

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.

selben nirgends Erwähnung thut. Dieses Xylitöl habe ich in grösserer Menge in unreinem Zustande von Herrn Bannow als »Rückstände bei der Darstellung von Phoron« erhalten und seine Untersuchung nach verschiedenen Richtungen hin begonnen.

1. Das Mesityloxyd wurde zuerst von Kane¹⁾ in fast reinem Zustande dargestellt und seine Zusammensetzung als $C_6H_{10}O$ erkannt. Kane, welcher das Aceton als Alkohol auffasste und bemüht war, aus ihm Derivate zu gewinnen, wie sie vom Aethylalkohol dargestellt worden waren, hat das Mesityloxyd oder Mesitäther, wie er es nannte, durch Zusammenstellen von Aceton mit concentrirter Schwefelsäure, ausserdem durch Einwirkung alkoholischer Kalilauge auf mit Salzsäuregas gesättigtes Aceton (worin er das Vorhandensein von Mesitylchlorid C_3H_5Cl annahm) dargestellt und als pfeffermünzartig riechende, bei 120^0 siedende Flüssigkeit beschrieben. Später hat Fittig²⁾ durch Einwirkung von gebranntem Kalk auf Aceton reines Mesityloxyd gewonnen, nachdem schon vorher von verschiedenen Forschern (Löwig, Weidmann und Schweizer, Völekkel etc.) durch Einwirkung von Kalium- und Natriumhydrat auf Aceton das Mesityloxyd in unreinem Zustande erhalten worden war. Man nimmt und wahrscheinlich mit Recht allgemein das durch Säuren aus dem Aceton erhältliche Mesityloxyd als identisch mit dem durch Alkalien entstehenden Mesityloxyd (wegen Gleichheit des Geruchs und des Siedepunktes) an, jedoch ist meines Wissens eine vergleichende Untersuchung des auf beiden verschiedenen Wegen dargestellten Mesityloxyds noch nicht ausgeführt worden.

2. Neben dem Mesityloxyd und mit ihm isomer gilt das Dumasin. Kane³⁾ beschreibt unter diesem Namen in einer zweiten Abhandlung eine Verbindung, die er durch Leiten von Aceton oder Essigsäure durch glühende Röhren, ferner durch rasche trockene Destillation essigsaurer Salze gewann, und die nach ihm ebenfalls bei 120^0 sieden soll. Ihre Zusammensetzung nahm er nach falsch berechneten Analysen zu $C_{10}H_{16}O$ an. Sowohl die von ihm gefundene Zusammensetzung (77.74 pCt. C und 10.44 pCt. H) wie die von ihm gefundene Dampfdichte (5.204) stimmen jedoch annähernd auf die Formel $C_9H_{14}O$ (berechnet C = 78.26, H = 10.15, D = 5.05 pCt.), d. h. auf Phoron, nur würde dann der Siedepunkt viel zu niedrig gefunden worden sein. Später hat Heintz⁴⁾ aus den Destillationsproducten grösserer Mengen eines Gemisches von 2 Theilen Bleizucker mit 1 Theil Kalk eine kleine Menge Oel isolirt, das von Aceton und Wasser be-

1) Pogg. Ann. 44. 475.

2) Lieb. Ann. 110. 32.

3) Pogg. Ann. 44. 494.

4) Pogg. Ann. 68. 279.

