

ohne eine Spur von Verkohlung in die Monosulfosäure, deren Barytsalz analysirt und der Formel $(C_{14}H_9SO_3)_2Ba$, entsprechend zusammengesetzt gefunden wurde.

Königsberg, 31. Oktober 1872.

231. C. Bischoff: Zur Kenntniss der Chlorderivate des Acetons.

(Aus dem Berliner Univ.-Laborat. CXVII; vorgetragen vom Verfasser.)

Die Einwirkung von Chlor auf Aceton ist schon zu verschiedenen Malen Gegenstand eingehender Untersuchungen gewesen. Von Matteuci, Liebig*) und Kane**) rühren die ersten darauf bezüglichen Angaben her. Liebig erklärte das direkte Chlorirungsprodukt, im Anschluss an Kane's Beobachtungen, für Bichloracetone. Städeler***) und Fittig****) haben später die bekannten Resultate theils bestätigt, theils erweitert. Städeler giebt an, dass 5 Chlorderivate des Acetons bekannt sein, von denen das erste, Bichloracetone, durch direkte Einwirkung von Chlor, theils durch Einleitung, theils in einer Mischung von Aceton, Salzsäure und Kaliumchlorat erzeugt werde. Trichloracetone soll das von Bouis†) 1847 durch Behandlung von acetonhaltigem Holzgeist mit Chlor erhaltene Oel sein, das sich an feuchter Luft nach demselben Beobachter in das Hydrat des Quadrichloracetons umwandeln soll. Pentachloracetone ist als Zersetzungsprodukt vieler organischer Körper von Städeler††) durch Salzsäure und Kaliumchlorat erhalten worden. Hexachloracetone endlich soll durch Behandeln von Citronensäure mit Chlor entstehen. — Riche†††) stellte bald darauf durch Einwirkung eines galvanischen Stroms aus Mischungen von Salzsäure und Aceton ein Oel von der Formel des Monochloracetons dar, bei 117° siedend, das die Reihe der gechlorten Acetone zu vervollständigen schien. Borsche und Fittig††††) jedoch bestritten die Existenz eines Monochloracetons, da sie bei sorgfältigster Kühlung stets direkt Bichloracetone erhalten hatten, bei 120° siedend, und da eine Siedepunktdifferenz von 3° zu gering erschien, um einen Unterschied von 1 Chloratom annehmen zu können, erklärten sie das Produkt von Riche als wahrscheinlich identisch mit dem isomeren

*) Ann. Pharm. 1, 228.

**) J. pr. Chem. 15, 152.

***) Ann. Chem. Ph. 111, 301.

****) Ann. Chem. Ph. 110, 40.

†) Ann. Pharm. 64, 316.

††) Ann. Chem. Ph. 111, 320.

†††) Compt. rend. 49, 176.

††††) Ann. Chem. Pharm. 133, 111.

Epichlorhydrin. Linnemann*) wies darauf die Nichtidentität des Monochloracetons von Riche mit dem Epichlorhydrin durch Reduction zu Aceton mittelst nascirenden Wasserstoffs und durch Spaltung mit feuchtem Silberoxyd in Glycolsäure, Essigsäure und Ameisensäure nach.

In der Absicht aus dem Bichloraceton im Sinne der folgenden Untersuchungen cyanhaltige Abkömmlinge darzustellen und von diesen aus zur Synthese verschiedener, alsdann durch die Theorie gegebener Säuren zu gelangen, liess ich den Angaben von Borsche und Fittig genau folgend Chlorgas auf Aceton einwirken. Das Aceton, durch oft wiederholtes Fractioniren aus käuflichem gewonnen, siedete bei 58° bis 61°. Das Austreiben der beim Einleiten sich bildenden und absorbirten Salzsäure geschah nach Borsche und Fittig am umgekehrten Kühler. Dabei schwärzte sich häufig die Flüssigkeit in Folge von theilweiser Zersetzung. Bei der fractionirten Destillation gingen nach dem Abdestilliren geringer Mengen unangegriffenen Acetons bei 110° die ersten Tropfen eines chlorhaltigen, in Wasser fast unlöslichen Produktes über, zwischen 115—125° folgte ein beträchtlicher Theil, dann stieg die Temperatur bedeutend und konnte bis 170° und höher gesteigert werden, wobei die letzten Produkte unter Salzsäureabspaltung übergingen. Eine Fractionirung der letzteren unterblieb vorläufig. Das zwischen 110—125° übergehende Produkt ergab 39 pCt. Chlor das dann bis 120° übergehende 43 pCt. Monochloraceton verlangt 38,4 pCt. Cl, Dichloraceton 58,6 pCt. Es hatte sich also hier wahrscheinlich Monochloraceton gebildet, als welches denn die weitere Untersuchung das erhaltene Produkt bestätigte. Dass die Beobachtung der Monochloracetonbildung durch directes Einleiten von Chlor in der That nicht vereinzelt dasteht, dafür spricht die Angabe von Kriwaksin**) dem es ebenfalls nicht gelang das Bichloraceton von Borsche und Fittig zu erhalten. Sein bei 120—125° übergehendes Produkt war Monochloraceton, höher siedende Fractionen zeigten geringeren Cl-gehalt und grösseren C-gehalt als Bichloraceton und mussten daher für Condensationsprodukte gehalten werden, wie ich sie in der That auch aufgefunden habe. Die Condensation ist bei der starken Absorption der Salzsäure leicht zu erklären. Das Monochloraceton, welches ich erhalten habe, siedet bei 118—121°. In jüngster Zeit hat Henry***) auf anderem Wege Monochloraceton erhalten, indem er die erwartete Constitution des zweifach chlorwasserstoffsäuren Glycids $\text{CH}_2\text{Cl} - \text{CCl} = \text{CH}_2$ durch die Reaction von Oppenheim bestätigte, nach welcher sich aus Monochlorpropylen mittelst starker Schwefelsäure Aceton bildet, und bei dieser Gelegenheit, wie zu er-

