

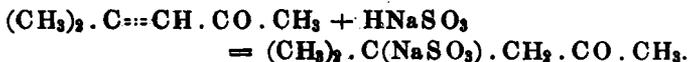
331. A. Pinner: Die Condensation des Acetons.

[Vierte Mittheilung.]

(Vorgetragen vom Verfasser.)

Da ich durch anderweitige Untersuchungen verhindert bin, meine in drei vorhergehenden Mittheilungen besprochenen Studien über die Condensation des Acetons¹⁾ zur Zeit fortzusetzen, möchte ich meine weiteren Erfahrungen, die ich habe sammeln können, obwohl dieselben in keiner Weise zum Abschluss gediehen sind, jetzt mittheilen, um später auf diesen Gegenstand wieder zurückkommen zu können.

Zuerst habe ich geglaubt, direct nachweisen zu müssen, dass das durch Salzsäuregas aus Aceton entstehende Mesityloxyd und ebenso das Phoron identisch sind mit den beiden gleichbenannten, bei der Condensation des Acetons mittelst Kalk sich bildenden Substanzen. Ich habe hierzu die schön krystallisirenden Verbindungen, welche beide Stoffe mit saurem schwefligsauren Natrium eingehen, benutzt und möchte gleich vorausschicken, dass ich vom Mesityloxyd diese Verbindung in der That in gleicher Weise auch aus dem durch Kalk entstandenen Condensationsprodukt erhalten habe. Dagegen habe ich das Phoron bei der Condensation des Acetons durch Kalk in zu geringer Menge und in zu unreinem Zustande gewonnen, um daraus die erwähnte Verbindung herstellen zu können. Wie ich nämlich früher mitgetheilt habe, löst sich das mittelst Salzsäure aus Aceton erhaltene Mesityloxyd, $C_6H_{10}O$, beim längeren Zusammenstehen mit einer concentrirten Lösung von Natriumbisulfit allmählich auf und liefert eine selbst beim Kochen mit Soda kaum zersetzbare Verbindung $C_6H_{10}O \cdot NaHSO_3 + H_2O$, welche den gewöhnlichen Verbindungen der Ketone mit Bisulfiten nicht vergleichbar ist, vielmehr die Constitution $(CH_3)_2 \cdot C(NaSO_3) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ besitzen muss, demnach das Salz einer Sulfonsäure des Isopropylacetons ist:



In ganz analoger Weise vereinigt sich das Phoron, $C_9H_{14}O$ $= (CH_3)_2 \cdot C=CH \cdot CO \cdot CH=C : (CH_3)_2$, indem es seine beiden doppelten Bindungen löst, allmählich mit 2 Molekülen $NaHSO_3$ zu $C_9H_{16}O(NaHSO_3)_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$.

Bei der Condensation des Acetons mit Kalk bin ich ganz den Angaben von Fittig²⁾ gefolgt und habe nur hinzuzufügen, dass die

¹⁾ Vergl. Pinner, diese Berichte XIV, 1070; XV, 576, 586.

²⁾ Fittig, Ann. Chem. Pharm. 110, 33.

Ausbeuten nach dieser Methode sehr schlecht sind. Der grösste Theil des Acetons bleibt unverändert, von den condensirten Producten siedet wieder ein erheblicher Theil sehr hoch, und es ist namentlich schwer, das Phoron auch nur in einigermassen annähernd reinem Zustande zu gewinnen.

Lässt man das erhaltene Mesityloxyd, d. h. die bei 129—132° siedende Fraction der Condensationsproducte, mit Natriumbisulfidlösung zusammenstehen, so verschwindet allmählich das Oel und die klare Flüssigkeit giebt, nach Neutralisation mit Soda zur Trockene verdampft, eine Salzmasse, welche an absoluten Alkohol die in langen, seidenglänzenden Nadeln krystallisirende Verbindung $C_6H_{11}ONaSO_3 + H_2O$ abgiebt. Aussehen und Verhalten dieser Verbindung stimmen vollständig mit dem früher dargestellten Salz überein, obgleich der Wassergehalt etwas höher gefunden worden ist.

0.2609 g Substanz gaben 0.2975 g Kohlensäure, 0.1420 g Wasser und 0.0792 g Na_2SO_4 .

