

des Handels dienen kann. Hr. Foerster selbst liefert ja das Beweismaterial zur Stütze dieser Behauptung, indem er anerkennt, dass es unmöglich ist, durch Rektification das Furfurol aus den Fuselölen abzuscheiden. Gelingt die Entfernung desselben aus dem Fuselöl aber selbst nicht durch mehrfach wiederholte Destillation, so wird es um so weniger beim Arbeiten im Grossen in der Industrie möglich sein, die Portionen, welche man mit Alkohol von schlechtem Geschmack bezeichnet und welche reich an Amylalkohol sind, derart zu scheiden.

Diese Thatsache zeigt sich in der Praxis; während der Alkohol von gutem Geschmack mit dem Reagenz keine Färbung giebt, färben sich die letzten Antheile, welche den Alkohol von schlechtem Geschmack bilden, unter denselben Bedingungen roth.

Man ist also im Stande, so zu erkennen, ob der aus Getreide, Rüben u. s. w. gewonnene Alkohol hinlänglich rektificirt worden ist und das bezweckte meine Arbeit nur, ein Mittel anzugeben, welches dem entsprach.

Uebrigens führe ich hier nicht zum ersten Male eine Reaktion an, mittels welcher man sich von der Gegenwart eines Körpers überzeugen kann, indem man ein Produkt nachweist, welches den ersteren begleitet; man weiss z. B., dass bei der Prüfung von Honig künstlich zugesetzte Glukose dadurch erkannt wird, dass man in dem fraglichen Produkt die Gegenwart von Calciumsulfat nachweist.

Wie dem auch sei, Hr. Förster verspricht eine Vervollständigung der eben besprochenen Untersuchung durch das Studium der Bedingungen, unter welchen sich das Furfurol bei der alkoholischen Gärung bildet. Die Resultate seiner Beobachtungen werden zeigen, ob mein Reagenz einer allgemeinen Anwendung fähig sein wird, oder sich nur auf gewisse Specialfälle beschränken muss.

Liège, Februar 1882.

112. A. Pinner: Die Condensation des Acetons.

II. Mittheilung.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 13. März vom Verfasser.)

Vor etwa einem Jahre habe ich der Gesellschaft¹⁾ die ersten Resultate einer Untersuchung mitzutheilen mir erlaubt, welche einen Beitrag zum Verständniss der bei der Condensation des Acetons sich vollziehenden Reactionen liefern, namentlich aber womöglich Klarheit über die noch immer zweifelhafte Isomerie oder Identität der ver-

¹⁾ Diese Berichte XIV, 1070.

schiedenen gleich zusammengesetzten Condensationsproducte zu verschaffen bestimmt war.

Diese Untersuchung habe ich, wie bisher in Gemeinschaft mit Hrn. Dr. Hörmann, fortgesetzt und zunächst den in der ersten Abhandlung unerledigt gebliebenen Punkten meine Aufmerksamkeit zugewendet. Eine von Simpson angegebene aber nicht weiter verfolgte Reaction benutzend habe ich Cyankalium auf mit Salzsäuregas gesättigtes und dadurch condensirtes Aceton einwirken lassen und drei von einander leicht zu trennende Verbindungen erhalten: 1) eine in Wasser ziemlich leicht lösliche Säure $C_7H_{12}O_3$, Mesitonsäure genannt; 2) eine bereits von Simpson analysirte, schwer in Wasser lösliche Säure $C_8H_{13}NO_3 + H_2O$; 3) ein in Wasser und Alkohol sehr schwer lösliches Cyanid $C_{11}H_{18}N_2O_2$, aus welchem eine Säure $C_{11}H_{18}O_5$ (Phoronsäure) und weitere Derivate gewonnen werden konnten.

Bei genauer Aufsuchung aller bei der Einwirkung von Cyankalium auf die Salzsäureadditionsproducte des Acetons entstehenden Producte konnte der Nachweis geliefert werden, dass in der That die drei bereits beschriebenen Verbindungen die einzigen bei dieser Reaction sich bildenden Stoffe sind. Zwar haben wir bei einiger Abänderung des Versuchs noch zwei Verbindungen zu isoliren vermocht, aber gerade diese beiden, welche sich als das Amid und der Aethyläther der Säure $C_8H_{13}NO_3$ erwiesen, sprechen deutlich von der Abwesenheit anderer, mit den drei beschriebenen nicht näher verwandter Verbindungen.

