

## Als Austausch:

- Liebig's Annalen der Chemie. Bd. 178, Heft 2 u. 3.  
 Archiv der Pharmacie. Aug. Sept.  
 Chemisches Centralblatt. No. 39—41.  
 Deutsche Industriezeitung. No. 36—42.  
 Monatsberichte der Kgl. Akad. der Wissenschaften zu Berlin. Mai.  
 Neues Repertorium für Pharmacie. Bd. XXIV, Heft 7.  
 Sitzungsberichte der K. K. Akademie der Wissenschaften zu Wien. Bd. LXXI, 1871.  
 Jan., Febr., März, April.  
 Sitzungsberichte der Kgl. Bayr. Akademie der Wissenschaften zu München. 1875.  
 Heft 2.  
 Verhandlungen der K. K. geolog. Reichsanstalt. No. 12.  
 Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbflusses in Preussen. 1875,  
 Heft I, Jan. bis Juni und Sitzungsberichte vom 5. Juli.  
 Centralblatt für Agriculturchemie. Sept., October.  
 Bulletin de la Société chimique de Paris. T. XXIV, No. 6, 7.  
 Revue hebdomadaire de Chimie. No. 35—41.  
 Revue scientifique. No. 9—16.  
 Moniteur scientifique Quesneville. Sept., October.  
 Bulletin de l'Académie royale de Belgique. No. 8.  
 Archives néerlandaises T. X, livr. 1, 2, 3.  
 Archives des sciences physiques et natur. de Genève. No. 212 (Aug.), 213 (Sept.)  
 Maandblad voor Natuurwetenschappen. 6<sup>e</sup> Jrg. No. 1.  
 Journal of the chemical society. October.  
 American Chemist. Vol. VI, No. 3.

## Durch Kauf:

- Dingler's polytechnisches Journal. Bd. 218, Heft 1.  
 Comptes rendus. No. 13, 14, 15.

## Mittheilungen.

## 369. L. Claisen: Beiträge zur Kenntniss der Condensationsprodukte des Acetons.

(Zweite Mittheilung.)

(Eingegangen am 5. October; verlesen in d. Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Nachdem ich bereits vor längerer Zeit (diese Berichte VII, 1168) einige Derivate des Phorons beschrieben, theile ich in Folgendem kurz die Resultate einer analogen Untersuchung über das erste Condensationsprodukt des Acetons, das Mesityloxyd, mit.

Oxydationsmittel greifen das Mesityloxyd mit Lebhaftigkeit an. Kocht man dasselbe anhaltend mit verdünnter Salpetersäure, so lösen sich die anfangs entstehenden, harzartigen Produkte allmählig auf, und als Endprodukte der Einwirkung entstehen, ebenso wie bei dem Phoron, Essigsäure und Oxalsäure.

Brom wirkt mit Heftigkeit, unter Entwicklung von Bromwasserstoff, auf Mesityloxyd ein; fügt man aber tropfenweise Brom zu einer Lösung dieses Körpers in Schwefelkohlenstoff, so findet Addition statt, unter Bildung von Mesityloxyddibromid:  $C_6H_{10}O.Br_2$ , welches nach dem Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs als dunkelgefärbtes

Oel zurückbleibt. Destillirt man dieses mit Wasserdämpfen, so geht das Dibromid als ein klares, schwach gelb gefärbtes, in Wasser unter-sinkendes Oel über. Durch seine grosse Unbeständigkeit unterscheidet es sich wesentlich von dem analogen Phorontetrbromid; selbst bei der Destillation im Vacuum zersetzt es sich fast vollständig; das getrocknete Oel färbt sich schon nach mehrstündigem Stehen tiefviolett, unter langsamer Abgabe von Bromwasserstoff; nur unter Wasser lässt es sich längere Zeit unzersetzt aufbewahren.

Mit den Reductionsprodukten des Mesityloxyds hat sich bereits Baeyer gelegentlich seiner Untersuchungen über die Condensation des Acetons beschäftigt. (Ann. d. Chem. u. Pharm. 140, 297.) Natriumamalgam wirkt lebhaft auf eine alkoholische Lösung von Mesityloxyd ein; nachdem der Geruch desselben völlig verschwunden, wurde mit Wasser ausgefällt, das ausfallende Oel mit Wasser durchgeschüttelt und mit Chlorcalcium sorgfältig getrocknet. Bei der Destillation ging ein geringer, aus Wasser und Mesityloxyd bestehender Antheil schon unter  $150^{\circ}$  über; darüber hinaus stieg das Thermometer rasch bis über  $200^{\circ}$ . Aus dem zwischen  $205$ — $225^{\circ}$  übergehenden, etwa drei Viertel der ganzen Menge betragenden Antheil liess sich bald der grössere Theil als eine constant bei  $213$ — $217^{\circ}$  siedende Fraction aussondern. Die Analyse dieses Produktes ergab die Formel  $C_{12}H_{20}O$ . (Drei Analysen ergaben folgende Zahlen:

79.76 pCt. C und 11.49 pCt. H,

79.76 pCt. C und 11.44 pCt. H,

79.81 pCt. C und 11.34 pCt. H.

