

setzten Ammoniake entstehen lassen, nicht vergleichbar. Die neuen Alkaloide sind eher gepaarte Ammoniake, und sie scheinen auf das erste Ansehen hin einer früher von Berzelius ausgesprochenen Ansicht, nach welcher die Alkaloide Ammoniak fertig gebildet enthalten sollen, eine experimentale Stütze zu gewähren. Doch scheint es mir möglich, auch sie auf den Ammoniak-Typus zu beziehen, und ich werde meine Ansichten hierüber nächstens ausführlicher darlegen.

Ich will zum Schlusse noch erinnern, dafs man eben so wohl auch zusammengesetzte Ammoniake auf Aethylenoxyd einwirken lassen kann, und dafs diese Reactionen eine reichliche Quelle künstlicher sauerstoffhaltiger Alkaloide abgeben werden.



Untersuchungen aus dem academischen Laboratorium in Göttingen;

Abtheilung des Prof. *H. Limpricht.*



41. Ueber einige Derivate des Acetons;

von Dr. *R. Fittig.*



In einer früheren Arbeit *) beschrieb ich ein in grossen quadratischen Tafeln krystallisirendes Zersetzungsproduct des Acetons, welches ich mit dem Namen „Paraceton“ bezeichnete, da meine Analysen und das feststehende Factum, dafs die



*) Diese Annalen CX, 23.

Krystalle Krystallwasser enthielten, mich zu der Vermuthung*) führten, daß diese Verbindung eine isomere Modification des Acetons mit Krystallwasser sei. Da meine Bemühungen, das Krystallwasser vollständig zu entfernen, ohne Erfolg waren, so war es mir nicht möglich, diese Ansicht zur Gewisheit zu erheben.

Städeler wiederholte seitdem meine Versuche**) und berechnete aus seinen Analysen eine andere Formel $C_{12}H_{26}O_{16}$ ($C_{12}H_{12}O_2 + 14 \text{ aq.}$), für welche auch die von mir ausgeführte Analyse sehr gut und besser als für meine Formel paßt; denn wiewohl Städeler sagt: „während das sogenannte Paraceton falsch analysirt und auch eine unrichtige Formel dafür berechnet wurde“, steht meine Analyse doch in Bezug auf Uebereinstimmung mit der von ihm aufgestellten Formel der seinigen an Genauigkeit nur um 0,08 pC. nach (Städeler's Analysen weichen von dieser Formel um 0,26 und 0,23 pC., die meinige aber um 0,34 pC. Kohlenstoff ab, während im Wasserstoffgehalt keine Differenz stattfindet)***). Da Städeler's Formel, wenn sie halbt wird, von der meinigen nur um 1 Atom Wasserstoff abweicht, bei einem Körper aber, der sich beim Stehen über Schwefelsäure zer-

*) Vgl. Seite 27 meiner Arbeit: Ich *vermuthe*, daß diese Verbindung eine andere Modification des Acetons mit 6 At. Krystallwasser sei.

**) Diese *Annalen* CXI, 277.

***) Ich erwähne, daß die beiden anderen von mir ausgeführten Analysen, wie in der Arbeit deutlich genug ausgesprochen ist, nicht die Zusammensetzung des Körpers zeigen, sondern nur beweisen sollten, daß die Krystalle nicht erst beim Umkrystallisiren aus Wasser das Krystallwasser aufnehmen, und daß sie dieses bei der Destillation mit Chlorcalcium nicht wieder abgeben. Es versteht sich von selbst, daß, eben dieser Zwecke wegen, eine Reinigung der zur Analyse verwandten Substanz durch Umkrystallisiren aus Wasser unterbleiben mußte.

setzt und der deshalb nur durch Pressen zwischen Papier getrocknet werden konnte, der Gehalt an Wasserstoff wohl kaum mit großer Sicherheit zu bestimmen ist, so schien mir diese Formel eben so sehr Hypothese zu sein, wie die meinige, und ich beschloß deshalb, die Untersuchung noch einmal mit größeren Quantitäten zu beginnen.

