Digitised by the Harvard University, Download from The BHL http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

SITZUNG VOM 3. JULI 1856.

Eingesendete Abhandlungen.

Notiz über die Mesityl-Schwefelsäure.

Von **Dr. H. Hlasiwetz** in Innsbruck.

Kane erhielt durch Vermischen von Aceton mit rauchender Schwefelsäure, Verdünnen des Gemisches mit Wasser und Sättigen mit Kalk oder Baryt, Salze einer gepaarten Säure, welche er Mesityl-Schwefelsäure nannte, die als solche wie alle diese gepaarten Säuren sehr unbeständig ist, und nur in ihren Salzen näher untersucht werden konnte.

Des Kalksalzes dieser Säure habe ich mich einmal bedient, um durch Zersetzung desselben mit Schwefelkalium eine Schwefelverbindung zu erzielen [1]).

Ich hatte damals, ohne eine weitere Reinigung vorzunehmen, geradezu den noch etwas gypshaltigen Rückstand benützt, wie er durch Sättigen des Säuregemisches mit Marmor, Abpressen des schwefelsauren Kalkes und Eindampfen der Flüssigkeit erhalten wird.

In seinem Lehrbuch der Chemie bemerkt Gerhard (deutsche Ausgabe, Band I, S. 785), dass er diese Säure oder ihre Salze ohne Erfolg darzustellen versucht hätte, und dass es möglich sei, das Aceton gebe unter diesen Umständen überhaupt vielleicht nur etwas Methyloxydschwefelsäure.

Diese Notiz musste mich bestimmen, wenigstens den Versuch zu wiederholen, das Kane'sche Salz zu erhalten, denn existirte dieses nicht, und entstand statt dessen nur methyloxydschwefelsaurer Kalk, so mussten auch die, damals erhaltenen schwefelhaltigen Zersetzungsproducte nur Schwefelmethyl sein.

---

[1]) Sitzungsberichte 1850, Juliheft.

Digitised by the Harvard University, Download from The BHL http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

Ich habe demnach folgende Gemische auf ihren Gehalt an der fraglichen Säure untersucht:

a) 150 Gr. Aceton mit 300 Gr. Schwefelsäure (erstes Hydrat) unter äusserer Abkühlung gemischt, und 24 Stunden stehen gelassen, dann mit Wasser verdünnt, mit gepulvertem Marmor gesättigt etc.

b) 60 Gr. Aceton und 30 Gr. Schwefelsäure (erstes Hydrat) behandelt wie *a*.

c) 60 CC. Aceton und 30 CC. Schwefelsäure ohne äussere Abkühlung gemischt; nach kurzer Zeit erhitzte sich das Gemisch so, dass es gekühlt werden musste. Die Masse war ganz schwarz geworden, und entwickelte schwefelige Säure, die früher (*a* und *b*) nicht bemerkt wurde. Beim Verdünnen schied sich auf der Oberfläche ein dicker schwarzer Theer ab, während bei *a* und *b* eine Schichte Mesityloxyd schwamm, welche vor dem Sättigen abgehoben wurde.

d) 60 CC. Aceton und 30 CC. Schwefelsäure unter Abkühlung gemischt, und nach einer Stunde verdünnt und gesättigt. Die verdünnte Flüssigkeit war licht rothgelb, und schied sehr wenig Mesityloxyd ab. (Übrigens werden neue Mengen dieser ätherartigen Substanz immer wieder beim Sättigen mit Kalk abgeschieden, und man erhält am meisten, wenn man die Flüssigkeit destillirt. Der Rückstand von der Destillation gibt aber dann fast gar keine Ausbeute an mesitylschwefelsaurem Salz.)

e) 60 CC. Aceton mit 30 CC. Vitriolöl unter Abkühlung gemischt. Nach 3 Stunden weiter behandelt.

f) 60 CC. Aceton mit 120 CC. starker, rauchender Schwefelsäure wie vorhin gemischt. Nach 12 Stunden verdünnt und gesättigt. Die Ausscheidung von Mesityloxyd bei *e* und *f* geringer und gefärbter als bei Schwefelsäurehydrat.