0.3930 g Substanz gaben 0.1198 g Na_2SO_4 .

0.3646 g Substanz gaben 0.1110 g Na_2SO_4 .

Die gefundenen Zahlen stimmen auf eine Verbindung



	Theorie		Versuch	
C	31.44	31.10	—	— pCt.
H	6.11	6.05	—	»
Na	10.04	9.82	9.87	9.84 »

Hauptsächlich wurde jedoch die Untersuchung derjenigen Producte begonnen, welche beim Erhitzen von Rohrzucker mit Kalk entstehen, und aus welchen zuerst Fremy¹⁾ eine bei 84° siedende Substanz, das Metaceton, $C_6H_{10}O$, isolirt hat. Später hat Gottlieb²⁾ durch Oxydation des Metacetons Ameisensäure, Essigsäure und die Metacetonsäure, $C_3H_6O_2$, welche identisch mit der aus Propylalkohol darstellbaren Propionsäure ist, gewonnen. Dann hat Schwarz und schliesslich Benedikt³⁾ das Metaceton weiter untersucht. Ausserdem hat Liès-Bodart aus den Destillationsproducten ein Phoron, $C_9H_{14}O$, welches bei ca. 210° siedete, isolirt und dieselbe Verbindung ist auch von Benedikt erhalten worden. Auf Grund seiner Untersuchungen giebt der Letztere folgende Gleichung für die Zersetzung des Zuckers durch Kalk: $C_6H_{12}O_6 = C_3H_6O + 2CO_2 + CH_4 + H_2O$, und nimmt demnach an, dass das Metaceton und das bei 210° siedende Phoron,

¹⁾ Fremy, Ann. Chem. Pharm. 15, 278.

²⁾ Gottlieb, Ann. Chem. Pharm. 52, 121.

³⁾ Benedikt, Ann. Chem. Pharm. 162, 303.

welches bei der Oxydation Essigsäure und Adipinsäure liefert, durch Condensation des Acetons ihre Entstehung nehmen. Ich habe schon in meiner letzten Mittheilung über die Condensationsprodukte des Acetons darauf aufmerksam gemacht, dass die Annahme, das bei der Oxydation Propionsäure liefernde Metaceton und das bei der Oxydation Adipinsäure gebende Isophoron seien durch Condensation des Acetons entstanden, sich schwer mit unseren heutigen Anschauungen vereinigen lasse, da diese Condensation doch in jedem Fall durch den überschüssigen Kalk bewirkt werde und man eher Mesityloxyd u. s. w. erwarten sollte.

Ich habe daher, trotzdem diese Reaktion von den verschiedensten Forschern studirt worden ist, die Untersuchung der bei der Zersetzung des Zuckers durch Kalk entstehenden Produkte wieder aufgenommen und kann heute nur die ersten Resultate geben, da ich sehr bald gefunden habe, dass der Process keineswegs so glatt verläuft, wie die oben mitgetheilte von Benedikt gegebene Gleichung voraussehen liess. Vielmehr erfordert das Studium dieser Reaktion jahrelange Arbeit, da ein sehr complicirtes Gewirr von Stoffen (Aldehyde, Ketone, Säuren, wahrscheinlich auch Alkohole u. s. w.) zu gleicher Zeit entsteht und nur mit grosser Mühe und mit Aufwand von sehr reichlichem Material eine Sichtung zu ermöglichen sein wird.

