeuchtung mit Salpetersäure keine Spur von Jöd giebt. Dann kann er als rein betrachtet werden; da er, obwohl zu verschiedenen Zeiten bereitet, immer dasselbe analytische Resultat lieferte. Das Salz erscheint als eine Masse kleiner, weifser, krystallinischer Körner von stärmehlartigem Aussehen, die neutral reagiren. Erhitzt fängt es Feuer, brennt mit reiner Phosphorflamme und stöfst dicke Dämpfe von Phosphorsäure aus; wenn kein Phosphor mehr ausgegeben wird, ist der Rückstand schwarz, allein weiter erhitzt, hinterläfst er weissen phosphorsauren

Baryt. Mit Salpetersäure befeuchtet und erhitzt, findet eine sehr heftige Reaction statt, und wenn man nicht große Vorsicht anwendet, wird ein Theil des Materials aus dem Gefäße geschleudert. Jedenfalls geht etwas Phosphor verloren, da er in Gasform entweicht. Wenn man dieß Salz einmal in fester Gestalt erhalten hat, löst es sich sehr schwierig wieder im Wasser, wiewohl zwischen dem sich lösenden und dem ungelösten Theil kein merkbarer Unterschied in der Zusammensetzung aufzufinden ist.

0,700 des Salzes wurden, mit Salpetersäure befeuchtet, in einem Platintiegel sehr vorsichtig durch Hitze zer setzt. Die Wirkung war heftig, doch ohne etwas herauszuschleudern. Der Rückstand, mit Salpetersäure behandelt, bis er weiß war, wog 0,520 oder 74,3 Proc. Er ward in Salpetersäure gelöst und die Lösung durch schwefelsaures Natron gefällt. Es entstanden 0,467 schwefelsauren Baryts, entsprechend 43,8 Baryt von 100 Salz.

0,368 Salz, ähnlich behandelt, gaben 0,277 Rückstand, und diese wiederum 0,247 oder 67,1 Proc. schwefelsauren Baryts, enthaltend 44,0 Baryt.

I. 0,469 Salz gaben 0,169 Wasser und 0,346 Kohlensäure, d. h. in Hundert 4,00 Wasserstoff und 20,40 Kohle.

II. 0,566 Salz gaben 0,186 Wasser und 0,399 Kohlensäure, d. h. in Hundert 3,65 Wasserstoff und 19,49 Kohle.

Die Eigenschaften und die analytischen Resultate dieses Salzes können durch zwei Formeln erklärt werden. Nach der einen ist der Phosphor halb als Phosphorsäure und halb als Phosphorwasserstoff in dem Salz enthalten, und dieses wäre wasserfrei. Nach der andern ist aller Phosphor als unterphosphorige Säure zugegen, und das Salz enthält ein Atom chemisch gebundenen Wassers, das bei keiner Temperatur, die nicht eine vollstän-

dige Zersetzung herbeiführt, ausgetrieben werden kann.
Diese Formeln sind:

welche geben:

I.			II.		
2P_2	= 784,62	17,6	P_2	= 392,310	18,0
2BaO	= 1913,76	42,7	BaO	= 956,880	43,8
C_{12}	= 917,25	20,5	C_6	= 458,625	21,0
H_{26}	= 162,24	3,6	H_{12}	= 74,880	3,5
O_7	= 700,00	15,6	O_3	= 300,000	13,7
<hr/>			<hr/>		
4477,87 100,0			2182,695 100,0.		

Die letztere ist wohl die wahrscheinlichere. Wir haben, selbst im unorganischen Reich, nur sehr wenig Beispiele vom Ersatz des Wassers durch Phosphorwasserstoff, ersteres mag als Base oder als Krystallwasser zugegen seyn, und das Verhältniß des Sauerstoffs der beiden Oxyde zu dem der Phosphorsäure ist nicht das gewöhnliche in den Phosphaten. Dagegen giebt die zweite Formel die Zusammensetzung eines basischen unterphosphorigsauren Salzes, welches sich durch Zusatz von vier Atomen Sauerstoff in ein gewöhnliches phosphorsaures verwandeln würde, wobei der Sauerstoff der Basen sich zu dem der Säure wie 3 : 5 verhielte.