freit zwischen 120° und 300° siedete, und dessen bei 120 — 130° siedenden Antheile als $C_6H_{10}O$ zusammengesetzt sich zeigten, während die höher siedenden Theile bei der Analyse Zahlen gaben, die auf Gemische von $C_6H_{10}O$ und $C_9H_{14}O$ schliessen liessen. Heintz hält nun das bei 120 — 130° siedende Oel für das von Kane beschriebene Dumasin, schreibt ihm daher die Zusammensetzung $C_6H_{10}O$ zu und erklärt es für identisch mit dem Mesityloxyd. Endlich hat Fittig¹⁾ aus einem von Trommsdorff bezogenen, auf rohem Aceton aufschwimmenden Oel neben Methyläthylketon und Diäthylketon eine bei 120 — 125° siedende Verbindung $C_6H_{10}O$ isolirt, welche er als Dumasin bezeichnet und welche nach ihm isomer, nicht identisch mit dem Mesityloxyd sein soll. Als charakteristischen Unterschied giebt er an, dass das Dumasin nach längerem Stehen oder anhaltendem Schütteln mit einer concentrirten Lösung von Natriumbisulfit eine als Krystallmasse sich abscheidende und schon beim Kochen mit Wasser sich zersetzende, nicht in ganz reinem Zustande dargestellte Verbindung $C_6H_{10}O \cdot NaHSO_3 + 2H_2O$ giebt, während Mesityloxyd sich unter keinen Umständen mit saurem schwefligsauren Natrium verbinden soll. Wie später gezeigt werden wird, vereinigt sich auch das Mesityloxyd mit Natriumbisulfit, nur besitzt die Verbindung ganz andere Eigenschaften, wie die von Fittig für das Dumasin-Natriumbisulfit angegebenen.

3. Durch Destillation von Zucker mit Kalk hat zuerst Fremy²⁾ eine als Metaceton bezeichnete Verbindung $C_6H_{10}O$ dargestellt, welche seitdem wiederholt (von Liès-Bodart, Gottlieb, Schwarz, zuletzt von Benedikt) untersucht worden ist. Dasselbe entsteht neben Aceton und Phoron, wird als eine bei 84° siedende, angenehm riechende Flüssigkeit beschrieben, die bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Propionsäure liefern soll (Gottlieb, Schwarz), während das Mesityloxyd unter denselben Bedingungen Essigsäure und Kohlensäure liefert. Es ist danach fraglich, ob das Metaceton überhaupt in Beziehung steht zum Aceton, da alsdann die Bildung von Propionsäure bei der Oxydation desselben wenig wahrscheinlich ist, jedenfalls scheint eine eingehende Untersuchung desselben erforderlichlich.

Was das zweite aus Aceton dargestellte Condensationsproduct, das Phoron, betrifft, so möchte ich hier, indem ich auf die von Kachler³⁾ zusammengestellte vortreffliche Tabelle verweise, nur erwähnen, das Fittig⁴⁾ dasselbe aus Aceton und Kalk dargestellt und

1) Lieb. Ann. 110. 17.

2) Lieb. Ann. 15. 278.

3) Lieb. Ann. 164. 80.

4) Lieb. Ann. 110. 32.

als eine bei 210—220° siedende Flüssigkeit beschrieben hat, Städeler¹⁾ jedenfalls dasselbe Phoron aus Aceton und Natrium als bei 205 bis 210° siedende Flüssigkeit gewonnen hat, während Baeyer²⁾ aus Aceton und Salzsäure das schön krystallisirende, bei 28° schmelzende und bei 196° siedende Phoron rein darstellen lehrte. Gleichwohl ist der (z. B. von Kachler gezogene) Schluss, dass das durch alkalische Condensationsmittel entstehende Phoron nicht identisch ist mit dem durch Salzsäure zu erhaltenden, durchaus nicht gerechtfertigt, da Heintz³⁾ das krystallisirte Phoron in glatter Weise aus dem Triacetamin darstellen konnte.

Dagegen ist nicht damit identisch das bei der Destillation von Zucker mit Kalk entstehende Phoron, welches einen an Bittermandelöl erinnernden Geruch besitzen, bei 208—212° sieden soll und bei der Oxydation mit Chromsäuremischung Essigsäure und Adipinsäure liefert. Auch dieses Phoron ist von fast allen Forschern, welche es in Händen gehabt haben, als aus Aceton sich bildend aufgefasst worden. Mit dieser Anschauung steht jedoch die Bildung von Adipinsäure bei der Oxydation desselben nicht im Einklang. (Das aus Camphersäure und aus Campher darstellbare Phoron liegt als nicht vom Aceton abstammend vorläufig ausserhalb des hier umgrenzten Gebietes.)