Wir haben nämlich Aceton mit Salzsäure gesättigt, das Product nach achttägigem Stehen mit Soda gewaschen und mit Cyankalium und Alkohol gekocht. Nach dem Erkalten wurde das ausgeschiedene Cyanid $C_{11}H_{18}N_2O_2$ abfiltrirt, die Lösung verdampft, der stark alkalische Rückstand zur Entfernung von Harz in Wasser aufgenommen und die wässrige Lösung eingeeengt. Sobald sich eine Krystallhaut zu bilden begann, wurde die Lösung 24 Stunden sich selbst überlassen und so reichliche Mengen eines in Warzen krystallisirenden, bei 222° schmelzenden Körpers gewonnen, der in Wasser und Alkohol leicht löslich, beim Erwärmen mit Säuren oder mit Alkalien unter Ammoniakspaltung sehr leicht in die Säure $C_8H_{13}NO_3$ überging. Dieser Körper ist das Amid der Säure $C_8H_{13}NO_3$, obwohl bei der Analyse trotz mehrfachen Umkrystallisirens des Körpers, wobei der Schmelzpunkt sich durchaus nicht änderte, etwas zu viel Kohlenstoff und Stickstoff gefunden worden sind.

- | | | | | | | | |
|----|----------|--------------|----------|----------|--------------------|---------|-----------------|
| 1) | 0.2145 g | Subst. gaben | 0.1665 g | H_2O | und | 0.452 g | CO_2 |
| 2) | 0.2188 g | » | » | 0.1707 g | H_2O | und | 0.460 g CO_2 |
| 3) | 0.212 g | » | » | 0.1624 g | H_2O | und | 0.446 g CO_2 |
| 4) | 0.2065 g | » | » | 0.1550 g | H_2O | und | 0.4226 g CO_2 |
| 5) | 0.2972 g | » | » | 42.8 ccm | N bei 776 mm. Bar. | und | $14^{\circ} C.$ |

Der Formel $C_8H_{14}N_2O_2$ entsprechen:

	Theorie		Versuch		
C	56.47	57.47	57.34	57.37	55.81 pCt.
H	8.24	8.62	8.66	8.51	8.34 »
N	16.47	17.08			

Um jedoch ganz sicher zu stellen, dass die vorliegende Verbindung das reine Amid $C_8H_{14}N_2O_2$ ist, wurde durch 48stündiges Erhitzen des Aethyläthers der Säure $C_8H_{13}NO_3$ mit gesättigtem weingeistigen Ammoniak auf 100^0 das Amid dargestellt und als ein ebenfalls in farblosen, warzigen Conglomeraten krystallisirender, bei 222^0 schmelzender Körper erhalten.

Die nach Beseitigung dieses Amids erhaltene Lösung wurde stark angesäuert, nach 24stündigem Stehen die Säure $C_8H_{13}NO_3$ abfiltrirt, das Filtrat mit Aether ausgeschüttelt, um die Säure $C_7H_{12}O_3$ zu extrahiren und schliesslich die Mutterlauge eingedampft. Der trockene Rückstand wurde mit Alkohol ausgezogen, die alkoholische Lösung wieder eingedampft und nun der Rückstand mit Aether behandelt, welcher einen bei circa 290^0 siedenden, in der Kälte erstarrenden und dann bei circa 85^0 schmelzenden Körper aufnahm. Dieser Körper erwies sich sowohl durch die Analyse als durch Verseifungsversuche lediglich als der bereits früher beschriebene Aethyläther der Säure $C_8H_{13}NO_3$, der in reinem Zustande bei 90^0 schmilzt.

0.2461 g Substanz gaben 0.188 g Wasser und 0.5412 g Kohlensäure.

Der Formel $C_8H_{12}NO_3 \cdot C_2H_5$ entsprechen:

	Theorie	Versuch
C	60.3	60.00 pCt.
H	8.5	8.49 »

Andere Verbindungen konnten nicht aufgefunden werden.