X. *Mesitylphosphorsäure*. Wenn man glasige Phosphorsäure mit ihrem gleichen Gewicht Essiggeist vermischt, so entwickelt sich bedeutend Hitze und die Mischung wird dunkelbraun. Bei Neutralisirung der Flüssigkeit mit einer Base wird ein lösliches Mesitylphosphat erhalten, doch in sehr geringer Menge. Das mesitylphosphorsaure Natron krystallisirt in feinen rhomboidalen Tafeln, die an der Luft, durch Verlust von einer gewissen Menge Wasser, opak werden. Erhitzt, schmelzen sie in ihrem eigenen Krystallwasser, und hinterlassen eine weiße Masse, die, stärker erhitzt, sich aufbläht,

schwarz wird, und endlich brennt, mit Zurücklassung von weißem phosphorsauren Natron.

Wegen geringen Vorraths von diesem Salz konnte es nicht weiter als durch Bestimmung des Wassers und des phosphorsauren Salzes zerlegt werden. 0,379 krytallisirten Salzes vorsichtig erhitzt, bis keine Wasserdämpfe mehr erschienen, wogen 0,295; darauf geglüht, blieben 0,185 phosphorsaures Natron zurück. Hienach hat man:

	Gefunden.	Berechnet.
Phosphorsaures Natron	48,8	49,7
Essiggeist	29,0	28,4
Natron	22,2	21,9
	<hr/> 100,0	<hr/> 100,0.

Letzteres nach der Formel:

Da ein Atom Wasser mit dem Mesityläther zurückblieb, so kann man annehmen, die Phosphorsäure sey verbunden mit drei Atomen Base und fünf Atomen Krystallwasser, entsprechend der Formel:

V o m P t e l e y l.

Im Laufe der vorstehenden Untersuchung entdeckte der Verf. Verbindungen eines Kohlenwasserstoffs, bestehend aus C_6H_6 , der in eben solcher Beziehung zum Mesitylën, C_6H_8 , steht, wie das Acetyl, C_4H_6 , zum Aetherin, C_4H_8 . Diesen Kohlenwasserstoff nennt der Verfasser *Pteleyl*, von $\pi\tau\epsilon\lambda\eta$, *ulmus*, weil er auch in der *Ulmsäure* $5(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3)$ enthalten ist. Das Mesitylën wäre darnach ein Pteleylhydrür $= \text{C}_6\text{H}_6 \cdot \text{H}_2$, wie das Aetherin ein Aethylhydrür $= \text{C}_4\text{H}_6 \cdot \text{H}_2$. Bis jetzt gelang es indess noch nicht, das Pteleyl zu isoliren.

XI. *Pteyleylchlorid*. Leitet man einen Strom trocknen Chlorgases in reines Mesitylën, so wird er, unter Entwicklung vieler Hitze und unter starkem Aufbrausen, von entweichendem salzsauren Gase reichlich absorhirt. Bei fortdauerndem Hineinleiten fangen kleine Nadeln an sich am Rande der Flüssigkeit zu bilden, und zuletzt gesteht die ganze Masse zu solchen spiefsigen Krystallen. Diese müssen in kochendem Aether gelöst werden, aus dem sie beim Erkalten in glänzend weißen vierseitigen Prismen anschiefsen, während der Ueberschuß vom Mesitylën gelöst bleibt. Sie erfordern zu ihrer Reinheit eine mehrmalige Auflösung und Umkrystallisirung, und müssen zuletzt zwischen Flietspapier, nicht an der Luft, getrocknet werden. Sie ähneln sehr den Krystallen des käuflichen schwefelsauren Chinins. Sie sind unlöslich in Wasser, werden von einer wäfsrigen oder alkoholischen Kali-Lösung nicht angegriffen, sind ohne Zersetzung flüchtig, doch erst in hoher Temperatur, und lassen sich in einer Atmosphäre von trockenem Ammoniak ohne Veränderung sublimiren.