Zunächst analysirte ich nochmals die sehr sorgfältig durch zweimaliges Umkrystallisiren aus Wasser gereinigten und durch Abpressen zwischen Fließpapier getrockneten Krystalle.

0,5337 Grm. gaben 0,620 Grm. Kohlensäure = 0,16909 Grm. C und 0,544 Grm. Wasser = 0,06044 Grm. H.

		Berechnet				Gefunden
C ₆	36	32,14	C ₁₂	72	31,86	31,68
H ₁₂	12	10,71	H ₂₆	26	11,50	11,33
O ₈	64	57,15	O ₁₆	128	56,64	—
112		100,00	226		100,00.	

Es war vorauszusehen, daß diese Analyse zur Entscheidung wenig beitragen würde. Ich versuchte deshalb, die Krystalle dadurch wasserfrei zu erhalten, daß ich sie in völlig wasserfreiem Aether löste und in diese Lösung reines, frisch geschmolzenes Chlorcalcium brachte. Die Lösung erhitzte sich beim Eintragen des Chlorcalciums so sehr, daß der Aether zu sieden begann; als aber nach 24stündigem Stehen die ätherische Lösung durch ein vorher getrocknetes Filtrum abfiltrirt und im Wasserbade von 60° Temperatur abdestillirt wurde, blieb kein Rückstand. Die angewandte Substanz war vollständig bei dem Chlorcalcium geblieben, aus welchem sie durch Destillation unverändert wieder gewonnen wurde.

Die Erfolglosigkeit dieses Versuches führte mich darauf, die Einwirkung der gewöhnlichsten Reagentien, des Chlors, der Salzsäure und der Schwefelsäure auf die Krystalle zu

untersuchen, weil anzunehmen war, daß man aus den Zer-
setzungsproducten einen Schlufs auf die Zusammensetzung
der wasserfreien Verbindung würde machen können.

In verdünnter Schwefelsäure lösten sich die Krystalle
zu einer klaren, nicht gefärbten Flüssigkeit, die sich beim
Erwärmen noch vor dem Sieden trübte und ein schwach gelb-
gefärbtes Oel abschied, welches bei der Destillation mit den
Wasserdämpfen farblos überging. Es wurde vom Wasser
abgehoben, mit Chlorcalcium getrocknet, rectificirt und
analysirt.

0,212 Grm. gaben 0,563 Grm. Kohlensäure = 0,15354
Grm. C und 0,2375 Grm. Wasser = 0,02639 Grm. H.

Diese Zahlen ergeben für die Zusammensetzung des
Oeles die Formel $C_{12}H_{12}O_2$.

	Berechnet		Gefunden
C_{12}	72	72	72,4
H_{12}	12	12	12,4
O_2	16	16	—
	<hr/>	<hr/>	
	100	100.	

Verdünnte Salzsäure wirkt genau so wie Schwefelsäure
auf die Krystalle ein, nur ist das erhaltene Oel nicht so
völlig rein. Durch Schütteln mit Kalilauge wurde die Salz-
säure möglichst entfernt, aber trotzdem hinterliefs es bei der
Rectification einen unbedeutenden gelbgefärbten Rückstand.

0,198 Grm. gaben 0,5185 Grm. Kohlensäure = 0,14141
Grm. C und 0,2075 Grm. Wasser = 0,02306 Grm. H.

0,2458 Grm. gaben 0,643 Grm. Kohlensäure = 0,17537
Grm. C und 0,267 Grm. Wasser = 0,02967 Grm. H.

	Gefunden	
	I.	II.
C	71,4	71,4
H	11,7	12,1.

