

JUSTUS LIEBIG'S ANNALEN DER CHEMIE.

180. Band.

Beiträge zur Kenntniss der Condensations- producte des Acetons;

von *L. Claisen*.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Eingelaufen den 8. October 1875.)

Durch die schönen Untersuchungen von Kekulé und von Würtz über die Condensationsproducte des Aldehyds haben auch die entsprechenden Derivate des Acetons, das Mesityloxyd und das Phoron ein erneutes Interesse gewonnen. In der Hoffnung, die von jenen Forschern erhaltenen Resultate auch für diese Körper bestätigt zu finden, habe ich das bereits früher von Baeyer begonnene Studium der Einwirkungsproducte von gasförmiger Salzsäure auf Aceton wieder aufgenommen und die dabei entstehenden Verbindungen: das Mesityloxyd und das krystallisirbare, bei 28° schmelzende Acetophoron, einer erneuten Untersuchung unterzogen. Bevor ich indess auf die Resultate derselben näher eingehe, halte ich es für zweckmäfsig, zunächst eine kurze Zusammenstellung der wesentlichsten thatsächlichen Angaben und theoretischen Betrachtungen zu geben, welche bisher über diese Körper veröffentlicht worden sind.

Das Mesityloxyd wurde zuerst 1838 von Kane *) beschrieben; er erhielt es neben Mesitylen bei Einwirkung concentrirter Schwefelsäure auf Aceton, sowie bei Behandeln von Aceton mit Salzsäure. Baeyer **) zeigte, dass letztere Bildungsweise sich zur Darstellung des Mesityloxyds in größeren Mengen eigne, und dass hierbei neben demselben noch eine krystallisirbare, bei 28° schmelzende Verbindung von der Zusammensetzung des Phorons, $C_9H_{14}O$, entstehe. Er untersuchte ausserdem das Verhalten beider Körper gegen Phosphorchlorid, gegen reducirende und gegen wasserentziehende Agentien. Auf diese Arbeit, sowie auf einige frühere Mittheilungen von Fittig ***) über das Mesityloxyd beschränkt sich so ziemlich Alles, was wir bisher über das Verhalten und den chemischen Charakter dieser Verbindungen wissen.

Condensationsproducte, die nur zum Theil mit den bisher beschriebenen identisch sind, entstehen bei Einwirkung alkalischer Agentien auf Aceton. Natrium liefert mit Aceton neben Pinakon ein flüssiges, bei 205 bis 210° siedendes Phoron †); Aetzkalk neben Mesityloxyd ein flüssiges Phoron vom Siedepunkte 210 bis 220° ††). Betreffs des mit letzterem wahrscheinlich identischen Camphersäurephorons, sowie des Phorons aus den Kohlehydraten verweise ich auf die tabellarische Uebersicht, in welcher Kachler †††) alle wichtigeren Angaben über die verschiedenen isomeren Verbindungen $C_9H_{14}O$ vereinigt hat.

*) Pogg. Ann. 44, 473.

**) Diese Annalen 140, 297.

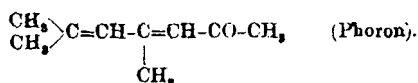
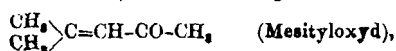
***) Daselbst 110, 34.

†) Fittig, daselbst 110, 25; Stüdeler, daselbst 111, 277.

††) Fittig, daselbst 110, 32 und 113, 311.

†††) Daselbst 164, 80.

Ueber die Constitution der Condensationsproducte des Acetons und die Art ihrer Bildung haben sich schon vor längerer Zeit Kekulé und Baeyer ausgesprochen. Baeyer *) glaubte anfänglich die Condensation in der Weise erklären zu können, daß er annahm, der Sauerstoff eines Acetonmoleculs trete mit je einem Wasserstoffatom zweier Methylgruppen eines anderen Acetonmoleculs als Wasser aus; das so entstehende Mesityloxyd condensire sich in gleicher Weise mit einem weiteren Acetonmolecul zu Phoron und aus diesem bilde sich durch eine analoge innere Condensation Mesitylen. Nachdem indeß die gleichzeitigen Untersuchungen Fittig's **) das Mesitylen als ein Trimethylbenzol charakterisirt, deutete er in einer Nachschrift ***) ein anderes Princip der Condensation an: „Ein Methyl verliert zwei Wasserstoffatome, während das andere unberührt bleibt. Denkt man sich in dieser Weise drei Acetone zu einer in sich geschlossenen Kette vereinigt, so bekommt man ein Benzol, in welches drei Methyle symmetrisch eingefügt sind.“ Kekulé †) entwickelte diese Ansicht ausführlicher; das gleiche Gesetz der Condensation auf das Mesityloxyd und Phoron ausdehnend, drückte er diese Körper durch folgende Formeln aus:



Später gab Kekulé ††) diesen zunächst nur hypothetisch aufgestellten Formeln durch seine Untersuchungen über die

*) Diese Annalen 140, 303.

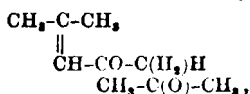
**) Zeitschrift für Chemie 1866, 518.

***) Diese Annalen 140, 306.

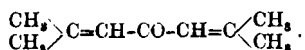
†) Zeitschrift für Chemie 1867, 214.

††) Diese Annalen 163, 77.