Mit allen diesen sauren Gemischen wurde dann in gleicher Weise weiter verfahren. Der nach der Neutralisation mit Marmor erhaltene dicke Gypsbrei wurde in einer Presse ausgepresst, die Masse mit Wasser noch einmal angerührt und wieder gepresst. Die vereinigten, filtrirten Flüssigkeiten wurden in ganz gelinder Wärme eingedampft.

Beim Auskühlen schied sich immer noch ein Theil Gyps in Krystallen aus, davon wieder abfiltrirt, wurden sie dann dem freiwilligen Verdunsten überlassen, bis sie syrupdick geworden waren.

Digitised by the Harvard University, Download from The BHL http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

Von den so erhaltenen honiggelben Mutterlaugen erfüllten sich einige, *b, e, f*, mit kleinen Krystallen, andere, *a, d*, trockneten nur zu einer gummiartigen Masse ein.

Die Ausbeute war in allen Fällen gering.

Die Krystalle (Prismen) waren von der sie zusammenklebenden Mutterlauge kaum zu trennen.

Alle diese Rückstände, die krystallinischen sowohl wie die blos eingetrockneten (die ohne Zweifel auch krystallisirt wären, wäre ihre Menge grösser gewesen), enthalten die eigenthümliche Kalkverbindung, auf die Kane aufmerksam gemacht hat. Sie lösen sich in heissem Alkohol mit Hinterlasung einer Spur Gyps vollständig auf. Diese Lösung gesteht, wenn sie concentrirt ist, gallertartig beim Erkalten, und durch Äther wird das Salz ausgefällt.

Dadurch entsteht ein gelatinöser Brei, der von der Flüssigkeit durch Abpressen zwischen Leinwand befreit und wiederholt mit Äther gewaschen wurde.

Die erhaltene Masse ist unkrystallinisch, und trocknet unter der Luftpumpe gummiartig ein. Zerrieben ist sie ein weisses oder schwach gelbliches Pulver.

Dieses entwickelt in der Hitze einen aromatischen stechenden Geruch, schwärzt sich, und hinterlässt endlich schwefelsauren Kalk.

Die wässerige Lösung mit Salpetersäure angesäuert und mit Chlorbaryum versetzt gibt einen reichlichen Niederschlag von schwefelsaurem Baryt. Concentrirte Schwefelsäure löst beim Erwärmen die Substanz ohne wahrnehmbare Veränderung. Wie bemerkt, ist die Ausbeute immer gering; verhältnissmässig am meisten erhält man bei längerer Einwirkung des Schwefelsäurehydrates *a*, *b*, oder bei Anwendung von rauchender Schwefelsäure *f*.

Die analytischen Resultate, die ich erhielt, sind nicht übereinstimmend, was ich nur auf Rechnung einer nicht vollständigen Reinigung des Materiales schreiben kann. Diese aber ist sehr schwierig, und war bei der kleinen Menge, die ich zur Verfügung hatte, nicht genügend ausführbar. Die Substanz war unter der Luftpumpe, dann bei 100° getrocknet.

Ich habe gefunden:

					Kane erhielt:
Kohlenstoff =	28·7	27·8	—	—	30·3
Wasserstoff =	4·1	4·0	—	—	4·4
Kalk . . . . =	20·3	21·3	22·0	22·7	23·7

Digitised by the Harvard University, Download from The BHL http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

Diese Analysen, so wie das ganze Verhalten der Verbindung beweisen zunächst nur, dass sie nicht methyloxydschwefelsaurer Kalk ist. Kane deducirte aus seinen Zahlen die Formel $(CaO . SO_3) + C_6 H_5 O$, die nicht wahrscheinlich ist, weil sie der Analogie entbehrt, wie schon Gmelin und Gerhard bemerken, wenn sie auch mit der Analyse übereinstimmt. Wenn man aber die Entstehungsweise dieses Körpers berücksichtigt, so lässt er sich vielleicht anders auffassen.

Gewiss ist, dass er keine Aceton-, sondern eine Verbindung des sogenannten Mesityloxyds ist. Er entsteht auch am reichlichsten bei Anwendung blossen Mesityloxyds und der Schwefelsäure. Die Alkohole und Äther geben unter diesen Umständen aber nicht blos gepaarte Schwefelsäuren, sondern auch Verbindungen mit $S_2 O_4$.