Um die Einwirkung des Chlors zu untersuchen wurden die Krystalle in einem Wasserbade von 60° geschmolzen und bei dieser Temperatur trockenes Chlorgas in die geschmolzene Masse geleitet. Es fand keine merkliche Absorption statt und die Flüssigkeit blieb wasserhell und homogen. Nach dem Erkalten und nach mehrtägigem Stehen erstarrte sie nicht wieder; als sie aber stärker als vorhin erwärmt wurde, trübte sie sich und es schied sich ein Oel ab, welches im Geruch und in allen sonstigen Eigenschaften dem mit Schwefelsäure und Salzsäure erhaltenen gleich. Es waren nur Spuren chlorhaltiger Producte entstanden, welche aber bei der geringen Menge, womit der Versuch angestellt war, eine vollständige Reinigung des Oels unmöglich machten. Die folgende Analyse zeigt indeß deutlich genug die Identität mit dem oben erwähnten Körper.

0,1975 Grm. gaben 0,508 Grm. Kohlensäure = 0,13855 Grm. C und 0,2115 Grm. Wasser = 0,0235 Grm. H.

Gefunden	
C	70,2
H	11,9.

Es scheint somit dies Oel das nächste Zersetzungsproduct der Krystalle zu sein und bei Einwirkung der verschiedensten Agentien aufzutreten. Ich nenne dasselbe „Pinacolin“, anschließend an den Namen „Pinacon“, den Städeler für die Krystalle vorgeschlagen hat. Es ist ein völlig farbloses, wasserhelles, leicht bewegliches Oel von angenehmem, pfeffermünzähnlichem Geruch. Das spec. Gewicht wurde bei 16° = 0,7999 gefunden, der Siedepunkt liegt bei 105°. In Wasser ist es so gut wie unlöslich, löst sich aber in jedem Verhältniß mit Weingeist und Aether mischen. — Das Pinacolin ist das einzige Zersetzungsproduct, welches bei der Einwirkung der obigen Körper aus den Krystallen entsteht; wenigstens gelang es mir, abgesehen

von Spuren von Verunreinigungen nicht, ein zweites Product aufzufinden. Als die Schwefelsäure, von welcher das Oel durch Destillation getrennt war, mit kohlensaurem Baryt neutralisirt und der schwefelsaure Baryt siedendheifs abfiltrirt wurde, gab das Filtrat mit Schwefelsäure keine Reaction und das abfiltrirte Barytsalz blieb beim Erhitzen auf dem Platinblech unverändert. Bei der Darstellung des Pinacolins mit Salzsäure wurde die in der Retorte zurückgebliebene Flüssigkeit mit Kali neutralisirt und jetzt zur Trockne abdestillirt. Das Destillat schied aber weder für sich noch mit Chlorcalcium gesättigt einen ölförmigen Körper ab.

Die Krystalle scheinen sich demnach vollständig in diesen ölförmigen Körper umzuwandeln, aber dennoch glaube ich denselben unmöglich für die wasserfreie Verbindung halten zu können, welche den Krystallen zu Grunde liegt. Theils spricht der niedrige Siedepunkt sehr dagegen, denn als die Krystalle bis auf 140° erhitzt wurden, ging bei Städeler's Versuchen wesentlich nur Wasser fort; theils gelang es mir aber auch durchaus nicht, aus dem Pinacolin die wasserhaltigen Krystalle zu regeneriren. Nach mehrtägigem Erhitzen desselben mit ungefähr dem gleichen Volumen Wasser in zugeschmolzenen Röhren bei 100° und nach monatelangem Stehen mit Wasser war keine Vereinigung erfolgt. Die beiden Flüssigkeiten blieben deutlich geschieden. Auch beim Abkühlen auf -18° erstarrte nur das Wasser, während das Oel noch dünnflüssig blieb.