Was zunächst die Säure $C_7H_{12}O_3$, welche ich bereits in der ersten Mittheilung als Mesitonsäure bezeichnet habe, betrifft, so habe ich damals geglaubt, sie wegen ihres verhältnissmässig niederen Siedepunktes ($230-240^0$) als Ketonsäure auffassen zu sollen, ohne jedoch dadurch weiterer Untersuchung vorzugreifen. Denn wenn wir die Constitution des Mesityloxyds, wie sie allgemein angenommen und durch einige weitere von mir ausgeführte Versuche, die später erwähnt werden sollen, noch mehr gestützt worden ist, annehmen als $(CH_3)_2 \cdot C = CH \cdot CO \cdot CH_3$, so kann durch Addition von HCN und Verseifung des so entstandenen Cyanids sowohl die Säure a) $(CH_3)_2 \cdot C \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ als auch b) $(CH_3)_2 \cdot C \equiv CH \cdot C(OH) \cdot CH_3$



entstehen, von denen die letztere zum Mesityloxyd genau in demselben

Verhältnisse stehen würde, wie die Acetonsäure (Oxyisobuttersäure) zum Aceton. Es hat sich nun herausgestellt, dass die Säure $C_7H_{12}O_3$ in der That eine Oxysäure ist, und dass sie nach Formel b) constituirt ist. Zum Nachweis der Hydroxylgruppe neben dem Carboxyl wurde zunächst der Aether dargestellt, welcher eine farblose, bei 210^0 siedende Flüssigkeit von schwachem, angenehmem Geruch ist, und dieser Aether durch Erwärmen mit Chloracetyl acetylirt. Obwohl nun die Acetylverbindung wegen ihres dem des Aethers äusserst nahe gelegenen Siedepunkts ($205—207^0$) nicht ganz in reinem Zustande hat gewonnen werden können, ist doch ihre Existenz ausser Zweifel gestellt.

In der Analyse lieferten beide Verbindungen folgende Zahlen:

1) 0.2771 g des Aethers gaben 0.233 g Wasser und 0.6346 g Kohlensäure.

Der Formel $C_7H_{11}O_3 \cdot C_2H_5$ entsprechen folgende Zahlen:

	Theorie	Versuch
C	62.79	62.47 pCt.
H	9.30	9.35 »

2) 0.2022 g der Acetylverbindung gaben 0.1693 g Wasser und 0.4606 g Kohlensäure.

Der Formel $C_7H_{10}O_3 \cdot C_2H_5 \cdot C_2H_3O$ entsprechen folgende Zahlen:

	Theorie	Versuch
C	61.68	62.12 pCt.
H	8.41	9.30 »

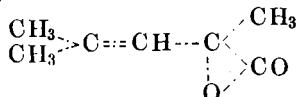
Allein von derselben Beweiskraft für die Auffassung der Säure $C_7H_{12}O_3$ als eine Hydroxysäure scheint mir ihr Verhalten in hoher Temperatur zu sein. Wird sie in unreinem Zustande der Destillation unterworfen, so spaltet sie reichlich Wasser ab und liefert ein neutrales Oel, welches durch Schütteln mit Soda von beigemengter Säure befreit, bei 167^0 siedet, in der Kälte zu grossen, farblosen, durchsichtigen Prismen erstarrt, bei 24^0 schmilzt und in der Analyse als $C_7H_{10}O_2$ zusammengesetzt sich erwies.

0.2040 g Substanz gaben 0.1474 g Wasser und 0.4988 g CO_2 .

Der Formel $C_7H_{10}O_2$ entsprechen folgende Zahlen:

	Theorie	Versuch
C	66.67	66.68 pCt.
H	7.94	8.03 »

Dieses Anhydrid, welches wegen seines niederen Siedepunktes wohl als Lacton aufgefasst werden und die Constitution



haben muss, besitzt eigenthümlichen Geruch, ist schwer in Wasser löslich, völlig neutral und wird durch Kochen mit Kalilauge wieder in

die Säure $C_7H_{12}O_3$ übergeführt. Es verbindet sich mit grosser Heftigkeit mit Brom und liefert, wenn man die Reaction durch Verdünnen des Anhydrids und des Broms mit je 4—5 Theilen Chloroform oder Schwefelkohlenstoff mässigt, zunächst ein Additionsproduct, bei weiterem Bromzusatz unter Bromwasserstoffentwicklung Substitutionsproducte. Die entstehenden Producte sind bis jetzt nicht weiter untersucht worden. Ebenso verbindet sich die Mesitonsäure mit Brom, auch diese Reaction ist noch nicht weiter verfolgt worden.