Ganz auf ähnliche Weise gibt das Phenyloxydhydrat die sogenannte Sulfobenzidinsäure (Mitscherlich). $\left.\begin{matrix}C_{12}H_5O\\HO\end{matrix}\right\}S_2O_4$ oder $\left.\begin{matrix}C_{12}H_5S_2O_4 . O\\HO\end{matrix}\right\}$ (Gerhard), um nur eines der vielen Beispiele zu erwähnen. Es kann daher wohl sein, dass auch diese Verbindung von ähnlicher Art ist, und diesem Kalksalz die Formel gebührt: $\left.\begin{matrix}C_6H_5O\\CaO\end{matrix}\right\}S_2O_4$.

Diese Formel verlangt:

C	— 25·5
H	— 3·5
O	— 5·9
CaO	— 19·8
S_2O_4	— 45·3,

was sich den gefundenen Mengen freilich nur sehr ohngefähr nähert, wobei aber berücksichtigt werden muss, dass die Präparate nicht rein sein konnten [1]).

Kane führt an, dass das Barytsalz seiner Mesityl-Schwefelsäure durch Schwefelsäure zersetzt eine Flüssigkeit liefert, die stark nach Mesitäther riecht, Weinschwefelsäure hält, und sich beim Abdampfen unter Entwicklung von schwefeliger Säure zersetzt. Ein „übermesitylschwefelsaures Salz“ (Kane) habe ich nie erhalten. Das Kalksalz wird beschrieben als bestehend aus Körnern und kleinen Säulen; es soll die Formel haben: $2 (CaO . SO_3) + C_6 H_6 O_2$. Es ist nicht unmöglich, dass es das vorige Salz, mit Gyps verunreinigt, war. Dieselben Verbindungen wie sie Aceton mit Schwefelsäure liefert, erhält man auch, und zwar reichlicher mit dem Mesityloxyd selbst.

[1]) Es ist möglich, dass sich Spuren von methylschwefelsaurem Kalk bilden, die auf das Resultat diesen Einfluss nehmen.

Digitised by the Harvard University, Download from The BHL http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

Dieses wurde mit dem gleichen Volum Vitriolöl gemischt, und die dicke braune Flüssigkeit nach 24 Stunden mit Wasser verdünnt. Es schied sich kein Mesityloxyd mehr aus, und beim Neutralisiren mit Kalk wurde von einem Theil Mesityloxyd so viel an Kalksalz erhalten, als früher von dem fünffachen Aceton.

Es war aber gleichwohl unmöglich, das Salz, welches als kleine zerfliessliche Krystalle in der Mutterlauge vertheilt war, in einen, für die Analyse brauchbaren Zustand zu erhalten, und ich habe daher versucht, die Säure an eine andere Basis zu binden.

Kupferoxydsalz. Die wässerige Lösung des Kalksalzes wurde mit Kupfervitriollösung so lange versetzt, als sich noch Gyps ausschied, von diesem abfiltrirt und in gelinder Wärme eingedampft. Es hinterblieb ein dunkelgrüner Rückstand, der mit siedendem Alkohol erschöpft wurde. Die filtrirte concentrirte grüne Lösung gab nach einigem Stehen eine ziemliche Menge voluminöser, grünlicher, kleiner, nadelförmiger Krystalle. Die Mutterlaugen liefern noch einen Theil davon, und hinterlassen beim freiwilligen Verdunsten einen zerfliesslichen Krystallbrei, der nur schwer von den Mutterlaugen zu befreien ist.

Die Krystalle sind abgepresst lichtgrün, und überziehen das Papier als atlasglänzende Haut. Sie sind in Wasser und nicht zu starkem Weingeist leicht löslich, entwickeln erhitzt schwefelige Säure und den Geruch des Mesityloxyds. Bei 100° getrocknet werden sie graugrün.

0·372 Gr. gaben 0·297 Gr. Kohlensäure und 0·139 Gr. Wasser.

0·591 Gr. gaben (zuerst geglüht, dann den Rückstand in Salpetersäure gelöst, und mit Kali siedend gefällt) 0·136 Gr. Kupferoxyd.