Städeler glaubt die wasserfreie Verbindung durch längeres Erhitzen der Krystalle auf 140° als ein farbloses, sehr dickflüssiges Oel erhalten zu haben, welches unverändert aufbewahrt werden kann. Dieser Versuch wurde in einer engen Glasröhre ausgeführt, als er aber in etwas größerem Mafsstabe wiederholt wurde, ergab er ein völlig

anderes Resultat, denn der Rückstand krystallisirte beim Erkalten. Ich muß es dahin gestellt sein lassen, ob Städeler's dickflüssiges Oel die wasserfreie Verbindung war, und erwähne nur, daß ich mehrfach die Beobachtung gemacht habe, daß die reinen wasserhaltigen Krystalle, wenn sie, zumal in engen Glasröhren, nur wenige Grade über ihren Schmelzpunkt erhitzt waren und noch kein Wasser abgegeben hatten, tage- und wochenlang eine dickflüssige Masse bildeten, die dann plötzlich wieder erstarrte.

Es ist möglich, daß bei der Umwandlung der Krystalle in das Pinacolin ein Wasseraustritt oder eine Wasseraufnahme stattfindet, aber die Analysen, welche ich früher von Krystallen ausführte, welche längere Zeit über Schwefelsäure gestanden hatten, lassen es als wahrscheinlicher erscheinen, daß denselben eine mit dem Pinacolin isomere oder polymere Verbindung zu Grunde liegt.

Leitet man trockenes Chlorgas in gut abgekühltes Pinacolin im zerstreuten Licht so lange, bis die Gasblasen nicht mehr absorbiert werden und keine Salzsäure mehr entweicht, so erhält man ein von mechanisch gebundenem Chlor gelb gefärbtes, dickflüssiges, schweres Oel, welches nach einiger Zeit vollständig zu langen farblosen Krystallnadeln von Bichlorpinacolin erstarrt.

0,3885 Grm. Substanz, durch Pressen zwischen Papier und längeres Stehen neben Schwefelsäure und Kalihydrat gereinigt, gaben 0,670 Grm. Chlorsilber = 0,1657 Grm. Cl.

0,3752 Grm. Substanz, durch Destillation gereinigt, gaben 0,5875 Grm. Kohlensäure = 0,16023 Grm. C und 0,2045 Grm. Wasser = 0,02272 Grm. H.

Diese Zahlen passen für die Formel $C_{12}H_{10}Cl_2O_2$.

	Berechnet		Gefunden
C ₁₂	72	42,6	42,9
H ₁₀	10	5,9	6,1
Cl ₂	71	42,0	42,6
O ₂	16	9,5	—
	<hr/>		
	169	100,0.	

Das Bichlorpinacolin krystallisirt sowohl nach dem Schmelzen für sich als auch aus Lösungen in farblosen Nadeln, welche einen äußerst heftigen Geruch besitzen, der die Augen sehr angreift und dem des Bichloracetons sehr ähnlich ist. Sie schmelzen bei 51° zu einer farblosen, wasserhellen Flüssigkeit, die bei ungefähr 178° siedet. In kaltem Wasser sind die Krystalle fast absolut unlöslich; beim Erwärmen löst sich ein geringer Theil derselben auf, der beim Erkalten wieder herauskrystallisirt; in Aether und absolutem Alkohol sind sie leicht löslich, werden aber aus der letzteren Lösung durch Wasser wieder gefällt. Concentrirte Kalilauge scheint das Bichlorpinacolin selbst beim Kochen nicht zu zersetzen.

Beim Kochen des Pinacolins mit concentrirter Salpetersäure und beim Behandeln desselben mit einem Gemisch von Schwefelsäure und Salpetersäure erhält man rothbraun gefärbte, ölige Nitroverbindungen, welcher weder bei längerem Stehen, noch bei starker Abkühlung erstarrten. Dieselben Producte scheinen zu entstehen, wenn man anstatt des Pinacolins die wasserhaltigen Krystalle auf gleiche Weise behandelt.

Mit sauren schwefligsauren Alkalien verbindet sich das Pinacolin nicht.

Schließlich sehe ich mich veranlaßt, noch auf einige Bemerkungen von Städeler zurückzukommen, wenn gleich ich mich jeder Erwiderung auf persönliche Angriffe enthalten werde.