Wie oben erwähnt, ist mir in dankenswerthester Weise von Herrn Bannow aus der Kahlbaum'schen Fabrik ein als »Rückstände von der Phorondarstellung« bezeichnetes Oel zur Disposition gestellt worden, welches bei der fractionirten Destillation von ca. 220° bis über 350° siedete und auch nach oft wiederholter Fractionirung keine ganz constant siedenden Producte lieferte. Jedoch zeigte sich bald eine Anhäufung von Substanz bei den zwischen 245° und 255° siedenden Antheilen und namentlich bei 251—252°, welcher Theil der Analyse unterworfen wurde:

- 1) 0.1646 g Substanz gaben 0.157 g H₂O und 0.486 g CO₂
- 2) 0.121 g Substanz gaben 0.1195 g H₂O und 0.3585 g CO₂

Daraus berechnet sich die Zusammensetzung des Oeles zu C₁₂H₁₈O:

| | Theorie | | Versuch |
|---|---------|-------|------------|
| C | 80.90 | 80.53 | 80.90 pCt. |
| H | 10.11 | 10.59 | 10.93 » |

Das Oel, welchem ich den Namen Xyliton beilegen möchte, ist gelblich gefärbt, nicht ganz leichtflüssig, besitzt einen eigenthümlichen Geruch, der namentlich in verdünntem Zustande lebhaft an den des

¹⁾ Lieb. Ann. 111, 272.

²⁾ Lieb. Ann. 140, 297.

³⁾ Lieb. Ann. 187, 250.

Geraniumöls erinnert, ist völlig unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether etc., wird durch concentrirte Säuren leicht verharzt, wird ferner durch Oxydationsmittel lebhaft angegriffen und zeigt im Uebrigen ähnliche Reaktionen wie das Phoron. (Löwig giebt den Siedepunkt des Xylitöls als über 200°. Weidmann und Schweizer als weit über 200° liegend an.)

Die höher siedenden Antheile des Rohöls werden immer dickflüssiger und die oberhalb 330° sind fast harzartig. Um über die Natur dieser Stoffe einigermaßen Aufschluss zu erhalten, wurde die bei 310—320° siedende Fraktion, welche einen dicken Syrup bildet, der Analyse unterworfen. Beiläufig sei bemerkt, dass diese hochsiedenden Fraktionen bei jeder neuen Destillation etwas Wasser abspalteten.

Die Analyse gab folgendes unerwartete Resultat:

0.1808 g Substanz gaben 0.1632 g H₂O und 0.4938 g CO₂.

Demnach enthält die Substanz 74.4 pCt. Kohlenstoff und 10.28 pCt. Wasserstoff, während eine Verbindung C₆H₁₀O 73.4 pCt. Kohlenstoff und 10.2 pCt. Wasserstoff besitzt. Da nun die Oxydationsproducte (mit Kaliumpermanganat) der hochsiedenden Substanz völlig identisch sind mit denen des Xylitons, so glaube ich, dass derselben die Formel C₁₂H₂₀O₂ zukommt und sie in derselben Beziehung steht zum Mesityloxyd, wie der Diacetonalkohol¹⁾ C₆H₁₂O₂ = (CH₃)₂.C(OH)CH₂COCH₃ zum Aceton. Ueber die Oxydationsproducte des Xylitons, deren Isolirung bis jetzt grosse Schwierigkeiten bereitet, hoffe ich in einer späteren Mittheilung berichten zu können.

Um über die Constitution des Mesityloxyds und des Phorons (beide mittelst Salzsäure aus dem Aceton dargestellt) Aufschluss zu erhalten, habe ich trotz der von anderen Forschern, zuletzt von Claisen²⁾, wiederholt ausgeführten Oxydationsversuche, wobei stets lediglich Essigsäure und Kohlensäure, beziehungsweise Ameisensäure, als einzige Oxydationsproducte nachgewiesen werden konnten, beide Stoffe der Oxydation unterworfen. Die früheren Versuche mussten mit negativem Erfolge enden, weil stets saure Oxydationsmittel angewendet worden waren, durch verdünnte Säuren aber, wie Claisen a. a. O. nachgewiesen hat, sowohl das Mesityloxyd wie das Phoron zunächst in Aceton übergehen, so dass bei allen Versuchen lediglich

¹⁾ In meiner ersten Mittheilung habe ich angegeben, dass ich die Isolirung dieser Muttersubstanz des Mesityloxyds, die ich dort Acetol genannt habe, versuchen wolle. Es war mir damals entgangen, dass bereits Heintz diese Verbindung als Diacetonalkohol sehr eingehend beschrieben hat (siehe Liebg. Ann. 178, 342).