	In 100 Theilen
Kohlenstoff	21·7
Wasserstoff	4·2
Kupferoxyd	23·0.

Die Formel $\left.\begin{matrix}C_6H_5O\\CaO\end{matrix}\right\}S_2O_4 + 2$ Äq. verlangt Kohlenstoff 21·1, Wasserstoff 4·1, Kupferoxyd 23·2.

Ammoniaksalz. Zerlegt man das Kalksalz mit kohlensaurem Ammoniak, filtrirt von kohlensaurem Kalk ab, dampft dann ein und zieht den Rückstand mit starkem Alkohol aus, so hinterbleibt nach dem freiwilligen Verdunsten eine butterartige zerfliessliche

Digitised by the Harvard University, Download from The BHL http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

Krystallmasse. Mit Kali erhitzt zerfällt sie in Ammoniak und lässt Mesityloxyd abdestilliren. — —

Ich habe diese Versuche nicht weiter fortgeführt, da es mir nur darauf ankam, zu ermitteln, ob sich aus Aceton und Schwefelsäure wirklich eine besondere Verbindung oder nur Methyloxyd-Schwefelsäure bildet.

Das letztere nun ist nicht der Fall; ich habe constant die Bildung von Salzen einer eigenthümlichen gepaarten Säure bemerkt, wenn sie auch Aceton in viel kleinerer Menge liefert, als die Alkohole unter diesen Umständen gepaarte Schwefelsäuren.

Die Analysen dieser Salze lassen sich mit solchen Schwefelsäureverbindungen nicht wohl vereinigen, während sie nach Entstehung, Eigenschaften und Verhalten als Verbindungen der schwefeligen Säure betrachtet werden können. Die Zusammensetzung des Kupfersalzes scheint diese Auffassung zu bestätigen.

Das Mesityloxyd, $C_{12}H_{10}O_2$, ist eine Verbindung, die ihren Platz in dem System noch nicht gefunden hat. Eben so wenig kennt man die nähere Zusammensetzung einiger anderer Acetonderivate, wie die der Pteleylverbindungen, des Mesitylens etc.

Vielleicht sind folgende Betrachtungen über diese Körper zulässig: Man nimmt gegenwärtig an, dass sich die Alkohole, Äther, Säuren und ihre Derivate vornehmlich von zweierlei Arten von Radicalen ableiten, einem elektropositiven, nur aus C und H bestehenden, und einem elektronegativen, welches ausserdem O enthält. Für eine der bestgekannten Reihen sind z. B. die Endglieder dieser Radicale des Methyl C_2H_3, und das Formyl C_2HO_2. Diese Radicale verbinden sich mit Sauerstoff (Oxyde, Äther und wasserfreie Säuren), mit Sauerstoff und Wasser (Oxydhydrate, Alkohole und Säurenhydrate), oder mit Wasserstoff allein (Hydrüre, Aldehyde). Ausser diesen generellen Verbindungen aber gibt es bekanntlich eine homologe Reihe von Kohlenwasserstoffen, n (Cn Hn), die sich ihrer Entstehung nach unmittelbar an die Alkohole anschliessen: C_2H_2, C_4H_4, C_6H_6, C_8H_8 . . . .

Diese Kohlenwasserstoffe nun lassen sich von den gegebenen homologen Äther- und Alkoholradicalen nicht ableiten; sie müssen also entweder selbst Radicale oder Verbindungen solcher sein. —

Digitised by the Harvard University, Download from The BHL http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

Man hat triftige Gründe, das letztere zu behaupten; es ist zu bekannt, was alles für die Radicalen-Natur der Reste $C_n H_n - 1$ spricht, als dass ich es hier wiederholen dürfte. Man gelangt dann für jede Familie zu der Triade von Radicalen:

$C_n H_n - 1$	$C_n H_n - 1 O_2$	$C_n H_n + 1$
$\underbrace{C_2 H}_{\text{Formyl}}$	$\underbrace{C_2 H O_2}_{\text{Formoxyl}^{1)}}$	$\underbrace{C_2 H_3}_{\text{Methyl}}$
$\underbrace{C_4 H_3}_{\text{Vinyl}}$	$\underbrace{C_4 H_3 O_2}_{\text{Acetoxyl}}$	$\underbrace{C_4 H_5}_{\text{Äthyl}}$
$\underbrace{C_6 H_5}_{\text{Allyl}}$	$\underbrace{C_6 H_5 O_2}_{\text{Propioxyl}}$	$\underbrace{C_6 H_7}_{\text{Propyl}}$
	etc.	

