Untersuchungen über das Aceton; von G. Städeler.

Bd. CX, S. 17 ff. dieser Annalen hat Fittig ein Zersetzungsproduct des Acetons beschrieben, das er Paraceton nennt, und wofür er die Formel $C_6H_6O_2 + 6 \text{ aq.}$ aufstellt. Theorie und Versuch stimmen aber so wenig überein, daß man diese Formel nicht für richtig halten kann. Es weichen die mitgetheilten Analysen nicht nur im Kohlenstoffgehalt um 1 pC. unter einander ab, sondern auch der Wasserstoffgehalt wurde bei den sämtlichen Analysen um nahezu 1 pC. höher gefunden, als der aufgestellten Formel entspricht. Solche Abweichungen kommen allerdings häufiger, ja fast durchweg bei den von Fittig gemachten Analysen vor, und da wir von einigen der analysirten Körper bereits bessere Analysen (z. B. von Kane und von Heintz; vgl. S. 21 u. 41) besitzen, so läßt es sich nicht verkennen, daß Mangel an Uebung in chemischen Arbeiten die Schuld daran tragen mag. Mehrere ölförmige Körper wurden offenbar nicht hinreichend gereinigt, während das s. g. Paraceton, das so leicht in gut ausgebildeten Krystallen anschießt und dessen Reinigung daher gar keine Schwierigkeit darbieten konnte, falsch analysirt und auch eine unrichtige Formel dafür berechnet wurde. Dieser Körper nimmt, schon seiner Entstehung wegen, ein ganz besonderes Interesse in Anspruch, und ich sah mich daher veranlaßt, ihn einer neuen Untersuchung zu unterwerfen.

Trägt man Natrium in wasserfreies Aceton ein, so wird, wie schon Löwig beobachtete, das Metall heftig, aber ohne Wasserstoffentwicklung angegriffen, und es scheidet sich Natronhydrat in reichlichen weißen Flocken ab. Die Flüssigkeit wird allmählig breiförmig und das mit Oxyd bekleidete

Natrium wirkt von da ab nicht mehr merklich auf das Aceton ein. Unterwirft man die breiförmige Mischung der Destillation, so geht zuerst unzersetztes Aceton über, und bei verstärktem Feuer sammeln sich in der gewechselten Vorlage zwei Flüssigkeiten an, eine wässerige, vollkommen farblose Schicht, die von einem gelblichen pfeffermünzähnlich riechenden Oel bedeckt ist. Gießt man das Destillat in eine Schale, um das noch anhängende Aceton vollständig verdunsten zu lassen, so verwandelt sich alsbald die wässerige Schicht in eine weißse Krystallmasse, von der das Oel abgossen und weiter durch Pressen zwischen Papier entfernt werden kann. Durch zweimaliges Umkrystallisiren aus wenig heißem Wasser und Filtration der Lösungen durch genähtes Papier lassen sich die noch anhängenden kleinen Mengen von Oel leicht entfernen und die Krystalle vollkommen rein erhalten.

0,811 Grm. der Krystalle, die durch Pressen zwischen Papier und fünfstündiges Stehen an der Luft von anhängendem Wasser befreit waren, gaben bei der Verbrennung 0,9395 Grm. Kohlensäure und 0,844 Grm. Wasser.

0,4505 Grm. einer anderen Krystallisation gaben nach 12- bis 18 stündigem Stehen an der Luft 0,5225 Grm. Kohlensäure und 0,467 Grm. Wasser.

Diese Verhältnisse führen zu der Formel : $C_{12}H_{12}O_2 + 14 \text{ aq.}^*)$

	berechnet		gefunden	
12 Aeq. Kohlenstoff	72	31,86	31,60	31,63
26 „ Wasserstoff	26	11,50	11,56	11,52
16 „ Sauerstoff	128	56,64	56,84	56,85
	226	100,00	100,00	100,00.

*) Fittig erhielt die folgenden Zahlen, die ich zur Vergleichung mit seiner Formel : $C_6H_6O_2 + 6 \text{ aq.}$ zusammenstelle :

	berechnet	gefunden		
Kohlenstoff	32,1	32,2	32,4	33,1
Wasserstoff	10,7	11,5	11,6	11,5
Sauerstoff	57,2	56,3	56,0	55,4
	100,0	100,0	100,0	100,0.

Die Formel zeigt, dafs die analysirte Verbindung aus dem Aceton durch Entziehung von Sauerstoff entstanden ist; ob sie aber eine ähnliche Constitution besitzt, wie dieses, mufs vorläufig dahin gestellt bleiben. Wegen ihrer Eigenschaft, in Verbindung mit Wasser sehr leicht in grofsen schön ausgebildeten Tafeln anzuschiefsen, nenne ich sie Pinakon ($\pi\nu\alpha\kappa\varsigma$, Tafel). Die Bildung desselben aus dem Aceton ergibt sich ungezwungen aus den beiden folgenden Gleichungen :

Das bei dieser Reaction entstandene Natronhydrat wirkt weiter auf einen Theil des Acetons zersetzend ein und zerlegt dasselbe in Wasser (das sich mit dem Pinakon verbindet) und in ölförmige Körper, die bei der Destillation der breiförmigen Masse gleichzeitig mit dem Pinakon erhalten werden. Der bei weitem gröfste Theil dieses Oels destillirt zwischen 205 und 210° über; es ist leichter als Wasser, hat den starken pfeffermünzähnlichen Geruch des Phorons, löst sich wie dieses mit tief blutrother Farbe in concentrirter Schwefelsäure, und wird ebenfalls von Salpetersäure mit grofser Lebhaftigkeit unter Bildung eines gelben Harzes zersetzt. — Die Bildung des Phorons ergibt sich aus folgender Gleichung :

Das Pinakon verliert beim Erwärmen oder in trockener Luft sehr leicht einen Theil seines Krystallwassers. Nach achttägigem Stehen desselben über Schwefelsäure erhielt Fittig bei der Analyse Zahlen, aus welchen sich die Formel $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_2 + 4 \text{aq.}$ berechnet :

	berechnet		Fittig
12 Aeq. Kohlenstoff	72	52,94	53,3
16 „ Wasserstoff	16	11,77	11,8
6 „ Sauerstoff	48	35,29	34,9
	136	100,00	100,0.

Nach drei Wochen langem Stehen über Schwefelsäure zeigte die Analyse, wenigstens annähernd, daß nur noch 2 Aeq. Krystallwasser zurückgeblieben waren. *)

	berechnet		Fittig
12 Aeq. Kohlenstoff	72	61,02	60,8
14 „ Wasserstoff	14	11,86	11,5
4 „ Sauerstoff	32	27,12	27,7
	118	100,00	100,0.

Bis hierher liefs sich der Wassergehalt durch Analysen verfolgen. Daß die zuletzt angeführte Verbindung noch Wasser enthielt, geht daraus hervor, daß sie nach Fittig's Angabe noch krystallinisch war, während durch vollständige Wasserentziehung eine ölförmige, nicht mehr krystallisierende

*) Fittig giebt an, durch Erhitzen einer Auflösung von Ammoniak in Aceton auf 100° in zugeschmolzenen Glasröhren ganz ähnliche Krystalle erhalten zu haben; doch gelang es ihm nicht, die Verbindung nach Belieben hervorzubringen, und da nur Eine Analyse mit nur 0,115 Grm. der Substanz gemacht wurde, so darf man auch annehmen, daß die Ausbeute sehr spärlich ausgefallen ist. Fittig vermuthet nach seiner Analyse (die übrigens kaum ein brauchbares Resultat geben konnte), daß die Krystalle wasserfreies Paraceton gewesen seien. — Vorläufig mag es dahin gestellt bleiben, was der Körper war. Ich will nur bemerken, daß ich bei früheren ähnlichen Versuchen niemals die Bildung derartiger Krystalle wahrgenommen habe, und es ist daher vielleicht möglich, daß einige Portionen des Acetons, das Fittig mit Ammoniak behandelte, bei der Darstellung des Pinakons, also bei der Behandlung des Acetons mit Natrium, wiedergewonnen waren; in diesem Falle konnte die Flüssigkeit etwas Pinakon enthalten, das unter den vorhandenen Umständen mit nur 2 Aeq. Wasser anschoß.

Verbindung erhalten wird. Erhitzt man das krystallisirte Pinakon in einer engen Glasröhre anhaltend auf 100° und läßt die Temperatur allmählig auf etwa 140° steigen, so entwickelt sich vorwiegend Wasser, das sich im kälteren Theile des Rohres condensirt, und mit etwas Fließpapier entfernt werden kann. Nach hinreichend, langem Erhitzen bleibt dann ein farbloses, sehr dickflüssiges, mit leuchtender Flamme brennendes Oel zurück, das unverändert aufbewahrt werden kann. An feuchter Luft zieht es dagegen bald Wasser an und verwandelt sich in krystallinisches Hydrat; dieß geschieht augenblicklich, wenn es mit etwas Wasser vermischt wird. Es geht daraus auf's Unzweideutigste hervor, daß dem krystallisirten Pinakon durch Erhitzen mehr Wasser entzogen werden kann, als es in trockener Luft abgiebt, und es bedarf kaum eines Beweises, daß der Wasserverlust 2 und nicht 1 Aeq. beträgt. Es war allerdings meine Absicht, auch die wasserfreie Verbindung zu analysiren; so leicht aber auch die Entwässerung bei Anwendung kleiner Quantitäten gelingt, so schwierig ist sie im größeren Maßstabe durchzuführen. Als ich etwa 4 bis 5 Grm. durch Erhitzen zu entwässern suchte, mußte ich die Erhitzung viele Stunden lang fortsetzen, wodurch sich auch ein großer Theil des Pinakons verflüchtigte, und doch krystallisirte der geringe Rückstand noch beim Erkalten, war also nicht wasserfrei. In größerer Menge wird sich die Verbindung wahrscheinlich nur unter Anwendung von Phosphorsäureanhydrid entwässern lassen.

Das Hydrat zeichnet sich durch seine Krystallisationsfähigkeit aus; je nach der Concentration der wässerigen Lösung und dem rascheren oder langsameren Erkalten schießt es entweder in dünnen vierseitigen farblosen Tafeln an, die dem oxalsauren Methyl täuschend ähnlich sind, oder in langen prismatischen Krystallen von geringer Dicke. In beiden Fällen enthält es dieselbe Menge Krystallwasser; zu der

ersten Analyse wurde die prismatische, zu der zweiten die tafelförmige Verbindung angewandt. Die Krystalle sind sehr spröde, lösen sich leicht in Wasser, noch leichter in Weingeist, Aether und Aceton. Sie haben keinen merklichen Geruch und einen etwas kühlenden und faden Geschmack. Bei nahezu 42° schmelzen die Krystalle zu einer gleichmäßigen klaren Flüssigkeit, und schon bei 100° tritt Sieden ein, indem vorwiegend Wasser fortgeht; je wasserärmer die Verbindung wird, um so höher steigt der Siedepunkt. Der Siedepunkt des wasserfreien Pinakons wurde noch nicht bestimmt. In concentrirter Schwefelsäure lösen sich die Krystalle unter freiwilliger Erwärmung mit gelber Färbung und allmäliger Trübung; erhitzt man die Lösung, so wird sie tief braunroth, und das Pinakon wird unter Bildung von ölförmigen und harzähnlichen Materien zerstört. Mit concentrirter Kalilauge kann dagegen die Verbindung ohne Zersetzung erhitzt werden; sie schmilzt zu ölförmigen Tropfen, die sich nicht mit der Kalilauge mischen und beim Erkalten wieder krystallinisch erstarren.

Das Pinakon hat dieselbe Zusammensetzung wie der Aldehyd der Capronsäure, kann aber nicht dafür angesehen werden, denn beim Erhitzen der Lösung mit salpetersaurem Silberoxyd und etwas Ammoniak erhält man keinen Silber Spiegel, und beim Vermischen mit Platinschwarz tritt keine Säuerung ein. Auch Williamson's*) Valeryl-Methylür und Friedel's**) Butyryl-Aethylür haben dieselbe Zusammensetzung, unterscheiden sich aber wesentlich schon durch ihre physikalischen Eigenschaften. Da hier so viele Verbindungen von gleicher Zusammensetzung zusammenfallen, so war ich einige Zeit darüber im Zweifel, ob dem entwässerten

*) Diese Annalen LXXXI, 86.

**) Ebendasselbst CVIII, 122.

Pinakon nicht die Formel $C_{12}H_{14}O_4$ zukomme; ich mußte indess diese Ansicht aufgeben, da Fittig's Analyse der drei Wochen lang getrockneten Krystalle damit durchaus nicht in Einklang zu bringen war.

Ueber die Constitution des Pinakons läßt sich gegenwärtig kaum eine Vermuthung aussprechen; es müssen mindestens die Oxydationsproducte untersucht werden, ehe man sich darüber eine Ansicht bilden kann. Die Beantwortung dieser Frage verschiebe ich auf spätere Zeit. Gegenwärtig war es nur meine Absicht, die Zusammensetzung des als Paraceton bezeichneten Körpers kennen zu lernen, und zugleich wollte ich einen Anhaltspunkt geben um beurtheilen zu lassen, in wiefern es Werth haben kann, ob Angaben, die von mir gemacht worden sind, von Fittig bestätigt oder für irrig erklärt werden.

Fittig konnte weder die von mir beschriebene Acetonsäure, noch das Acetonin darstellen; statt der Platinverbindung dieser Base erhielt er einen gelben Niederschlag, dessen Eigenschaften er angiebt und dann wörtlich fortfährt: „Diese Eigenschaften stimmen mit den von St. 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, daß er mit Kali übergossen schon in der Kälte Ammoniak entwickelte, wie auch durch die Analyse zu erkennen. Die Formel des Platinsalmiaks verlangt 44,2 pC., die Formel $C_{18}H_{19}N_2PtCl_3$ nur 27,4 pC. Platin.“

Fittig traut mir also Geschicklichkeit genug zu, um den Platingehalt des Platinsalmiaks bis auf 16,8 pC. bestimmen zu können, und obgleich er die Sache damit als abgemacht zu betrachten scheint, so möchte ich ihm doch zu bedenken geben, daß das Acetonin-Platinchlorid (wie ich

angegeben habe) in vierseitigen Prismen mit schiefen Endflächen krystallisirt, eine Form, die bisher noch Niemand am Platinsalmiak wahrgenommen hat. Von Uebereinstimmung in den Eigenschaften kann daher gar nicht die Rede sein.