²⁾ Liebg. Ann. 180, 1.

das letztere oxydirt wurde. Ich wandte als Oxydationsmittel Kaliumpermanganat in neutraler Lösung an. Bekanntlich wird Aceton in der Kälte von Kaliumpermanganat nicht angegriffen, und ich hatte deshalb Aussicht, dieses, falls es sich bei der Oxydation bilden sollte, fassen zu können. Mesityloxyd und Phoron werden dagegen sehr energisch von Chamäleonlösung oxydirt. Ich wählte als Oxydationsflüssigkeit stets eine 5procentige Lösung und führte die Oxydation unter Kühlung mit Wasser aus. So ist es mir beim Mesityloxyd vollständig, beim Phoron wenigstens zum Theil gelungen, die Constitution festzustellen.

Ich operirte in folgender Weise. Mesityloxyd wurde in etwa der 10fachen Menge Wasser vertheilt, die Permanganatlösung in etwas weniger als der berechneten Menge (das vierfache Gewicht Kaliumpermanganat) hinzugefügt, die vom Braunstein filtrirte Lösung auf ein kleines Volumen verdampft, mit Schwefelsäure angesäuert, wobei viel Kohlensäure entwich, und mit Aether ausgezogen. Die ätherische Lösung hinterliess einen Rückstand, der hauptsächlich aus Essigsäure bestand, aber nach dem Verdunsten der Essigsäure hinterblieb eine verhältnissmässig kleine Menge krystallisirbarer Substanz, welche bei 76—77° schmolz und sowohl durch die Analyse, wie durch ihr schwer lösliches Zinksalz sich identisch mit der Oxyisobuttersäure (Acetonsäure), welche bei 79° schmilzt, erwies.

0.23 g Substanz gaben 0.154 g H₂O und 0.3829 g CO₂.

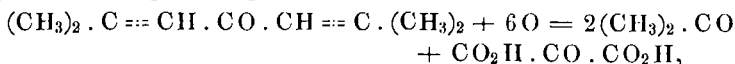
Die Formel C₄H₈O₃ verlangt:

| | Theorie | Versuch |
|---|---------|------------|
| C | 46.15 | 45.01 pCt. |
| H | 7.69 | 7.43 » |

Demnach zerfällt das Mesityloxyd bei der Oxydation in Essigsäure und Oxyisobuttersäure, deren Entstehung leicht erklärlich ist, wenn wir das Mesityloxyd, wie auch allgemein angenommen wird, als (CH₃)₂.C::CH.CO.CH₃ annehmen. Bei der Oxydation würde, wenigstens zum Theil, zunächst Addition von H₂O erfolgen, wodurch die Verbindung (CH₃)₂.C(OH).CH₂.CO.CH₃ entstünde, die dem Popoff'schen Gesetz zu Folge in (CH₃)₂.C(OH).CO₂H und CH₃.CO₂H zerfiel.

Die in analoger Weise ausgeführte Oxydation des Phorons, welches wenigstens 7 Atome Sauerstoff zu seiner Oxydation braucht, hat bisher kein so glattes Resultat ergeben. Als Hauptprodukte der Oxydation wurden stets Kohlensäure, Oxalsäure und namentlich Aceton gefunden, letzteres in so grosser Menge, dass es im höchsten Grade wahrscheinlich ist, dass ²/₃ des Phoronmoleküls in Aceton sich umwandeln. Dagegen konnten kaum Spuren von Essigsäure nachgewiesen werden. Die Entstehung dieser Produkte bietet keine Schwierigkeit,

wenn wir die zuerst von Claisen dem Phoron zugeschriebene Constitution $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C} \equiv \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} \equiv \text{C} \cdot (\text{CH}_3)_2$ annehmen. Alsdann würde der Angriff des Oxydationsmittels zunächst bei den beiden doppelten Bindungen erfolgen:



d. h., es würden zunächst 2 Moleküle Aceton und 1 Molekül Mesoxal-säure entstehen, letztere aber ihrerseits sofort weiter zu Oxalsäure und Kohlensäure oxydirt werden. Nur nach dieser Constitutionsformel des Phorons ist es auch erklärlich, dass bei der Oxydation keine Essig-säure entsteht. Ich habe jedoch in geringer Menge auftretende Neben-produkte noch nicht untersucht und gebe daher die ausgesprochene Meinung nur unter Vorbehalt.

Wie oben erwähnt, führt Fittig in seiner Abhandlung über das Dumasin als charakteristischen Unterschied zwischen Dumasin und Mesityloxyd an, dass das Dumasin sich allmählich mit Natriumbisulfit vereinige, das Mesityloxyd nicht. Ich habe, da mir vorläufig noch kein Dumasin zur Verfügung stand, untersucht, ob in der That das Mesityloxyd sich »unter keinen Umständen« mit saurem, schweflig-saurem Natrium vereinige. Ich liess daher Mesityloxyd mit einer nicht ganz concentrirten Lösung von NaHSO_3 unter häufigerem Schütteln zusammenstehen, und war erstaunt, die aufschwimmende Oelschicht allmählich (innerhalb zweier Tage) verschwinden zu sehen. Es wurde daher concentrirteste NaHSO_3 -Lösung angewendet, aber auch bei dieser Lösung verschwand allmählich das Mesityloxyd und es entstand nur eine sehr geringe krystallinische Abscheidung, welche nach dem Absaugen der Flüssigkeit auf Zusatz eines Tropfens Wasser in eine klebrige, harzige Masse sich verwandelte und daher nicht weiter unter-sucht werden konnte. Nun wurde die Sulfitlösung mit Soda neutrali-sirt, aber es schied sich kein Mesityloxyd, selbst beim Kochen der Lösung, ab, ebenso wenig konnte das Mesityloxyd auf Zusatz ver-dünnter Schwefelsäure zur Sulfitlösung wieder abgeschieden werden. Es war also klar, dass eine Verbindung des Mesityloxyds mit Natrium-bisulfit, entsprechend den Verbindungen der Ketone mit NaHSO_3 nicht gebildet worden war. Andererseits musste aber gleichwohl eine Vereinigung stattgefunden haben, die jedoch nur durch Lösen der doppelten Kohlenstoffbindung ermöglicht wurde, so dass das Salz einer Sulfonsäure $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C} (\text{SO}_3 \text{Na}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ entstanden sein musste. Es wurde daher die Lösung des Mesityloxyds im Natrium-bisulfit mit Soda bis zur alkalischen Reaktion versetzt, die Flüssig-keit zur Trockene verdampft und der Salzurückstand mit warmem Alkohol ausgezogen. Die alkoholische Lösung hinterliess nach dem

Verdampfen eine weisse Krystallmasse, die theils aus absolutem Alkohol, theils aus Wasser umkrystallisirt und analysirt wurde.

- 1) 0.3294 g Substanz gaben 0.1625 g H₂O und 0.3964 g CO₂,
- 2) 0.2502 g Substanz gaben 0.1248 g H₂O und 0.3024 g CO₂,
- 3) 0.3720 g Substanz gaben 0.2029 g H₂O, 0.4237 g CO₂ und 0.1174 g Na₂SO₄,
- 4) 0.3670 g Substanz gaben 0.1188 g Na₂SO₄,
- 5) 0.4520 g Substanz gaben 0.1460 g Na₂SO₄,
- 6) 0.3318 g Substanz gaben 0.3546 g BaSO₄,
- 7) 0.3890 g Substanz gaben 0.3893 g BaSO₄.