Ich habe vollständig nach den Vorschriften von Gottlieb und von Benedikt die Zersetzung des Zuckers bewirkt. In einer kupfernen, etwa 15 L fassenden Blase wurde ein inniges Gemenge von 1 Theil fein zerriebenem Rohrucker und 3 Theilen gut gepulvertem, frisch gebranntem Kalk (etwa 6 kg des Gemenges) mit einer kleinen Flamme vorsichtig erhitzt, bis eben weisse Dämpfe aus der Retorte sich zu entwickeln begannen, und dann die Flamme entfernt. Die Reaktion schreitet schnell ohne weitere Wärmezufuhr vorwärts und ist in ungefähr 15—20 Minuten beendet. An die Retorte schloss sich ein langes, weites Glasrohr, welches mit einer doppelt tubulirten Kugelvorlage dicht verbunden war, um eine vorläufige Trennung der schwer flüchtigen Stoffe von den leichter flüchtigen zu bewirken. Mit dem zweiten Tubus der Vorlage war ein Schlangenkühler verbunden, an den ebenfalls eine Kugelvorlage sich anschloss, von da wurden die Dämpfe durch verschiedene gut gekühlte Röhren schliesslich in's Freie geleitet. Während der Reaktion entwickeln sich schwere weisse Dämpfe, die nur zum Theil sich in den Vorlagen verdichten, ein grosser Theil entweicht gasförmig. Die verdichteten Flüssigkeiten bestehen, mit Ausnahme der in den letzten Gefässen, aus zwei nahezu gleich grossen Schichten, einer sauer reagirenden wässrigen und einem leichteren dunkelbraunen Oel. Die Gesamtmasse des öligen Destillats beträgt ca. $5\frac{1}{2}$ pCt. vom angewandten Gewicht des Zuckers. Diese geringe Ausbeute an öligen Destillat musste nothwendig die Frage anregen,

was aus der Hauptmasse der organischen Substanz des Zuckers wird. Unmöglich konnten 95 pCt. der Gesamtmasse des Zuckers in Wasser, Kohlensäure und Grubengas umgewandelt sein. Der Retortenrückstand enthält zwar sehr vielen kohlen sauren Kalk, aber sehr wenig freie Kohle. Ich habe daher und zwar mit sehr gutem Erfolg nach organischen Verbindungen in dem Kalk des Retortenrückstandes gesucht. Dass reichliche Mengen organischer Verbindungen im Kalk zurückbleiben, geht schon daraus hervor, dass der Retorteninhalt, wenn er kurz nach Vollendung der Reaktion, also noch sehr heiss, der Luft ausgesetzt wird, zu glimmen beginnt und allmählich durch die ganze Masse glühend wird.

Zur Auffindung der organischen Substanz wurde der Kalk mit 6—8 Theilen Wasser tüchtig durchgerührt und nach 24stündigem Stehen abgepresst. Die Lösung wurde etwas eingedampft, zur Entfernung des gelösten Calciumhydrats Kohlensäure eingeleitet und das Filtrat nach Entfärbung mit Thierkohle zur Trockne verdampft. Es hinterblieb ein harzartiger Rückstand, der aus einem Kalksalz bestand. Die concentrirte wässrige Lösung des Kalksalzes wurde mit Alkohol versetzt und dadurch ein harzig flockiger, rein weisser Niederschlag erhalten, der beim Verreiben mit absolutem Alkohol erhärtet und nach völligem Trocknen bei 100° nur wenig hygroskopisch ist. Beim Erhitzen schmilzt das Salz, bläht sich stark auf und zersetzt sich, eine Eigenschaft, die das genaue Analysiren der Substanz unmöglich machte, da beim Verbrennen derselben im offenen Rohr ein Theil der Substanz stets aus dem Platinschiffchen ausquoll und der Rückstand nicht gewogen werden konnte, um die Menge der im Kalk zurückgebliebenen Kohlensäure zu ermitteln.

Gefunden wurden 28.13 und 28.23 pCt. CaO, ferner direkt 31.1 pCt. C. und 4.3 pCt. H. Wenn wir annehmen, dass bei der Verbrennung kohlen saurer Kalk zurückgeblieben ist, so deuten diese Zahlen auf eine Verbindung $C_6H_8CaO_5$, welche 28 pCt. CaO und ausser dem mit dem Kalk verbundenen Kohlenstoff noch 30.0 pCt. C und 4 pCt. H enthält.

Durch Kaliumcarbonat wurde dann das Kalksalz in das Kaliumsalz übergeführt. Die eingeengte Lösung des neuen Salzes erstarrte erst nach sehr langem Stehen im Vacuum zu einer krystallinischen, so sehr hygroskopischen Masse, dass die Wägung des Salzes zur Analyse mit Schwierigkeiten verknüpft ist.

0.101 g Substanz gaben 0.0758 g K_2SO_4 .

0.1772 g Substanz gaben 0.133 g K_2SO_4 .

0.1750 g Substanz gaben 0.164 g CO_2 , 0.0664 g H_2O und 0.105 g K_2CO_3 .

