

deren Bildung durch die Formeln: $\text{R SO}_2 \cdot \text{R}'$ und $\text{R}' \text{SO}_2 \cdot \text{R}$ ausgedrückt wird, identisch oder nur isomer sind; ob sie bei Reduction dasselbe gemischte Sulfid liefern und was durch Oxydation aus diesem Sulfid entsteht.

342. L. Claisen: Beiträge zur Kenntniss des Mesityloxyds und des Phorons.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Eingegangen am 7. August.)

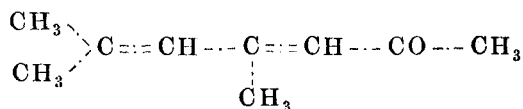
Als „Phoron“ werden dermalen mindestens zwei verschiedene Körper bezeichnet, denn wenn auch das durch Einfluss alkalischer Agentien aus Aceton entstehende Phoron vielleicht mit dem Camphersäure-Phoron identisch ist, so muss doch wohl das durch Condensation aus Aceton vermittelt Salzsäure entstehende Phoron für verschieden davon gehalten werden. In der Hoffnung, die Constitution dieses krystallisirbaren Phorons aufklären zu können, wurden folgende Versuche angestellt.

Von oxydirenden Agentien wird das Phoron sehr leicht angegriffen; verdünnte Salpetersäure verwandelt es in Essigsäure und Oxalsäure. Seine Lösung in Schwefelkohlenstoff absorbirt lebhaft Brom und es resultirt ein schön krystallisirendes Tetrabromid von der Formel $\text{C}_9 \text{H}_{14} \text{O} \cdot \text{Br}_4$, welches sich leicht in Aether, schwer in kaltem Alkohol löst und bei $86-88^\circ$ schmilzt. — Mit Natriumamalgam behandelt liefert — wie schon Baeyer fand — das Phoron schlecht charakterisirte, harzige Produkte. Wählt man aber als Wasserstoffquelle Zink und Schwefelsäure und lässt mit diesen eine alkoholische Lösung von Phoron stehen, so wird Wasserstoff addirt und man gelangt zu einem in kurzen, farblosen, vierseitigen Prismen krystallisirenden Körper, der gut sublimirt, mit Wasserdämpfen leicht flüchtig ist und bei 108° schmilzt. Dieser Verbindung kommt die Formel $\text{C}_{18} \text{H}_{28} \text{O}$ zu; sie steht also wohl zum Phoron in demselben Verhältniss, wie das Pinakolin zum Aceton oder das Desoxybenzoïn zum Bittermandelöl.

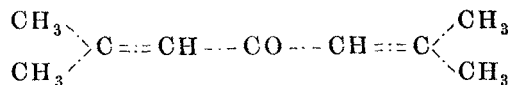
Die Hoffnung, zu einem Reduktionsprodukt von der Formel $\text{C}_9 \text{H}_{18} \text{O}$ zu gelangen, veranlasste, das oben erwähnte Tetrabromid der Einwirkung von Zink und Salzsäure zu unterwerfen. Dabei wird das Brom zwar leicht eliminirt, man erhält jedoch wiederum nur die oben beschriebene Verbindung $\text{C}_{18} \text{H}_{28} \text{O}$.

Alle erwähnten Thatfachen weisen mit Sicherheit darauf hin, dass in dem Phoron die Kohlenstoffatome sich nicht durch ringförmige Schliessung zu einem Molekül vereinigt haben, sondern dass sie eine offene Kette und zwar mit zwei doppelten Bindungen bilden; dass mithin die Constitution dieses Phorons durch diejenige Formel ausge-

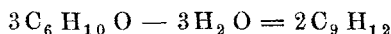
drückt werden kann, welche Kekulé und Baeyer schon für die wahrscheinlichste hielten, nämlich:



oder durch eine andere, welche man sich bei Anwendung desselben Condensationsgesetzes durch eine geringe Aenderung in der Combination der drei sich vereinigenden Acetonmoleküle ableiten kann und die durch folgendes Schema dargestellt wird:



