

Untersuchungen aus dem academischen Laboratorium  
in Göttingen;

Abtheilung des Prof. *H. Limpricht.*

---

23. Ueber einige Producte der trockenen Destillation  
essigsaurer Salze;

von Dr. *R. Fittig.*

---

Unter den Producten der trockenen Destillation vieler fettsaurer Salze hat man zwei Verbindungen schon lange mit Sicherheit nachgewiesen, den Aldehyd und den Aceton der Säure. In neuerer Zeit hat Limpricht\*) aus den Destillationsproducten des buttersauren Kalks noch zwei Verbindungen  $C_{16}H_{16}O_2$  und  $C_{22}H_{22}O_2$  vollkommen rein abgeschieden, und vermuthet in der von ihm untersuchten Flüssigkeit außerdem  $C_{18}H_{18}O_2$  und  $C_{20}H_{20}O_2$ ; Friedel\*\*) hat diesen zwei andere hinzugefügt,  $C_{10}H_{10}O_2$  und  $C_{12}H_{12}O_2$ , so dafs aus den buttersauren Salzen wenigstens 8 verschiedene homologe Verbindungen erhalten werden können, deren Endglieder  $C_8H_8O_2$  und  $C_{22}H_{22}O_2$  sind.

Aehnlich wie die buttersauren Salze verhalten sich die essigsaurer Salze. Ich werde zeigen, dafs bei trockener Destillation derselben zwei dem Aceton homologe Verbindungen entstehen,  $C_8H_8O_2$  und  $C_{10}H_{10}O_2$ , ferner eine Verbindung  $C_{12}H_{10}O_2$ , das Dumasin, und andere Producte, mit deren Untersuchung ich noch beschäftigt bin.

---

\*) Diese Annalen CVIII, 183. Diese Untersuchung wurde im Sommersemester 1858 ausgeführt. L.

\*\*) Diese Annalen CVIII, 122.

Zu den ersten Versuchen benutzte ich rohes Aceton, wie es im Handel vorkommt. Aus einigen Kilogramm. desselben gewann ich jedoch nicht genug der genannten Verbindungen, um eine vollständige Reinigung durch Destillation damit vornehmen zu können. Erst als ich durch die Güte des Herrn Trommsdorff in Erfurt in Besitz von etwa 1 Kilogramm. der braunen Flüssigkeit gelangte, die auf der Oberfläche des rohen Acetons schwimmt, konnte ich die Untersuchung mit Erfolg fortsetzen.

Das rohe Aceton und die braune zuletzt erwähnte Flüssigkeit wurden nach dem Entwässern mit Chlorcalcium der fractionirten Destillation unterworfen, bei welcher alles unter 60° Siedende als reines Aceton beseitigt, und alles über 130° Uebergehende zu einer späteren Untersuchung aufbewahrt wurde. Die zwischen 60° und 130° siedende Flüssigkeit theilte sich, nachdem sie etwa 30mal fractionirt destillirt war, fast vollständig in drei Verbindungen :

$C_8H_8O_2$ ; Siedepunkt 75 bis 77°

$C_{10}H_{10}O_2$ ; „ 90 „ 95°

$C_{12}H_{10}O_2$ ; „ 120 „ 125°.

Eine genauere Bestimmung der Siedepunkte mußte wegen der geringen Quantitäten aufgegeben werden.

1.  $C_8H_8O_2$  (*Methylacetone*). Farblose, dem Aceton ähnlich riechende Flüssigkeit, mit Wasser und Weingeist in allen Verhältnissen mischbar, siedet zwischen 75 und 77° und besitzt bei 19° das spec. Gewicht 0,838.

0,160 Grm. lieferten 0,387 Grm. Kohlensäure und 0,162 Grm. Wasser.

	Berechnet nach der Formel $C_8H_8O_2$		Gefunden
C	48	66,6	66,0
H	8	11,1	11,2
O	16	22,3	—
	<hr/>	<hr/>	
	72	100,0.	