Condensation des Aldehyds eine indirecte Bestätigung. Da nämlich kein Grund vorliegt, die Condensation des Acetons in einer anderen Weise zu deuten, als die des Aldehyds, so machen diese Untersuchungen die oben mitgetheilte Formel des Mesityloxyds in hohem Grade wahrscheinlich. Für das Phoron aber läßt dieses Condensationsgesetz eine zweifache Constitution zu; greift nämlich der Sauerstoff des Mesityloxyds in die Methylgruppe eines hinzutretenden Acetonmoleculs ein, so erhält man die von Kekulé gegebene Phoronformel; findet aber der Wasseraustritt in folgender Weise statt:



so resultirt die symmetrischere Formel:



Nur aus der ersteren könnte durch Wasseraustritt Mesitylen entstehen; betrachtet man daher Mesityloxyd und Phoron als Zwischenproducte der Mesitylenbildung, so wird man sich für diese entscheiden müssen. Da indessen eine derartige Auffassung vorläufig durch nichts gerechtfertigt erscheint, es vielmehr Baeyer nicht gelang, durch Einwirkung wasserentziehender Mittel aus Phoron Mesitylen zu erhalten, so wird man vorläufig beide Formeln als gleich möglich in Betracht ziehen müssen.

Darstellung des Mesityloxyds und des Phorons.

Zur Darstellung des nöthigen Materials bediente ich mich mit einigen Abänderungen des von Baeyer *) angegebenen Verfahrens. Käufliches reines Aceton wurde unter Abkühlung mit Salzsäuregas gesättigt, etwa drei Wochen sich selbst überlassen und sodann mit Wasser gewaschen. Statt die so

*) Diese Annalen **140**, 297.

erhaltenen chlorhaltigen Producte nach Baeyer's Vorschrift mit alkoholischem Kali zu zersetzen, schüttelte ich das gewaschene Oel portionenweise mit Wasser, unter allmählichem Zusatz von so viel wässriger Natronlauge, daß das vorher schwarzbraune, in Wasser untersinkende Oel sich als hellbraune Schicht leicht auf dem Wasser abschied. Das abgehobene Oel wurde über Kreidestücken in einem Strome von Wasserdampf destillirt; die mit den Wasserdämpfen leicht flüchtigen Condensationsproducte gehen dabei als vollkommen klares, gelb gefärbtes, auf dem Wasser schwimmendes Liquidum über, während eine beträchtliche Menge brauner, harzartiger Substanzen im Rückstand verbleibt. Das übergelassene Gemenge von Mesityloxyd und Phoron ist indeß noch nicht völlig chlorfrei, hält vielmehr selbst bei wiederholter Destillation mit Wasserdämpfen einen geringen Antheil Salzsäure hartnäckig zurück, der bei längerem Stehen des Destillats wiederum Condensation und Bräunung desselben bewirkt. Man entfernt daher zweckmäßig diesen durch Zusatz einer geringen Menge alkoholischen Kali's, nimmt letzteres durch Ausschütteln mit Wasser weg, hebt ab, trocknet mit Chlorcalcium und trennt durch fractionirte Destillation. — Die zwischen 120 und 140° siedende Fraction liefert nach mehrmaliger Rectification beträchtliche Mengen reinen, bei 129 bis 131° siedenden Mesityloxyds. Die bei 180 bis 200° übergelassene Portion erstarrt in einem Kältegemisch zu einem Krystallbrei; gießt man das Flüssiggebliebene ab, unterwirft es abermals der Destillation und fängt das bei 188 bis 194° Uebergelassene für sich auf, so erhält man in einem Kältegemisch noch eine zweite Krystallisation. Bei Rectification des so erhaltenen krystallisirten Phorons ging die größte Menge bei 190 bis 191° (uncorrigirt) über. (Baeyer giebt den Siedepunkt zu 196° an.) — Höher siedende Producte sind in dem mit den Wasserdämpfen flüchtigen Antheil nur in sehr geringer Menge enthalten.

Die so dargestellten Producte habe ich wesentlich nach folgenden Richtungen untersucht :

- I. Verhalten bei der Oxydation.
- II. Verhalten gegen Reductionsmittel.
- III. Bildung von Additionsproducten.
- IV. Einwirkung wasserentziehender Mittel.

I. Oxydation des Mesityloxyds und des Phorons.

Mesityloxyd wurde mit verdünnter Salpetersäure (1 Vol. Salpetersäure von 1,38 spec. Gewicht, verdünnt mit 4 Vol. H_2O) längere Zeit am Rückflusskühler erhitzt. Nachdem sich Alles gelöst, wurde die Flüssigkeit zum größten Theil abdestillirt, das saure Destillat mit Calciumcarbonat neutralisirt, eingedampft und mit salpetersaurem Silber versetzt. Die Analysen zweier Silbersalze ergaben 64,33 pC. und 64,31 pC. metallisches Silber; essigsaures Silber verlangt 64,67 pC. Ag.

Aus dem Destillationsrückstand setzten sich bei langsamem Verdunsten große wohlausgebildete Krystalle einer Säure ab, die durch ihr Verhalten leicht als Oxalsäure erkannt werden konnte.

Phoron verhält sich bei der Oxydation dem Mesityloxyd ganz analog; auch hier liefs sich in dem Destillat nur Essigsäure nachweisen (zwei Silbersalze ergaben 64,36 und 64,30 pC. Silber); aus dem Rückstand setzte sich beim Verdunsten Oxalsäure in Krystallen ab.