(Bei consequenter Durchführung der so fruchtbaren Substitutionstheorie wird man die sauerstoffhaltigen Radicale wohl als substituirte, secundäre betrachten müssen, z. B. $C_2 \left\{ \begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix} \right. =$ Methyl, $C_2 \left\{ \begin{matrix} H \\ O \\ O \end{matrix} \right.$ = Formoxyl etc., da dem Sauerstoff unter Umständen dieselbe Function wird zugesprochen werden müssen, wie sie von Cl, Br, J denen er seiner Natur nach am verwandtesten ist, schon lange ausser Zweifel steht. Man hat dann gewissermassen als Radicaltypen nur $(C_n H_n - 1)$ und $(C_n H_n + 1)$.[2])

---

[1]) Ich schliesse mich bezüglich der Terminologie, um Verwechslungen der sauerstoffhaltigen mit den sauerstofffreien Radicalen zu vermeiden, dem Vorschlage Kolbe's an, den Sauerstoffgehalt des Radicals im Namen anzudeuten.

[2]) Vergl. auch Rochleder: „Über die Constitution der organischen Verbindungen". Sitzungsberichte, Bd. IX, S. 852.

Vielleicht lassen sich alle aus C und H bestehenden Radicale auf diese Typen zurückführen. Man kann wenigstens nach denselben, ohne gegen die Gesetze der Substitutionstheorie zu verstossen, auch Radicale von der Art des Phenyls etc. darnach construiren.

Phenyl z. B. wäre $= C_2 H$, wo H durch $C_{10} H_5$ ersetzt ist $= C_2 (C_{10} H_5)$,

$$C_{10} H_5 = C_2 (C_8 H_5),$$
$$C_8 H_5 = C_2 (C_6 H_5),$$
$$C_6 H_5 = C_2 (C_4 H_5).$$

Der Ausgangspunkt wäre also Formyl, in dem der H durch Äthyl ersetzt ist; das so entstandene neue Radical tritt wieder substituirend auf, und das Endglied schliesst die ganze Reihe von Radicalen $C_6 H_5$, $C_8 H_5$, $C_{10} H_5$ . . . . ein; $C_{12} H_5$ = Phenyl substituirt ohne Zweifel selbst wieder den H z. B. im Benzoyl $C_2 (C_{12} H_5) = C_{14} H_5$ und im Benzoxyl $= C_2 (C_{12} H_5) O_2 = C_{14} H_5 O_2$ u. s. w.

Man mag eine Vorstellung über die Radicale haben welche man will, so viel ist gewiss, dass bis auf wenige primäre alle anderen abgeleitete sind; ihre grosse, unabsehbare Anzahl kann nur durch allmählichen Aufbau oder Substitution, wie wir jetzt annehmen, zu Stande gekommen sein.

Digitised by the Harvard University, Download from The BHL http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

Von der Verbindungsweise der Radicale ($C_n H_{n-1}$) gilt:

1. Dasselbe, was von jener der allgemeinen Formel ($C_n H_{n+1}$), d. h. dieselben geben neutrale Oxyde und Oxydhydrate, Äther und Alkohole, sie substituiren H im Ammonium u. s. w. Die zahlreichsten Beweise liefert die Allylgruppe; man hat ferner die von Natanson entdeckte Basis $\left.\begin{matrix} C_4H_3 \\ H \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N.O$, dann die Verbindungen der parallel laufenden Radicale Phenyl, Thymyl u. s. w. Spätere Untersuchungen werden uns ohne Zweifel mit einer Menge der von diesen Radicalen noch abzuleitenden Äthern, Alkoholen, Aminen etc. bekannt machen.

2. Müssen sich aus den genannten Radicalen durch Substitution secundäre Radicale bilden, wie wir solche bei anderen Radicalen mit Sicherheit annehmen.