0,352 dieser Krystalle, verbrannt, gaben 0,145 Wasser und 0,615 Kohlensäure, also in Hundert 4,00 Wasserstoff und 50,66 Kohle. Der Rest ist nothwendig Chlor.

0,549 anderer, abermals aus Aether krystallisirter Krystalle gaben 0,215 Wasser und 0,976 Kohlensäure, also in Hundert 4,34 Wasserstoff und 49,15 Kohle.

Diese Resultate stimmen mit der Formel $C_6H_6Cl_2$, welche giebt:

Kohle	48,87	} 100
Wasserstoff	3,99	
Chlor	47,14	

Der Körper ist also gebildet, indem im Mesitylën, C_6H_8 , zwei Atome Wasserstoff durch zwei Atome Chlor ersetzt wurden; das hypothetische Radical C_6H_6 blieb dabei ungeändert.

XII. *Pteyleyljodid*. So nennt der Verfasser eine

Substanz, die er nie in hinlänglicher Menge erhalten konnte, um sie zu analysiren, die er aber nach ihren Eigenschaften für diese Verbindung halten mußte.

Mesitylën löst Jod in großer Menge zu einer tief-rothen Flüssigkeit, die sich, wochenlang im Sonnenschein gestellt, nicht verändert, auch ohne Veränderung destillirt werden kann. Diese Reaction giebt also kein Resultat.

Wenn Jod, Phosphor und Essiggeist, behufs der Darstellung von Mesityljodid, zusammen destillirt werden, so entweicht, wie schon erwähnt, viel Jodwasserstoffgas, und mit unreinem Mesityljodid geht viel Jod über, während in der Retorte faserige Krystalle von mesityl-unterphosphoriger Säure zurückbleiben, gemengt mit goldfarbenen Schüppchen, die krystallisirtem Jodblei ähnlich sehen. Bei Lösung der mesityl-unterphosphorigen Säure in Wasser bleiben die Schüppchen zurück, können abfiltrirt und getrocknet werden, wo sie dann ihren Glanz verlieren und ein goldgelbes Pulver darstellen. Diefes Pulver ist unlöslich in Wasser, löst sich aber in Aether, daraus in glänzenden Flitterchen sich abscheidend, welche an der Luft wieder matt werden. Es ist flüchtig, doch erst nahe bei Glühhitze. Vorsichtig erhitzt, sublimirt es unverändert und bildet ein glänzend goldfarbnes Sublimat. Streicht aber der Dampf durch einen zuvor sehr erhitzten Theil der Röhre, so wird daselbst Kohle abgelagert und viel Jod in Freiheit gesetzt. — Um diese Substanz zu bilden, wurden Pteyleylchlorid und Bleijodid zusammen erhitzt; allein das Chlorid sublimirte größtentheils unverändert, und es bildeten sich nur Spuren der gesuchten Substanz.

Diese Substanz hat offenbar viele Aehnlichkeit mit dem Jodoform, sowohl im Ansehen, als in Farbe und im Verhalten zu Alkohol, Wasser und Aether; allein in seiner Beständigkeit bei Erhitzung weicht es völlig von diesem ab. Dumas sagt, und ich habe dies bestätigt

gefunden: *„A une temperature peu elevee, insuffisante pour charbonner le papier, il se decompose en jode, l'acide hydriodique et charbon.“* Uebrigens ist zu bemerken, daß das Formyl, das Radical des Jodoforms, polymer ist mit dem Pteyleyl; ersteres ist C_2H_2 , letzteres C_6H_6 .

Der Umstand, daß diese Substanz durch Einwirkung von Jod auf eben entstehendes Mesitylën gebildet wird, und sie in ihren Eigenschaften dem Pteyleylchlorid sehr nahe kommt, veranlafste, sie als Pteyleyljodid zu betrachten, zusammengesetzt nach der Formel: $C_6H_6J_2$, welche in Hundert giebt 22,17 Kohle, 1,75 Wasserstoff und 76,08 Jod.