Diese Resultate sprechen zu Gunsten der oben mitgetheilten Constitutionsformeln. Sie stimmen wenigstens vollständig mit den Erfahrungen überein, welche von Kekulé bei Oxydation von Crotonaldehyd und anderen Körpern mit doppelter Kohlenstoffbindung gemacht worden sind, und mit den Gesetzmäßigkeiten, welche man aus jenen Erfahrungen abgeleitet hat.

II. Verhalten des Mesityloxyds und des Phorons gegen reducirende Agentien.

1) *Einwirkung nascirenden Wasserstoffs auf Mesityloxyd.*

Durch Behandeln von Mesityloxyd in alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam erhielt Baeyer ein Oel, das sich bei der Destillation unter Wasserabspaltung zersetzte und nur bei 207° Neigung zu constantem Siedepunkt zeigte. Eine Analyse dieser Fraction ergab Zahlen, die mit der Formel $C_{12}H_{22}O$ übereinstimmten; demnach vermuthete er in dem ursprünglichen, noch nicht destillirten Producte einen Mesitylalkohol $C_6H_{12}O$, der sich dann beim Erhitzen in Wasser und einen Mesityläther $C_{12}H_{22}O$ spalte.

Ich verfuhr bei der Reduction ganz in gleicher Weise. Mesityloxyd wurde in einzelnen Partieen von je 25 Grm. in 75 CC. Alkohol gelöst, zu dieser Lösung noch 25 CC. Wasser hinzugefügt und nun dreiprocentiges Natriumamalgam allmählig eingetragen. Anfangs findet unter Erwärmen rasche Einwirkung statt, das Amalgam zerfließt sehr bald, während sich Wasserstoff nur in geringer Menge entwickelt. Nach viertägigem Stehen wurde die Flüssigkeit von dem Quecksilber abgegossen, das Reductionsproduct mit Wasser ausgefällt, das abgehobene Oel durch Waschen mit Wasser von Alkohol befreit und mit Chlorcalcium längere Zeit sorgfältig getrocknet. Das so erhaltene Rohproduct stellte ein farbloses, campherartig riechendes, dickliches Oel dar, das selbst bei längerem Abkühlen auf -20° nicht erstarrte. Bei der Destillation ging ein geringer, aus Wasser und Mesityloxyd bestehender Antheil schon unter 150° über; darüber hinaus stieg das Thermometer rasch bis 205° und etwa drei Viertel der Flüssigkeit destillirten bei 205 bis 225° . Letztere Partie wurde zunächst längere Zeit, zum Theil unter Zusatz von Chlorcalcium, am Rückflusskühler gekocht, wobei wiederum geringe

Mengen von Wasser auftraten; bei nunmehriger fractionirter Destillation liefs sich bald der grösste Theil als eine bei 213 bis 217° siedende Fraction aussondern. Die Analyse dieses Productes führte zu der Formel $C_{12}H_{20}O$.

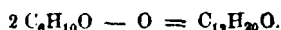
Mit Kupferoxyd verbrannt lieferten :

1. 0,3559 Grm. 1,0409 CO_2 und 0,8680 H_2O .
2. 0,2993 „ 0,8726 „ „ 0,3073 „
3. 0,3684 „ 1,0781 „ „ 0,3759 „

	Theorie		Gefunden		
C_{12}	144	80,00	79,76	79,78	79,81
H_{20}	20	11,11	11,49	11,44	11,34
O	16	8,89	—	—	—
	180	100,00.			

Baeyer's Formel $C_{12}H_{22}O$ verlangt 79,12 pC. C und 12,09 pC. H.

Die Bildung dieses Körpers verläuft also nach der Gleichung :



Er stellt ein farbloses dickliches Oel von campherartigem Geruch dar, leichter als Wasser und unlöslich darin; bei der Destillation scheint sich immer ein geringer Antheil unter Wasserabspaltung zu zersetzen.

Unter gewissen Bedingungen, namentlich wenn Natriumamalgam auf eine ziemlich verdünnte wässrig-alkoholische Lösung von Mesityloxyd einwirkt, beobachtet man auch noch die Bildung eines festen, in kleinen Prismen krystallisirenden Nebenproductes. Dasselbe wird stets nur in sehr geringer Menge gebildet und konnte deshalb bis jetzt nicht eingehender untersucht werden. Die Analyse der mehrmals aus Alkohol umkrystallisirten, nicht ganz constant zwischen 110 und 120° schmelzenden Substanz ergab folgende Resultate :

0,2574 Grm. gaben 0,7425 CO_2 und 0,2676 H_2O .

Daraus berechnet sich 78,67 pC. C und 11,56 pC. H.

Man sieht leicht, dass diese Zahlen nur wenig von den für die vorher beschriebene Verbindung gefundenen abweichen,

aber es wäre verfrüht, auf diese eine Analyse einer offenbar nicht völlig reinen Substanz eine Formel begründen zu wollen.

2) *Einwirkung nascirenden Wasserstoffs auf Phoron.*

Wie Baeyer angiebt, liefert die Einwirkung von Natriumamalgam auf Phoron nur schlecht charakterisirte, harzartige Producte. Ich kann diese Angabe nur bestätigen; läßt man eine wässerig-alkoholische Lösung von Phoron längere Zeit mit Natriumamalgam in Berührung, so sammelt sich auf dem Boden des Gefäßes ein höchst dickflüssiges zähes Oel von gelblich-weißer Farbe an. Mannigfache Versuche, aus diesem besser charakterisirte Körper zu isoliren, blieben ohne Erfolg.