*) Ann. Chem. Ph. 134, 170.

**) Diese Berichte IV. 563.

***) Diese Berichte V, 190.

warten war, $\text{CH}_2\text{Cl} - \text{CO} - \text{CH}_3$ Monochloraceton darstellte, das bei $118-120^\circ$ siedete und in seinen Eigenschaften mit dem von Riche, Linnemann und mir erhaltenen Produkt übereinstimmt. Ein Dichloraceton ist ferner in letzter Zeit durch Oxydation des Dichlorhydrins $\text{CH}_2\text{Cl} - \text{CH}_2\text{OH} - \text{CH}_2\text{Cl}$ mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure erhalten worden, und zwar immer mit stechendem Geruch auftretend; es konnte aber bisher noch nicht aus dem Gemisch isolirt werden. Darauf bezügliche Angaben rühren von Markownikoff*), Watt**) und Claus***) her. Das hierbei entstehende Dichloraceton lässt die Formel $\text{CH}_2\text{Cl} - \text{CO} - \text{CH}_2\text{Cl}$ erwarten, symmetrisch, wie die des Dichlorhydrins. Ein Ausgleich der Schwierigkeit in den verschiedenen Beobachtungen, nach welchen sich bei den einen Dichloraceton bei direktem Einleiten ursprünglich bildet, bei den andern Monochloraceton, die noch dazu beide in den Siedepunkten fast nicht von einander abweichen, lässt sich nun vielleicht darin finden, dass zwei isomere Dichloracetone denkbar sind, $\text{CHCl}_2 - \text{CO} - \text{CH}_3$ und $\text{CH}_2\text{Cl} - \text{CO} - \text{CH}_2\text{Cl}$, dass unter Umständen, die bis jetzt unbekannt sind, das letztere sich ursprünglich bilden kann, ohne vorherige Bildung eines Monochloracetons unter gleichmässigem Angriff der symmetrisch liegenden Methylgruppen des Acetons. Dieses Dichloraceton müsste dann dem Siedepunkt nach mit dem Monochloraceton fast übereinstimmen, während Dichloraceton $\text{CHCl}_2 - \text{CO} - \text{CH}_3$, dem die Bildung des Monochloracetons vorangehen würde, grösseren Siedepunktsdifferenzen entsprechen möchte. Die Haltbarkeit oder Unhaltbarkeit einer derartigen Ausgleichung sollen weitere Versuche darthun. Eine Schwierigkeit für diese Annahme ist freilich wieder die Angabe von Borsche und Fittig, dass ihr Dichloraceton bei 120° siedend angenehm ätherischen Geruch zeige, nicht den charakteristisch stechenden, der allseitig bei der Oxydation des Dichlorhydrins beobachtet wurde und der dem Monochloraceton wie höheren Chlorderivaten des Acetons eigen ist. Dass ich in der That Monochloraceton in reiner Weise in den Händen gehabt, dafür sprechen die aus ihm erhaltenen Derivate und namentlich die Monochloracetonsäure.

Monochloraceton-Cyanwasserstoff.

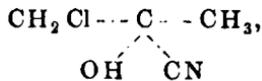
Digerirt man eine Mischung von Monochloraceton und starker Blausäure unter Zusatz von Alkohol, der erst die vollständige Löslichkeit des Monochloracetons herbeiführt, längere Zeit etwa 24 Stunden, am umgekehrten Liebig'schen Kühler und dampft die Flüssigkeit auf dem Wasserbad ab, so haben sich Monochloraceton und Cyan-

*) Diese Berichte IV, S. 562.