XIII. *Salpetrigsaures Pteyleloxyd.* Destillirt man Essiggeist mit Schwefelsäure und Manganhyperoxyd, so geht er unverändert über, falls die Säure verdünnt ist; ist sie aber concentrirt, so entstehen bloß Mesitylën und Spuren von Mesityl - Aether. Das Manganhyperoxyd bleibt also bei der Action aufser Spiel, und Essiggeist und Säure wirken in schon beschriebener Weise auf einander.

Mischt man reinen Essiggeist mit der Hälfte seines Volumens an starker Salpetersäure und erwärmt die Mischung, so findet ein sehr heftiges Aufbrausen statt, wobei eine große Menge rother Dämpfe entweicht. Erhitzt man die Mischung, um sie zu destilliren, so steigert sich die Zersetzung bis zu einer Explosion, so daß bei zwei dergleichen Versuchen die Retorte zersprengt wurde. Bei Anwendung von verdünnter Salpetersäure findet nur eine schwache Reaction statt, und das Destillat besteht aus unzersetzttem Essiggeist. Wenn man dagegen das Gemisch von Essiggeist und starker Salpetersäure bis zum Beginn des Aufbrausens erwärmt, dann durch Eintauchen des Gefäßes in kaltes Wasser die Reaction verzögert, wiederum etwas erwärmt und erkaltet, dieses fünf bis sechs Mal wiederholt, und endlich das Ganze mit dem fünf- bis 6fachen Volume Wasser vermischt, so setzt sich eine schwere, blafgelbe Flüssigkeit

ab, welche man durch Waschen mit Wasser von aller anhängenden Säure befreien, und dann durch Digestion mit einigen Stückchen Chlorcalcium trocknen kann. So erhalten, ist die Flüssigkeit eine variable Mischung von zwei Substanzen, von denen die eine dünnflüssig, die andere fast halbflüssig ist. Die Menge der letzteren ist desto größer, je mehr rothe Dämpfe fortgingen; die erstere waltet dagegen vor, wenn das Wasser vor dem weiteren Fortschritt der Zersetzung zugesetzt ward. Keine kann auf solche Weise rein erhalten werden, aber ihre Natur läßt sich doch mit hinlänglicher Sicherheit ermitteln.

Die leichtere und dünnflüssige Flüssigkeit ist schwerer als Wasser und wird von diesem allmählig zersetzt. Alkalien lösen sie mit dunkelbrauner Farbe, und Papier in diese Lösung getaucht, brennt, nach dem Trocknen, wie Zündschwamm. Geruch und Geschmack sind durchdringend, aber süßlich. Im Wasserbade erhitzt, zeigt es keine Verdampfung. In die Flamme einer Lampe gebracht, zersetzt es sich mit einer so heftigen Explosion, daß eine mäßige Quantität schon den Apparat zertrümmert. Die Producte sind rothe Dämpfe von salpetriger Säure, gemischt mit einem weissen, sehr schweren Dampf, und der Boden der Retorte ist mit einem starken Absatz von Kohle bekleidet.

Wegen dieser Eigenschaften kann die Substanz nicht durch Destillation gereinigt und mit sicheren Resultaten zerlegt werden. Verschiedene Analysen derselben gaben, wegen Beimischung der dickeren Flüssigkeit, nie genau dasselbe Resultat, doch blieb das Verhältniß zwischen Kohle und Wasserstoff immer fast constant.