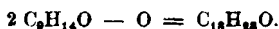
Bessere Resultate ergab die Anwendung von Zink und Schwefelsäure als Reductionsmittel. Unterwirft man Phoron in alkoholischer Lösung der Einwirkung von Zink und Schwefelsäure, so findet nur geringe Wasserstoffentwicklung statt und nach einiger Zeit bedeckt sich das Zink mit einem weissen krystallinischen Ueberzuge. Zur Gewinnung dieses Productes wurde die Flüssigkeit nach 5- bis 6 tägigem Stehen von dem Zink abgegossen und der Rückstand mehrmals mit Aether ausgezogen. Beim Verdunsten des Aethers blieb das Reductionsproduct krystallisirt zurück, imprägnirt mit einer nicht unbeträchtlichen Menge eines eigenthümlich riechenden Oeles. Auch aus der abgegossenen alkoholischen Flüssigkeit konnte durch Ausfällen mit Wasser, Ausschütteln mit Aether und Verdunsten der abgehobenen ätherischen Lösung noch eine Krystallisation des Productes gewonnen werden. Zur weiteren Reinigung wurde das Oel von den Krystallen abgesaugt und diese aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Die Ausbeute ist keine sehr reichliche; aus etwa 150 Grm. Phoron konnten nur gegen 20 Grm. vollkommen reinen Productes gewonnen werden.

Das Reductionsproduct krystallisirt aus Aether oder heissem Alkohol in kleinen weissen Nadeln, aus langsam verdunstenden ätherisch-alkoholischen Lösungen in wohl ausgebildeten dicken kurzen Prismen, ähnlich der quadratischen Combination ∞P , $0 P$. Es ist in Wasser unlöslich, schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Alkohol und in Aether. Schmelzpunkt 108 bis 109°; darüber hinaus erhitzt sublimirt es ohne Zersetzung. Mit Wasserdämpfen ist es leicht flüchtig. Die Analysen ergaben die Formel $C_{18}H_{18}O$. Mit Kupferoxyd verbrannt lieferten:

1. 0,1956 Grm. 0,5940 CO_2 und 0,1913 H_2O .
2. 0,2147 " 0,6520 CO_2 " 0,2083 H_2O .
3. 0,2322 " 0,7051 CO_2 " 0,2270 H_2O .
4. 0,3049 " 0,9284 CO_2 " 0,2975 H_2O .

	Theorie		Gefunden			
C_{18}	216	83,08	82,82	82,89	82,81	83,04
H_{18}	28	10,77	10,86	10,78	10,86	10,84
O	16	6,15	—	—	—	—
	260	100,00.				

Die Einwirkung nascirenden Wasserstoffs auf Phoron verläuft also ganz analog wie bei dem Mesityloxyd nach der Gleichung:



Ueber die Constitution dieser Reductionsproducte und ihre Beziehungen zu Mesityloxyd und Phoron können natürlich nur weitere Versuche entscheiden. Ihrer empirischen Zusammensetzung nach stehen sie zu diesen in einem gleichen Verhältniss wie das Pinakolin zum Aceton oder das Desoxybenzoïn zum Benzaldehyd; ich schlage deshalb vor, sie einstweilen als Desoxymesityloxyd und Desoxyphoron zu bezeichnen.

III. Additionsproducte des Mesityloxyds und des Phorons.

Brom wirkt selbst bei guter Abkühlung heftig und unter reichlicher Entwicklung von Bromwasserstoffdämpfen auf diese Körper ein. Fügt man aber tropfenweise Brom zu einer Lösung derselben in Schwefelkohlenstoff, so verschwindet es rasch ohne Entwicklung von HBr und unter Bildung von Additionsproducten: Mesityloxyddibromid und Phorontetrambromid.

1) Mesityloxyddibromid, $C_6H_{10}O \cdot Br_2$.

Mesityloxyd wurde in etwa dem zehnfachen Gewicht Schwefelkohlenstoff gelöst und durch einen Scheidetrichter die berechnete Menge Brom (1 Mol. Br auf 1 Mol. $C_6H_{10}O$) unter Abkühlung zugefügt. Das Brom verschwindet sehr rasch; die Flüssigkeit bleibt anfangs vollkommen farblos, später nimmt sie eine röthliche Färbung an. Bromwasserstoff tritt nur gegen Ende der Operation auf. Nachdem alles Brom eingetragen, wurde der Schwefelkohlenstoff durch Abdestilliren auf dem Wasserbade entfernt, wobei das Dibromid als ein schwarzviolettcs Oel im Rückstand verblieb. Versuche, das so gewonnene Oel durch Destillation zu reinigen, scheiterten an der überaus leichten Zersetzlichkeit des Bromids; selbst bei der Destillation im Vacuum fand vollständige Zersetzung statt. Besser gelang die Reinigung durch Destillation mit Wasserdämpfen; das Bromid ging dabei als klares, gelb gefärbtes Oel über, während schwarze harzige Producte im Rückstand verblieben. Eine Brombestimmung ergab Zahlen, die annähernd mit der Formel $C_6H_{10}O \cdot Br_2$ übereinstimmen:

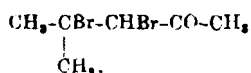
0,4008 Grm. lieferten 0,5656 AgBr, entsprechend 0,2406 Br.

	Theorie		Gefunden
$C_6H_{10}O$	98	87,98	—
Br_2	160	62,02	60,12
	258	100,00.	