Mehr Schwierigkeit bot der Aufklärung die Säure $C_8H_{13}NO_3$, welche ich vorläufig als Mesitylsäure bezeichnen möchte. Es war bereits früher bemerkt worden, dass die Oxydation der Säure mit Kaliumpermanganat Licht über ihre Constitution zu verbreiten im Stande sein dürfte und es wurde bereits ein Oxydationsproduct $C_6H_9NO_2$ beschrieben. (Dieses Oxydationsproduct haben wir nach dem Neutralisiren der vom Braunstein abfiltrirten, sauren Lösung direct mit Aether ausgeschüttelt, wie in der ersten Abhandlung bereits angegeben.)

Ich habe die nur in saurer Lösung erfolgende Oxydation der Mesitylsäure weiter verfolgt und folgende Thatsachen constatiren können.

Wird die nach wiederholtem (24maligem) Ausschütteln mit Aether von der Verbindung $C_6H_9NO_2$ befreite Lösung eingedampft, der Rückstand in Alkohol gelöst und über Schwefelsäure verdunstet, so krystallisirt in kleinerer Menge ein Salz heraus, welches $C_5H_8KNO_3 + 2H_2O$ zusammengesetzt sich erwies. Der grösste Theil der alkoholischen Salzlösung krystallisirt nicht und liefert beim Ausäuern mit Schwefelsäure, Essigsäure und, dem Geruche nach zu urtheilen, Isobuttersäure.

Das Salz $C_5H_8KNO_3 + 2H_2O$ lieferte in der Analyse folgende Zahlen:

- 1) 0.2007 g bei 100^0 getrockneter Substanz gaben 0.0878 g H_2O , 0.2286 g CO_2 und 0.0856 g K_2CO_3 .
- 2) 0.3267 g verloren bei 100^0 0.0593 g H_2O .
- 3) 0.3426 g lufttrockener Substanz gaben 0.1446 g K_2SO_4 .
- 4) 0.3486 g verloren bei 100^0 0.630 g H_2O und lieferten 0.1446 g K_2SO_4 .
- 5) 0.2348 g Substanz verloren bei 100^0 0.0432 g H_2O und lieferten 0.0989 g K_2SO_4 .

Der Formel $C_5H_8KNO_3$ entsprechen:

	Theorie	Versuch
C	35.50	34.77 pCt. (31.06 als CO_2 und 3.71 als K_2CO_3).
H	4.73	4.86 »
K	23.08	24.10 »

Der Formel $C_5H_8KNNO_3 + 2H_2O$ entsprechen:

	Theorie	Versuch		
H ₂ O	17.56	18.15	18.07	18.39 pCt.
K	19.02	18.92	18.59	18.88 »

Dieses Salz, welches, wie gleich erwiesen werden wird, die Constitution $(CH_3)_2C \begin{matrix} \diagup CO_2K \\ \diagdown CONH_2 \end{matrix}$ besitzt, also dimethylmalonaminsaures Kalium ist, bildet prachtvoll glänzende, sehr leicht in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol lösliche Prismen. Bei 100° wird das Salz wasserfrei, bei höherer Temperatur zersetzt es sich. So verloren 0.3486 g Substanz (Analyse No. 4) beim Erhitzen auf 140° 0.2066 g, d. h. 59.26 pCt., um dann noch 0.1446 g K₂SO₄ zu geben. Wenn das Salz sich hierbei schliesslich zu ameisensaurem Kali zersetzt hätte, so würde dies einen Gewichtsverlust von 59.04 pCt. voraussetzen, was mit dem gefundenen Werth gut übereinstimmt. Die Dimethylmalonaminsäure war auch die von mir in der ersten Mittheilung erwähnte verunreinigende Substanz, welche der Reindarstellung des Körpers C₆H₉NO₂ im Anfange Schwierigkeiten bereitete.