Fittig giebt ferner an : „St. hat durch Einwirkung von Salzsäure und chlorsaurem Kali auf Aceton das fünffach-gechlorte Aceton, eine bei 190° siedende Flüssigkeit, dargestellt; mir gelang es nicht, trotz vielfach modificirter Versuche, dieses Product zu erhalten u. s. w.“ — Ich habe dagegen ganz im Allgemeinen angegeben, dafs man chlorhaltige Substitutionsproducte des Acetons durch Eintragen von chlorsaurem Kali in eine Mischung von Aceton und Salzsäure erhalte, und dafs solche Substitutionsproducte ebenfalls aus vielen organischen Materien durch Einwirkung von Chlor im Entstehungszustande gebildet werden. Wörtlich heifst es dann weiter : „In reichlichster Menge erhält man sie, wenn Chinasäure, Citronensäure oder Gallussäure mit Salzsäure und chlorsaurem Kali der Destillation unterworfen werden; ohne Mitwirkung des Sonnenlichtes gelingt es indess nicht, mehr als 5 Aeq. Wasserstoff gegen Chlor auszuwechseln.“ Daraus geht deutlich hervor, dafs ich das fünffach-gechlorte Aceton durch Zersetzung organischer Säuren, nicht direct aus dem Aceton dargestellt habe.

Meine Untersuchungen über das Aceton wurden zum Theil schon vor 10 Jahren ausgeführt. Ich theilte dieselben zu Anfang des Jahres 1853 der Königl. Gesellsch. der Wissenschaften zu Göttingen mit, in deren Nachrichten (1853, Nr. 9) eine Uebersicht der wichtigsten Resultate gegeben wurde, ohne aber speciell auf die Eigenschaften und Darstellungsweisen der erhaltenen Verbindungen einzugehen. Da sich unter diesen eine sehr merkwürdige schwefelhaltige Base befand, die ich noch nicht hinreichend untersucht hatte, so war es meine Absicht, den Druck der ganzen Abhandlung

bis zur völligen Erledigung dieses Gegenstandes zu verschieben; leider habe ich dazu aber noch nicht Zeit finden können, und ich theile daher jetzt die Abhandlung im Wesentlichen in derselben Form mit, wie ich sie damals geschrieben habe. Ich habe nur einige Gegenstände gestrichen, die gegenwärtig keiner weiteren Erörterung mehr bedurften, hier und da die *Schreibweise* der Formeln etwas geändert, und neu hinzugekommene Gründe für meine Anschauungen nicht unerwähnt gelassen. Von neuen Verbindungen wurde nur das schwefligsaure Aceton-Ammoniak aufgenommen, das ich im Jahre 1853, gleich nach dem Erscheinen der interessanten Arbeit von Bertagnini*) über die Verbindungen der aldehydartigen Körper mit den zweifach-schwefligsauren Alkalien, darstellte, und dessen Zusammensetzung ich schon gelegentlich mitgetheilt habe.**)

1) Ueber die Constitution des Acetons.

Bei Fortsetzung meiner Untersuchungen über die Einwirkung des Chlors im Entstehungszustande auf organische Körper gelang es mir, chlorhaltige ölförmige Verbindungen zu isoliren, die ihrer Zusammensetzung nach Substitutionsproducte des Propylaldehyds oder des Acetons sein konnten. Ich war anfangs geneigt, diese Körper als Derivate jenes Aldehyds anzusehen, und habe einen derselben, der seiner Zusammensetzung nach in demselben Verhältniß zum Propylaldehyd stand, wie das Chloral zum gewöhnlichen Aldehyd, bereits im Handwörterbuch der Chemie (Supplement, 1850, S. 769) unter dem Namen Propylchloral ($C_3HCl_5O_2$) angeführt. — Auffallend war aber, wie ich bald darauf bemerkte, die Aehnlichkeit jener Producte mit dem von Kane analy-

*) Diese Annalen LXXXV, 179 u. 268.

**) Journ. f. pract. Chem. LXXII, 246.

sirten zweifach-gechlorten Aceton, und ich wurde daher zu einer näheren Untersuchung des Acetons um so mehr veranlaßt, da der Aldehyd der Propionsäure noch völlig unbekannt ist, und da bisher überall, wo man das Auftreten jenes Aldehyds erwarten durfte, nur Aceton erhalten wurde. Bei der Oxydation der Proteinstoffe, des Klebers und des Leims tritt das Aceton in Gesellschaft verschiedener Aldehyde nebst ihren zugehörigen Säuren auf. Man findet unter den Oxydationsproducten Benzoësäure und Bittermandelöl, Valeriansäure und den Aldehyd der Valeriansäure, Buttersäure und den Aldehyd der Buttersäure, Essigsäure und den gewöhnlichen Aldehyd. Unter den Säuren fehlt auch die zwischen der Essigsäure und Buttersäure stehende Propionsäure nicht, der Aldehyd derselben aber wird vermifst, und an seiner Stelle wird das gleich zusammengesetzte Aceton erhalten.*)

*) Guckelberger (d. Annal. LXIV, 48, 74 u. 89) erhielt durch Destillation der genannten Stoffe mit Braunstein oder chromsaurem Kali und Schwefelsäure neben den angeführten Aldehyden und ihren zugehörigen Säuren, unter denen sich auch Propionsäure befand, Aceton, das er offenbar, weil hier der Aldehyd der Propionsäure erwartet werden mußte, als *Aldehyd der Metacetonsäure* (jedoch mit einem Fragezeichen) bezeichnete. In Folge dessen ist dieser problematische Aldehyd in fast alle Lehrbücher übergegangen. Geruch, Siedepunkt, Zusammensetzung und Dampfdichte stimmen aber mit dem Aceton überein, und obwohl Guckelberger angegeben hat, daß in Berührung mit Platinschwarz Säuerung eingetreten sei, so bildete sich doch nicht so viel von der Säure, daß sie analysirt werden konnte. Dem Aceton war in diesem Falle etwas Buttersäurealdehyd beigemengt, was um so weniger bezweifelt werden kann, da Keller (d. Annal. LXXII, 24) durch Oxydation des Klebers, wobei der Aldehyd der Buttersäure nicht auftritt, denselben Körper, aber im reinen Zustande, erhielt, und in diesem Falle trat keine Säuerung in Berührung mit Platinschwarz ein. — Ob der Aldehyd der Propionsäure bei der Destillation eines Gemenges von propionsaurem und ameisensaurem Salz entsteht, wie Limpricht (d. Annal. XCVII, 369) angegeben hat, muß (so wahrscheinlich es auch ist) noch dahin gestellt blei-

Es schien daraus hervorzugehen, daß sich der Propylaldehyd noch leichter in isomere Verbindungen umsetzen könne, wie der gewöhnliche Aldehyd, daß er schon bei seinem Entstehen, bei der Oxydation der Proteinstoffe, vielleicht in Folge der erhöhten Temperatur in Aceton übergehe. Es war dann zu erwarten, daß auch eine Rückwandlung des Acetons in Propylaldehyd möglich sein werde; alle Versuche, die ich darüber angestellt habe, führten aber zu einem negativen Resultat. Durch anhaltendes ziemlich starkes Erhitzen einer Mischung von Aceton, Kalilauge und Silberoxyd in einem verschlossenen Gefäße erhielt ich zwar neben Ameisensäure, Essigsäure (und wie es schien auch Acrylsäure) etwas Propionsäure, doch war die Ausbeute so gering, daß die Reindarstellung unmöglich wurde; es wurde nur das Doppelsalz mit essigsaurem Silberoxyd analysirt, und annähernd die theoretische Menge von Silber gefunden. Wahrscheinlich verdankte hier die Propionsäure ihr Entstehen einem Nebenprocesse, da bei der erwähnten Behandlung gleichzeitig dunkelbraune Körper in ansehnlicher Menge gebildet wurden.

Die weiteren Versuche, die ich mit dem Aceton anstellte, führten mich zu der Ueberzeugung, daß dasselbe in der That, wie schon Löwig *) angedeutet hatte, als eine Aetherart des Aldehyds zu betrachten sei, als Essigsäurealdehyd, worin das basische Wasserstoffmolecul durch Methyl vertreten ist :

ben; Eigenschaften dieses Körpers sind nicht angegeben, und die Analysen weichen im Kohlenstoffgehalt um 4 pC. von der Formel ab. — Der Siedepunkt des Acetylaldehyds liegt bei 22°, der des Oenanthylaldehyds (nach meiner Bestimmung : J. f. pr. Chemie LXXII, 242) bei 151 bis 152°. Demnach beträgt die Siedepunktsdifferenz für C_2H_2 bei den Aldehyden 26°, und es ergibt sich daraus, daß der Propylaldehyd bei 48° sieden muß.

*) Pogg. Ann. L, 299.

Alle beobachteten Reactionen stimmen mit dieser Ansicht über seine Constitution überein; in seinen Verbindungsverhältnissen zeigt es die grösste Aehnlichkeit mit den Aldehyden und namentlich mit dem Bittermandelöl. Das Aceton reducirt das Silber wie der gewöhnliche Aldehyd, es verbindet sich mit Ammoniak, giebt damit bei weiterer Zersetzung eine Base, die dem Amarın zur Seite steht, bei der Behandlung mit Schwefelwasserstoff und Ammoniak eine schwefelhaltige Base, die mit dem Thialdin verglichen werden kann, und beim Kochen mit Salzsäure und Blausäure eine der Milchsäure und Mandelsäure homologe Säure. Ebenso wie die cyansuren Aether in ihrem Verhalten gegen Ammoniak noch vollkommen mit dem der reinen Säure übereinstimmen, so trägt auch das Aceton, der Methyläther des Aldehyds, noch im Wesentlichen den Character dieses letzteren. Die Analogie ist so gros, dass ich geneigt bin, auch in der Cyansäure ein ternäres Radical anzunehmen $= \begin{smallmatrix} \text{C}_2\text{NO}_2 \\ \text{H} \end{smallmatrix}$; sie wäre dann den Aldehyden entsprechend zusammengesetzt, denen sie sich auch durch ihre grosse Neigung, in polymere Modificationen überzugehen, anschliesst.

Mit der obigen Formel des Acetons erklärt sich die Bildung desselben aus der Essigsäure auf sehr einfache Weise. Frankland*) hat sich bekanntlich dahin ausgesprochen, dass die organischen Säuren der Reihe $\text{C}_n\text{H}_n\text{O}_4$ als Ameisensäuren zu betrachten seien, worin ein Wasserstoffmolecul durch Alkoholradicale vertreten sei. Die Essigsäure ist demgemäss Methylameisensäure und erhält die Formel :

$$\text{C}_2(\text{C}_2\text{H}_5)\text{O}_2 \left\{ \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{H} \end{smallmatrix} \right. \Theta.$$

Wird die Essigsäure mit überschüssigem Alkalihydrat

*) Diese Annalen LXXIV, 70.

der trockenen Destillation unterworfen, so zerfällt sie in Kohlensäure und Methylwasserstoff :

Werden neutrale Salze derselben destillirt, oder leitet man sie gasförmig durch ein glühendes Rohr, so findet dieselbe Zersetzung statt, aber im Bildungsmoment wirkt der Methylwasserstoff (oder die Metallverbindung des Methyls) auf ein zweites Aeq. Essigsäure reducirend ein, und so entstehen durch gegenseitige Zersetzung Wasser (oder Metall-oxyd) und Aceton :

Diese Ansicht über die Constitution des Acetons und der Ketone überhaupt, die unabhängig von mir auch von Gerhard t und Chancel ausgesprochen wurde, hat sich jetzt allgemeiner Geltung zu erfreuen.

Was die Constitution der organischen Säuren anbetrifft, so bin ich der Ansicht, daß man noch einen Schritt weiter gehen muß, als es Frankland gethan hat. Nicht nur die Säuren der Reihe $\text{C}_n\text{H}_n\text{O}_4$ deriviren von der Ameisensäure, sondern die sämmtlichen Säuren mit 4 Aeq. Sauerstoff. Sie enthalten sämmtlich die Ameisensäure als Stammsäure; der Wasserstoff des Formyls ist darin durch Alkoholradicale vertreten. Die Zusammensetzung dieser Radicale erfahren wir, wenn wir von den empirischen Formeln der Säuren die Formel der Ameisensäure minus 1 Aeq. Wasserstoff (= C_2HO_4) abziehen.

Nehmen wir die Ameisensäure als Stammsäure für alle übrigen Säuren mit 4 Aeq. Sauerstoff an, so werden wir dahin geführt, auch den Holzgeist, den einfachsten Alkohol, den wir kennen, für die Stammverbindung aller übrigen Alkohole mit 2 Aeq. Sauerstoff anzusehen. Wir erhalten bei-

spielsweise folgende Formeln für einige der wichtigsten Alkohole :

Durch vollständige Oxydation erhalten wir daraus :

Alle einatomigen Alkohole mit Ausnahme des Holzgeistes, und alle einatomigen Säuren mit Ausnahme der Ameisensäure enthielten demzufolge nicht primäre, sondern abgeleitete Radicale, und die Säuren würden als sauerstoffhaltige Substitutionsproducte der Alkohole anzusehen sein.