Mit saurem schwefligsaurem Natron mischt sich die Verbindung unter starker Wärmeentwicklung und nach einiger Zeit erstarrt die Flüssigkeit durch Ausscheidung von Krystallen. Diese sind leicht löslich in Wasser und können daraus nicht umkrystallisirt werden; man kann sie deshalb zur Analyse nur durch Abpressen zwischen Papier und Trocknen über Schwefelsäure vorbereiten.

0,2375 Grm. lieferten beim Glühen mit Schwefelsäure 0,112 Grm. schwefelsaures Natron.

0,2185 Grm. mit Salzsäure und chloresaurem Natron erhitzt und mit Chlorbaryum gefällt gaben 0,330 Grm. schwefelsauren Baryt.

0,3285 Grm. lieferten beim Verbrennen mit chromsaurem Blei 0,246 Grm. Kohlensäure und 0,134 Grm. Wasser.

Aus diesen Zahlen berechnen sich :

Na	15,3	pC.
S <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	41,6	„
C	20,4	„
H	4,5	„

Die Formel des Salzes ist C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>NaS<sub>2</sub>O<sub>6</sub> + 3 aq., welches aber noch mit schwefligsaurem Natron verunreinigt war; man gelangt zu dieser Formel, wenn man von 100 die gefundene schweflige Säure und das Natrium abzieht und den gefundenen Kohlenstoff und Wasserstoff auf den Rest (100 — 56,9) = 43,1 berechnet :

	Berechnet		Gefunden
C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> + 3 aq. = C <sub>8</sub>	48	21,1	20,4
H <sub>10</sub>	10	4,4	4,5
O <sub>5</sub>	40	17,6	—
	<hr/>	<hr/>	
	98	43,1.	

2. C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub> (*Aethylaceton*). Wasserhelle, schwach nach Aceton riechende Flüssigkeit, die sich schwer in Wasser, in

jedem Verhältnifs in Weingeist löst, zwischen 90° und 95° siedet und bei 19° das spec. Gew. 0,842 besitzt.

I. 0,187 Grm. lieferten 0,4825 Grm. Kohlensäure und 0,1885 Grm. Wasser.

II. 0,2125 Grm. lieferten 0,5415 Grm. Kohlensäure und 0,2165 Grm. Wasser.

	Berechnet nach der Formel $C_{10}H_{10}O_2$		Gefunden	
			I.	II.
C	60	69,8	70,4	69,5
H	10	11,6	11,2	11,3
O	16	18,6	—	—
	<hr/>			
	86	100,0.		

Mit saurem schwefligsaurem Natron mischt sich die Verbindung unter starker Erwärmung und nach einiger Zeit erstarrt die Mischung unter Abscheidung von farblosen, perlmutterartig glänzenden Blättchen, die in Wasser leicht löslich sind und nur durch Abpressen zwischen Papier und Trocknen über Schwefelsäure zur Analyse vorbereitet werden können.

0,392 Grm. lieferten beim Glühen mit Schwefelsäure 0,147 Grm. schwefelsaures Natron.

0,4645 Grm. mit Salzsäure und chlorsaurem Kali oxydirt und die Flüssigkeit mit Chlorbaryum gefällt lieferten 0,5805 Grm. schwefelsauren Baryt.

0,296 Grm. lieferten beim Verbrennen mit chromsaurem Blei 0,3145 Grm. Kohlensäure und 0,1675 Grm. Wasser.

Diese Zahlen führen zur Formel  $C_{10}H_9NaS_2O_6 + 3 aq$ . Die untersuchte Substanz enthielt aber schwefligsaures Natron beigemischt, und man muß deshalb, wie vorhin angeführt wurde, Kohlenstoff und Wasserstoff auf den Rest berechnen, der nach Abzug des gefundenen Natriums und der schwefligen Säure von 100 bleibt, also auf  $(100 - 46,6) = 53,4$  :

		Berechnet		Gefunden
$C_{10}H_9O_2 + 3 \text{ aq.} = C_{10}$	60	28,6		29,0
$H_{12}$	12	5,7		6,3
$O_5$	40	19,1		
	<u>112</u>	<u>53,4</u>		

3.  $C_{12}H_{10}O_2$ , *Dumasin*. Es wurde von Kane \*) entdeckt und später von Heintz \*\*) wieder beobachtet. Das Dumasin ist ein farbloses, bei längerem Stehen sich schwach gelb färbendes Oel, das eigenthümlich, nicht unangenehm riecht. Es ist leichter als Wasser und unlöslich darin, löst sich aber in Weingeist in jedem Verhältniss; sein Siedepunkt liegt zwischen  $120^0$  und  $125^0$ .