**) Diese Berichte V, 257.

***) Diese Berichte V, 354.

wasserstoff zu einer Verbindung vereinigt. Das Monochloraceton geht nicht mehr mit den Wasserdämpfen fort, wie dies in reinem Zustand der Fall ist, sondern bleibt mit der Blausäure verbunden als ein leichtgefärbtes, dünnflüssiges, in Wasser lösliches Oel in der Schale zurück, an Blausäure und Monochloraceton seinem Geruch nach etwas erinnernd. Mit Natronhydrat versetzt gab es vorübergehend eine prachtvoll rosaroth gefärbung und liess dann auf üblichem Wege die Blausäure-reaction in bestimmter Weise erkennen. Da sich das Cyanid beim Destilliren in seine Componenten spaltete, wie sein Analogon, die Cyanwasserstoff-Aldehydverbindung von Simpson und Gautier, konnte es nicht völlig gereinigt werden. Die Leichtigkeit aber, mit der es gelang, das Oel in die entsprechende Monochloracetonsäure überzuführen, bewies seine Constitution



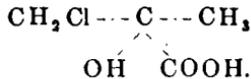
so dass also die mittlere Carbonyl-Gruppe als Angriffspunkt der Blausäure gedient hatte.

Monochloracetonsäure.

Wird das Cyanid mit starker wässriger Salzsäure digerirt, wobei die Löslichkeit desselben im Wasser den Zusatz von Alkohol überflüssig macht, und wird die Digestion bis zur völligen Zersetzung der Blausäure fortgesetzt, was man durch Probereactionen leicht erkennt, so hinterlässt die Mischung beim Abdampfen ein Gemenge von Salmiak und einer in Alkohol und Aether löslichen krystallisirenden Säure, die sich durch Ausziehen mit Aether von ersterem trennen lässt. Die Säure theilt mit der Milchsäure und der Acetonsäure die Eigenschaft der theilweisen Verflüchtigung mit Wasserdämpfen. Ich habe daher auch hier den Rand der Schale zuweilen mit feinen Krystallen bedeckt gefunden, die sich aus den Wasserdämpfen niedergeschlagen hatten. Die durch Thierkohle entfärbte ätherische Lösung liess ein im Vacuum zum Krystallbrei gestehendes Oel zurück; die Krystalle sind Prismen, oft verwachsen und blätterartig geschichtet. Die Säure zeigt rein sauren Geschmack, keinen specifischen Geruch. Die im luftleeren Raum getrocknete Substanz gab folgende Werthe:

	Theorie.	Gefunden.	
C ₄ = 48	34,66	34,89	—
H ₇ = 7	5,05	5,17	—
Cl = 35,5	25,63	26,1	25,93
O ₃ = 48	34,66		
	<u>138,5</u>	<u>100,00</u>	

Die Säure ist also die Monochloracetonsäure; ihre Constitution



Einige ihrer Derivate sind die folgenden Verbindungen:

Natronsalz. Durch Sättigung in der Kälte erhalten, da eine Erwärmung mit Alkalien die Säure zersetzt, stellt es eine zerfließliche Krystallmasse dar, die unter der Luftpumpe eintrocknet.

Ammonsalz. Durch Neutralisation von alkoholischem Ammoniak erhalten, liefert es beim Abdampfen im Vacuum prismatische Krystalle ohne besonders deutliche Structur.

Bleisalz. Durch Auflösen von frischgefälltem Bleicarbonat in der wässrigen Säure erhalten, trocknete es im Vacuum zu einer glasartigen in Alkohol und Wasser löslichen Masse ein.

Aethyläther. Nach üblicher Methode durch Einleiten von Salzsäure in die alkoholische Lösung erhalten, liess er sich in Folge seiner leichten Zersetzbarkeit in Wasser durch letzteres nicht ausfällen. Die salzsäurehaltige Lösung wurde daher bis zur Verjagung des Alkohols und der Salzsäure auf dem Wasserbade abgedampft, der Rückstand mit möglichst wenig Wasser gewaschen, wobei dann der Aether von schwachem, aber angenehmem Geruch als ein Oel zurückblieb. Die Cl Bestimmung fiel etwas zu hoch aus, leicht erklärbar aus der ungünstigen Reinigungsmethode. Eine Destillation spaltete den Aether.

In die Monochloracetonsäure lässt sich nach weiteren darüber angestellten Versuchen an Stelle des Cl durch Cyankalium Cyan einführen und somit ist die Synthese einer Säure wahrscheinlich gemacht, welche der Oxypyroweinsäure isomer wäre. Von der Möglichkeit der Bildung dieser Säure habe ich mich bereits überzeugen können; da ich dieselbe bis jetzt aber nicht in reinem Zustand erhalten habe, enthalte ich mich weiterer Mittheilungen darüber. In gleicher Weise war es von vornherein meine Absicht, die höher gechlorten Acetonabkömmlinge auf ihre Constitution, auf die Lagerung des Chlors in ihnen, und auf die Einführbarkeit des Cyans zu untersuchen. um dabei zur Synthese neuer Säuren gelangen zu können. Da ich jedoch vorläufig für längere Zeit gehindert sein werde, meine Untersuchungen über diesen Gegenstand fortzusetzen, so habe ich mich genöthigt gesehen, diese anfänglichen Beobachtungen zu veröffentlichen, und die Richtung, in welcher ich dieselben zu verfolgen gedenke, anzudeuten, um mir die weitere Ausarbeitung derselben vorzubehalten.