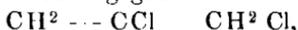


259. L. Henry: Bemerkungen über das Monochloraceton.

(Eingegangen am 27. November.)

§ 1. In einer meiner früheren Mittheilungen über die Glycid-Verbindungen*), habe ich dem zweifachsalzsauren Glycid $C^3 H^4 Cl^2$ die folgende rationelle Formel gegeben:



eine Formel, deren Genauigkeit ich dadurch bewiesen habe, dass ich gezeigt habe, wie dieser Körper unter dem Einfluss der concentrirten Schwefelsäure in Monochloraceton $CH^3 \text{ --- } CO \text{ --- } CH^2 Cl$ übergeht, in eine Verbindung, über deren Structur kein Zweifel bestehen kann.

Seitdem haben die HH. Friedel und Silva**) nachgewiesen, dass das zweifachsalzsaure Glycid des Hrn. Reboul vom Siedepunkte $101-102^0$, welches durch Einwirkung der kaustischen Alkalien auf $C^3 H^5 Cl^3$ erhalten wird, ein Gemenge von 2 isomeren Körpern ist, welche verschiedene Siedepunkte besitzen



Ich halte es nicht für unnütz hervorzuheben, dass der Körper, dessen ich mich bedient habe, um die oben erwähnte Umsetzung auszuführen, nach den Notizen in meinem Versuchsjournal bei $97-98^0$ destillirt hatte. Sein spec. Gewicht bei 8^0 war 1.22 und seine Dampfdichte war zu 3.88 gefunden (die Bestimmung im Wasserdampf ausgeführt), während die berechnete Dampfdichte 3.83 ist.

Dies Produkt war also, wenn nicht seiner ganzen Menge nach, so doch wenigstens zum grössten Theil, der Körper des Hrn. Friedel vom Siedepunkt 94^0 , der von ihm dieselbe rationelle Formel erhalten hat, wie die ist, welche ich früher dem zweifachsalzsauren Glycid ertheilt habe.

Ich bemerke bei dieser Gelegenheit, dass ich niemals zweifachsalzsaures Glycid — durch Einwirkung von festem kaustischen Natron auf $C^3 H^5 Cl^3$ — vom Siedepunkt $101-102^0$, wie er von Hrn. Reboul angegeben ist, erhalten konnte. Der reine Körper, dessen Dampfdichte der Berechnung entsprach, ging grösstentheils immer bei der oben angegebenen Temperatur über***).

*) Diese Berichte 1872, S. 186.

**) Diese Berichte 1872, S. 650. Compt. rend. 1872. p. 85.

***) Ich zweifle keinen Augenblick daran, dass das zweifachbromwasserstoffsaure Glycid $C^3 H^4 Br^2$, das Produkt der Einwirkung festen Alkalis auf $C^3 H^5 Br^3$, auch ein Gemisch von 2 Isomeren ist, welche den beiden von den HH. Friedel und Silva angegebenen zweifachchlorwasserstoffsauren Glyciden entsprechen. Ich

Man kann sich nicht wohl vorstellen, wie der bei 106° siedende Körper, dessen Formel $\text{CH}^2\text{Cl} - \text{CH} - \text{CHCl}$ ist, durch die schöne Reaction des Hrn. Oppenheim vermittelst Schwefelsäure Monochloraceton geben sollte.

Das Monochloraceton, welches ich auf diesem Wege erhalten habe, hatte alle Eigenschaften des auf dem directen Wege dargestellten. Es siedete vollständig bei $118 - 120^{\circ}$; seine Dichtigkeit bei $+ 12^{\circ}$ war gleich 1.17; seine Dampfdichte, im Wasserdampf bestimmt, war gleich 3.13 gefunden, während die Rechnung 3.19 verlangt.

§ 2. Da es mir nicht gelungen war, durch Einwirkung der organischen Zinkverbindungen $(\text{C}^n\text{H}^{2n+1})^2\text{Zn}$ auf das Aethoxyoxalylechlorür $(\text{C}^2\text{H}^5\text{O}) - \text{CO} - \text{COCl}^*$ die Synthese der Acetonsäuren $\text{C}^n\text{H}^{2n+1} - \text{CO} - \text{COOH}$ und namentlich der Brenztraubensäure $\text{CH}^3 - \text{CO} - \text{COOH}$ zu bewirken, so habe ich versucht, diesen Körper auf andern Wege zu erhalten, vermittelst der Oxydation des entsprechenden Alkohols $\text{CH}^3 - \text{CO} - \text{CH}^2\text{OH}$, welcher Alkohol übrigens an sich interessant genug ist, und sich eng an die Untersuchungen anknüpft, die ich schon seit längerer Zeit über die Verbindungen mit drei Atomen Kohlenstoff anstelle.

Ich habe diese Untersuchung in Gemeinschaft mit meinem Assistenten, Hrn. Dr. L. Bischoptueck unternommen. Es scheint mir nicht überflüssig zu sein, schon heute in vorläufiger Weise bekannt zu machen, wie weit unsere Untersuchungen gediehen sind.

Der Brenztraubenalkohol $\text{CH}^3 - \text{CO} - \text{CH}^2\text{OH}$ ist bis jetzt nur durch sein Chlorür und sein Bromür bekannt. Das sind das Monochloraceton und Monobromaceton $\text{CH}^3 - \text{CO} - \text{CH}^2\text{X}$.

In der Absicht, den Alkohol selbst zu isoliren, haben wir die gewöhnliche Methode befolgt.