Der Fall ist dann derselbe, wie wenn man das Acetoxyl $C_4 H_3 O_2$ als substituirtes Formoxyl $= C_2 (C_2 H_3) O_2$, das Äthyl $C_4 H_5$ als substituirtes Methyl $= C_2 \left(\begin{matrix} C_2H_3 \\ H \\ H \end{matrix}\right)$, das Benzoxyl als substituirtes Formoxyl $= C_2 (C_{12} H_5) O_2$ betrachtet u. s. w. Es wird also auch höchst wahrscheinlich ein substituirtes Vinyl, z. B. $C_4 \left(\begin{matrix} C_2H_3 \\ H \\ H \end{matrix}\right) = C_6 H_5$, geben, welches isomer mit dem Allyl ist. (Das Allyl ist vielleicht ein substituirtes $C_2 H$, wo der H durch $C_4 H_5$) ersetzt ist [1]). Dieses substituirte Vinyl nun ist, wie ich glaube, das Radical des Mesityloxyds, welches der Äther desselben wäre:

---

[1]) Die nun schon so vielfach beobachteten Isomerien der Radicale und ihrer Verbindungen werden sich wahrscheinlich grösstentheils nur so erklären lassen. Es ist auch zu berücksichtigen, dass die Alkohole der Radicale $C_n H_{n-1}$ und die Aldehyde von $C_n H_{n-1} O_2$ isomer sein müssen. Vielleicht sind jene Aldehyde, die man auf al endigen lässt, Valeral, Butyral .... die mit den eigentlichen Aldehyden der Buttersäure, Valeriansäure .. nicht identisch sind, eigentlich Alkohole $\left.\begin{matrix} C_8H_7O \\ HO \end{matrix}\right\}$, $\left.\begin{matrix} C_{10}H_9O \\ HO \end{matrix}\right\}$, im Gegensatze zu $\left.\begin{matrix} C_8H_7O_2 \\ H \end{matrix}\right\}$, $\left.\begin{matrix} C_{10}H_9O_2 \\ H \end{matrix}\right\}$ ....

Diese Substanzen haben eine grosse Ähnlichkeit mit dem Phenylalkohol, einem wahren Alkohol, der sich doch in vielen Stücken wie ein Aldehyd verhält. Ohne Zweifel gibt es neben dem Phenyl noch die beiden Radicale $C_{12} H_5 O_2$ und $C_{12} H_7$, und es wird sich in der Folge ein dem Phenylalkohol isomer Aldehyd noch finden. (Es wurden in meinem Laboratorium bereits Versuche eingeleitet, um über das Verhältniss dieser isomeren Modificationen zu den eigentlichen Aldehyden Aufschluss zu erlangen.)

Digitised by the Harvard University, Download from The BHL http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

$$\left.\begin{array}{l} C_4\left(\begin{matrix} C_2H_3 \\ H \\ H \end{matrix}\right)O \\ C_4\left(\begin{matrix} C_2H_3 \\ H \\ H \end{matrix}\right)O \end{array}\right\} = C_{12}H_{10}O_2.$$

Diese Ansicht gewinnt an Wahrscheinlichkeit, wenn man die Entstehung desselben aus Aceton, welchem ein substituirtes Acetyl zu Grunde liegt, berücksichtigt.

$$2\underbrace{\left\{\begin{array}{l} C_4\left(\begin{matrix} C_2H_3 \\ H \\ H \end{matrix}\right)O_2 \\ \qquad\qquad H \end{array}\right\}}_{\text{Aceton}} - H_2O_2 = \underbrace{\left.\begin{array}{l} C_4\left(\begin{matrix} C_2H_3 \\ H \\ H \end{matrix}\right)O \\ C_4\left(\begin{matrix} C_2H_3 \\ H \\ H \end{matrix}\right)O \end{array}\right\}}_{\text{Mesityloxyd}}$$

Die Wirkung der Schwefelsäure bestände also zunächst in einer Wasserentziehung. (Ich bin im Begriffe zu versuchen, ob sich in ähnlicher Weise aus dem gewöhnlichen Acetaldehyd der Äther $\left.\begin{matrix} C_4H_3O \\ C_4H_3O \end{matrix}\right\}$ erhalten lässt.)