I. 0,177 Grm. lieferten 0,478 Grm. Kohlensäure und 0,1765 Grm. Wasser.

II. 0,141 Grm. lieferten 0,384 Grm. Kohlensäure und 0,1395 Grm. Wasser.

	Berechnet nach der Formel $C_{12}H_{10}O_2$		Gefunden	
			I.	II.
C	72	73,5	73,7	74,3
H	10	10,2	11,1	11,0
O	16	16,3	—	—
	<u>98</u>	<u>100,0</u>		

Kane stellte für sein Dumasin, das bei  $120^0$  siedete, die Formel  $C_{10}H_8O$  auf; Heintz leitete aus seinen Analysen die Formel  $C_{12}H_{10}O_2$  ab, welche auch mit meinen Analysen übereinstimmt. Es ist desha isomerisch mit dem sogenannten Mesityloxyd (siehe folgende Abhandlung), jedoch nicht identisch mit demselben, wie Heintz glaubt, denn das Mesityloxyd vereinigt sich nicht mit sauren schwefligsauren Alkalien, während das Dumasin krystallisirende Verbindungen damit eingeht.

\*) Pogg. Ann. XLIV, 494; Journ. für pract. Chemie XIII, 69.

\*\*) Pogg. Ann. LXVIII, 277.

Bringt man das Dumasin mit einer concentrirten Lösung von saurem schwefligsaurem Natron zusammen, so findet anfangs weder Vermischung noch Erwärmung statt, aber bei anhaltendem Schütteln oder nach längerem Stehen erstarrt das auf der Oberfläche schwimmende Oel vollständig zu einer Krystallmasse, die im äußeren Ansehen den übrigen Verbindungen dieser Art gleicht. In Wasser ist sie leicht löslich, kochendes Wasser zersetzt sie augenblicklich unter Abscheidung des Dumasins. — Mehrere Analysen, die mit der Verbindung des Dumasins mit saurem schwefligsaurem Natron ausgeführt wurden, gaben sehr wenig übereinstimmende Resultate, was theils von der leichten Zersetzbarkeit derselben, theils daher rührt, dafs das schwefligsaure Natron nicht vollständig (nur durch Abpressen) entfernt werden kann. Es wurden zwischen 16,2 und 19,3 pC. Schwefel gefunden und bei vier Verbrennungen

1.	C	30,8 pC.	H	6,2 pC.
2.	C	27,9 pC.	H	5,8 pC.
3.	C	29,7 pC.	H	6,1 pC.
4.	C	26,8 pC.	H	5,6 pC.

Das Verhältniß der Kohlenstoffatome zu den Wasserstoffatomen ist in allen Analysen 12 : 15; die Formel der Verbindung wird also wohl  $C_{12}H_9NaS_2O_6 + 6 aq.$  sein, welche C 30,2 pC., H 6,3 pC., S 13,4 pC. verlangt.

Das Dumasin wird von concentrirter Salpetersäure in Oxalsäure verwandelt, verdünnte wirkt kaum darauf ein.

Bei der Destillation des Dumasins mit Salzsäure und Braunstein erhält man ein farbloses Oel, das schwerer als Wasser ist, zwischen 150° und 155° siedet und sich nicht mit sauren schwefligsauren Alkalien verbindet.

I. 0,2135 Grm. lieferten nach dem Glühen mit Kalk 0,356 Grm. Chlorsilber.

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

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

## 24. Ueber einige Metamorphosen des Acetons der Essigsäure ;

von *Demselben*.

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

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

\*) Gilbert's Ann. XXXII, 156.