Mit diesen Formeln steht es auch im Einklang, daß der Weingeist, wenn er dampfförmig durch ein glühendes Rohr geleitet wird, Methylwasserstoff liefert, und daß bei seiner Behandlung mit Chlorkalk ein chlorhaltiges Substitutionsproduct des Methylwasserstoffs, das Chloroform, gebildet wird. — Allerdings muß man dann aber annehmen, daß der Holzgeist noch kein fertig gebildetes Methyl, der Weingeist kein fertiges Aethyl enthält; diese Radicale können sich aber durch Vereinigung der Elemente daraus bilden, wenn gewisse Substanzen auf die Alkohole einwirken. Brommethyl $\text{C}_2\text{H}_3 \left\{ \begin{array}{l} \text{Br} \end{array} \right\}$ und Bromäthyl $\text{C}_4\text{H}_5 \left\{ \begin{array}{l} \text{Br} \end{array} \right\}$ sind Verbindungen der Alkoholradicale mit Brom, die wir direct aus dem Weingeist und Holzgeist darstellen können; daß sie aber eine andere Constitution besitzen, wie die gewöhnlichen zusammengesetzten Aether, z. B. wie der Essigsäure-Methyläther $\text{C}_2(\text{H})\text{H}_2 \left\{ \begin{array}{l} \text{C}_2(\text{C}_2\text{H}_3)\text{O}_2 \end{array} \right\} \ominus$ und der Essigsäure-Aethyläther $\text{C}_2(\text{C}_2\text{H}_3)\text{H}_2 \left\{ \begin{array}{l} \text{C}_2(\text{C}_2\text{H}_3)\text{O}_2 \end{array} \right\} \ominus$, scheint sich schon daraus zu ergeben, daß die Siedepunktsdifferenz bei jenen Haloïdverbindungen 28° beträgt, während

wir bei den gewöhnlichen Aetherarten für je C_2H_2 eine Siedepunktsdifferenz von 18 bis 19^0 finden. Nur die salpetrigsauren Aether machen da eine Ausnahme, denn bei diesen beträgt die Differenz ebenfalls 28^0 .

Ich will es dahin gestellt sein lassen, ob man berechtigt ist, aus den Siedepunktsdifferenzen auf eine verschiedene Constitution der Alkoholradicale in den Verbindungen zu schließen, denn die Differenzen könnten ja verschieden ausfallen, je nachdem sich eine Verbindung vom Typus Wasser oder Wasserstoff ableitet. Das aber scheint sich mit hinreichender Sicherheit zu ergeben, daß die salpetrigsauren Aether ähnlich constituirt sind wie die Haloöidverbindungen der Alkoholradicale. Sie enthalten dann dasselbe Radical (Nitryl : NO_4), das wir in der Salpetersäure anzunehmen haben, und wir gelangen damit zu folgenden Formeln für die salpetrigsauren Aether und einige andere Verbindungen dieses Radicals :

salpetrigs. Methyl salpetrigs. Aethyl salpetrigs. Kali Untersalpetersäure.

Die salpetrige Säure verschwindet damit ganz aus der Chemie. Der Körper, den man bisher für die wasserfreie Säure hielt, ist eine Verbindung des Nitryls mit Stickstoffoxyd :

$\begin{matrix} NO_4\{ \\ NO_2\} \end{matrix}$. In der That läßt er sich, nach Peligot's*) Versuchen,

ja auch darstellen, indem man trockenes Stickstoffoxydgas mit Dinitryl (Untersalpetersäure) zusammenbringt, und Fritzsche**) hat gezeigt, daß er bei der Destillation wieder in Stickstoffoxyd und Dinitryl zerfällt. Seine Bildung aus dem Dinitryl durch Zersetzung desselben mit Wasser ergibt sich ebenfalls auf ganz ungezwungene Weise; sie

*) Diese Annalen XXXIX, 337.

**) Journ. f. pract. Chem. XXII, 17.

beruht auf einem Reductionsprocess, wie aus den beiden folgenden Gleichungen hervorgeht :

Es ist somit durchaus kein Grund vorhanden, eine besondere Oxydationsstufe des Stickstoffs von der Formel NO_3 anzunehmen. Wir kennen nur drei Oxydationsstufen des Stickstoffs: das Radical Nitryl, NO_4 , welches in polymerer Form als Untersalpetersäure bekannt ist, das dem Wasserstoffsuperoxyd entsprechend zusammengesetzte Stickstoffoxyd NO_2 , und das dem Wasser entsprechende Stickstoffoxydul NO . — Stickstoffoxyd und Nitryl können sich unter einander verbinden; ersetzt das letztere einen Theil oder die ganze Menge des Wasserstoffs im Wasser, so entsteht das Salpetersäurehydrat oder Anhydrid, und aufserdem muß noch eine Wasserstoffverbindung, der Nitrylwasserstoff: $\text{NO}_4\{\text{H}\}$ existiren. Bekanntlich hat auch Dulong bei der Analyse einer Untersalpetersäure, indem er dieselbe durch glühendes Eisen zersetzte, etwas Wasserstoff erhalten. Ohne Zweifel entsteht diese Wasserstoffverbindung neben den schon genannten Producten, wenn man Dinitryl mit wenig Wasser zersetzt :

Der Nitrylwasserstoff ist der Aldehyd der Salpetersäure; in den salpetrigsauren Aethern finden wir den Wasserstoff desselben substituirt durch Alkoholradicale, und es schliessen sich somit diese Verbindungen, da sie Aetherarten eines Aldehyds sind, den Ketonen auf's Genaueste an.

2. Chlorhaltige Substitutionsproducte des Acetons.

Bei früheren Mittheilungen über die Einwirkung des Chlors im Entstehungszustande auf organische Materien habe ich wiederholt auf einen sehr heftig riechenden ölförmigen Körper aufmerksam gemacht, der sich dadurch auszeichnet, daß er in kaltem Wasser um so viel löslicher ist als in heißem, daß die kalt gesättigte Lösung bei gelindem Erwärmen sich zuerst milchig trübt, und dann den größten Theil des Oels wieder absetzt. Ich erhielt diesen Körper mit Chloral und Furfurol gemengt aus Stärke und Zucker*), durch chlorhaltige Substitutionsproducte des Chinons verunreinigt aus Chinasäure**), und so sehr ich bemüht war, einen Weg zu seiner Reindarstellung aufzufinden, so gelang es mir doch damals nicht, ein für die Analyse geeignetes Product darzustellen. Da ich diesem Körper häufiger als irgend einem anderen unter chlorhaltigen Zersetzungsproducten begegnete, so gewann er für mich ein ganz besonderes Interesse, und ich änderte daher meine Versuche so lange ab, bis es mir endlich gelang, ihn in größerer Menge zu erzeugen.

Am besten gelang seine Darstellung, indem ich Salzsäure und chlorsaures Kali auf organische Körper einwirken ließ; ich erhielt ihn auf diese Weise aus Chinasäure, Citronensäure, Gallussäure, Pyrogallussäure, Chinon, Catechusäure, Muskelfleisch, Eiweiß, Salicylsäure, Indigo und Tyrosin, während Glycin, Leucin, Weinsäure, Essigsäure und Weingeist keine Spur davon lieferten. Das aus Leucin erhaltene Product schien Chlorvaleriansäure zu sein; das Glycin lieferte ebenfalls ein äußerst scharf riechendes Oel, das aber in kaltem Wasser nicht löslicher war, als in heißem.

*) Diese Annalen LXI, 114.

**) Ebendasselbst LXIX, 300.

Zur Reindarstellung des fraglichen Körpers habe ich Chinasäure angewandt. Die Säure wurde in Wasser gelöst, eine reichliche Menge chlorsauren Kali's eingetragen, und dann bei Siedehitze concentrirte Salzsäure in solchen Portionen zugesetzt, daß fortwährend Chlor und chlorige Säure frei wurden. *) Das mit Oel beladene Destillat wurde, wenn es wesentliche Mengen von gechlortem Chinon enthielt, noch einmal in das Destillationsgefäß zurückgeschüttet, die Destillate endlich durch wiederholte Rectificationen über wenig Chlorcalcium concentrirt, und das jedesmal sich abscheidende Oel gesammelt.

Ist der ölförmige Körper ziemlich frei von anderen gleichzeitig auftretenden ölförmigen Producten, so erstarrt er, wenn er mit etwas Wasser übergossen einer Temperatur von etwa — 4 bis 5° ausgesetzt wird, zu einer weißen krystallinischen Masse. Erfolgt bei dieser Temperatur keine Krystallisation, so wird das unreine Product mit eiskaltem Wasser geschüttelt, die geklärte Lösung abgegossen und auf etwa 60° erhitzt, worauf sich der größte Theil des in Lösung befindlichen Oels abscheidet. Es wird gesammelt und das Wasser zu neuen Extractionen des rohen Productes benutzt.

Auch das so gewonnene Oel ist noch nicht rein und gewöhnlich ziemlich stark gelb gefärbt. Man verwandelt es daher in das krystallinische Hydrat, indem man es mit etwas

*) Bei dieser Operation sind Explosionen ganz gewöhnlich. Zur Vermeidung von Verlust muß daher die Vorlage häufig gewechselt werden. Merkwürdig ist es, daß das mit einem Liebig'schen Kühlapparat verbundene Destillationsgefäß niemals zu Grunde ging, während häufig die Vorlage, auch bei sorgfältiger Abkühlung mit Eis und Schnee, mit furchtbarer Gewalt explodirte. — Sollte der Stickstoff der Luft bei den Explosionen der chlorigen Säure eine Rolle spielen?

Wasser übergossen stark abkühlt, sammelt darauf die Krystalle, und befreit sie durch wiederholtes Pressen zwischen kaltem Papier von einem anhängenden nicht erstarrenden gelben ölförmigen Körper.

Um die Verbindung wasserfrei zu erhalten, erwärmt man die Krystalle bis zur Schmelzung in einem engen Probircylinder, wobei sich zwei scharf getrennte Schichten bilden, eine obere wässerige und eine schwere ölförmige, von denen man die letztere mit einer Pipette fortnimmt und im luftleeren Raum über Schwefelsäure trocknet.

0,234 Grm. der wasserfreien Verbindung gaben bei der Verbrennung 0,133 Grm. Kohlensäure und 0,0105 Grm. Wasser.

0,3482 Grm. gaben mit Kalk verbrannt 1,085 Grm. Chlorsilber.

Diese Verhältnisse stimmen mit der Formel $C_6HCl_5O_2$ überein :

	berechnet		gefunden
6 Aeq. Kohlenstoff	36	15,62	15,50
1 „ Wasserstoff	1	0,43	0,50
5 „ Chlor	177,5	77,01	77,09
2 „ Sauerstoff	16	6,94	6,91
	230,5	100,00	100,00.

Die Analyse des krystallinischen lufttrockenen Hydrats führte zu folgenden Resultaten :

0,9772 Grm. gaben 0,4155 Grm. Kohlensäure und 0,27 Grm. Wasser.

0,4475 Grm. gaben 1,056 Grm. Chlorsilber.

Das Hydrat enthält demgemäß 8 Aeq. Krystallwasser, seine Zusammensetzung wird durch die Formel $C_6HCl_5O_2 + 8 \text{ aq.}$ repräsentirt.

	berechnet		gefunden
6 Aeq. Kohlenstoff	36	11,90	11,60
9 „ Wasserstoff	9	2,98	3,07
5 „ Chlor	177,5	58,68	58,38
10 „ Sauerstoff	80	26,44	26,95
	302,5	100,00	100,00.

Den Analysen zufolge schien der ölförmige Körper dem Acetylchloral zur Seite zu stehen, also ein Propionylchloral zu sein; ebensowohl konnte er aber als fünffach-gechlortes Aceton, als Pentachloraceton : $\text{C}_2(\text{C}_2\text{HCl}_2)_2\text{O}_2$ $\left. \begin{matrix} \text{C}_2\text{Cl}_3 \end{matrix} \right\}$ betrachtet werden, und es liefs sich dann erwarten, dafs auch das letzte Wasserstoff-Aequivalent des Acetylradicals gegen Chlor ausgetauscht werden könne.

Auf die angegebene Weise gelang es mir aber nicht, aus der Chinasäure ein Product mit mehr als 5 Aeq. Chlor darzustellen, während die Operation leicht so geleitet werden konnte, dafs chlorärmere Producte entstanden. In einem Falle erhielt ich ein Oel, das mit Wasser ein Hydrat bildete, das dem analysirten in jeder Beziehung ähnlich war. Nachdem es kurze Zeit über Chlorcalcium gelegen hatte, wurden bei der Analyse von 0,206 Grm. Substanz 0,411 Grm. Chlorsilber, also 49,36 pC. Chlor erhalten, was sehr genau mit der Formel $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_3\text{O}_2 + 6 \text{ aq.}$ übereinstimmt, welche 49,42 pC. Chlor verlangt. Ich mufs es dahin gestellt sein lassen, ob dieses Hydrat von vorn herein nur 6 Aeq. Wasser enthielt, oder ob es über Chlorcalcium bereits 2 Aequivalente verloren hatte, was ich für wahrscheinlicher halte.

Obwohl es mir also nicht gelungen war, ein wasserstoffreies Product aus der Chinasäure darzustellen, so gelangte ich doch im weiteren Verlauf meiner Untersuchung zu der Ueberzeugung, dafs die erhaltenen Körper : $\text{C}_6\text{HCl}_5\text{O}_2$ und $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_3\text{O}_2$ als Acetonderivate zu betrachten seien, und

dafs auch das letzte Wasserstoffäquivalent im Aceton gegen Chlor ausgewechselt werden könne.

Das Pentachloraceton ist eine ziemlich leicht bewegliche farblose Flüssigkeit von brennend gewürzhaftem Geschmack und eigenthümlichem, dem Chloral ähnlichen Geruch. Es erstarrt nicht bei -20° , verflüchtigt sich bei gewöhnlicher Temperatur langsam an der Luft und siedet bei etwa 190° , wie es scheint ohne Zersetzung. Mit Wasserdämpfen destillirt es leicht und unverändert über. Das spec. Gewicht liegt zwischen 1,6 und 1,7. Es erzeugt auf Papier vorübergehend Fettflecken, wird von concentrirter Schwefelsäure nicht gebräunt, und löst sich in Weingeist und Aether in jedem Verhältnifs. Wasser nimmt bei 0° etwa $\frac{1}{10}$ seines Volumens auf, und auf der anderen Seite löst auch das Pentachloraceton eine gewisse Quantität Wasser ohne sein Ansehen zu verändern. In diesem wasserhaltigen Zustande trübt es sich aber schon durch die Wärme der Hand, ähnlich wie wasserhaltiges Coniin.