Unter diese Auffassung fiele dann natürlich auch das Chlormesityl und Schwefelmesityl $= C_4\left(\begin{matrix} C_2H_3 \\ H \\ H \\ Cl \end{matrix}\right)\Big\}, C_4\left(\begin{matrix} C_2H_3 \\ H \\ H \\ S \end{matrix}\right)\Big\}$ [1]).

---

[1]) Die (l. c.) von mir gegebenen Formeln für die Producte der trockenen Destillation des sogenannten mesitylschwefelsauren Kalkes mit Schwefelkalium sind nicht ohne Zweifel gegen ihre Richtigkeit aufgenommen worden. — Ich gestehe, dass ich besser nur angeführt hätte, dass unter diesen Verhältnissen Producte auftreten, die sich nach Entstehung, Eigenschaften und Zusammensetzung kaum anders als Schwefelverbindungen des Mesityls betrachten lassen, wie ich es jetzt annehme.

Die Reinigung dieser Producte hatte Schwierigkeiten, die ich bei der kleinen Menge, in der ich sie erhielt, nicht überwinden konnte und wenn ich nichts destoweniger sie analysirte und ausrechnete, wie viel C, H, S und O darin vorhanden sind, C, H und S als in Verbindung, H und O als Wasser annahm, so ist wohl klar, dass ich selbst einen solchen Ausdruck nur als den eines Gemenges, nicht als den einer chemischen Verbindung betrachten konnte und wollte. Die Verbindung darin, die noch HS aufgelöst hat, ist C_6H_5S; das erste der beschriebenen Destillate enthält, wie es scheint, noch etwas unverändertes Mesityloxyd. (Cahours hat gleichfalls die Verbindung C_6H_5S durch Zersetzung von sulfomesitylsaurem Alkali mit einfachem Schwefelkalium erhalten. Gerhard, Lehrbuch 1, 785.)

Ich will demnach nur noch einmal die Richtigkeit der Beobachtung behaupten, und gebe diese Formeln gerne preis. Nach den gefundenen Procenten lässt sich die erste der beschriebenen Schwefelverbindungen als ein Gemenge von $2(C_6H_5S)$ mit C_6H_5O, die zweite als ein solches von C_6H_5S mit 2HS, die dritte als eines von $4(C_6H_5S)$ mit 7HS betrachten.

Digitised by the Harvard University, Download from The BHL http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

Lässt man so die Substitutionsfähigkeit des Wasserstoffes der Radicale C_nH_{n-1} durch ihres Gleichen gelten, so wäre es möglich, dass man ferner von dem Radical C_2H folgende Verbindungen ableiten kann:

$\left.\begin{matrix}C_2H\\C_2H\end{matrix}\right\}$ Formyl,

$\left.\begin{matrix}C_2H\\H\end{matrix}\right\}$ Methylen,

$\left.\begin{matrix}C_2H\\Cl\end{matrix}\right\}$ Chlormethylase (Laurent),

$\left.\begin{matrix}C_2Br\\Br\end{matrix}\right\}$ Bromkohlenstoff (Löwig)?

$\left.\begin{matrix}C_2(C_4H_3)\\H\end{matrix}\right\}$ Mesitylen (Kane; nach Hofmann $\left(\begin{matrix}C_2C_4H_3\\H_3\end{matrix}\right)3$,

$\left.\begin{matrix}C_2(C_4H_3)\\Cl\end{matrix}\right\}$ Chlorpteleyl (Kane),

---

Der Niederschlag einer alkoholischen Lösung derselben mit Platinchlorid, so wenig auch er eine reine Verbindung ist, weist doch aus, dass er C_6H_5S und C_6H_5Cl mit Chlor- und Schwefelplatin verbunden enthält. Der gefundene Wasserstoffgehalt der flüssigen Verbindungen ist höher als zulässig, und schliesst wahrscheinlich einen Fehler ein.