Was den Tadel meiner Analysen anbetrifft, so, glaube ich, wird Jeder leicht einsehen, daß bei flüssigen Körpern, welche nur durch fractionirte Destillation von einander getrennt werden können, eine absolute Reindarstellung äußerst schwierig, und wenn man genöthigt ist, mit kleinen Quantitäten zu arbeiten, wie es bei mir der Fall war, fast unmöglich ist; übrigens weichen die gefundenen Zahlen von den berechneten auch bei weitem nicht in dem Grade ab, wie Städeler behauptet.

In Bezug auf das Pentachloraceton gebe ich zu, daß in dem kurzen Abriss der Städeler'schen Arbeit es nicht bestimmt ausgesprochen ist, ob er diese Verbindung aus Aceton dargestellt habe, wiewohl nicht ich allein, sondern sehr viele Chemiker dies in der Arbeit gelesen zu haben scheinen und in Folge davon das Pentachloraceton in fast allen neueren Lehrbüchern der Chemie als ein aus Aceton darstellbares Substitutionsproduct aufgeführt wird (vgl. Wöhler, Gerhard, Limpricht, Strecker).

Die Existenz des Acetonins ist durch die von Städeler ausgeführten Analysen freilich sehr wahrscheinlich geworden. Daß trotzdem die wiederholt im hiesigen Laboratorium und zuletzt von mir angestellten Versuche erfolglos blieben, läßt sich leicht begreifen, wenn man bedenkt, daß Städeler in der kurzen Notiz über seine Arbeit, wie er selbst (S. 284 der neueren Abhandlung) sagt, nicht speciell auf die Darstellungsweise einging, und daß die Base, welche sich erst bei längerem Stehen bilden soll, bei noch längerem Stehen selbst in verschlossenen Gefäßen (Städeler, Seite 311) sich wieder zersetzt. Es wäre demnach ein bloßer Zufall gewesen, wenn wir den Zeitpunkt getroffen hätten, wo in der braun gefärbten Flüssigkeit die fertig gebildete Base enthalten war. Uebrigens habe ich auch durchaus nicht behauptet, daß die Base nicht existire, sondern nur zu

beweisen gesucht, dafs ein Versuch, wie er von mir, nach Anleitung von Städeler's Notiz, ausgeführt und beschrieben worden, nur Platinsalmiak, aber kein Platindoppelsalz des Acetonins liefere; am wenigsten ist es mir aber eingefallen, an der Richtigkeit von Städeler's Analysen zu zweifeln, da es mir nicht einmal bekannt war, ob er die Verbindungen wirklich analysirt, oder die Formeln derselben, wie beim sog. Sulfoaceton und Thiacetoinin, nur in Folge einer Vermuthung aufgestellt hatte.

15. December 1859.

42. Vorläufige Notiz über einige Derivate der Schleimsäure und Pyroschleimsäure;

von Dr. *Schwanert*.

Schon von Gerhardt ist die Vermuthung ausgesprochen, dafs das Furfurol der Aldehyd der Pyroschleimsäure sei. Beweise hierfür waren bis jetzt nicht gegeben. Herrn Prof. Schulz in Rostock gelang es, durch Behandlung des Furfurols mit Silberoxyd pyroschleimsaures Silber darzustellen, und derselbe hatte die Güte, mir sowohl seine Präparate, als auch die weitere Verfolgung des Gegenstandes zu überlassen.

Wird eine wässerige Lösung des Furfurols mit Silberoxyd gekocht, so scheidet sich metallisches Silber ab und das Filtrat liefert beim Verdunsten kleine Krystalle von pyroschleimsaurem Silber, das genau die Zusammensetzung und Eigenschaften des aus der Schleimsäure gewonnenen pyroschleimsauren Silbers besitzt, und aus welchem sich durch Behandlung mit Salzsäure Pyroschleimsäure mit den bekannten Eigenschaften abscheiden läfst. — Die übrigen aus dem