Wird Pentachloraceton mit dem gleichen oder doppelten Volumen Wasser geschüttelt und einer Temperatur, die wenig über 0° beträgt, ausgesetzt, so verwandelt es sich vollständig in weifses krystallinisches Hydrat, das im getrockneten Zustande dem schuppenförmig krystallisirten chloresauren Kali sehr ähnlich ist. Bisweilen erhält man Krystalle von $\frac{1}{4}$ Zoll Durchmesser. Es sind rhombische Tafeln mit Winkeln von $116^{\circ}24'$ und $63^{\circ}36'$; häufiger findet man sechsseitige Tafeln, die durch Abstumpfung der spitzen Winkel gebildet sind. Die Krystalle schmelzen zwischen 15 und 17° und verflüchtigen sich bei dieser Temperatur langsam an der Luft. Erwärmt man sie in einem Glasrohr, so verwandeln sie sich in eine milchige Flüssigkeit, die sich bei etwa 50° in zwei scharf gesonderte klare Schichten trennt.

Die bei 0° gesättigte wässrige Lösung des Pentachloracetons wird ebenfalls schon bei ganz gelindem Erwärmen milchig trübe und klärt sich unter Abscheidung der Chlorverbindung bei etwa 50°; dasselbe geschieht wenn man Kochsalz, Salmiak und ähnliche Salze der Lösung zusetzt. Sie reagirt deutlich sauer und kann scheinbar ohne Zersetzung mit Barytwasser neutralisirt werden. Reibt man dagegen das Hydrat mit Baryt oder Kalk zusammen, so entwickelt sich der Geruch von Chloroform. Die mit Baryt annähernd neutralisirte Lösung bleibt beim Kochen vollkommen klar; übersättigt man sie aber vorher mit Ammoniak, so fällt kohlenaurer Baryt nieder. Die weingeistige Lösung des Pentachloracetons erwärmt sich freiwillig auf Zusatz von weingeistiger Kalilösung, und es scheiden sich Chlorkaliumwürfel ab, die mit einem schuppenförmigen Salz gemengt sind; in der Lösung findet man ameisensaures Kali.

Dieses Auftreten von Chloroform und eines eigenthümlichen Kalisalzes, so wie die Bildung von Chlormetall und ameisensaurem Salz, scheint sich am einfachsten durch folgende Gleichungen zu erklären :

Bei der Kochung mit Baryt würde dann die Dichloressigsäure, entsprechend der Trichloressigsäure, in Kohlensäure und Dichlormethylwasserstoff zerfallen sein :

Leider fehlte es mir an Material, um das Kalisalz näher zu untersuchen; ich werde indeß sogleich bei den chlor-

haltigen Zersetzungsproducten der Citronensäure noch einmal darauf zurückkommen.

Durch Zersetzung der Citronensäure mit Chlorgas unter Mitwirkung des Sonnenlichtes erhielt Plantamour eine ölförmige Verbindung von eigenthümlich reizendem Geruch, deren Siedepunkt zwischen 200 und 201° lag, und deren spec. Gewicht 1,75 bei 10° betrug. Sie erzeugte auf Papier vorübergehend Fettflecken, färbte allmählig Lackmuspapier roth, und bildete mit Wasser bei einer Temperatur, die + 6° nicht überstieg, ein krystallinisches Hydrat, das über 15° unter Abscheidung des Oels schmolz. Plantamour berechnete für diese Verbindung die Formel $C_8Cl_8O_3$, und für das über Schwefelsäure getrocknete und etwas trübe gewordene Hydrat die Formel $C_8Cl_8O_3 + 3 \text{ aq.}$

Die erste Formel verlangt in Procenten 13,5 Kohlenstoff, 79,8 Chlor und 6,7 Sauerstoff, was sehr gut mit der Formel $C_6Cl_6O_2$ übereinstimmt :

	berechnet		Plantamour
6 Aeq. Kohlenstoff	36	13,6	13,5
6 „ Chlor	213	80,4	79,8
2 „ Sauerstoff	16	6,0	6,7
	265	100,0	100,0.

Das Hydrat würde die Formel $C_6Cl_6O_2 + 2 \text{ aq.}$ erhalten. — Die von Plantamour entdeckte Verbindung wäre mithin das Perchloraceton : $\left. \begin{matrix} C_2(C_2Cl_3)O_2 \\ C_2Cl_3 \end{matrix} \right\}$, das ich vergebens aus der Chinasäure darzustellen versuchte.

Als Plantamour statt der freien Citronensäure eine Lösung von citronensaurem Natron der Einwirkung des Chlorgases im Sonnenlicht aussetzte, erhielt er neben Chloroform und einigen anderen Producten einen farblosen ölförmigen Körper von durchdringendem Geruch, der bei 190° unter Entwicklung von etwas Salzsäure siedete und dessen

spec. Gewicht 1,66 bei 15°,5 betrug. Er stellte dafür die Formel $C_5Cl_4O_2$ auf, welcher 15,99 pC. Kohlenstoff, 75,49 pC. Chlor und 8,52 pC. Sauerstoff entsprechen. Dieser Körper ist offenbar mit dem Pentachloraceton identisch, nur war er, wie schon die Salzsäureentwicklung bei der Destillation andeutet, nicht völlig rein, und Plantamour hat den geringen Wasserstoffgehalt, den die Analyse geben mußte, als unwesentlich angesehen, was früher ja so häufig, z. B. beim Chloroform und anderen ähnlichen Körpern geschah. Der Kohlenstoff beider Formeln stimmt sehr gut überein und im Chlorgehalt zeigt sich eine Differenz von $1\frac{1}{2}$ pC. Wäre es mir möglich, hier die von Plantamour erhaltenen analytischen Resultate zu vergleichen, so dürfte sich wohl noch eine bessere Uebereinstimmung herausstellen; ich habe aber vergebens danach gesucht, und mußte mich daher auf die Formel beschränken, die Berzelius in seinem Lehrbuch (Bd. IV, S. 153 bis 158) nach Privatmittheilungen von Plantamour aufgenommen hat.

Ich kann um so weniger an der Identität beider Körper zweifeln, da, wie bereits oben angeführt worden ist, die gechlorten Acetone aus Citronensäure durch Einwirkung von Salzsäure und chlorsaurem Kali in reichlicher Menge entstehen, und da die Eigenschaften beider Körper auch hinsichtlich des Siedepunktes, des spec. Gewichtes und des Verhaltens gegen Alkalien übereinstimmen. Schon vor vielen Jahren, als ich mich mit den chlorhaltigen Zersetzungsproducten der Stärke und des Zuckers beschäftigte, und Berzelius die erhaltenen ölförmigen Körper vorzeigte, machte mich dieser ausgezeichnete Chemiker auf die große Aehnlichkeit derselben mit den von Plantamour aus Citronensäure erhaltenen Verbindungen aufmerksam.

Durch Zersetzung des Pentachloracetons aus Citronensäure mit weingeistiger Kalilösung erhielt Plantamour

neben Chlorkalium ebenfalls ein in Schuppen krystallisirendes Salz, das nach seiner Angabe die Zusammensetzung $\text{C}_4\text{Cl}_2\text{O}_2\left\{\begin{smallmatrix} \text{K} \end{smallmatrix}\right\}\Theta$ hatte. Da sich aber diese Formel weder aus der des Pentachloracetons, noch aus der Formel, welche Plantamour für die ölförmige Verbindung annahm, ableiten läßt, und da, wie ich schon oben gezeigt habe, bei der Zersetzung des Pentachloracetons durch Kali das Auftreten von dichloressigsäurem Kali erwartet werden muß, das sich in der Zusammensetzung nur durch ein Aeq. Wasserstoff von der obigen Formel unterscheidet, dichloressigsäures Kali = $\text{C}_4\text{HCl}_2\text{O}_2\left\{\begin{smallmatrix} \text{K} \end{smallmatrix}\right\}\Theta$, so glaube ich annehmen zu dürfen, daß auch bei dieser Analyse die kleine Wassermenge, welche erhalten wurde, als unwesentlich, nur von hygroscopischer Feuchtigkeit herrührend, angesehen worden ist.

Die Dichloressigsäure ist noch nicht auf andere Weise dargestellt worden; so verlohrend also auch die weitere Untersuchung des Pentachloracetons ohne Zweifel gewesen sein würde, so sah ich mich doch durch das Anwachsen der Arbeit genöthigt, hier abzubrechen.

Konnte noch irgend ein Zweifel darüber herrschen, ob die erhaltenen Körper vom Aldehyd der Propionsäure oder vom Aceton abzuleiten seien, so mußte derselbe schwinden, sobald nachgewiesen wurde, daß dieselben oder ganz ähnliche Substitutionsproducte auch direct aus dem Aceton hervorgebracht werden können.

Es ist bekannt, daß das Aceton bei der Behandlung mit trockenem Chlorgas unter Bildung von Salzsäure in eine chlorhaltige Verbindung übergeht, in welcher 2 Aeq. Wasserstoff gegen Chlor ausgewechselt sind. Kane*), der dieselbe

*) Pogg. Ann. XLIV, 492.

analysirte, hat dafür den Namen Mesitylchloral vorgeschlagen, doch scheint mir der Name Dichloraceton passender zu sein. Das Dichloraceton ist eine farblose schwere ölförmige Flüssigkeit von durchdringendem, die Augen zu Thränen reizendem Geruch und 116°,5 Siedepunkt. Es wird durch mäßigen Zusatz von Alkali nicht zersetzt, ein größerer Ueberschuß zersetzt es dagegen unter Bräunung und Bildung von Chlormetall neben einer Säure, die Kane Ptelaysäure nennt. Diese Säure ist nicht weiter untersucht worden, sie muß Essigsäure oder Monochloressigsäure sein, je nachdem sich die Formel

als rationeller Ausdruck für die Zusammensetzung des Dichloracetons herausstellt.

Ein weit kürzerer Weg, um das Dichloraceton zu erzeugen, besteht darin, daß man Aceton in einem geräumigen Kolben mit dem doppelten Volumen concentrirter Salzsäure, die vorher mit einem gleichen Theil Wasser verdünnt worden ist, vermischt und gepulvertes chloresaures Kali in kleinen Portionen einträgt. Es erfolgt heftige Erhitzung, das Chlor wird vollkommen absorbirt, und alsbald scheidet sich Dichloraceton als schweres ölförmiges Liquidum ab.

Fährt man fort chloresaures Kali einzutragen, so füllt sich der Kolben mit Chlorgas und chloriger Säure, und von diesem Zeitpunkt an wird die Operation gefahrvoll, indem sich das dampfförmige Product mit dem freien Chlor unter Feuererscheinung und Abscheidung von Kohle zersetzt. Die Explosionen treten zahlreich und mit großer Heftigkeit auf. Ich habe mich durch fractionirte Destillation und Analysen davon überzeugt, daß auf diesem Wege weitere Wasserstoffäquivalente durch Chlor substituirt werden können; wegen der großen Aehnlichkeit der Producte ist es aber

schwer, sie zu isoliren, auch hindert die Beimengung von Dichloraceton die Bildung krystallinischer Hydrate. Alle Substitutionsproducte haben aber die Eigenschaft mit einander gemein, sich in kaltem Wasser in einem gewissen Grade zu lösen und sich beim Erwärmen der Lösung wieder abzuscheiden. Je weniger Chlor sie enthalten, um so unerträglicher ist ihr Geruch und um so heftiger die Entzündung, die sie hervorbringen, wenn sie mit der Haut in Berührung kommen. Die chlorärmeren Producte werden durch Kali unter Bräunung oder Abscheidung harzähnlicher Massen zersetzt, während sich die Farbe der chlorreicheren Producte auf Zusatz von Kali nicht verändert. Ebenso verhalten sich die Verbindungen gegen concentrirte Schwefelsäure.

Ein anderes Verfahren, um chlorreichere Substitutionsproducte direct aus dem Aceton, und zwar ohne Gefahr, hervorzubringen, besteht darin, daß man eine Mischung desselben mit Holzgeist der Einwirkung des Chlorgases aussetzt. Bouis*) erhielt auf diese Weise *Trichloraceton* $\cdot$ $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_3\text{O}_2$, das schon oben unter den Zersetzungsproducten der Chinasäure angeführt worden ist, und *Tetrachloraceton* $\text{: C}_6\text{H}_2\text{Cl}_4\text{O}_2$, zu dessen Bildung die Mitwirkung des Sonnenlichtes nothwendig war. Beide Körper waren ölförmige, reizend riechende Flüssigkeiten, die sich mit Wasser zu krystallinischen perlmutterglänzenden Hydraten vereinigten, von denen das Hydrat des Trichloracetons analysirt wurde. Es enthielt ebenso wie das Pentachloracetonhydrat 8 Aeq. Krystallwasser, von denen es bis zu 3 Aeq. beim Trocknen im luftleeren Raum verlor.

Bouis hat allerdings angenommen, daß die erwähnten chlorhaltigen Körper Zersetzungsproducte des Holzgeistes

*) Diese Annalen LXIV, 316.

seien. Als ich indeß *reinen* Holzgeist mit Chlor im zerstreuten Licht behandelte, wurde selbst beim Erwärmen kaum eine Einwirkung wahrgenommen. Der Holzgeist färbte sich gelb durch aufgelöstes Chlor und es trat keine freiwillige Erhitzung ein. Kommen dagegen beide Körper im gasförmigen Zustande in Berührung, so ist die Einwirkung sehr energisch und kann sich bis zur Explosion steigern. Als Endproduct wurde ein leicht bewegliches Liquidum erhalten, das zur Abdunstung von Salzsäure über Kalk gestellt wurde, worauf es allmählig zu einer amorphen weissen Masse erstarrte, die in Wasser, Weingeist und Aether unlöslich war, und beim Erhitzen unter theilweiser Schmelzung, ohne Abgabe von Wasser, sublimirte. Der Geruch war dem des Kohlensesquichlorids nicht unähnlich, und wurde beim Erhitzen scharf und stechend. Es ist möglich, daß dieser Körper das wirkliche Chloral des Holzgeistes (in unlöslicher Modification) war.