Die Flüssigkeit mit dem größten Kohlengehalt gab in Hundert 50,43 Kohle und 4,53 Wasserstoff. Die mit dem kleinsten 44,57 Kohle und 4,02 Wasserstoff. In ersterer ist das Atomenverhältniß $C : H = 6 : 6,34$, in letzterer $= 6 : 6,64$. In beiden Flüssigkeiten ist also

C : H nahe = 6 : 6. Auch ist gewiß, daß die dünnflüssige Flüssigkeit den Stickstoff als salpetrige Säure enthält, entsprechend der Formel:

die auf 100 giebt 42,8 Kohle, 3,5 Wasserstoff, 16,5 Stickstoff und 37,2 Sauerstoff. Die Bildung dieses Körpers geschieht wahrscheinlich so, daß erst eine Verbindung von Salpetersäure und Mesityloxyd entsteht, die darauf Wasser verliert, entsprechend der Formel:

XIV. *Mesityl-Aldehyd*. Es ist die eben erwähnte dickflüssige Flüssigkeit, welche sich indess auf diese Weise nicht rein erhalten läßt. Dagegen erhält man es ganz rein, wenn man Mesitylën mit Salpetersäure kocht, so lange noch eine Einwirkung stattfindet, darauf das Product mit Wasser wäscht und über Chlorcalcium trocknet. Es ist eine röthlichgelbe, dicke und schwere Flüssigkeit von süßlichem, durchdringendem Geruch, schwer löslich in Wasser, aber augenblicklich und mit gelbbrauner Farbe in Alkalien. Es absorbirt trocknes Ammoniak sehr rasch, eine braune, wie Harz aussehende Masse bildend, welche sich in Wasser löst. Vorsichtig abgedampft, liefert diese Lösung Krystalle von Mesityl-Aldehyd-Ammoniak. Mit salpetersaurem Silber vermischt, bewirkt dieselbe Lösung sogleich einen gelben Niederschlag, welcher, in der Flüssigkeit erhitzt, allmählig schwarz wird, doch so nur eine unvollständige Reduction erleidet. Setzt man dagegen einen Tropfen Kaliwasser hinzu, so wird das ausgeschiedene Silberoxyd sogleich reducirt, und das Metall setzt sich als ein schwarzes Pulver theils zu Boden, theils an die Seiten der Röhre. Ein Silber Spiegel, wie bei der Reduction aus gewöhnlichem Aldehyd, wird niemals gebildet. Wahrscheinlich entsteht hierbei aber eine Säure mit Pteyleyl zum Radical.

A. 0,385 dieses Aldehyds analysirt, gaben 0,243 Wasser und 0,918 Kohlensäure. — B. 0,410 einer an-

deren Portion, gaben 0,266 Wasser und 0,943 Kohlen-
säure.

Hienach hat man:

	<i>A.</i>	<i>B.</i>	Berechnet.	Atome.
Koble	65,95	63,70	64,8	6
Wasserstoff	7,00	7,22	7,0	8
Sauerstoff	27,05	29,08	28,2	2
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00	<hr/> 100,0.	

Die Bildung dieses Körpers erklärt sich demnach
leicht, aus Essiggeist:

$C_6H_{12}O_2 + N_2O_3 - H_4O_2 - N_2O_3 = C_6H_8O_2$,
aus Mesitylën:

wo in beiden Fällen N_2O_3 abgeschieden wird.

Da $C_6H_8O_2 = C_6H_6O + H_2O$, so ist das Mesi-
tyl-Aldehyd ein Hydrat vom Pteleyloxyd.

XV. *Mesitylchloral*. Es ist das bei Einwirkung
von Chlor auf Essiggeist gebildete schwere Oel, welches
Liebig sehr genau beschrieben und analysirt hat. Die
Reaction beider Körper ist mit reichlicher Entwicklung
von salzsaurem Gase begleitet; wenn diese ganz aufge-
hört hat, muß man die Flüssigkeit, zur Austreibung des
noch gelösten Gases, kochen und darauf über Chlorcal-
cium trocknen. Sie kocht bei 260° F., kann aber schwer-
lich ohne Zersetzung destillirt werden, da sie dabei dun-
kelbraun und trübe wird, und salzsaures Gas ausgiebt.
Sie greift Nase und Augen heftig an, erregt mehrtägiges
Thränen, zieht auf der Hand Blasen, vollkommen wie
die von Kanthariden, und noch schwerer zu heilen,
wie sie.