Man kennt die Schwierigkeit der Reindarstellung schwefelhaltiger Verbindungen im Allgemeinen, und ich könnte beispielsweise daran erinnern, dass erst kürzlich die Thioformylsäure $= C_2H_2O_2S_2$ mit folgenden Resultaten analysirt worden ist:

	berechnet	gefunden		
C	19·3	26·1	25·7	23·1
H	3·2	5·6	4·7	6·3
O	25·9	—	—	—
S	51·6	51·2	52·5	—

Dennoch aber wird hier die Schwefelbestimmung „zu Gunsten" der angegebenen Formel angeführt, die den Analysen zu Folge vielmehr ist $= C_4H_5O_2S_3$, also vielleicht eine Verbindung der fraglichen Säure mit Schwefelmethyl.

(Limpricht, Annalen der Chemie, Bd. 97, S. 262.)

Ich habe auch noch versucht, aus dem gechlorten Product, welches man durch Einwirkung von chlorsaurem Kali und Salzsäure auf Aceton erhält, durch Destillation mit alkoholischer Schwefelkaliumlösung eine Schwefelverbindung zu erzeugen.

Die beiden Flüssigkeiten wirken unter Wärmeentwicklung auf einander ein und es scheidet sich sofort Chlorkalium aus. Als die Fällung zu Ende war, nahm die Flüssigkeit eine braunrothe Farbe an. Bei der Destillation ging eine nach Knoblauch und Aceton riechende Flüssigkeit über, die von Wasser nur getrübt wurde, ohne dass die Ausscheidung einer Verbindung erfolgte.

Das Aceton verhält sich insoferne nicht wie der unsubstituirte Essigaldehyd, als man durch Einleiten von Schwefelwasserstoff nicht so wie aus diesem keine Schwefelverbindung erhält. Aceton mit der Hälfte seines Volums Wasser gemischt gab nach zweitägigem Einleiten von Schwefelwasserstoff keinerlei Ausscheidung. Man erhält ferner aus dem Aceton keine dem Alanin entsprechende Verbindung.

(Städeler.)

Digitised by the Harvard University, Download from The BHL http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

$C_2(C_4H_3)\left.\begin{matrix}\\ J\end{matrix}\right\}$ Jodpteleyl (Kane),

$C_2(C_4H_3)\left.\begin{matrix}\\ NO_4\end{matrix}\right\}$ Nitropteleyl?

$C_2(C_4H_3).O\left.\begin{matrix}\\ HO\end{matrix}\right\}$ Mesitaldehyd (Kane; vielleicht der Alkohol dieser Reihe?).

Das Vinyl C_4H_3 selbst endlich könnte ein durch Methyl substituirtes $C_2H = C_2(C_2H_3)$ sein, so wie das Acetyl $C_4H_3O_2$ ein substituirtes Formoxyl $= C_2(C_2H_3)O_2$ ist.

(Mit dem Vinyl isomer ist das Methol [Weidmann und Schweizer]. Die Isomerie besteht vielleicht darin, dass dasselbe ein substituirtes Methyl $= C_2\left(\begin{matrix}C_2H\\ H\\ H\end{matrix}\right)$ ist.)

Es hat viel Wahrscheinlichkeit, dass die genannten Radicale auch in Säureradicalen substituirend auftreten, so z. B. im Radical des Acrdeins und der Acrylsäure, welche man in vollkommenster Übereinstimmung mit den Zersetzungsproducten dieser Verbindungen schreiben kann:

$C_2(C_4H_3)O_2\left.\begin{matrix}\\ H\end{matrix}\right\}$ Acrylhydrür, entsprechend $C_2(C_4H_5)O_2\left.\begin{matrix}\\ H\end{matrix}\right\}$ Propioxylhydrür,

$C_2(C_4H_3)O_2.O\left.\begin{matrix}\\ HO\end{matrix}\right\}$ Acrylsäure, entsprechend $C_2(C_4H_5)O_2.O\left.\begin{matrix}\\ HO\end{matrix}\right\}$ Propionsäure

und so alle Homologen der allgemeinen Formel (C_nH_n—$2O_4$) wie die Damalursäure, Moringasäure, Ölsäure, Döglingsäure, Erucasäure etc. (Rochleder l. c.)

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

Jahr/Year: 1856

Band/Volume: 21

Autor(en)/Author(s): Hlasiwetz Heinrich Hermann

Artikel/Article: Sitzung vom 3. Juli 1856. Eingesendete Abhandlungen. Notiz über die Mesityl-Schwefelsäure. 225-235