Diese Zahlen lassen sich auf eine Verbindung $C_6H_8K_2O_5$ zurückführen:

	Theorie	Versuch		
C	30.25	30.76	—	— pCt.
H	3.36	4.21	—	— >
K	32.8	33.66	33.69	33.94 >

Ferner wurde aus dem Kalksalz sowohl wie aus der rohen Kalksalzlösung mittelst Kupferacetat beim Kochen ein Kupfersalz als grüner, amorpher Niederschlag erhalten. Da die Flüssigkeit alsbald sauer zu reagiren begann, wurde durch vorsichtigen Zusatz von Ammoniak neutralisirt und dadurch eine starke Vermehrung des Niederschlags bewirkt. Endlich wurde ein Theil des Retortenrückstandes direkt mit Salzsäure angesäuert, die Lösung neutralisirt und kochend heiss mit Kupferacetat gefällt. Das gefällte Kupfersalz ist leicht in Essigsäure und in Ammoniak löslich. Die folgenden Analysen sind aus den Kupfersalzen der drei verschiedenen Bereitungsarten ausgeführt.

0.1721 g Substanz gaben 0.094 g Cu_2S .

0.2160 g Substanz gaben 0.1528 g CO_2 , 0.0689 g H_2O und 0.1154 g CuO .

0.2213 g Substanz gaben 0.1550 g CO_2 , 0.0696 g H_2O und 0.1187 g CuO .

Die gefundenen Zahlen passen auf eine Verbindung $C_6H_8CuO_5 + 1\frac{1}{2}Cu(OH)_2$, welche verlangt:

	Theorie	Versuch		
C	19.47	19.29	19.10	— pCt.
H	2.97	3.54	3.04	— >
Cu	42.93	42.6	42.77	43.6 >

Das Silbersalz der Säure ist ein voluminöser weisser amorpher Niederschlag, der in Wasser ziemlich löslich ist, aber selbst im Dunkeln sich bräunt und nach dem Trocknen im Dunkeln ein schwarzes Pulver darstellt. Es ist deshalb nicht analysirt worden.

Die freie Säure wurde sowohl aus dem Kalksalz, wie aus dem Kaliumsalz, wie endlich aus dem Kupfersalz dargestellt, bis jetzt ist sie aber noch nicht analysenrein erhalten worden. Sie bildet meist, namentlich wenn ihre Lösung erwärmt worden war, eine gummiartige zerfliessliche Masse, zugleich konnte alsdann in der Lösung Ameisensäure durch Quecksilberchlorid nachgewiesen werden. War jede Erwärmung bei ihrer Darstellung vermieden worden, so beginnt sie nach monatelangem Stehen theilweise zu krystallisiren, ob sie jedoch noch unzersetzte Säure ist, habe ich nicht constatirt.

Die Säure $C_6H_{10}O_5$, deren Kalksalz bei der Zersetzung des Zuckers durch Kalk das Hauptprodukt bildet, unterscheidet sich in ihrer Zusammensetzung vom Zucker nur durch den Mindergehalt von Wasser,

gleichwohl kann sie nur durch tiefgreifende Veränderung des Zuckermoleküls ihre Entstehung nehmen. Ob sie mit einer der bekannten Säuren, $C_6H_{10}O_5$, identisch ist, sollen spätere Versuche entscheiden.

Beiläufig sei noch bemerkt, dass beim Ansäuern des Retortenrückstandes mit Salzsäure der Geruch nach Capronsäure in penetranter Weise auftritt, allein es scheint ihre Quantität trotzdem nur gering zu sein und ich habe keine irgend erheblichen Mengen durch Ausziehen mit Aether etc. zu isoliren vermocht.