Daraus berechnet sich die Formel C₆H₁₁O · SO₃Na + H₂O:

| | Theorie | | Versuch | |
|----|---------|-------|---------|------------|
| C | 32.72 | 32.82 | 32.96 | 31.06 pCt. |
| H | 5.91 | 5.48 | 5.54 | 6.06 » |
| S | 14.55 | 14.67 | 13.8 | — » |
| Na | 10.45 | 10.49 | 10.46 | 10.22 » |

Die direkte Wasserbestimmung konnte nicht ausgeführt werden, weil das Salz bei 95° schmilzt und sich dann zu zersetzen beginnt. Das Salz ist sehr leicht in Wasser und Alkohol löslich, zersetzt sich aber, wenn auch nur in geringer Menge, beim längeren Kochen seiner Lösung. Durch concentrirte Natronlauge wird es leicht unter Abscheidung von Mesityloxyd zersetzt. Andere Salze dieser Isobutylmethylketonsulfonsäure, die sämmtlich leicht löslich zu sein scheinen, sind noch nicht dargestellt worden.

Es lag nahe, zu versuchen, auch vom Phoron eine derartige Sulfonsäure darzustellen und in der That löst sich auch Phoron, wenn auch viel langsamer, in Natriumbisulfidlösung, so dass erst nach circa 14 Tagen fast sämmtliches Phoron verschwunden ist. Die Lösung wird wie bei dem Mesityloxyd mit Soda schwach alkalisch gemacht, zur Trockene verdampft und der Rückstand mit kochendem Alkohol ausgezogen. Beim Erkalten der alkoholischen Lösung scheidet sich in glänzenden, farblosen Prismen ein Salz aus, welches sehr leicht in Wasser, schwieriger in Alkohol sich löst und die Zusammensetzung C₉H₁₄O · 2NaHSO₃ + 2½H₂O, d. h. (CH₃)₂ · C(SO₃Na) · CH₂ · CO · CH₂ · C(SO₃Na) · (CH₃)₂ + 2½H₂O besitzt, also Diisobutylketondisulfonsaures Natrium ist. Bei 105°, wobei noch durchaus keine Zersetzung eintritt, wird das Salz nicht ganz wasserfrei.

0.4142 g Substanz verloren bei 105° 0.0438 g H₂O = 10.75 pCt.

0.4726 g Substanz verloren bei 105° 0.0494 g H₂O = 10.50 »

Die oben gegebene Formel verlangt 11.76 pCt. Wasser.

In der Analyse zeigte die lufttrockene Substanz folgende Zusammensetzung:

- 1) 0.4522 g Substanz gaben 0.2326 g H₂O, 0.4620 g CO₂ und 0.1630 g Na₂SO₄,
- 2) 0.3377 g Substanz gaben 0.1249 g Na₂SO₄,
- 3) 0.4142 g » » 0.1484 g »
- 4) 0.4422 g » » 0.5319 g BaSO₄

Der Formel C₉H₁₆O(SO₃Na)₂ + 2¹/₂ H₂O entsprechen:

| | Theorie | | Versuch | | |
|----|---------|-------|---------|-------|-----|
| C | 27.62 | 27,86 | — | — | pCt |
| H | 5.37 | 5.71 | — | — | » |
| S | 16.37 | 16.52 | — | — | » |
| Na | 11.76 | 11.68 | 11.98 | 11.61 | » |

Auch das Xyliton C₁₂H₁₈O verbindet sich anscheinend mit Natriumbisulfid und es wäre daraus eine Trisulfonsäure zu erwarten, allein die Lösung des Oels in dem NaHSO₃ erfolgt so langsam, dass ich bis jetzt zur Sulfonsäure noch nicht habe gelangen können.