Allerdings weicht der berechnete Bromgehalt um nahezu 2 pC. von dem gefundenen ab. Bedenkt man indeß, daß die Art der Reinigung einen Gehalt an unzersetztem Mesityloxyd nicht ausschließt, daß ferner die ganze Bildungsweise kaum eine andere Formel zuläßt, so wird man nicht anstehen, die Formel $C_6H_{10}O \cdot Br_2$ für die richtige zu halten.

Das Mesityloxyddibromid, auf die erwähnte Weise durch Destillation mit Wasserdämpfen gereinigt, ist frisch bereitet ein klares, schwach gelblich gefärbtes Oel und schwerer als Wasser. Es ist in hohem Grade zersetzlich; das getrocknete Oel färbt sich schon nach mehrstündigem Stehen tief violett, unter langsamer Abgabe von HBr . Unter Wasser läßt es sich längere Zeit unzersetzt aufbewahren.

Legt man die oben entwickelte Formel des Mesityloxyds zu Grunde, so erscheint dieses Dibromid als ein zweifachgebromtes Methylisobutylketon; seine Constitution wäre dann folgende:



2) Phorontetrabromid, $C_9H_{14}O \cdot Br_4$.

Zur Darstellung dieser Verbindung wurde genau in derselben Weise verfahren, wie bei dem Mesityloxyddibromid. Phoron wurde in seinem zehnfachen Gewichte Schwefelkohlenstoff gelöst und dann unter Abkühlen das Brom (2 Mol. Br auf ein Mol. $C_9H_{14}O$) tropfenweise zugefügt. Nach dem Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs hinterbleibt ein fester, meist gelblich gefärbter Rückstand. Löst man denselben in heißem Alkohol, so erhält man beim Erkalten eine reichliche Krystallisation fast vollkommen reinen Tetrabromids.

Die Verbindung krystallisirt in farblosen, durchsichtigen, flachen, meist sechseckigen Prismen; bei langsamem Ver-

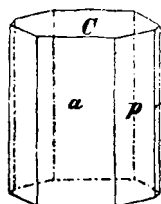
dunden ätherisch-alkoholischer Lösungen erhält man häufig zolllange, schön ausgebildete, wasserklare Krystalle. Herr Dr. Bodewig, welcher die Freundlichkeit hatte, dieselben zu messen, theilt mir über ihre Form Folgendes mit (vgl. die Figur) :

„Krystallsystem : monoklin.

$$a : b : c = 0,7172 : 1 : ?$$

$$\beta = 75^{\circ}19'.$$

Formen : $C = 0P$, $a = \infty P$, $b = \infty P$,
 $p = \infty P$.



Winkel :	Beobachtet	Berechnet
• $a : p = 145^{\circ}15'$		—
* $C : a = 104^{\circ}41'$		—
$C : p = 101^{\circ}59'$		$102^{\circ}1'$.

Die Krystalle von langprismatischem Habitus, sehr zerbrechlich, jedoch ohne bestimmte Spaltbarkeit. Fläche b nur an wenigen Exemplaren und dann sehr schmal. Die Auslöschungsrichtungen stehen auf a gerade, auf C diagonal, auf p schief. Ebene der optischen Axen ∞P .

Das Tetrabromid schmilzt bei 88 bis 89° (der in einer früheren vorläufigen Mittheilung *) angegebene Schmelzpunkt 86 bis 87° bezieht sich auf eine nicht völlig reine Substanz); darüber erhitzt zersetzt es sich unter Entwicklung von Bromwasserstoff. In Wasser ist es unlöslich, schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Alkohol und in Aether.

Eine Brombestimmung ergab folgende Zahlen :

0,3510 Grm. lieferten 0,5802 AgBr.

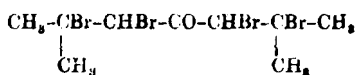
	Theorie		Gefunden
$C_6H_{14}O$	138	30,13	—
Br_4	320	69,87	70,34
	458	100,00.	

Die Bildung und Existenz dieses Additionsproductes weist

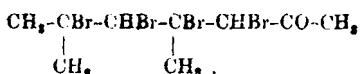
*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 7, 1168.

mit Sicherheit auf das Vorhandensein zweier doppelten Bindungen im Phoronmolecul hin, läßt also die früher entwickelten Ansichten über dessen Constitution in hohem Grade wahrscheinlich erscheinen.

Je nachdem man dann der einen oder anderen unter den oben entwickelten Phoronformeln den Vorzug giebt, erscheint dieses Tetrabromid als ein Tetrabromsubstitutionsproduct entweder des Diisobutylketons oder eines Methylheptylketons; seine Constitution liefse sich demnach durch eine der beiden Formeln ausdrücken :



oder



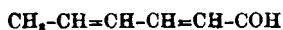
Gelang es nun, das Brom dieses Körpers durch Wasserstoff zu ersetzen, so mußten die Oxydationsproducte des auf diese Weise entstehenden gesättigten Ketons $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}$ (oder auch des zugehörigen secundären Alkohols) sicheren Aufschluß über die Constitution des Phorons gewähren. Es wurde daher das Tetrabromid in alkoholischer Lösung der Einwirkung von Zink und Salzsäure unterworfen. Nach einiger Zeit hatten sich Ausscheidungen einer Substanz gebildet, die sich durch ihren höheren Schmelzpunkt als verschieden von dem Bromid erwies. Als dieselbe indeß durch Destillation mit Wasserdämpfen von dem beigemengten nicht flüchtigen Bromid befreit und durch Sublimation gereinigt war, zeigte sie sich im Schmelzpunkt (108°) und allen anderen Eigenschaften so übereinstimmend mit dem oben beschriebenen Reductionsproduct $\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{O}$, daß eine Analyse zur vollständigen Identificirung für überflüssig erachtet werden konnte. Der Wasserstoff hatte in diesem Falle also zunächst alles Brom weg-

genommen und auf das regenerirte Phoron dann weiter reducirend eingewirkt.