Da es bekannt ist, wie bedeutend gewöhnlich der Acetongehalt des käuflichen Holzgeistes ist, und wie schwer beide Körper von einander zu trennen sind, so kann es wohl keinem Zweifel unterliegen, daß Bouis' Versuche mit acetonhaltigem Holzgeist angestellt worden sind. Die höhere Chlorung des Acetons durch bloßes Einleiten von Chlorgas gelang eben deshalb, weil sich der Holzgeist sehr indifferent gegen Chlor verhält, mithin als Auflösungsmittel diente, und die innige Berührung zwischen Chlor und dem rasch entstehenden Dichloraceton vermittelte.

Weidmann u. Schweizer*) erhielten auf gleiche Weise wie Bouis aus dem Holzgeist einen ölförmigen Körper, den sie Holzgeistchloral nannten, und wofür sie die Formel: $C_{12}H_8Cl_5O_5$ aufstellten. Diese Formel zerlegt sich

*) Journ. f. pract. Chem. XXIII, 11.

in $C_6H_4Cl_2O_2 + C_6H_3Cl_3O_2 + HO$. Das Holzgeistchloral war mithin ein feuchtes Gemenge von zwei gechlorten Acetonen. Schweizer's *) Xylitchloral ist, wie die Analyse zeigt, nichts anderes als Dichloraceton.

Wir kennen also gegenwärtig fünf chlorhaltige Substitutionsproducte des Acetons, über deren rationelle Formeln wir aber noch keineswegs ganz im Klaren sind. Nehmen wir an, daß die Chlorung sich zunächst auf das mit dem Acetyl verbundene Methyl erstreckt, und erst später Wasserstoffäquivalente im Acetyl ausgewechselt werden, was sich durch das Studium der Zersetzungsproducte, welche durch Alkalien hervorgebracht werden, ermitteln lassen wird, so haben wir folgende Formeln :

Es fehlt uns also nur noch ein Glied aus dieser Reihe, das Monochloraceton, dessen Darstellung aber gewiß noch durch vorsichtige Behandlung von gut abgekühltem Aceton mit Chlorgas gelingen wird.

3. Aceton-Ammoniak, schwefligsaures Aceton-Ammoniak und Acetonin.

Leitet man in eine Mischung von Aceton und Aether trockenes Ammoniakgas, so findet keine krystallinische Ab-

*) Journ. f. pract. Chem. XXIII, 24.

scheidung statt, und läßt man nach einiger Zeit Aether und ungebundenes Ammoniak freiwillig oder in gelinder Wärme verdunsten, so bleibt als Rückstand eine syrupförmige, in Wasser, Weingeist und Aether leicht lösliche Masse, deren Geruch dem des Aldehyd-Ammoniaks ähnlich ist. Vermischt man die wässerige Lösung dieser Ammoniakverbindung mit neutralem salpetersaurem Silber, so entsteht, je nach der Concentration der Lösung, eine Trübung oder ein unbedeutender, fast weißer amorpher Niederschlag, der durch Reduction von Silber bald dunkel wird. Beim Erwärmen wird der Niederschlag schwarzbraun, und läßt man ruhig erkalten, so erhält man einen Silberspiegel, der nicht minder hell und glänzend erscheint, wie der auf gleiche Weise mit Aldehyd-Ammoniak dargestellte. Ganz ähnlich verhält sich eine mit Silbernitrat und wenig Ammoniak vermischte wässerige Lösung des Acetons beim Erwärmen, nur fällt gewöhnlich der Silberspiegel weniger schön aus.

Die syrupförmige Verbindung, die ich Aceton-Ammoniak nennen will, krystallisirt nicht bei -15 bis 20° ; sie giebt kein harzähnliches Product beim Kochen mit verdünnter Kalilauge, entwickelt dabei aber einen Geruch, der an die Zersetzungsproducte des Aldehyd-Ammoniaks durch Kali erinnert.

Befreit man das Aceton-Ammoniak im luftleeren Raum vollständig von ungebundenem Ammoniak, so nimmt man selbst beim Aufbewahren in gut verschlossenen Gefäßen sehr bald eine freiwillige Zersetzung wahr; es entwickelt sich Ammoniak und die Flüssigkeit wird gelblich und bekommt einen etwas bitteren Geschmack.

Dieser raschen Zersetzung wegen konnte das Aceton-Ammoniak nicht analysirt werden; es dürfte indess kaum einem Zweifel unterliegen, daß dasselbe dem Aldehyd-Ammoniak entsprechend zusammengesetzt ist, also aus gleichen

Aequivalenten Aceton und Ammoniak besteht. Diefs ist um so wahrscheinlicher, da es mir gelang, eine dem schwefligsauren Aldehyd-Ammoniak ähnliche Acetonverbindung darzustellen.

Vermischt man eine weingeistige Lösung von zweifachschwefligsaurem Ammoniak mit Aceton bis zur bleibenden Trübung, so findet freiwillige Erwärmung statt, und nach wenigen Augenblicken scheiden sich silberglänzende, dem Cholesterin vollkommen ähnliche Blätter ab, die bald zu einem schweren Krystallpulver zusammensinken. Der Niederschlag wurde gleich nach der Ausscheidung gesammelt, mit möglichst wenig Weingeist gewaschen und durch Pressen von der Mutterlauge befreit.

0,5475 Grm. des über Schwefelsäure und Eisenoxydul getrockneten Salzes gaben 0,7892 Grm. Platinsalmiak.

0,4785 Grm. gaben 0,699 Grm. schwefelsauren Baryt.

Diese Verhältnisse führen zu der Formel : $\text{NH}_3, 2 \text{HO}, \text{S}_2\text{O}_4 + \text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$

	berechnet		gefunden
1 Aeq. Ammoniak	17	10,83	10,99
1 „ schweflige Säure	64	40,77	40,13
2 „ Wasser	18	11,46	48,88
1 „ Aceton	58	36,94	
	157	100,00	100,00.

Das schwefligsaure Aceton-Ammoniak ist löslich in Wasser und in Weingeist, unlöslich in Aether. Es zersetzt sich ziemlich leicht, schon beim Aufbewahren an der Luft, und riecht dabei nach Aceton und schwefliger Säure. Es hat die Zusammensetzung des Cystins + 4 Aeq. Wasser. Mehrere Versuche, es durch Erhitzen (theils in Porcellan-

tiegeln, theils in zugeschmolzenen Glasröhren) in Cystin zu verwandeln, führten zu einem negativen Resultat.

Ich habe angeführt, daß sich das Aceton-Ammoniak freiwillig unter Ammoniakentwicklung zersetzt. Dieser Vorgang wird darin bestehen, daß sich 3 Aeq. der Verbindung unter Abscheidung von Wasser und Ammoniak nach folgender Gleichung zersetzen :

Der entstehende Körper würde dem Hydrobenzamid analog zusammengesetzt sein, und ebenso wie dieses durch Umgruppierung der Atome in die gleichzusammengesetzte Base Amarin übergeht, so läßt sich auch die vom Aceton abstammende Verbindung in eine Base, die ich Acetonin nennen werde, verwandeln.

Schon bei längerem Aufbewahren findet diese Umwandlung allmählig statt, rascher erfolgt sie beim Erhitzen mit verdünnter Kalilauge oder bei längerem Erhitzen auf 100° in zugeschmolzenen Glasröhren. Eine vollständige Umwandlung ist mir nicht geglückt, die Ausbeute war immer nicht sehr bedeutend.

Durch Uebersättigen mit Oxalsäure, Verdampfen und Ausziehen des Rückstandes mit wenig siedendem Weingeist wurde unter Zurücklassung von zweifach-oxalsaurem Ammoniak eine Lösung von oxalsaurem Acetonin erhalten, das sich beim Erkalten in zarten farblosen Prismen und rhombischen Tafeln abschied, und durch Umkrystallisiren aus Weingeist gereinigt werden konnte. Für die Analyse wurde das Salz über Schwefelsäure getrocknet.

0,2793 Grm. gaben 0,512 Grm. Kohlensäure und 0,2115 Grm. Wasser.

0,217 Grm. wurden in Wasser gelöst, mit etwas essigsaurem Ammoniak versetzt und mit Chlorcalcium gefällt. Durch Erhitzen des gesammelten Niederschlages wurden

0,08 Grm. kohlensaurer Kalk erhalten, entsprechend 33,18 pC. Oxalsäurehydrat.

0,1983 Grm. des Salzes verloren bei einer Temperatur, die 100° wenig überstieg, 0,0068 Grm. = 3,43 pC. an Gewicht; es trat dabei keine Färbung ein. Bei anhaltendem Erhitzen auf 115 bis 120° wurde das Salz gelblich, klebte zusammen und roch nach Acetonin; ein constantes Gewicht war nicht zu erhalten. — Diese Portion des Salzes hatte zur Stickstoffbestimmung dienen sollen, jetzt war nur noch eine approximative Bestimmung möglich; es wurden etwas über 8 pC. Stickstoff erhalten.

Die Analyse führte zu der Formel $C_{18}H_{18}N_2 \cdot 2 HO \cdot C_4O_6 + 2 aq.$

		berechnet		gefunden
22 Aeq.	Kohlenstoff	132	50,38	50,00
22 „	Wasserstoff	22	8,40	8,41
2 „	Stickstoff	28	10,69	41,59
10 „	Sauerstoff	80	30,53	
		262	100,00	100,00.

Nach der Rechnung enthält das Salz 34,35 pC. Oxalsäurehydrat, gefunden wurden 33,18 pC. Der Wasserverlust bei 100° würde nur 1 Aeq. = 3,43 pC. betragen.

Das zweifach-oxalsure Acetonin schmeckt kaum bitter, es ist unlöslich in Aether, leicht löslich in Wasser und in heissem Weingeist. Die Lösungen reagiren sauer. Beim Erhitzen schmilzt es zu einer rothen Flüssigkeit und verflüchtigt sich fast vollständig, unter Bildung von Wasser und ölförmigen Tropfen, die beim Erkalten theilweise krystallinisch erstarren.

Die Darstellung eines neutralen oxalsauren Salzes in festem Zustande gelang nicht. Beim Verdampfen der Lösung

entwisch die Hälfte der Base und das beschriebene saure Salz blieb, theilweise zersetzt, zurück.

Vermischt man die wässerige Lösung des oxalsauren Salzes mit einigen Tropfen Salzsäure und dann mit Platinchlorid und etwas Weingeist, so bleibt die Lösung anfangs klar, nach einiger Zeit aber scheiden sich lange büschelförmig verwachsene Prismen von orangegelber Farbe ab, die sich in heißem Weingeist wenig, auf Zusatz von etwas Salzsäure aber reichlich lösen. Beim Erkalten der Lösung krystallisirt das Salz in sehr glänzenden vierseitigen Prismen mit schiefen Endflächen. Sie sind löslich in Wasser, unlöslich in Aether.

0,3112 Grm. dieser Platinverbindung verloren bei viertelstündigem Erhitzen auf 100° nicht an Gewicht. In stärkerer Hitze färbte sich das Salz dunkel, schmolz, blähte sich stark auf und hinterließ 0,087 Grm. Platin. — Die Formel

verlangt 27,37 pC. metallisches Platin, gefunden wurden 27,96 pC.

Das Acetonin ist demzufolge eine sauerstofffreie Base, deren Zusammensetzung durch die Formel $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_2$ ausgedrückt werden muß. Eine Analyse des säurefreien Acetonins war wegen der leichten Zersetzbarkeit und der Schwierigkeit, es in kleiner Menge wasserfrei zu erhalten, nicht ausführbar. Aus den Salzen scheidet es sich auf Zusatz von Kalilauge als farblose ölförmige Schicht ab, die einen eigenthümlichen, etwas urinösen Geruch und einen schwach-bitteren und brennenden Geschmack besitzt. Vermischt man Acetonin-Platinchlorid mit feuchtem Kalihydrat, so destillirt bei gelindem Erhitzen wasserhaltiges Acetonin in ölförmigen Tropfen über, die beim Erwärmen vorübergehend milchig getrübt werden. Das Acetonin hat diese Eigenschaft mit dem Coniin, dem Lutidin und mit den meisten Abkömmlingen des Acetons gemein. Es ist in Wasser, Weingeist und Aether löslich.

bläut geröthetes Lackmuspapier, und bräunt sich allmählig sowohl an der Luft, wie in verschlossenen Gefäßen. Es steht in derselben Beziehung zum Aceton, wie das Amarın zum Bittermandelöl.

4. *Thiacetonin*.

Schwefelwasserstoff wirkt nicht merklich auf Aceton ein, wird dasselbe aber zuvor mit Ammoniak gesättigt, so findet eine rasche Veränderung statt. Auch wenn beide Gase vollkommen wasserfrei angewandt werden, so bilden sich doch zwei Schichten, sobald der Schwefelwasserstoff im Ueberschuß vorhanden ist; die obere höchst stinkende Schicht scheint Sulfoaceton $C_6H_6S_2$ zu sein, die untere war im Wesentlichen eine Auflösung von Ammoniumsulfhydrat in Wasser. Leitet man jetzt wieder Ammoniak in die Flüssigkeit, so mischen sich beide Schichten und kommen durch Schwefelwasserstoff von Neuem zum Vorschein. Bei abwechselnder Behandlung mit beiden Gasen erstarrt endlich die untere Schicht zu einer breiförmigen krystallinischen Masse von Ammoniumsulfhydrat.

Nachdem beide Schichten mehrere Tage lang auf einander eingewirkt hatten, wurde das Schwefelammonium durch Erwärmen im Wasserbade ausgetrieben und die ölförmige Schicht von der wässerigen abgehoben.

Das erhaltene dunkel-weinrothe Liquidum besaß einen äußerst widerwärtigen, lange haftenden Geruch, reagirte alkalisch und löste sich wenig in Wasser, aber reichlicher in der Kälte, als beim Erwärmen. Dieser ölförmige Körper ist ein Gemenge von verschiedenen Substanzen, die in wechselnder Menge darin vorkommen, und von denen mehrere basische Eigenschaften besitzen. Die Trennung ist schwierig. Mitunter wurde eine gut krystallisirende starke Base erhalten, die ich Thiacetonin nennen werde, mitunter

traten nur ölförmige, äußerst stinkende und sehr leicht zersetzbare basische Verbindungen auf.

Es ist nicht meine Absicht, alle Einzelheiten dieser Untersuchung anzuführen; ich fasse nur die Isolirung des Thiacetonins näher in's Auge.