Kocht man die Aminsäure kurze Zeit mit Kalilauge, so wird sie unter Ammoniakentwicklung zersetzt, und man erhält nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure und wiederholtem Ausschütteln mit Aether die Dimethylmalonsäure C₅H₈O₄, welche aus Aether, besser aus einem Gemenge von Benzol und Petroleumäther, in grossen, glasglänzenden, völlig durchsichtigen Prismen krystallisirt und im Uebrigen die Eigenschaften der von Markownikoff¹⁾ aus Bromisobuttersäureäther dargestellten Dimethylmalonsäure besitzt. Beim Erwärmen sublimirt sie zum grossen Theil unzersetzt, bei weiterem Erhitzen beginnt sie bei circa 165° (Markownikoff giebt 170° an) zu schmelzen und sich dabei glatt in Kohlensäure und Isobuttersäure zu zersetzen.

In der Analyse lieferte sie folgende Zahlen:

0.2035 g Substanz gaben 0.1128 g Wasser und 0.3386 g Kohlensäure.

Die Formel C₅H₈O₄ verlangt:

	Theorie	Versuch
C	45.45	45.38 pCt.
H	6.06	6.16 »

Bei einem Oxydationsversuche wurde die vom Braunstein filtrirte Lösung der Oxydationsproducte der Mesitylsäure C₈H₁₃NO₃ nicht neutralisirt, sondern in der Wärme mit Pottasche alkalisch gemacht. Allein jetzt konnten durch Aether kaum Spuren der Verbindung C₆H₉NO₂ ausgezogen werden. Es wurde deshalb die Lösung zur Trockene verdampft, der Rückstand (zur Entfernung der grossen

¹⁾ Liebig's Ann. 182, 336.

Menge Kaliumsulfat und Kaliumcarbonat) mit Alkohol ausgezogen und die alkoholische Lösung verdunsten gelassen. So erhielt ich eine reichliche Krystallisation eines Kaliumsalzes, welches sich in der Analyse als $C_6H_8KN O_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$ zusammengesetzt erwies. Es krystallisirt in kleinen, durchsichtigen, langgestreckten Prismen, ist sehr leicht in Wasser, leicht in Alkohol löslich, verliert bei 100^0 1 Molekül Wasser und wird bei $135-140^0$ wasserfrei.

1) 0.3394 g Substanz verloren bei 100^0 0.0344 und bei $135-140^0$ 0.726 g Wasser und gaben 0.1478 g K_2SO_4 .

2) 0.2855 g bei 135^0 getrockneter Substanz gaben 0.1244 g Wasser 0.4203 g Kohlensäure und 0.1245 Kaliumcarbonat.

Die Formel $C_6H_8KN O_2$ verlangt:

	Theorie	Versuch
C	43.64	43.93 pCt. (40.14 als CO_2 und 3.79 als K_2CO_3)
H	4.85	4.84 »
K	23.64	24.64 »

Die Formel $C_6H_8KN O_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$ verlangt

	Theorie	Versuch
H_2O	21.43	21.39 pCt.
K	18.57	19.49 »

Bei 100^0 verlor das Salz 10.14 pCt. Wasser, berechnet für 1 Wasser 8.6 pCt.

(Der Stickstoff wurde sowohl in diesem Salz, wie in dem Salz $C_5H_8KN O_2$ qualitativ nachgewiesen.)

Dieses Salz ist nun nichts anderes als das Kaliumsalz der bereits früher und oben beschriebenen Verbindung $C_6H_9NO_2$, welche durch Säuren leicht daraus erhalten werden kann und welcher demgemäss schwach saure Eigenschaften zukommen müssen. Ueber die Natur dieser Verbindung $C_6H_9NO_2$ erhielten wir in einfacher Weise Aufklärung, als wir sie mit Kalilauge kochten. Mit grosser Leichtigkeit wurde sie unter Entwicklung von Ammoniak zersetzt. Wird die alkalische Lösung nach der Zersetzung mit Salzsäure stark angesäuert, zur Trockene verdampft, die Säure mit Alkohol ausgezogen (Aether nimmt sie nur schwer aus wässriger Lösung auf) und durch Umkrystallisiren aus Aether gereinigt, so erhält man eine Verbindung $C_6H_{10}O_4$, eine zweibasische Säure, welche bei 140^0 schmilzt und bei circa 190^0 unter Wasserabspaltung in ihr Anhydrid übergeht.