Die Formel  $C_{12}H_{20}O$  verlangt: 80.00 pCt. C und 11.11 pCt. H, wohingegen die von Baeyer gefundene Formel  $C_{12}H_{22}O$  79.12 pCt. C und 12.09 pCt. H entsprechen würde).

Unter gewissen Bedingungen beobachtet man auch noch die Bildung geringer Mengen eines festen, nicht ganz constant zwischen  $110$ — $120^{\circ}$  schmelzenden Produktes. Die Analyse der offenbar nicht völlig reinen Substanz ergab Zahlen, die sich der Formel  $C_{12}H_{22}O$  oder  $C_{24}H_{42}O_2$  nähern.

Das zu vorstehenden Versuchen verwendete Mesityloxyd war nach der von Baeyer angegebenen Methode durch Condensation käuflichen Acetons mittelst Salzsäure dargestellt. Da inzwischen Krämer und Grodzki gelegentlich ihrer Untersuchung des rohen Holzgeistes (diese Berichte VII, 1492) höhersiedende Produkte in grösserer Menge erhalten hatten, in denen sie Mesityloxyd und Phoron vermutheten, so wandte ich mich an Herrn Krämer mit der Bitte, mir behufs Darstellung des Mesityloxyds eine Quantität der betreffenden Fraction zu überlassen. In der That gelang es leicht, aus dem mir freundlichst zur Verfügung gestellten Material eine nicht unbeträchtliche Menge

einer bei 125—135° siedenden Fraction auszusondern. Mit einer concentrirten Lösung von Natriumbisulfit erstarrte dieselbe zu einem Krystallbrei, der abgepresst, getrocknet und mit Sodalösung zersetzt wurde. Das abgehobene Oel, mit Kaliumcarbonat getrocknet, ging bei der Destillation fast vollständig zwischen 129—131° über. Die Analysen lieferten folgende Zahlen: 70.78, 70.67, 70.78, 70.98 pCt. C und 9.76, 9.85, 9.81, 9.92 pCt. H.

Demnach scheint der hier vorliegende Körper von dem Mesityloxyd verschieden zu sein. Einerseits weicht er in seiner Zusammensetzung nicht unerheblich davon ab (die Formel  $C_6H_{10}O$  verlangt: 73.47 pCt. C und 10.20 pCt. H); andererseits verbindet sich Mesityloxyd unter keinen Umständen mit saurem schwefligsaurem Natrium. Eher könnte man geneigt sein, denselben mit dem von Kane entdeckten, später von Fittig (Ann. chem. pharm. 110, 21) aus rohem Aceton dargestellten und genauer beschriebenen Cumasin zu identificiren, das in Zusammensetzung und im Siedepunkt dem Mesityloxyd sehr nahe kommt, sich aber durch seine Verbindbarkeit mit Alkalibisulfiten davon unterscheidet.

Bonn, August 1875.

### 370. Oscar Jacobsen: Ueber propylhaltige Homologe des Mesitylens.

(Eingegangen am 9. October; verlesen in d. Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Am Schlusse einer Mittheilung über die Condensation des Methyläthylketons<sup>1)</sup> versprach ich, die Untersuchung auch auf andere Methylketone auszudehnen und erwähnte vorläufig, dass sich wenigstens das Methylpropylketon in ähnlicher Weise wie jene erstere Verbindung condensiren lasse.

Ich bin nun bei weiteren Versuchen ausserdem noch vom Methylisobutylketon und vom Methylönanthol ausgegangen. Es gelang mir indess nicht, aus diesen beiden Ketonen die erwarteten Condensationsprodukte in irgend genügender Menge darzustellen. Die Schwefelsäure, die ich vergeblich durch andere wasserentziehende Substanzen zu ersetzen versuchte, wirkt auf diese höheren Ketone so zerstörend ein, dass selbst bei reichlichem Zusatz von einem Dimethylketon kaum Spuren von höheren Homologen des Mesitylens erhalten wurden. Ich habe deshalb auf die Darstellung der hier zu erwartenden Kohlenwasserstoffe verzichten müssen und kann in Nachfolgendem nur die Resultate mittheilen, welche ich bei der Condensation des Methylpropylketons erhalten habe.

Auch hier begegnete ich weit grösseren Schwierigkeiten, als bei

<sup>1)</sup> Diese Berichte VII, S. 1436.