Das Rohproduct wurde in Aether gelegt und mit concentrirter Salzsäure tropfenweise vermischt, wodurch zuerst eine wenig gefärbte Verbindung abgeschieden wurde, der sich aber bald ein gefärbter syrupförmiger Körper in ansehnlicher Menge beimischte.

Der erhaltene Syrup wurde mit Aether gewaschen, welcher einen Theil der amorphen Materie aufnahm, der Rückstand in Wasser gelöst und vorsichtig verdunstet. Der Verdampfungsrückstand war ein Gemenge von einer weissen krystallinischen und einer gefärbten amorphen Substanz, die in Weingeist löslich war. Die weingeistige Lösung enthielt indess noch eine ansehnliche Menge von der krystallinischen Verbindung, die durch Aether gefällt und durch abwechselnde Behandlung mit Weingeist und Aether gereinigt werden konnte.

Das so erhaltene völlig farblose Salz wurde in Wasser gelöst und die mäßig concentrirte Lösung mit Ammoniak vermischt, worauf die Flüssigkeit zu einem Brei von kleinen farblosen Prismen erstarrte. Sie waren das Thiacetonin, das mit Wasser gewaschen und zwischen Papier gepresst wurde.

Das Thiacetonin hat keinen besonders widerwärtigen Geruch und einen äußerst schwach-süßen, zugleich bitterlichen Geschmack. In Weingeist und Aether ist es leicht löslich. Durch Verdunsten der weingeistigen Lösung erhält man gute Krystalle, ebenfalls aus der ätherischen Lösung, wenn man sie in einem hochwandigen Gefäß auf eine Schicht Wasser gießt und den Aether langsam verdunsten läßt.

Beim Erhitzen im Glasrohr schmelzen die Krystalle und sublimiren vollständig in Form farbloser Oeltropfen, die beim Erkalten nur theilweise krystallinisch erstarren. Mit Natronkalk erhitzt entweicht reichlich Ammoniak, während sich gleichzeitig ölförmige, dem Chinolin ähnlich riechende Tropfen bilden, die nach kurzer Zeit krystallinisch werden. Durch Erhitzen mit Salpeter und Kalihydrat erhält man eine Salzmasse, welche reich an Schwefelsäure ist.

Berücksichtigt man die analoge Bildung des Thialdins und des Thiobenzaldins aus dem Acetylaldehyd und dem Bittermandelöl, so wird es wahrscheinlich, daß die Zusammensetzung des Thiacetonins durch die Formel $C_{18}H_{19}NS_4$ ausgedrückt werden muß, und daß seine Bildung aus dem Aceton nach folgender Gleichung vor sich geht :

Ich bedauere, daß ich die Zusammensetzung dieser interessanten Base noch nicht durch Analysen feststellen konnte. Wie ich schon erwähnt, war es meine Absicht, die ganze Arbeit so lange zurückzuhalten, bis auch dieser Gegenstand erledigt sein würde; es stand dann aber zu erwarten, daß Hr. Fittig gelegentlich noch weiter das Bekenntniß ablegen würde, daß er auch das Thiacetonin nicht habe darstellen können, und so gleichgültig das auch an und für sich ist, so könnte doch der eine oder andere Chemiker verleitet werden, an der Zuverlässigkeit meiner Angaben zu zweifeln, was mir natürlich nicht gleichgültig sein kann. — Die Fortsetzung dieser Untersuchung werde ich nun Anderen überlassen.

Das Thiacetonin löst sich in verdünnten Säuren, in Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure und Essigsäure ohne Zersetzung auf und bildet damit krystallinische Salze. Auch

mit Platinchlorid und mit Chromsäure läßt es sich leicht vereinigen.

Das *salzsaure Thiacetonein* schießt beim freiwilligen Verdunsten der wässerigen Lösung in schönen perlmutterglänzenden Tafeln an, mit Winkeln von annähernd 78° und 102° . Es ist leicht löslich in Wasser, weit weniger in kaltem Weingeist, aber leicht löslich in siedendem Weingeist. In Aether ist es unlöslich. Es hat nur einen schwachen Geruch und einen eigenthümlich süßen, zugleich bitteren Geschmack. Die Lösungen reagiren neutral. Beim Erhitzen im Glasrohr sublimirt es unter Zurücklassung von etwas Kohle und Bildung ölförmiger Tropfen, die allmählig, wenigstens theilweise, krystallinisch erstarren. Salpetersaures Silber fällt aus der Lösung Chlorsilber; beim Erhitzen, besonders wenn vorher etwas Ammoniak zugesetzt worden ist, bildet sich Schwefelsilber.

Das ursprüngliche *salzsaure Salz*, so wie es durch Behandeln der weingeistigen Lösung mit Aether erhalten wurde, war ein weißes, aus zarten elliptischen Blättchen bestehendes Krystallpulver. Ueber Schwefelsäure getrocknet verlor es bei 100° nicht an Gewicht; in einem Falle enthielt es 19 pC., im anderen 16,93 pC. Chlorwasserstoff. Die Formel $C_{18}H_{19}NS_4 \cdot HCl$ würde 15,11 pC. verlangen. — Wahrscheinlich enthielt dieses Salz noch etwas Salmiak beigemengt; auch wurden beide Bestimmungen mit nicht über 0,1 Grm. gemacht.

Wird die Lösung des *salzsauren Thiacetoneins* mit Platinchlorid vermischt, so entsteht sogleich oder nach wenigen Augenblicken ein citrongelber krystallinischer Niederschlag. Der mikroskopischen Prüfung zufolge besteht er aus kreuzförmig oder sternförmig verwachsenen dicken Prismen mit schiefen Endflächen.

Salpetersaures Thiacetonin. Es schießt aus der salpetersauren Lösung nach theilweiser Verdunstung in langen farblosen vierseitigen Prismen mit schiefen Endflächen an, die in Wasser und in Weingeist ziemlich schwer löslich sind.

Schwefelsaures Thiacetonin, wie das salpetersaure Salz erhalten, ist ein weißes, schlecht krystallisirendes Salz, das in Wasser ziemlich schwer, in Weingeist unlöslich ist.

Essigsaures Thiacetonin ist ein in Wasser und Weingeist sehr leichtlösliches Salz und daher schwer gut krystallisirt zu erhalten.

Chromsaures Thiacetonin. Wird die Lösung des salzsauren Salzes mit chromsaurem Kali vermischt, so scheidet sich die Verbindung als gelber dickflockiger Niederschlag ab, der nach einiger Zeit schwer und krystallinisch zusammenfällt. Selbst in heißem Wasser ist die Verbindung kaum merklich löslich; setzt man aber einige Tropfen Salzsäure hinzu, so löst sie sich auf und scheidet sich dann beim Erkalten in orangerothern Prismen wieder ab.

Bekanntlich hat Zeise*) durch wiederholte Behandlung des Acetons mit Ammoniak und Eintragen von Schwefel, so lange sich dieser noch darin auflöste, eine dickflüssige stinkende, stark alkalische Masse erhalten, die aus einem Gemenge von verschiedenen, nicht näher untersuchten Körpern bestand. Ohne damit hinreichend bestimmte Verbindungen bezeichnen zu wollen, nur zur Unterscheidung, belegte Zeise einige von diesen Körpern mit den Namen Elathin, Akcethin, Thakceton, Therythrin und Melathin. Die drei letzten Substanzen waren harzähnliche oder huminähnliche dunkle Stoffe, das Elathin war ein stinkendes leichtes Oel (vielleicht Sulfaceton), das Akcethin allein war krystal-

*) Diese Annalen XLVII, 24.

linisch, und konnte theils durch fractionirte Destillation der ursprünglichen Masse, theils durch Extraction des Rückstandes mit Aether, aber immer nur in kleiner Menge erhalten werden.

Es war fast geruchlos, schwer löslich in Wasser, löslicher in Weingeist, Aether und Aceton, und wurde bei freiwilliger Verdunstung der weingeistigen Lösung in rhomboëdrischen Krystallen erhalten. Die Krystalle waren gelb gefärbt, reagirten alkalisch und lösten sich in verdünnten Säuren etwa in demselben Verhältniß wie in Wasser auf.

Zeise selbst ist der Ansicht, daß die Verbindung nicht rein war, und nimmt man an, daß die Farbe unwesentlich und daß die Versuche über das Löslichkeitsverhältniß in Säuren in zu kleinem Mafsstabe angestellt worden sind, als daß ein sicheres Resultat erhalten werden konnte (wozu die Angaben über die Ausbeute berechtigen), so stimmen die übrigen Angaben hinreichend überein, um Akcethin und Thiacetonin für identisch zu halten.

5. Carbothiacetonin.

Durch Vermischen von Aceton, Schwefelkohlenstoff und wässriger Ammoniakflüssigkeit hat Hlasiwetz*) eine krystallinische Verbindung erhalten, die er als sulfocarbaminsaures Schwefelacetyl mit Schwefelcyanacetyl bezeichnet, und wofür er die Formel $2(C_6H_6S) \cdot C_2H_2NS_3 + 2(C_6H_6 \cdot C_2NS_2) = C_{30}H_{26}N_3S_9$ aufstellte. Da mir diese Formel keine große Wahrscheinlichkeit zu haben schien, so habe ich versucht, die von ihm erhaltenen analytischen Resultate auf eine andere Formel zurückzuführen.

Wird Schwefelkohlenstoff mit wässriger Ammoniakflüssigkeit in Berührung gebracht, so erhält man, nach

*) Journ. f. pract. Chem. LI, 357.

Zeise's Beobachtung, Ammoniumsulfocarbonat und Schwefelcyanammonium nach folgender Gleichung :

Es war vorauszusehen, daß bei der Einwirkung dieser beiden Verbindungen auf Aceton nicht ein einziges Product entstehen werde, und ich beobachtete in der That, daß sich aus der oben angegebenen Mischung neben der von Hlasiwetz beschriebenen krystallinischen Verbindung gleichzeitig ein ölförmiger Körper abscheidet, dessen Bildung ich der Einwirkung des Schwefelcyanammoniums auf Aceton zuschreibe.

Der krystallinische Körper verdankt offenbar sein Entstehen dem Ammoniumsulfocarbonat, und er scheint mir als das Sulfhydrat einer schwachen Base betrachtet werden zu müssen, für die ich den Namen Carbothiacetonin vorschlage. Die Bildung desselben läßt sich durch folgende Gleichung ausdrücken :

Diese Formel würde sich in $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{S}_4 \cdot 2 \text{ HS} = \text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{S}_5 \cdot \text{HS}$ auflösen. Sie verlangt in 100 Theilen :

	berechnet		gefunden
20 Aeq. Kohlenstoff	120	45,46	45,54
20 „ Wasserstoff	20	7,58	7,13
2 „ Stickstoff	28	10,61	10,69
6 „ Schwefel	96	36,35	37,23
	264	100,00	100,59.

Die Krystalle wurden nach Hlasiwetz opak, wenn sie aus der Flüssigkeit, in der sie entstanden, genommen wurden, und lösten sich dann in verdünnter Salzsäure unter Abscheidung von etwas Schwefel. Diefs hat offenbar darin seinen Grund, daß durch Einwirkung der Luft ein Theil des

Schwefelwasserstoffs oxydirt wurde, wodurch eine wasserstoffärmere, dem Ammoniumbisulfuret entsprechende Verbindung entstehen mußte. Es erklärt sich daraus auch der etwas zu geringe Wasserstoffgehalt, der bei der Analyse erhalten wurde.

Wird die weingeistige Lösung des Carbothiacetoninsulfhydrats mit Platinchlorid vermischt, so entsteht ein bräunlich-gelber amorpher Niederschlag, der bei 100° ohne Zersetzung getrocknet werden kann. Hlasiwetz stellte dafür die Formel $C_{30}H_{26}N_3S_9 + 3 PtS_2$ auf, ohne indeß eine Prüfung auf Chlor oder eine Schwefelbestimmung vorzunehmen.

Ich betrachte diese Verbindung nach der Formel $C_{20}H_{18}N_2S_4 \cdot PtS_2 + PtCl_2$ zusammengesetzt, und ihre Bildung erklärt sich aus folgender Gleichung :

Rechnung und Versuch stimmen gut überein :

	berechnet		gefunden
20 Aeq. Kohlenstoff	120	22,63	22,84
18 „ Wasserstoff	18	3,40	3,32
2 „ Stickstoff	28	5,28	5,48
6 „ Schwefel	96	18,11	30,72
2 „ Chlor	71	13,39	
2 „ Platin	197,2	37,19	37,64
	530,2	100,00	100,00.

Durch Fällung von Quecksilberchlorid mit einer weingeistigen Lösung von Carbothiacetoninsulfhydrat erhielt Hlasiwetz einen gelblich-weißen Niederschlag, der bei 100° getrocknet aus $C_{30}H_{26}N_3S_9 + (27 HgS + 18 HgCl)$ bestehen soll. Die Analyse gab 2,94 pC. Kohlenstoff und 0,46 pC. Wasserstoff. Diese Verbindung kann kaum etwas

anderes sein als Quecksilbersulfochlorid ($\text{HgCl} + 2 \text{HgS}$), dem eine kleine Menge salzsauren Carbothiacetonins beigemischt war. Die Zersetzung läßt sich durch folgende Gleichung erklären :

Das salzsaure Carbothiacetonin mußte sich mithin in der Lösung befinden; es mag aber dahin gestellt bleiben, ob die Formel die Zusammensetzung des Salzes richtig ausdrückt, oder ob es nur 1 Aeq. Chlorwasserstoff enthält, in welchem Falle das zweite Aequivalent frei in Lösung gehen mußte.