Die Untersuchung der beim Erhitzen des Zuckers mit Kalk übergehenden Flüssigkeit hat bis jetzt nur wenig greifbare Resultate geliefert. Ich verfuhr hierbei in der Weise, dass ich zunächst die Flüssigkeiten für sich mit Wasserdampf überdestillirte, die zuerst übergehenden wasserlöslichen Substanzen durch Pottaschezusatz aus dem wässerigen Destillat abschied, dann die vom Wasser getrennten Oele der fraktionirten Destillation unterwarf, um so zu einer Trennung der einzelnen Substanzen zu gelangen. Eine solche Trennung ist mir aber auch nach sehr häufigem Fractioniren nicht möglich gewesen. Zwar siedeten die einzelnen Fraktionen schliesslich innerhalb ca. 10^0 , aber bei den Orientierungsanalysen erwiesen sich dieselben als Gemische. Versuche, die einzelnen Fraktionen nach den ersten Destillationen durch Chlorcalcium von einer Spur Feuchtigkeit zu befreien, scheiterten daran, dass sich das Chlorcalcium allmählich löst, wahrscheinlich in Folge der Anwesenheit von Alkoholen. Ferner geben die Fraktionen bis ca. 200^0 mit concentrirter Natriumbisulfidlösung zum Theil krystallisirende Verbindungen, während ein Theil unverbunden bleibt. Endlich dokumentirt sich in allen Fraktionen die Anwesenheit von Aldehyden durch die Fähigkeit der Oele, Silberspiegel zu liefern, wobei wiederum ein Theil des Oels unverändert zu bleiben scheint. So wird es denn nothwendig sein, die einzelnen Fraktionen durch Natriumbisulfit und durch Silberoxyd weiter zu zerlegen. Nur aus den ersten Fraktionen ist es mir gelungen, eine charakteristische, von den mit dem vorliegenden Gegenstande früher beschäftigten Forschern nicht erwähnte Verbindung zu isoliren, den Acetaldehyd. Die durch Pottasche aus der wässerigen Lösung abgeschiedenen bis 40^0 übergehenden Antheile verbreiteten nämlich einen so intensiven Aldehydgeruch, dass lediglich zur Constatirung, dass nicht etwa Propionaldehyd vorlag, eine Oxydation derselben mit Silberoxyd ausgeführt wurde. Das hierbei erhaltene Silbersalz war reines Silberacetat.

Die Fraktion $80-90^0$, in welcher das bei 84^0 siedende Metaceton, $C_6H_{10}O$, zugegen sein musste, ergab bei der Verbrennung 67.13 pCt. Kohlenstoff und 10.87 pCt. Wasserstoff, während der Zusammensetzung $C_6H_{10}O$ 73.5 pCt. Kohlenstoff und 10.2 pCt. Wasserstoff ent-

sprechen, so dass grosse Mengen sauerstoffreicherer Verbindungen darin enthalten sein müssen. Dagegen lieferte die Fraktion 208—214°, in welcher das Isophoron, $C_9H_{14}O$, vorhanden sein musste, in der That Zahlen, die den von der Theorie verlangten, nahe kommen, nämlich 78.71 pCt., 78.53 pCt. Kohlenstoff und 11.2 pCt., 10.78 pCt. Wasserstoff, der Zusammensetzung $C_9H_{14}O$ entsprechen 78.26 pCt. Kohlenstoff und 10.14 pCt. Wasserstoff.

Ferner lieferten die Fraktionen 90—105°, 130—150°, 205—220° bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Säuregemische, von denen eine Probe in Silbersalz umgewandelt wurde. Die so erhaltenen Salze besaßen sämmtlich 59.5—60.5 pCt. Silber, so dass man sie als propionsaures Silber ansprechen konnte. Aber es stellte sich bald heraus, dass die Oxydationsprodukte Gemenge verschiedener Säuren, flüchtiger und nicht flüchtiger waren und dass die Hauptmenge der flüchtigen Säuren nichts anderes als Essigsäure war.

Es wurde nämlich Metaceton (Fraktion 80—90°) mit Kaliumpermanganat oxydirt, die filtrirte Lösung mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und destillirt, das Destillat mit Soda neutralisirt und der Salzurückstand fraktionirt mit Silberlösung gefällt. Dabei enthielt Fraktion I 67.04 pCt. Silber, Fraktion II 64.39 pCt., Fraktion IV 63.16 pCt. Silber. Die Hauptmenge bestand demnach aus Silberacetat, welches 64.7 pCt. Silber besitzt, während in der ersten Fraktion etwas ameisensaures Silber mit 70.6 pCt. Silbergehalt, in der letzten etwas propionsaures Silber mit 59.7 pCt. Silbergehalt vorhanden gewesen sein mag.