Baeyer hatte vergebens versucht, das Phoron durch Erhitzen mit Phosphorsäureanhydrid in Mesitylen überzuführen: es entstanden nur verkohlte Produkte. Holtmeyer hingegen gab an, durch Einwirkung concentrirter Schwefelsäure auf Mesityloxyd, Mesitylen dargestellt zu haben. Eine Wiederholung der letzteren Versuche ergab, dass sowohl Mesityloxyd als auch Phoron durch conc. Schwefelsäure thatsächlich grössten Theils in den aromatischen Kohlenwasserstoff umgewandelt werden. Das erhaltene Mesitylen wurde als solches durch die charakteristische Binitroverbindung, durch Oxydation zu Mesitylensäure und Analyse des mesitylensauren Silbers erkannt. Hiernach zeigen also Aceton, Mesityloxyd und Phoron conc. Schwefelsäure gegenüber dasselbe Verhalten. Erwägt man nun, dass eine direkte Bildung von Mesitylen aus Mesityloxyd kaum gedacht werden kann, dass die von Holtmeyer zur Erklärung des Vorganges gegebene Gleichung:



an sich höchst unwahrscheinlich erscheint, so gelangt man zu dem Schlusse: dass der Bildung von Mesitylen ein Zerfallen der Condensationsprodukte in Aceton, resp. Derivate desselben vorhergehen muss. In der That gelang es leicht, ein solches Zerfallen nachzuweisen. Kocht man Mesityloxyd anhaltend mit Wasser und geringen Mengen Schwefelsäure, so wird fast die ganze Menge desselben in Aceton umgewandelt. Phoron wird unter gleichen Bedingungen zunächst in gleiche Moleküle Mesityloxyd und Aceton bei weiterem Kochen vollständig in drei Moleküle Aceton gespalten. Gemäss dieser Versuche erscheint die Ansicht, als seien Mesityloxyd und Phoron Zwischenprodukte der Mesitylenbildung, unstatthaft. Möglicher Weise liegen hier ganz verschiedene Condensationsgesetze zu Grunde, und man wird daher, vorläufig wenigstens, aus der Constitution der einen Art von Condensationsprodukten keine Schlüsse auf die der anderen ziehen dürfen.

Von der Darstellung des Phorons her, stand eine nicht unerhebliche Menge von Mesityloxyd zu Gebote; diese wurde zu einem Studium der Derivate jener Verbindung verwandt und zwar waren dabei dieselben Gesichtspunkte wie bei der eben dargelegten Untersuchung über die Phoronderivate leitend. Bisher ist ein Additionsprodukt des Mesityloxyds mit Brom und ein Reduktionsprodukt durch Wasserstoff in *st. n.* gewonnen worden. Die noch nicht ganz abgerundeten Resultate dieser Untersuchung sollen demnächst der Gesellschaft mitgetheilt werden.

343. F. Baumstark: Zwei pathologische Harnfarbstoffe.

(Eingegangen am 7. August.)

Es ist mir gelungen, aus dem Harn eines an *Lepra* Leidenden zwei eigenthümliche, wohl charakterisirte Farbstoffe zu isoliren, die dadurch an besonderem Interesse gewinnen, dass sie offenbar zum Hämatin in naher Beziehung stehen.

Der Harn des Patienten unterschied sich in seiner Zusammensetzung kaum vom normalen Harn; nur die Harnsäure war vermehrt. Dagegen war die Farbe im Anfange, wie ich ihn erhielt, tief dunkelroth, wie guter Bordeaux; allmählig wurde sie braunroth und gegen das lethale Ende rein dunkelbraun, fast schwarz. Gallenfarbstoff war nicht vorhanden, ebensowenig Gallensäuren. Der Harn zeigte ein Spectrum, welches sich nur durch eine Verschiebung der zwei Bänder über die Linie *D* nach dem Roth zu von dem Oxyhämoglobinspectrum unterschied. Eiweiss war nicht vorhanden, auch mikroskopisch keine Blutkörperchen nachweisbar. Häminkrystalle waren nicht zu gewinnen. Blutfarbstoff konnte also das färbende Prinzip nicht sein.

Die Isolirung und Reinigung des Farbstoffs gelang auf folgende Weise: der Harn wurde der Dialyse unterworfen; es ging durch die Membran eine gelbliche, wie normaler Harn gefärbte Flüssigkeit mit den Salzen, während ein brauner Schlamm zurück blieb. Dieser Schlamm löste sich leicht in Natronlauge und liess auf Säurezusatz einen braunen Farbstoff in Flocken fallen, während ein anderer mit prachtvoll magentarother Farbe in Lösung blieb. Dieser letztere schied sich ab, wenn die rothe Flüssigkeit der Dialyse unterworfen wurde, durch sehr häufige Wiederholung dieser Operationen konnten beide vollkommen getrennt werden. Ich will den ersten braunen Farbstoff Urofuscohämatin, den zweiten rothen Urorubrohämatin nennen.

Anfangs wurde von letzterem viel gewonnen und wenig von ersterem; gegen das Ende, mit Zunahme der braunen Farbe, wurde fast nur noch Urofuscohämatin erhalten. Die ganze Ausbeute in 12 Tagen betrug gegen 2 Grm. an Farbstoff.