A. 0,930 dieses Chlorals gaben 0,251 Wasser und
0,958 Kohlensäure. — *B.* 0,880 gaben 2,028 Chlorsilber.

Hienach hat man:

	Gefunden.	At.	Berechnet.	At.	Berechnet.	Liebig's Analys e.
C	28,48	6 =	29,07	6 =	28,86	28,0
H	3,00	6 =	2,37	8 =	3,13	2,8
Cl	56,83	4 =	55,91	4 =	55,48	52,6
O	11,69	2 =	12,65	2 =	12,53	16,0
	<u>100,00</u>		<u>100,00</u>		<u>100,00</u>	<u>100,0.</u>

Nach der ersten Formel, $C_6H_6O_2Cl_4$ wäre die Entstehung dieses Chlorals ziemlich verwickelt, denn man hätte:

Nach der zweiten $C_6H_8O_2Cl_4$ ist sie dagegen einfach das Werk der Austauschung von 4 At. Wasserstoff gegen 4 At. Chlor, nämlich:

Die letztere hält der Verfasser daher für die wahrscheinlichere, wiewohl es sonst ungewöhnlich ist, bei der Analyse einer organischen Substanz, zumal einer chlorhaltigen, zu wenig Wasserstoff zu bekommen, wie es, nach dieser Formel, sowohl bei ihm als bei Liebig der Fall gewesen wäre.

Wenn Mesitylchloral mit halb so viel Alkali, als es zu lösen vermag, vermischt wird, so ist das Ungelöste unverändert, wie folgende zwei Analysen zeigten:

A. 0,500 des Rückstands gaben 0,164 Wasser und 0,517 Kohlensäure. — *B.* 0,774 gaben 0,241 Wasser und 0,841 Kohlensäure.

Daraus ergibt sich:

	<i>A.</i>	<i>B.</i>
Kohle	30,25	30,04
Wasserstoff	3,64	3,44.

Es ist dasselbe Verhältniß, wie vorhin. Es bildet sich also kein dem Chloroform analoger Körper.

Wenn dagegen dieses Chloral mit einem Ueberschuß von Alkali behandelt wird, so löst es sich gänzlich.

lich zu einer tief dunkelbraunen Flüssigkeit; es entsteht ein Metallchlorid und ein Salz von einer neuen Säure, dessen Zusammensetzung vielleicht $=C_6H_5O_4=C_6H_5O_3 + H_2O$, indem für das ausgeschiedene Chlor des Chlorals der Sauerstoff des Alkalis eingetreten ist. Bis fernere Untersuchungen die Natur dieser Säure genauer ermittelt haben, kann man sie *Pteleylsäure* nennen. Ihre Salze sind fast alle löslich, die von den Alkalien und alkalischen Erden gaben braune Lösungen, die nicht die reducirenden Eigenschaften der ähnlichen Verbindungen des Mesityl-Aldehyds besitzen. Diese Säure, so wie zwei andere Säuren, die durch Einwirkung des übermangansäuren Kalis auf Essiggeist entstehen (wobei anfangs ein ganz neutrales Salz erhalten wird, das bald hernach in Carbonat und ein Salz von anderer Säure zerfällt), sollen Gegenstand künftiger Abhandlungen seyn.

XI. *Ueber das Dumasin¹⁾, eine neue mit dem Kampher isomere Flüssigkeit;*
von Robert Kane.

Bei der Destillation von essigsaurem Kalk erhält man neben dem Essiggeist eine geringe Menge eines empyreumatischen Oels, von dem ich mir bei Gelegenheit meiner früheren Untersuchungen so viel, als zur Ermittlung seiner Natur erforderlich war, verschaffen konnte. Ich bereitete damals den Essiggeist aus dem käuflichen essigsauren Kalk, welcher bei der Essigsäure-Fabrication aus der trocknen Destillation des Holzes gewonnen wird. Dieser ist braun und enthält immer etwas Kalk in Ueberschuß; ich weiß daher nicht, ob das Destillat aus ganz

1) Wünschenswerth wohl ein anderer, mit den üblichen Principien unserer Nomenclatur besser harmonirender Name. P.