IV. Einwirkung wasserentziehender Mittel auf Mesityloxyd und Phoron.

Während die übrigen Phorone den vorliegenden Angaben nach leicht in Cumol oder Isomere desselben übergeführt werden können, gelang es Baeyer nicht, durch Einwirkung wasserentziehender Mittel auf Mesityloxyd oder Acetophoron Kohlenwasserstoffe darzustellen, vielmehr trat vollständige Verkohlung ein.

Seitdem hat nun diese Reaction noch ein ganz besonderes Interesse gewonnen durch die Betrachtungen, die Kekulé *) gelegentlich seiner Untersuchung der Condensationsproducte des Aldehyds über die Constitution des Benzols und eine synthetische Darstellung desselben aus Aldehyd mittheilte. Von dem Gedanken ausgehend, „dafs eine endgültige Lösung der Frage nach der inneren Constitution des Benzols kaum anders als auf dem Wege des Experimentes erwartet werden könne“, hatte er sich die zweifache Aufgabe gestellt: erstens die für das Aceton hypothetisch angenommenen Condensationsgesetze experimentell am Aldehyd zu bestätigen, und dann weiter aus dem zweiten Condensationsproducte desselben:

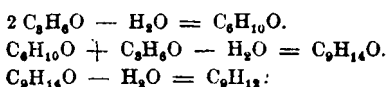


durch Wasserentziehung das Benzol synthetisch darzustellen. Somit schlug er bei dieser Untersuchung genau den umgekehrten Weg ein wie bei seinen früheren Betrachtungen über die Condensation des Acetons; während er dort aus der Benzolhypothese rückwärts die Formeln des Mesitylens, des

*) Diese Annalen 162, 77.

Mesityloxyds und des Phorons sowie deren Bildungsgesetze hergeleitet hatte, suchte er nunmehr aus dem bewiesenen Bildungsgesetz die Structur des Benzols zu erschliessen. Bekanntlich gelang ihm die Lösung dieser Aufgabe nur theilweise; allerdings zeigte er durch eine Reihe schöner Versuche, dafs die Condensation des Aldehyds in der That in der früher beim Aceton erörterten Weise verläuft; der weitere Versuch indessen, aus dem dem Phoron entsprechenden zweiten Condensationsproduct des Aldehyds C_6H_8O durch Wasserentziehung den gesuchten Kohlenwasserstoff C_6H_6 darzustellen, blieb erfolglos.

Günstigere Resultate schienen nun die entsprechenden Reactionen für das Aceton zu versprechen. Hier besafs man bereits in der Mesitylenbildung aus Aceton und Schwefelsäure einen directen Uebergang zur aromatischen Reihe. Bedachte man dann weiter, dafs bei der Mesitylenbildung neben dem Mesitylen auch Mesityloxyd auftritt, so durfte man wohl der Vermuthung Raum geben, Mesityloxyd und Phoron seien nur Zwischenproducte der Mesitylenbildung und letzteres verdanke seine Entstehung den successive verlaufenden Gleichungen :



War diese Vermuthung richtig, so mufste auch eine schrittweise Condensation des Acetons zu Mesitylen möglich sein, d. h. es mufste sich aus fertig gebildetem Phoron durch wasserentziehende Mittel Mesitylen bilden lassen. Gelang es aber, auf einem verfolgbaren und übersichtlichen Wege aus dem Phoron Mesitylen darzustellen, gelang es weiterhin, durch fernere Reactionen die schon wahrscheinlich gemachte Constitution des Phorons vollkommen klar zu legen, so war damit ein Einblick in die Structur des Mesitylens gewonnen.

Der Versuch hat in der That gezeigt, dafs bei Einwirkung von Schwefelsäure auf Phoron Mesitylen entsteht; wie ein

genaueres Studium dieser Reaction aber ergeben hat, verläuft dieselbe in so eigenthümlicher Weise, dafs ein Rückschlufs von der Constitution des Phorons auf die des Mesitylens vollkommen unstatthaft erscheint.

Ueber die Einwirkung von Schwefelsäure auf Phoron liegen bisher noch keine Angaben vor; dagegen hat Holtmeyer *) über die entsprechende Reaction des Mesityloxyds eine kurze Mittheilung gemacht. Derselbe unterwarf Mesityloxyd mit concentrirter Schwefelsäure der Destillation und isolirte aus dem Destillat einen bei 163° siedenden Kohlenwasserstoff, den er auf Grund einer Analyse und des Schmelzpunktes der Tribromverbindung für Mesitylen erklärte. Holtmeyer's Angaben passen nun allerdings ziemlich gut auf das Mesitylen, sie passen aber kaum minder gut auf das Pseudocumol, das im Siedepunkte (166°) nahezu, im Schmelzpunkte der Tribromverbindung aber vollständig mit dem Mesitylen übereinstimmt. Schon aus diesem Grunde schien eine Wiederholung seiner Versuche wünschenswerth.