Ferner wurde eine grössere Partie der hochsiedenden Oele oxydirt und das Oxydationsprodukt nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure so lange im Dampfstrom destillirt, bis das Destillat kaum noch sauer reagirte, alsdann das Destillat mit Soda neutralisirt und eingedampft. Es blieb ein schön krystallisirendes Natriumsalz, das lediglich Natriumacetat war, denn es enthielt 39.75 pCt. Wasser und nach dem Trocknen 28.3 pCt. Natrium, während $NaC_2H_3O_2 + 3H_2O$ 39.7 pCt. Wasser und 28.05 pCt. Natrium besitzt. Um die nicht flüchtige Säure zu gewinnen, wurde die bei der Destillation zurückgebliebene saure Lösung mit Pottasche neutralisirt, zur Trockene verdampft, der Rückstand mit Alkohol ausgezogen und ein daraus dargestelltes Silbersalz analysirt. Die aus dem Kaliumsalz in Freiheit gesetzte und mit Aether ausgeschüttelte Säure zeigte nach langem Stehen nur Anfänge von Krystallisation, so dass hier vielleicht ein Gemenge verschiedener Säuren vorliegt. Denn das Silbersalz lieferte Zahlen, die auf eine nicht gerade sehr wahrscheinliche Säure, $C_8H_{10}O_5$, zurückzuführen sind. (Gefunden 24.10 pCt., 24.16 pCt. Kohlenstoff; 2.0 pCt., 2.11 pCt. Wasserstoff, 54.08 pCt., 54.45 pCt. Silber, die

Formel $C_8H_8Ag_2O_5$ verlangt 24.0 pCt. Kohlenstoff, 2.0 pCt. Wasserstoff und 54.0 pCt. Silber.)

Indem ich eine Reihe von Versuchen, die einzelnen bei der sehr complicirten Reaction zwischen Zucker und Kalk entstehenden Substanzen rein zu erhalten, übergehe, möchte ich am Schluss nur noch einmal bemerken, dass ich lediglich deshalb, weil ich augenblicklich an der Fortsetzung dieser Untersuchung verhindert bin, diese lückenhaften Resultate der chemischen Gesellschaft übergebe, dass ich aber die Absicht habe, später diese Reaction eingehend zu studiren, um nachzuweisen, dass das Metaceton und das Isophoron in keinem Falle der Condensation des Acetons ihre Entstehung verdanken.

Berlin. Laboratorium der Thierarzneischule.

332. H. Tappeiner: Ueber Cellulosegährungen.

(Eingegangen am 10. Juli.)

In einer früheren Mittheilung¹⁾ habe ich gezeigt, dass man in Flaschen, die mit 1 pCt. Fleischextraktlösung und fein vertheiltem Papier oder Baumwolle gefüllt und sterilisirt waren, durch Zusatz einer kleinen Menge Inhalts des ersten Magens der Wiederkäuer eine Gährung erzeugen kann, welche zu einer fast vollständigen Auflösung der angewandten Cellulose führt.

Die Untersuchung der entwickelten Gase und die Prüfung der Reaction gab sodann das Resultat, dass hierbei zwei Cellulosegährungen entstehen können, eine wobei nur Kohlensäure und Wasserstoff, die andere wo nur Kohlensäure und Grubengas entwickelt werden, beide aber zur Bildung organischer Säuren führen.

In dieser Mittheilung wurde zum ersten Male durch ein Experiment bewiesen, dass auch Cellulose eine vergärbare Substanz sei. Die bisherigen einwurfsfreien Angaben über Cellulosegährung bezogen sich nur auf mikroskopische Wahrnehmungen. Das heisst, man beobachtete, dass gewisse Bakterien Zellwände anzufressen, ja selbst zu durchbohren vermochten, was darauf hindeutete, dass sie Cellulose zu lösen im Stande seien.

Ich habe diese Cellulosegährungen seither nach mehreren Richtungen verfolgt und gebe das bisher Erlangte in seinen Hauptresultaten hier wieder, wenngleich dasselbe in vielen Punkten noch keinen Ab-

¹⁾ Diese Berichte XV, p. 1001, wo in der Ueberschrift H. Tappeiner statt W. Tappeiner zu lesen ist.