Da das Dumasin, falls es in der That existiren und vom Mesityloxyd verschieden sein sollte, stets durch hohe Temperatur aus essigsauren Salzen entsteht, so hoffte ich es in den sogenannten Holzölen, d. h. den Ketonen etc., welche bei der Rektification des Holzgeistes als Nebenprodukt erhalten werden, anzutreffen. Durch die Freundlichkeit des Herrn Grodzki, welcher für mich eine grössere Partie der Holzöle einer oberflächlichen Fraktionirung unterwarf, gelangte ich in den Besitz nahezu eines Kilogramms eines bei 120—130° übergehenden Oeles. Durch sorgfältige Fraktionirung desselben konnte ich leicht ein constant bei 129—131° siedendes Oel abscheiden, dessen Geruch völlig verschieden von dem des Mesityloxyds war, das sich sehr leicht und unter beträchtlicher Wärmeentwicklung mit Natriumbisulfid zu einer schwer löslichen, durch Soda und durch verdünnte Säuren sofort zersetzbaren Verbindung vereinigte, also auch hierin vom Mesityloxyd sich unterschied. Allein dieses Oel, welches ebenfalls ein ungesättigtes Keton ist, besitzt die Zusammensetzung C₅H₈O und ist bereits von Claisen¹⁾ isolirt worden. Es verdient hervorgehoben zu werden, dass schon Claisen a. a. O. vermuthet, dieses Keton sei vielleicht der von Fittig Dumasin genannte Körper. (Gefunden wurden in dem theils nur durch Fraktionirung, theils durch Ueberführung in die Natriumbisulfidverbindung gereinigten Oel C = 69.7 pCt. und 70.8 pCt., H = 10.0 pCt. und 9.8 pCt., während die Formel C₅H₈O 71.43 pCt. C und 9.52 pCt. H, die Formel C₆H₁₀O dagegen 73.47 pCt. C und 10.20 pCt. H verlangt.)

Von Herrn Trommsdorff sind mir vor wenigen Tagen in zuvorkommendster Weise Fraktionen eines Oeles, welches auf dem Roh-

¹⁾ Diese Berichte VIII, 1257.

aceton aufschwimmt, und welches Fittig seiner Zeit untersucht hat, übersandt worden. Die unter 150^0 siedenden Antheile dieses Oeles besitzen in der That den charakteristischen Geruch des Holzöles. Ich hoffe nun in einer nächsten Mittheilung Aufschluss über die Natur des Dumasins geben zu können.

Schliesslich sei mir erlaubt, den drei Herren, welche mich bei dieser Untersuchung durch Ueberlassung des sonst schwierig zu beschaffenden Materials freundlichst haben unterstützen wollen, den Herren Bannow, Grodzki und Trommsdorff, auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Berlin, Laboratorium der Thierarzneischule.

114. W. Spring: Bildung von Legirungen durch Druck.

(Eingegangen am 9. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Ich zeigte in den Jahren 1878¹⁾ und 1880²⁾, dass verschiedene Substanzen, wenn man sie im gepulvertem Zustande einem Druck von verschiedenen tausenden Atmosphären aussetzt, sich so innig zusammenbinden, dass aus ihnen Blöcke entstehen, welche einer vorher geschmolzenen Masse ganz ähnlich sind. Körper, welche verschiedene allotropische Zustände aufweisen, der Schwefel z. B. gehn von dem einem zu dem anderen Zustand über, aber nur dann, wenn man sie im Zustande ihrer geringsten Dichtigkeit zusammenpresst: so gehen z. B. der plastische und der prismatische Schwefel in octaëdrischen Schwefel über³⁾. Es ging auch aus meinen Untersuchungen hervor, dass wenn man ein Gemisch von mehreren festen Substanzen zusammenpresst, dann immer eine chemische Reaction stattfindet, wenn das specifische Gewicht der entstehenden Verbindung ein grösseres ist, als die specifischen Gewichten seiner Componenten, so geht ein Gemisch von Kupfer und Schwefel sehr leicht in Halbschwefelkupfer über.

Bringt man jene Thatsachen mit anderen schon längst bekannten zusammen z. B. dass Gase durch Druck flüssig gemacht werden können, oder dass feste Substanzen während der Pressung einen verschiedenen Schmelzpunkt haben, so glaube ich diesen allgemeinen Satz aufstellen zu können, dass die Materie den Zustand einnimmt, welcher

¹⁾ Bulletins de l'Académie de Belgique, 2. Série, t. XLV, No. 6.

²⁾ Ib. Ib. 2. Série, t. XLIX, No. 5.

³⁾ Ich füge noch hinzu, dass einfach unter Druck womöglichst ohne Reibung das gelbe Quecksilberjodid in das rothe krystallinische übergeht. Letzteres besitzt ein grösseres specifisches Gewicht.