Interessant scheint die Zersetzung zu sein, die das Carbothiacetoninsulfhydrat beim Erhitzen oder beim Kochen der weingeistigen Lösung erleidet. Im letzten Falle entwickelt sich nach Hlasiwetz' Beobachtung Kohlensäure, Ammoniak und Schwefelwasserstoff, und es entsteht ein neuer krystallinischer Körper, der noch nicht näher untersucht wurde; wenigstens findet man über die Eigenschaften desselben nichts weiter angegeben, als daß er weiß und krystallinisch sei. Hlasiwetz giebt ihm die Formel $2 (\text{C}_6\text{H}_6 \cdot \text{NH}_2) + 3 (\text{C}_6\text{H}_6 \cdot \text{C}_2\text{NS}_2)$, doch dürfte es Thiace-tonin, nach folgender Gleichung entstanden sein :

Enthält der Körper 16,84 pC. Stickstoff, wie Hlasiwetz angiebt, so ist diese Hypothese allerdings falsch. — 0,175 Grm. sollen 0,207 Grm. Platin gegeben haben. — Bezieht sich diese Angabe indeß auf Platinsalmiak, so ist die Uebereinstimmung der Analyse mit der Formel, die ich für das Thiace-tonin angenommen habe, sehr annähernd :

	berechnet		gefunden
18 Aeq. Kohlenstoff	108	52,68	51,45
19 „ Wasserstoff	19	9,27	9,00
1 „ Stickstoff	14	6,83	7,42
4 „ Schwefel	64	31,22	32,13
	205	100,00	100,00.

Auch bei der trockenen Destillation trat ein weißer krystallinischer, bitter schmeckender Körper auf, der möglicher Weise mit dem eben erwähnten identisch war. Der Vorgang bei der trockenen Destillation könnte in folgender Spaltung bestehen :

Aus dieser Gleichung geht zugleich hervor, daß man das Carbothiacetoninsulphydrat als schwefelcyanwasserstoffsaures Thiacetonin betrachten könnte; nur dürfte damit die Zusammensetzung der Platinverbindung nicht in Einklang zu bringen sein.

6. Acetonsäure.

Diese Säure entsteht auf gleiche Weise aus dem Aceton, wie die Mandelsäure aus dem Bittermandelöl. Sie ist der Milchsäure homolog und unterscheidet sich von dieser nur durch einen Mehrgehalt von 2 Aeq. Kohlenstoff und 2 Aeq. Wasserstoff. Zu ihrer Darstellung habe ich Aceton mit wässriger Blausäure und Salzsäure vermischt, und die Mischung, nachdem sie längere Zeit gestanden hatte, in einem passenden Apparat gekocht und im Wasserbade verdampft. Der bräunliche syrupförmige Rückstand erstarrte beim Erkalten krystallinisch und konnte durch Pressen zwischen Papier von einer braunen, sehr bitter schmeckenden Substanz größtentheils befreit werden. Die ausgepresste

Masse bestand im Wesentlichen aus Salmiak und Acetonsäure, die durch Aether getrennt werden konnten. Durch Verdampfen der ätherischen Lösung und Umkrystallisiren des erstarrten Rückstandes aus Wasser und aus Aether wurde die Acetonsäure rein erhalten.

Sie ist geruchlos, schmeckt stark sauer und röthet Lackmus. Von Wasser, Weingeist und Aether wird sie sehr leicht aufgenommen und schießt aus diesen Lösungen beim Verdunsten in kleinen farblosen Prismen an, die gewöhnlich kreuzförmig verwachsen sind. Wie die Milchsäure, so verflüchtigt sich auch die Acetonsäure etwas mit Wasserdämpfen; bei einer Darstellung fand ich den Rand der Schale, in welcher die mit Salzsäure behandelte Mischung von Aceton und Blausäure abgedampft worden war, ganz mit zarten weissen Nadeln bedeckt.

0,362 Grm. der im luftleeren Raume getrockneten Säure gaben bei der Verbrennung 0,6105 Grm. Kohlensäure und 0,2503 Grm. Wasser; ihre Zusammensetzung muß demzufolge durch die Formel $C_8H_8O_6 = HO, C_8H_7O_5$ ausgedrückt werden :

	berechnet		gefunden
8 Aeq. Kohlenstoff	48	46,15	46,00
8 „ Wasserstoff	8	7,70	7,68
6 „ Sauerstoff	48	46,15	46,32
	104	100,00	100,00.

Erhitzt man die Acetonsäure im Glasrohr, so schmilzt sie zu einer farblosen ölförmigen Flüssigkeit, die sich an der Glaswand in die Höhe zieht, ohne eigentlich zu sublimiren. Beim Erkalten erstarren die Tropfen krystallinisch und scheinen aus unveränderter Acetonsäure zu bestehen. Beim Erhitzen mit Kalihydrat entwickelt sich der Geruch des Acetons. Concentrirte Schwefelsäure verändert die

Säure in der Kälte nicht, beim Erhitzen wird sie dagegen ohne Bräunung unter reichlicher Gasentwicklung zersetzt.

Die mit Ammoniak neutralisirte mäßig verdünnte Lösung der Säure wird nicht durch salpetersaures Silberoxyd gefällt; aus der Mischung scheidet sich allmählig metallisches Silber in dunkeln Flocken ab.

Kocht man die wässrige Lösung der Säure mit kohlensaurem Zinkoxyd, so bildet sich unter Entwicklung von Kohlensäure acetonsaures Zinkoxyd, das sich durch seine geringe Löslichkeit in Wasser auszeichnet. Es muß daher der Rückstand, sobald die siedende Lösung abfiltrirt worden ist, wiederholt mit kochendem Wasser ausgezogen werden. Aus der erkaltenden Lösung krystallisirt das Zinksalz in mikroskopischen farblosen sechseitigen dünnen Tafeln oder Prismen, ganz ähnlich dem milchsauren Zinkoxyd. In Weingeist und Aether ist es ganz unlöslich. Beim Erhitzen zersetzt es sich ohne zu schmelzen; man nimmt dabei den Geruch von verbrennendem Weinstein wahr, der aber zugleich scharf und Thränen erregend ist, wie der des Acetons.

0,1837 Grm. des lufttrockenen Salzes verloren zwischen 140 und 150° C. 0,0207 Grm. an Gewicht. Durch Verbrennen und Glühen des mit Salpetersäure befeuchteten Rückstandes wurden 0,049 Grm. Zinkoxyd erhalten.

Diese Verhältnisse führen zu der Formel $\text{ZnO} \cdot \text{C}_8\text{H}_7\text{O}_5 + 2 \text{ aq.}$:

	berechnet		gefunden
Zinkoxyd	40,5	26,39	26,67
Säure	95,0	61,88	62,06
Wasser	18,0	11,73	11,27
	153,5	100,00	100,00.

Das acetonsaure Zinkoxyd krystallisirt also mit demselben Wassergehalt, wie das aus der Fleischflüssigkeit erhaltene milchsaure Zinkoxyd.

Die Barytverbindung der Acetonsäure ist leichtlöslich in Wasser und Weingeist, unlöslich in Aether. Ich erhielt sie durch Neutralisiren der freien Säure mit Barytwasser und Verdampfen zur Syrupconsistenz. Läßt man langsam erkalten, so erhält man kleine dünne Prismen mit scheinbar rhombischer Basis, die sich allmählig in einen Krystallbrei verwandeln. Beim raschen Erkalten erstarrt die syrupdicke Lösung zu einer atlasglänzenden langfaserigen Krystallmasse.

Der Krystallwassergehalt wurde nicht bestimmt, und das Salz für die Analyse zum Theil im luftleeren Raum, zum Theil bei 110° getrocknet. In beiden Fällen verlor es bei 180° kaum merklich an Gewicht. Stark erhitzt zersetzte es sich unter Entwicklung ähnlich riechender Dämpfe, wie das Zinksalz.

0,3543 Grm. des trockenen Salzes hinterließen beim Verbrennen 0,198 Grm. kohlensauen Baryt.

0,2443 Grm. gaben 0,159 Grm. schwefelsauen Baryt.

Da das Salz wegen seiner leichten Löslichkeit nicht durch Umkrystallisiren gereinigt werden konnte, so darf die Uebereinstimmung der Analysen mit der Formel $\text{BaO} \cdot \text{C}_8\text{H}_7\text{O}_5$ als genügend angesehen werden :

	berechnet		gefunden	
Baryt	76,5	44,61	43,40	42,74
Säure	95	55,39		
	171,5	100,00.		

Die Bildung der Acetonsäure ergibt sich aus folgender Gleichung :

Fassen wir den Bildungsvorgang näher in's Auge, so haben wir zunächst zu beachten, daß die Blausäure das Nitril der Ameisensäure ist, und daß sie demgemäß bei der

Behandlung mit starken Säuren oder Basen unter Aufnahme von 4 Aeq. Wasser in Ameisensäure und Ammoniak zerfällt. Kocht man also eine Mischung von Aceton, Blausäure, Salzsäure und Wasser, so zersetzen sich zunächst die drei letzten Substanzen unter Bildung von Salmiak und Ameisensäure, und indem diese Säure im Entstehungsmoment mit dem Aceton in Berührung kommt, vereinigen sich beide zu Acetonsäure.

Die Acetonsäure ist eine gepaarte Ameisensäure, sie leitet sich von dem combinirten Typus $\begin{matrix} \text{H} \\ \text{H} \end{matrix} \left\{ \Theta \begin{matrix} \text{H} \\ \text{H} \end{matrix} \right\}$ ab, und sie erhält somit folgende rationelle Formel :

Die erste gepaarte Ameisensäure, welche wir kennen lernten, war die Mandelsäure, die von Winkler entdeckt und von Liebig analysirt und näher untersucht wurde. Die Ameisensäure ist darin gepaart mit dem Aldehyd der Benzoëssäure :

Behandelt man die Mandelsäure mit Oxydationsmitteln, so wird das Bittermandelöl in Freiheit gesetzt, während die Ameisensäure in Kohlensäure und Wasser zerfällt. Schon Liebig*) machte auf die große theoretische Bedeutung dieser Säure aufmerksam, indem sowohl durch ihre Bildung, wie durch ihre Zersetzung ein genügender Beweis für wirkliche Paarung geliefert wurde.

In der Mandelsäure haben wir die erste mit einem Aldehyd gepaarte Ameisensäure kennen gelernt; die Acetonsäure liefert das erste Beispiel, daß auch die Ketone als Paarlinge der Ameisensäure auftreten können.

*) Diese Annalen XVIII, 322.

Die Milchsäure schließt sich den genannten Säuren nahe an; sie unterscheidet sich in der Zusammensetzung von der Acetonsäure nur durch C_2H_2 , die sie weniger enthält. Bei der Oxydation zerfällt sie, entsprechend der Mandelsäure, in Aldehyd, Kohlensäure und Wasser, und da wir sie, von dem Aldehyd der Essigsäure ausgehend, auch künstlich aufbauen können, so ist es klar, daß wir sie als eine Ameisensäure anzusehen haben, die mit Essigsäure-Aldehyd gepaart ist :

Vergleichen wir diese Formel mit der der Acetonsäure, so fällt der nahe Zusammenhang beider Säuren sogleich in die Augen, und wir sehen daraus zugleich, daß die Acetonsäure eine einbasische, die Milchsäure aber eine zweibasische Säure sein muß, da sie zwei durch basenbildende Metalle vertretbare Wasserstoffmolecule enthält. In der That haben auch Engelhardt und Maddrell*) Verbindungen der Milchsäure mit Kupferoxyd und Zinnoxidul dargestellt, die sie als basische Salze beschrieben; in beiden Fällen wurde mehr Kupfer und Zinn und weniger Wasserstoff erhalten, als den aufgestellten Formeln entspricht, und es werden daher folgende Formeln für die genannten Salze wahrscheinlich :

In neuerer Zeit hat auch Brüning**) die angegebene Zusammensetzung des Zinnsalzes durch Analysen bestätigt; nur geht er von der Ansicht aus, daß die Milchsäure 12 Aeq. Kohlenstoff enthalte und daß sie mithin eine vierbasische Säure sei. Aber alle Gründe, die man für die Ver-

*) Diese Annalen LXIII, 93 u. 97.

**) Ebendasselbst CIV, 191.

doppelung der Formel angeführt hat, scheinen mir durchaus keine Beweiskraft zu haben. Saure Salze und selbst Doppelsalze bildet auch die Essigsäure; eine Lactaminsäure ist niemals dargestellt worden, sie existirt nur in den Lehrbüchern; einen sauren Aether der Milchsäure darzustellen, welcher auf 12 Aeq. Kohlenstoff der Säure 1 Aeq. Aethyl enthält, versuchte Strecker vergebens, und die Dampfdichte des gewöhnlichen milchsauren Aethers führte zu der von mir angenommenen Formel. Es ist darin das Wasserstoffmolecul der Ameisensäure gegen Aethyl ausgewechselt. Sollte es gelingen, auch den Wasserstoff des Aldehyds gegen Aethyl zu vertauschen, so würde damit eine neue Säure, eine Aethylmilchsäure entstehen, die sich der Acetonsäure, die man auch Methylmilchsäure nennen könnte, auf's Genaueste anschlosse.

Dafs die Milchsäure zwei Anhydride liefert, das Milchsäureanhydrid und das Lactid, ist in der obigen Formel begründet. Dafs daraus das erste Anhydrid, das den Anhydriden der gewöhnlichen einbasischen Säuren entspricht, schon durch bloßes gelindes Erhitzen entsteht, ist nichts weiter als eine Eigenthümlichkeit der Säure, die bei der gepaarten Natur derselben kaum auffallen kann. — Wir haben daher das Milchsäureanhydrid anzusehen als Ameisensäureanhydrid, das mit 2 Aeq. Aldehyd, oder auch wohl mit einer polymeren Modification desselben gepaart ist :

Wird die Milchsäure auf 250° erhitzt, so verliert sie, wie die meisten zweibasischen Säuren, 2 Aeq. Wasser, und man erhält das Lactid, das aber den gewöhnlichen Anhydriden nicht mehr entsprechend zusammengesetzt sein kann, weil der austretende Wasserstoff gleichzeitig von einem Aldehyd und einer Säure herrührt :

Das Lactid ist also Acetyl-Formyl; man könnte es ein Aciketon nennen, denn es hat die Zusammensetzung des Acetons, in welchem das Alkoholradical (das Methyl) durch ein Säureradical (durch Formyl) vertreten ist.

Wie die Ketone, so können auch solche Aciketone die Paarlinge für einatomige Säuren bilden. Eine derartige gepaarte Säure ist die Benzoëmilchsäure, die Strecker durch Erhitzen einer Mischung von Benzoësäure (Phenylameisensäure) mit Milchsäure auf etwa 200° dargestellt hat. Auch die aus der Hippursäure erhaltene Benzoëglycolsäure gehört hierher, es ist darin die Benzoësäure mit Diformyl*) gepaart.