1 Vol. Mesityloxyd wurde mit dem halben Volum engl. Schwefelsäure in einem mit Rückfluskühler versehenen Kolben vermischt, wobei so heftige Reaction eintrat, dafs der Inhalt des Kolbens trotz guter Abkühlung in lebhaftes Sieden gerieth. Nach 24stündigem Stehen wurde die stark gebräunte dickflüssige Masse der Destillation unterworfen. Unter lebhafter Entwicklung von schwefliger Säure ging ein Destillat über, das sich in der Vorlage in zwei Schichten sonderte, eine wässerige und eine gelb gefärbte ölige Schicht. Letztere wurde durch Schütteln mit Natronlauge von sauren Producten befreit, mit Chlorcalcium getrocknet und der fractionirten Destillation unterworfen. Dabei ging der grösste Theil zwischen 150 und 170° über, darüber hinaus stieg das

*) Zeitschrift für Chemie f. 1867, 688.

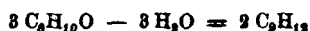
Thermometer langsam und ohne irgendwo Neigung zu constantem Siedepunkt zu zeigen, bis über 300°. Aus der zwischen 150 und 170° übergehenden Partie liefs sich durch mehrfache Rectification, zuletzt über Natrium, der grösste Theil als eine constant bei 162 bis 164° siedende Fraction aussondern. (Reines Mesitylen siedet bei 163°.) Die durch Eintragen in rauchende Salpetersäure, Ausfällen mit Wasser und Umkrystallisiren aus Alkohol dargestellte Nitroverbindung schmolz bei 85 bis 86° (Dinitromesitylen bei 86°). Ebenso zeigte die durch Oxydation mit Salpetersäure erhaltene, nach den Angaben von Fittig *) gereinigte Säure den Schmelzpunkt 166° der reinen Mesitylsäure. Die Analyse eines Silbersalzes ergab folgende Zahlen :

0,0775 Grm. hinterliessen beim Glühen 0,0822 metallisches Silber, entsprechend 41,55 pC. Ag, während $C_9H_7O_2 \cdot Ag$ 42,02 pC. Silber verlangt.

Nachdem ich mich durch diese Versuche überzeugt, dafs die Einwirkung der Schwefelsäure auf Mesityloxyd in der That in der von Holtmeyer angegebenen Weise verläuft, behandelte ich Phoron in der gleichen Weise mit Schwefelsäure. Im Allgemeinen wurde ebenso verfahren wie bei dem vorigen Versuch; nur wandte ich, um die dort beobachtete heftige Einwirkung zu vermeiden, eine weniger concentrirte Säure an (1 Vol. Phoron auf ein erkaltetes Gemisch von 1 Vol. engl. SO_4H_2 und $\frac{1}{2}$ Vol. H_2O). Die Einwirkung gab sich durch eine schwache Erwärmung kund. Das Destillat erwies sich als durchaus identisch mit dem aus Mesityloxyd erhaltenen und bestand zum grössten Theile aus Mesitylen, neben einer geringen Menge höher siedender Producte. Ich habe mich begnügt, das Mesitylen durch die charakteristische Dinitroverbindung zu identificiren; dieselbe schmolz genau bei 86°.

*) Diese Annalen **144**, 144.

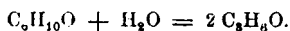
Somit hatte sich denn die oben ausgesprochene Vermuthung, daß Phoron mit Schwefelsäure Mesitylen liefere, bestätigt. Ich würde mich mit dieser Thatsache begnügt und dieselbe als eine weitere Bestätigung der Baeyer-Kekulé'schen Mesitylenformel betrachtet haben, hätte nicht das Verhalten des Mesityloxyds ein so eigenthümliches Licht auf diese Reaction geworfen. So einfach auch die Bildung des Mesitylens aus Phoron erscheint, so schwierig läßt sich eine solche aus Mesityloxyd denken. Die von Holtmeyer gegebene Gleichung :



ist an sich höchst unwahrscheinlich, zudem müßte man annehmen, daß die Schwefelsäure auf Mesityloxyd in einer ganz anderen Weise einwirke, wie auf das offenbar analog constituirte Phoron. Weit wahrscheinlicher erschien es, daß die Schwefelsäure zunächst ein Zerfallen der Condensationsproducte in dieselben einfacheren Producte bewirke und daß sich aus diesen erst durch weitere Einwirkung der Schwefelsäure das Mesitylen bilde. Versuche, die ich in dieser Richtung anstellte, haben diese Ansicht vollkommen bestätigt.

In der Voraussetzung, daß eine minder concentrirte Säure die Spaltungsproducte als solche bestehen lassen würde, unterwarf ich Mesityloxyd der Einwirkung sehr verdünnter Schwefelsäure. 21 Grm. Mesityloxyd wurden zunächst mit 4 Grm. Wasser (etwas mehr als ein Molecul H_2O auf ein Molecul $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$) in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben längere Zeit erhitzt. Die Temperatur der aufsteigenden Dämpfe wurde mit einem mehrere Zoll über der siedenden Flüssigkeit befindlichen Thermometer gemessen. Sie betrug zu Anfang des Versuches 92° und blieb dort selbst bei fortgesetztem zweistündigem Kochen ganz constant; ein Beweis, daß Wasser allein, wenigstens bei dieser Temperatur, auf Mesityloxyd nicht einwirkt. Sodann wurde durch ein