1) 0.2308 g Substanz gaben 0.1428 g Wasser und 0.4198 g Kohlensäure.

2) 0.2248 g Substanz gaben 0.155 g Wasser und 0.4116 g Kohlensäure.

3) 0.2514 g Substanz gaben 0.1606 g Wasser und 0.4527 g Kohlensäure.

4) 0.1966 g Substanz gaben 0.1194 g Wasser und 0.3568 g Kohlensäure.

Der Formel $C_6H_{10}O_4$ entsprechen folgende Zahlen:

	Theorie	Versuch			
C	49.31	49.60	49.15	49.11	49.49 pCt.
H	6.84	6.92	7.54	7.09	6.75 »

Die Säure $C_6H_{10}O_4$ ist leicht in Wasser, Weingeist, Aether, Benzol löslich und krystallisirt daraus in farblosen, durchsichtigen, glasglänzenden, kurzen, dicken Prismen.

Da mit Sicherheit die oben erwähnte Dimethylmalonsäure ein Produkt weiterer Oxydation ist, so werden wir die Säure $C_6H_{10}O_4$ als die meines Wissens bis jetzt unbekannte asymmetrische Dimethylbernsteinsäure $(CH_3)_2 \cdot C \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ und die Verbindung $C_6H_5NO_2$

als ihr Imid $(CH_3)_2 \cdot C \begin{array}{c} \vdots \\ CO_2H \\ CH_2 \cdot CO \\ \vdots \\ CO \\ \vdots \\ NH \end{array}$ aufzufassen haben. Damit wür-

den wir einen Anhaltspunkt zur Aufklärung der Constitution der Mesitylsäure $C_8H_{13}NO_3$ gewonnen haben. Hierbei darf nicht unbeachtet bleiben, dass während die Dimethylmalonaminsäure und das Dimethylsuccinimid sehr leicht durch Säuren oder Alkalien unter Ammoniakbildung zersetzt werden, eine derartige Zersetzung bei der Mesitylsäure selbst beim Erhitzen mit bei 0^0 gesättigter Salzsäure oder concentrirtester alkoholischer Kalilauge im geschlossenen Rohr auf $100 - 130^0$ nicht eintritt. Es dürfte daher die Annahme, die Mesitylsäure $C_8H_{13}NO_3$ sei ein Imid oder eine Aminsäure, ausgeschlossen sein. Andererseits müssen wir berücksichtigen, dass ihrer Entstehung die Bildung der Mesitonsäure $C_7H_{12}O_3$ vorausgeht, dass die Mesitonsäure die Constitution $(CH_3)_2 \cdot C = CH \cdot C(OH) \cdot CH_3$ besitzen muss



und die Mesitylsäure durch Anlagerung von Blausäure an die Mesitonsäure, oder vielmehr aus deren Additionsprodukt mit Salzsäure $(CH_3)_2 \cdot CCl \cdot CH_2 \cdot C(OH) \cdot CH_3$ durch Ersetzung von Chlor durch



CN entstanden ist; und so ist es denn fast gewiss, dass nach unseren heutigen Anschauungen die Mesitylsäure durch folgende nach einander verlaufende chemische Prozesse entsteht:

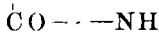
Die zuerst entstandene Chlorhydromesitylsäure $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \text{C} \text{---} \text{CCl} \cdot \text{CH}_2$
 $\text{C}(\text{OH}) \text{---} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CO}_2\text{H} \end{matrix}$ setzt sich mit 1 Molekül Cyankalium
 um zu dem Cyanid $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \text{C} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{C}(\text{OH}) \text{---} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CO}_2\text{H} \end{matrix}$, welches
 CN

in der stark alkalischen Flüssigkeit sogleich zum Amid
 $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \text{C} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{C}(\text{OH}) \text{---} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CO}_2\text{H} \end{matrix}$ sich verseift. In diesem Amid
 $\text{CO} \text{---} \text{NH}_2$

befindet sich aber die Amidogruppe NH_2 und das Hydroxyl in der-
 jenigen Stellung, in welcher so leicht Wasserabspaltung und Lactonbil-
 dung erfolgt, es tritt daher Wasser aus, und die Imidogruppe verkettet das
 CO mit dem C aus $\text{C}(\text{OH})$, so dass ein eigenthümliches Lacton

$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \text{C} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{C} \text{---} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CO}_2\text{H} \end{matrix}$ entsteht. Diese Verbindung ist aber
 $\text{CO} \text{---} \text{NH}$

$\text{C}_8\text{H}_{13}\text{NO}_3$, unsere Mesitylsäure. Bei der Oxydation mit Kalium-
 permanganat in saurer Lösung spaltet sie das CH_3 und CO_2H ab
 und so entsteht aus ihr $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \text{C} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{CO}$, d. h. Dimethyl-



succinimid, welches ja stets das Hauptproduct der Oxydation der
 Mesitylsäure ist. Durch weiter gehende Oxydation wird das eine CO
 vom NH im Dimethylsuccinimid getrennt, die CO-Gruppe abgespalten

und die Aminsäure $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \text{C} \text{---} \text{CO}_2\text{H}$, Dimethylmalonaminsäure
 CONH_2

gebildet, welche ihrerseits bei fortschreitender Oxydation in Ammoniak,
 Kohlensäure und Isobuttersäure zerfällt. Ein Theil der Isobuttersäure
 wird schliesslich noch zu Essigsäure und Kohlensäure oxydirt.

Dass bei einer Verbindung $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \text{C} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{C} \text{---} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CO}_2\text{H} \end{matrix}$
 $\text{CO} \text{---} \text{NH}$

die NH-Gruppe so fest gebunden ist, dass sie weder durch den Ein-
 fluss von Alkalien, noch von Säuren bei 100° verdrängt werden kann,
 ist leicht begreiflich. Aber schon in der ersten Mittheilung ist er-
 wähnt worden, dass beim Erhitzen der Mesitylsäure mit stärkster Salz-
 säure auf über 130° NH_3 und Kohlensäure abgespalten werden. Die
 bei dieser Reaction entstehende Verbindung lässt sich jedoch in Folge
 von Harzbildung schwer in reinem Zustande darstellen, leichter erhält
 man dieselbe, wenn man Mesitylsäure mit 4 Theilen concentrirter

Schwefelsäure etwa $\frac{1}{2}$ Stunde auf 150° erhitzt (wobei reichlich schweflige Säure entweicht), die Reactionsmasse mit Wasser verdünnt, filtrirt und wiederholt mit Aether ausschüttelt. Der Aether nimmt eine Säure auf, die nach dem Abpressen bei 88° schmolz und die $C_7H_{12}O_3$ zusammengesetzt sich zeigte. Da die Mesitonsäure $C_7H_{12}O_3$ bei 90° schmilzt, so bin ich geneigt, diese Verbindung als nicht ganz reine Mesitonsäure anzusprechen.

0.3716 g Substanz gaben 0.2829 g Wasser und 0.8046 g Kohlensäure.

Der Formel $C_7H_{12}O_3$ entsprechen:

	Theorie	Versuch
C	58.33 pCt.	59.05 pCt.
H	8.33 »	8.46 »

Endlich habe ich noch versucht, die Mesitylsäure aus Mesityloxyd direct darzustellen, jedoch mit negativem Erfolg, Mesityloxyd wurde mit Salzsäuregas gesättigt, nach 24 Stunden die schwarz gefärbte Flüssigkeit mit Sodalösung gewaschen und mit dem gleichen Gewicht Cyankalium und Alkohol mehrere Stunden gekocht. Die vom überschüssigen Cyankalium abfiltrirte alkoholische Lösung wurde verdampft, der Rückstand in Wasser aufgenommen, mit Salzsäure zersetzt und, da auch nach längerem Stehen sich nichts ausschied, mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung hinterliess einen langsam zu Blättern erstarrenden Syrup. Diese Verbindung, welche ganz das Aussehen der Mesitonsäure $C_7H_{12}O_3$ besitzt, ist bis jetzt nicht weiter untersucht worden.