Somit kennen wir drei Gruppen von Körpern, welche als Paarlinge der Ameisensäure und ihrer Substitutionsproducte (Essigsäure, Benzoësäure u. s. w.) auftreten können: die Aldehyde, die Ketone und die Aciketone. Ob auch die den Aldehyden zur Seite stehenden Wasserstoffverbindungen der Alkoholradicale (Methylwasserstoff, Phenylwasserstoff u. s. w.) oder die Verbindungen der Alkoholradicale

*) Ob das von Dessaignes (diese Annalen LXXXIX, 342) durch Erhitzen von Tartronsäure erhaltene Glycolid identisch ist mit dem Diformyl, ist sehr zweifelhaft, da bei Beachtung der Eigenschaften des Lactids kaum angenommen werden kann, daß eine Verbindung, welche diesem homolog und ärmer an Kohlenstoff ist, in Wasser unlöslich sein sollte. Vielleicht haben wir das von Debus (diese Annal. CII, 20) entdeckte Glyoxal, das sich auch in seinen Eigenschaften den Aldehyden anschließt, als Diformyl zu betrachten, und Dessaignes' Glycolid könnte dann eine polymere Modification desselben sein.

unter einander (Dimethyl, Diäthyl u. s. w.) sich mit den Ameisensäuren paaren können, muß noch untersucht werden. Für jetzt darf man annehmen, daß alle organischen Säuren, welche 6 Aeq., und ein Theil von denen, welche 8 Aeq. Sauerstoff enthalten, zu den gepaarten Säuren gezählt werden müssen.

Es entsteht nun noch die Frage, worauf die Verschiedenheit der gewöhnlichen Milchsäure und der Fleischmilchsäure beruht. Beide Säuren haben dieselbe procentische Zusammensetzung und sind sich in ihren Eigenschaften ganz ähnlich; nur weichen die Salze beider Säuren nicht nur in ihrer Löslichkeit, sondern auch hinsichtlich des Krystallwassergehalts sehr wesentlich von einander ab. — Das Kalksalz der gewöhnlichen Milchsäure enthält 5, das Zinksalz 3 Aeq. Wasser, während wir im Kalksalz der Fleischmilchsäure nur 4, im Zinksalz 2 Aeq. Wasser finden. — Offenbar muß die atomistische Gruppierung in der gewöhnlichen Milchsäure eine andere sein, wie in der Fleischmilchsäure.

Jedem Keton steht nun ein Aldehyd von gleicher Zusammensetzung zur Seite, und da, wie aus dem Mitgetheilten hervorgeht, beide Körpergruppen als Paarlinge der Ameisensäure auftreten können, so müssen auch zwei isomere Reihen von gepaarten Ameisensäuren existiren. Es muß z. B. der Acetonsäure eine mit dem Propylaldehyd gepaarte Ameisensäure von gleicher Zusammensetzung zur Seite stehen :

Milchsäure und Fleischmilchsäure stehen genau in demselben Verhältniß zu einander :

In der einen finden wir den Aldehyd der Essigsäure, in der anderen das Methylketon der Ameisensäure als Paarling. Acetonsaures Zinkoxyd und fleischmilchsäures Zinkoxyd zeigen auch denselben Krystallwassergehalt.

In neuerer Zeit ist es Strecker *) gelungen, die Fleischmilchsäure durch Erhitzen auf 130 bis 140° in gewöhnliche Milchsäure zu verwandeln; es wird dadurch das Anhydrid der letzteren Säure gebildet. Diese Umwandlung spricht keineswegs gegen die Richtigkeit meiner Ansicht. Bei der Erhitzung tritt eine Verschiebung zwischen den Elementgruppen des Methyl-Formyls ein, das Methyl tritt an die Stelle des Wasserstoffs im Formyl, wodurch das Acetylradical gebildet wird, das mit dem aus dem Radical getretenen Wasserstoff zu Acetylaldehyd verbunden bleibt :

Für derartige Vorgänge haben wir bereits Beispiele. Aus einer anderen Zersetzung der Milchsäure selbst sehen wir deutlich, dafs in solcher Weise durch blofse Verschiebung oder Vereinigung von Elementgruppen Säureradicalc von höherem Aequivalentgewicht entstehen können. Unterwirft man Milchsäure mit Käseferment der Gährung, so wird die Ameisensäure unter Entwicklung von Kohlensäure und Wasserstoff zerstört, und der in Freiheit gesetzte Aldehyd wird unter dem gleichen Einflufs in Buttersäure verwandelt :

*) Diese Annalen CV, 313.

Solche Vorgänge finden sich gar nicht einmal selten, wenn wir sie auch in manchen Fällen noch nicht gehörig formuliren können. Es gehört dahin z. B. die Umwandlung der Hydramide in gleich zusammengesetzte Basen durch bloßes Erhitzen. Werden Hydrobenzamid oder Nitrohydrobenzamid auf 130 bis 140° erhitzt, so erhält man das gleich zusammengesetzte Amarin oder Nitroamarin, die sich ebenfalls durch Einwirkung der Alkalien auf jene Hydramide darstellen lassen.

Die von mir ausgesprochene Ansicht über die Constitution der beiden Milchsäuren läßt sich übrigens noch weiter prüfen. Die gewöhnliche Milchsäure ist eine zweibasische Säure, während die Fleischmilchsäure einbasisch sein muß; die letztere kann mithin mit Kupferoxyd und Zinnoxydul keine Salze von der oben angeführten Zusammensetzung liefern. Sollte es daher gelingen, solche Salze mit 2 Aeq. Basis darzustellen, und wird gleichzeitig nachgewiesen, daß darin die Fleischmilchsäure noch unverändert enthalten ist, so ergiebt sich daraus die Unrichtigkeit meiner Ansicht.

Von allen bekannten Säuren ist gegenwärtig die Salicylsäure die einzige, von der man zwei Anhydride, das Salicylsäureanhydrid und das Salicylid, dargestellt hat; das erste entspricht dem Milchsäureanhydrid, das letzte dem Lactid. Ich betrachte daher die Salicylsäure ebenfalls als eine gepaarte Ameisensäure; der Paarling darin ist das Phenylal, der Aldehyd des Phenylalkohols:

Die aufgestellte Formel zeigt, daß die Salicylsäure, wie schon Piria gefunden hat, eine zweibasische Säure sein muß. Da aber die Aldehyde die Basen nicht zu neutralisiren

vermögen, so können nur die Salze mit 1 Aeq. Base neutral reagiren, was in der That auch der Fall ist. Früher bezeichnete man daher diese Salze als neutrale, und es dürfte der Aether wegen vielleicht zweckmäfsig sein, damit fortzufahren. Das Gaultheriaöl hat die Formel $\begin{matrix} \text{C}_2\text{HO}_2 \\ \text{C}_2\text{H}_3 \end{matrix} \left\{ \Theta \begin{matrix} \text{C}_{12}\text{H}_3\text{O}_2 \\ \text{H} \end{matrix} \right\}$, und es kann dieser Formel entsprechend noch 1 Aeq. Base aufnehmen und damit alkalisch reagirende Salze (gaultheriasaure Salze) bilden. Führt man ein zweites Aequivalent Methyl in das Gaultheriaöl ein, so wird der Paarling in ein Keton verwandelt, von dem nicht anzunehmen ist, dafs er von Alkalien unter Bildung von Methylalkohol zerlegt wird; jedenfalls würde diese Zersetzung nur schwierig und unvollkommen vor sich gehen. Die aus diesem zweiten Aether abgeschiedene Säure müfste daher die Formel: $\begin{matrix} \text{C}_2\text{HO}_2 \\ \text{H} \end{matrix} \left\{ \Theta \begin{matrix} \text{C}_{12}\text{H}_3\text{O}_2 \\ \text{C}_2\text{H}_3 \end{matrix} \right\}$ haben, was mit der Zusammensetzung der Anissäure übereinstimmt, und diese Säure würde dann in demselben Verhältnifs zur Salicylsäure stehen, wie die Acetonsäure zur Milchsäure.

Die gegenwärtig für die Salicylsäure angenommene Formel $\begin{matrix} \text{C}_{14}\text{H}_4\text{O}_2 \\ \text{H}_2 \end{matrix} \left\{ \Theta_2 \right.$ ist ganz unhaltbar, schon defshalb, weil unter Voraussetzung der Richtigkeit derselben die Sulfosalicylsäure eine dreibasische Säure sein müfste, während der Versuch gezeigt hat, dafs sie nur 2 Aeq. Base aufnehmen kann. Eben so wenig stimmt jene Formel mit der des Salicylwasserstoffs überein, der doch ohne alle Frage als der Aldehyd der Salicylsäure angesehen werden mufs. — Man hat sich zu helfen gesucht so gut es ging; in neueren Lehrbüchern finden wir das Radical der Salicylsäure = $\text{C}_{14}\text{H}_4\text{O}_2$, das des Salicylwasserstoffs = $\text{C}_{14}\text{H}_5\text{O}_4$ angenommen, und aller Zusammenhang zwischen diesen so innig verbundenen Körpern ist damit aufgehoben.

Nimmt man die von mir vorgeschlagene Formel für die Salicylsäure an, so ist der Salicylwasserstoff ein Doppelaldehyd :

Er nimmt in der Regel nur 1 Aeq. Base auf, da der darin vorhandene Formylaldehyd hinsichtlich der sauren Eigenschaften nur dem Acetylaldehyd ungefähr gleichstehen kann, während der Phenylaldehyd, der von einem Alkohol abstammt, dessen saure Eigenschaften weit stärker hervortreten, wie die irgend eines anderen Alkohols, auch in seinem Vereinigungsstreben alle übrigen Aldehyde übertreffen muß. — Der Salicylwasserstoff kann übrigens auch beide Wasserstoffäquivalente gegen gewisse basische Radicale austauschen; eine solche Verbindung ist ohne Zweifel der Bleiniederschlag $\begin{array}{c} \text{C}_2\text{HO}_2 \text{---} \text{C}_{12}\text{H}_3\text{O}_2 \\ \text{Pb}_2 \end{array} \left\{ \right. + \text{aq.}$, der durch Fällung des Salicylwasserstoffs mit basischem Bleiacetat erhalten wird.

Was die Sulfosalicylsäure ($\text{C}_{14}\text{H}_6\text{S}_2\text{O}_{12}$) anbetrifft, so wird ihre Bildung und Constitution am besten einzusehen sein, wenn wir von der Einwirkung des Schwefelsäureanhydrids auf Phenylwasserstoff ausgehen. Das Schwefelsäureanhydrid zersetzt sich leicht, schon beim Erhitzen, unter Bildung von schwefliger Säure. Das Radical Sulfuryl S_2O_4 wird dabei zerstört und das Radical Sulfyl S_2O_2 gebildet. — Derselbe Vorgang findet statt, wenn das Anhydrid auf Phenylwasserstoff einwirkt; es entsteht die Sulfobenzolsäure ($\text{C}_{12}\text{H}_6\text{S}_2\text{O}_6$), die wir als phenylschweflige Säure zu betrachten haben :

Diese Säure schließt sich der Phenylschwefelsäure ($\text{C}_{12}\text{H}_6\text{S}_2\text{O}_8$), die man durch Einwirkung der Schwefelsäure

auf Phenylalkohol erhält, aufs Genaueste an. Beide enthalten dasselbe Alkoholradical; die Phenylschwefelsäure ist ein saurer Aether der Schwefelsäure, die andere ein saurer Aether der schwefligen Säure :

Aus allen Beobachtungen, die man bisher gemacht hat, geht nun deutlich hervor, daß in der Verbindungsweise der Alkoholradicale und der Säureradical die größte Uebereinstimmung vorhanden ist. Wirkt also Schwefelsäureanhydrid auf den mit der Ameisensäure gepaarten Aldehyd des Phenylalkohols in der Salicylsäure ein, so muß phenylschweflige Säure entstehen :

Diese wird aber nicht in Freiheit gesetzt, sondern sie bleibt mit der Ameisensäure gepaart, und es entsteht somit die

Die Formel zeigt, daß diese Säure zwei durch basische Radicale vertretbare Wasserstoffäquivalente enthält, und es geht daraus hervor, daß die Sulfosalicylsäure nur eine zweibasische Säure sein kann, was sich mit der bisher angenommenen Formel für die Salicylsäure nicht erklären liefs.

Ich halte es für überflüssig, noch weiter auf die Constitution der Salicylderivate einzugehen; nur das Amid der Salicylsäure mag hier noch kurz berührt werden. — Schon Löwig hat den sauren Character desselben beobachtet, und gab ihm daher den Namen Spiroylamidsäure, der später in Salicylaminsäure umgewandelt wurde. Nach meiner Ansicht ist diese schwache Säure eine vom combinirten Typus

$\text{NH}_3 \begin{array}{c} \curvearrowright \text{H} \\ \text{H} \end{array}$ ableitbare gepaarte Verbindung, deren Zusammensetzung durch folgende Formel ausgedrückt werden muß :

Wir finden hier das Phenylal gepaart mit Formylamin. Die Salze, welche die Salicylaminsäure bildet, müssen dieser Formel gemäß alkalisch reagieren, da nur der Wasserstoff des vorhandenen Aldehyds gegen basische Radicale ausgetauscht wird. Um dieses zu prüfen habe ich das Barytsalz durch Kochen von Salicylaminsäure mit kohlensaurem Baryt dargestellt; die Lösung reagierte in der That stark alkalisch.

Sind wir nach dem Mitgetheilten berechtigt, die Salicylsäure als eine gepaarte Amuisensäure anzusehen, so müssen wir auch den Alkohol dieser Säure, das Saligenin, zu den gepaarten Verbindungen zählen. Wir können es betrachten als Holzgeist, der mit Phenylal gepaart ist :

Sollte sich auch die oben angedeutete Zusammensetzung der Anissäure bestätigen, so würde der Anisalkohol dieselbe Constitution besitzen, wie das Saligenin; der Aldehyd würde in diesem Falle durch ein Keton, das Phenylal durch Methylphenylal vertreten sein.