angebrachtes Trichterrohr eine kleine Menge eines Gemisches von gleichen Volumen Wasser und engl. Schwefelsäure eingetragen. Bald darauf begann der Stand des Thermometers langsam aber stetig zu fallen und war nach etwa vierstündigem unausgesetztem Sieden bei 65° angelangt. Gleichzeitig hatten sich die beiden Schichten vereinigt und die Flüssigkeit sich schwach gebräunt. Nunmehr wurde abdestillirt, wobei nahezu Alles unter 100° überging; im Kolben blieb ein geringer schwarzer harziger Rückstand, aus welchem mit Wasserdämpfen einige Tropfen eines mesitylenartig riechenden Oeles abdestillirt werden konnten. Das nach Aceton und Mesityloxyd riechende Destillat wurde mit Chlorcalcium getrocknet und der fractionirten Destillation unterworfen. Es trennte sich leicht und vollständig in zwei an Menge ungefähr gleiche Fractionen, deren eine bei 56 bis 58° siedende durch Geruch und Verbindbarkeit mit saurem schwefligsaurem Natron sich als Aceton erwies, während die andere, vom Siedepunkt 128 bis 131°, aus unzersetztem Mesityloxyd bestand. Mesityloxyd zerfällt also unter dem Einfluss sehr verdünnter Schwefelsäure glatt auf in 2 Molecule Aceton, nach der Gleichung :

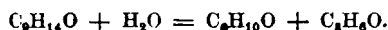


Um zu entscheiden, ob Phoron sich ähnlich verhält, wurden 26 Grm. dieser Verbindung in der vorhin beschriebenen Weise mit 7 Grm. Wasser (etwa 2 Mol. H_2O auf 1 Mol. $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}$) zunächst allein, sodann unter Zusatz einer geringen Menge Schwefelsäure längere Zeit am Rückflusskühler gekocht. Es wiederholten sich dieselben Erscheinungen: der wegen des stofsweisen Siedens anfänglich zwischen 90 und 100° schwankende Thermometerstand begann bald nach dem Eintragen der Schwefelsäure langsam zu fallen und war nach etwa sechsstündigem Kochen bei 64° angelangt. Das mit

Chlorcalcium getrocknete Destillat trennte sich bei der fractionirten Destillation in drei Parteen :

- a. 56 bis 58° : Aceton, den größten Theil des Destillats ausmachend,
- b. 129 bis 131° : Mesityloxyd in geringerer Menge,
- c. 189 bis 193° : eine sehr geringe Menge unzersetzten Phorons.

Somit spaltet sich Phoron bei der Einwirkung von Schwefelsäure in gleiche Molecule Aceton und Mesityloxyd, nach der Gleichung :



Für die Constitution des Phorons erscheint diese Spaltung insofern von Interesse, als sie klar beweist, daß das Phoron nicht durch directen Zusammentritt dreier Acetonmolecule entsteht, sondern durch gemeinschaftliche Condensation gleicher Molecule Aceton und Mesityloxyd.

Um schliesslich auch die Einwirkung anderer Säuren auf die Condensationsproducte des Acetons kennen zu lernen, wurde Mesityloxyd in der bereits beschriebenen Weise mit sehr verdünnter Salzsäure behandelt. Die Einwirkung erfolgte im Allgemeinen langsamer, indess gelang es auch hier, durch fortgesetztes Kochen nahezu alles Mesityloxyd in Aceton umzuwandeln.

Auf eine Erklärung dieser höchst bemerkenswerthen Spaltungen will ich vor der Hand nicht eingehen, sondern nur in Kürze die Folgerungen entwickeln, die sich daraus für die Bildung des Mesitylens ergeben. Wenn in der That Aceton, Mesityloxyd und Phoron bei Einwirkung concentrirter Schwefelsäure dasselbe Product, Mesitylen, liefern; wenn weiterhin die Bildung des Mesitylens aus Mesityloxyd nur unter Annahme einer vorherigen Spaltung erklärlich erscheint; wenn endlich angestellte Versuche ergeben, daß selbst schwach wirkende Reagentien eine derartige Spaltung veranlassen, so erscheint die vorhin gemachte Annahme :

dafs der Bildung des Mesitylens aus den Condensationsproducten des Acetons ein Zerfallen derselben in Aceton, resp. in Derivate desselben, vorhergeht, hinlänglich begründet. Daraus ergibt sich denn unmittelbar die weitere Folgerung :

Mesityloxyd und Phoron sind keine Zwischenproducte der Mesitylenbildung. Das neben dem Mesitylen auftretende Mesityloxyd hat nur die Bedeutung eines Neben-, nicht aber eines Zwischenproductes.

In welcher Weise die Bildung des Mesitylens aus Aceton stattfindet, ob durch directen Zusammentritt dreier Acetonmolecule ohne vorherige Condensation zu Mesityloxyd und Phoron, ob durch Polymerisation primär gebildeten Allylens, wie diefs die neueren Versuche von Fittig und Schrohe *) wahrscheinlich machen, bleibt vor der Hand natürlich dahingestellt. Meine Versuche schliessen nur einen der vielen möglichen Fälle aus; von weiteren Untersuchungen in dieser Richtung glaubte ich um so eher absehen zu können, als mittlerweile die eben genannten Chemiker das Studium dieser für die Theorie der aromatischen Verbindungen so wichtigen Reaction wieder aufgenommen haben.

Ich kann diese Arbeit nicht schliessen, ohne meinem verehrten Lehrer, Herrn Geh. Rath Professor Dr. Kekulé, für das wohlwollende Interesse, das er an vorstehender Untersuchung genommen, und die werthvollen Rathschläge, die er mir während derselben zu Theil werden liefs, an dieser Stelle meinen Dank auszusprechen.

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 8, 17 und 367.