Schliesslich sei erwähnt, dass ich auch begonnen habe, die Constitution der Phoronsäure $C_{11}H_{18}O_5$ zunächst durch Oxydation aufzuklären. Die Phoronsäure verhält sich dem Kaliumpermanganat gegenüber umgekehrt wie die Mesitylsäure $C_8H_{13}NO_3$. Während die letztere weder durch neutrale noch durch alkalische Permanganatlösung selbst in der Siedehitze verändert, sehr leicht aber durch saure Permanganatlösung oxydirt wird, wird die Phoronsäure nur durch stark alkalisch gemachte (grüne) Kaliummanganatlösung und dann auch nur beim Kochen angegriffen. Sie erfordert sehr viel Sauerstoff und liefert als Hauptproduct eine in Wasser leicht lösliche, bei 190° unter Verflüchtigung schmelzende Säure, deren schön krystallisirendes Silbersalz schwer löslich ist. Nach meinen bisherigen Erfahrungen scheint die Säure die Zusammensetzung $C_3H_8O_4$ zu besitzen.

1) 0.2100 g Substanz gaben 0.1292 g Wasser und 0.345 g Kohlensäure.

2) 0.1588 g Substanz gaben 0.090 g Wasser und 0.2604 g Kohlensäure.

Die Formel $C_5H_8O_4$ verlangt:

	Theorie	Versuch	
C	45.45 pCt.	44.81	44.71 pCt.
H	6.06 »	6.84	6.3 »

Vom Silbersalz dieser Säure lieferten 0.0495 g Substanz 0.0286 g Silber, entsprechend 62.53 pCt., eine Verbindung $C_5H_8Ag_2O_4$ enthält 62.43 pCt. Ag.

Ob die vorliegende Verbindung eine der Pyroweinsäuren ist (sie stimmt in ihren Eigenschaften mit keiner der bekannten überein) oder ob ihre Formel verdoppelt werden muss, sollen weitere Versuche entscheiden.

Ich habe die Absicht, nicht nur die Mesitylsäure und die Phoron-säure noch weiter zu studiren, sondern auch höhere Ketone (Methyl-äthylketon etc.) in den Kreis meiner Untersuchungen zu ziehen.

Berlin, Laboratorium der Thierarzneischule.

113. A. Pinner: Die Condensation des Acetons.

III. Mittheilung.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Neben den in der vorhergehenden Abhandlung mitgetheilten Untersuchungen über die Producte, welche bei der Einwirkung von Cyankalium auf mit Salzsäuregas gesättigtes und dadurch condensirtes Aceton entstehen, habe ich gleichzeitig die Condensationsproducte des Acetons selbst einem vergleichenden Studium zu unterwerfen begonnen und theile in Folgendem die ersten Resultate derselben mit. Bei der ziemlich grossen Verwirrung jedoch, welche über die Natur der von verschiedenen Forschern und auf verschiedenen Wegen aus dem Aceton gewonnenen Producte herrscht, möchte ich zur Orientirung eine kurze Charakteristik dieser Condensationsproducte vorausschicken. Am bekanntesten und in letzterer Zeit fast lediglich Gegenstand weiterer Erforschung gewesen sind, abgesehen vom Mesitylen, die beiden Verbindungen Mesityloxyd $C_6H_{10}O$ und Phoron $C_9H_{14}O$. Es sei jedoch schon hier erwähnt, dass bereits von Löwig¹⁾, später von Weidmann und Schweizer²⁾ ein höher condensirtes Aceton in mehr oder minder reinem Zustande unter dem Namen Xylitöl ($C_{12}H_{18}O = 4C_3H_6O - 3H_2O$) beschrieben worden ist, dessen Existenz nicht mehr anerkannt zu werden scheint, da selbst Beilstein in seinem Handbuche des-

¹⁾ Pogg. Ann. 44. 404.

²⁾ Dass. 49. 301, 50. 275.