Das Monochloraceton reagirt leicht auf Kaliumacetat in alkoholischer Lösung; man erwärmt einige Zeit auf dem Wasserbad am Rückflusskübler. Durch Filtriren trennt man die braune alkoholische Flüssigkeit von dem gebildeten KCl, und man gewinnt dann leicht durch fractionirte Destillation den entstandenen Essigsäureäther



Dieser Essigsäure-Brenztraubenäther bildet eine farblose, bewegliche Flüssigkeit von erfrischem saurem Geruch und bitterem Geschmack.

Seine Dichtigkeit bei 11° ist gleich 1.053; er siedet unter dem Druck von 745^{mm} gegen 175° .

Der Körper löst sich leicht in Wasser, sowie in Alkohol

werde in der Gesamtbehandlung über die substituirtten Allylderivate, von der ich jetzt die Elemente gebe, in eingehender Weise auf diesen Gegenstand zurückkommen.

*) Siehe dies. Nummer S. 949.

und Aether; er ist unlöslich in Kaliumcarbonatlösung, auf welcher er schwimmt.

Rein und frisch destillirt zeigt er neutrale Reaction; aber er wird rasch sauer an gewöhnlicher feuchter Luft und in Berührung mit Wasser.

Phosphorpentachlorid greift ihn ziemlich lebhaft schon in der Kälte an, ohne Entwicklung von HCl, indem ohne Zweifel



entsteht.

Wir haben bis jetzt noch nicht mit Hülfe dieses Körpers auf den gewöhnlichen Wegen den Brenztraubenalkohol selbst erhalten können. Wir haben anfangs ohne Erfolg festes Kaliumhydrat angewandt, das ihn aber leicht zerstört wie alle Essigsäureäther; dann Wasser allein, welches ihn in zugeschmolzener Röhre auch schnell bei 100—120° zersetzt. Der Acetonalkohol $\text{CH}^3 \text{ --- CO --- CH}^2 \text{ OH}$ erleidet ohne Zweifel eine sehr rasche und leichte Veränderung: er geht leicht in die Säure, glatt oder unter Zersetzung, über. Man weiss übrigens, mit welcher Leichtigkeit das Monochloraceton, wie dies Hr. Linne-
mann gezeigt hat*), sich in Säuren umwandelt, sowohl durch die Einwirkung von Wasser allein, als von starken Basen.

Ich enthalte mich für den Augenblick länger bei den Zersetzungsprodukten des Essigsäure-Brenztraubenäthers, wie sie unter den oben angegebenen Bedingungen entstehen, zu verweilen, da die Prüfung derselben noch nicht ganz abgeschlossen ist.

Vielleicht wird die Einwirkung des trocknen Ammoniaks auf den Aether bessere Resultate liefern, als Wasser und Alkalien; dies beabsichtigen wir zunächst zu untersuchen.

Ich muss hinzufügen, dass es uns auch nicht gelungen ist, das Aethylderivat des Alkohols $\text{C}_2\text{H}^5 \text{ --- CO --- CH}^2 \text{ (C}^2 \text{ H}^5 \text{ O)}$ durch Einwirkung von Monochloraceton auf Natriumäthylat zu erhalten.

Die berechnete Dampfdichte des Essigsäure-Brenztraubenäthers ist 4.00; ich habe zu zwei verschiedenen Malen im Anilindampf (bei 185°) 4.02 gefunden.

Die Analyse dieses Körpers, welche von Hrn. Bisschopinck ausgeführt worden ist, hat mit der Theorie übereinstimmende Zahlen geliefert.

Berechnet: C = 51.7; H = 6.9

Gefunden: C = 51.2; H = 7.2

Das analysirte Produkt hatte bei 172—176° destillirt.

Wir können zugleich die Angaben bestätigen, welche in letzterer Zeit verschiedene Chemiker über die Darstellung des Monochloracetons

*) Ann. Chem. Pharm. vol. 134, S. 170 und vol. 159, S. 247.

gemacht haben. Es wird leicht und in sehr beträchtlicher Menge durch directe Einwirkung von Chlor auf Aceton erhalten.

Löwen, 25. November 1872.

260. C. Graebe: Zur Abwehr.

(Eingegangen am 29. November.)

Die Publikation der Hrn. Ostermayer und Fittig in der letzten Nummer dieser Berichte nöthigt mich, gegen die in derselben enthaltene Anklage wider meinen Freund, Dr. Glaser, zu protestiren, und zwar in erster Linie im Interesse von Dr. Glaser selbst, in zweiter aber auch in Bezug auf mich, da, wenn die Anklage begründet wäre, sie bis zu einem gewissen Grad auch mich treffen würde. Ich hatte nämlich von Hrn. Prof. Fittig's Vortrag über einen neuen Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{12}$ gehört, und sowie es mir möglich war, seine Angaben im Tageblatt der Naturforscherversammlung nachgelesen. Aus denselben geht hervor, dass Hr. Fittig von einem bedeutend höher wie Anthracen siedenden Kohlenwasserstoff gesprochen hat. Aus diesem Grund konnte Glaser, der das für mich zurückgestellte und mir persönlich übergebene Material für Acenaphten, Fluoren oder einen ähnlichen niedriger wie Anthracen siedenden Kohlenwasserstoff hielt, gar nicht auf die Vermuthung kommen, dass er mit dem Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{12}$ in irgend einem Zusammenhang stehe.

Da ferner im Tageblatt nur die Formel $C_{16}H_{12}$ gegeben ist, ohne sie als unentschieden hinzustellen, und bei dem von mir untersuchten Körper es durch Analyse der Pikrinsäureverbindung so leicht war, die richtige Zusammensetzung festzustellen, so konnte ich, nachdem ich zu der Formel $C_{14}H_{10}$ und zu dem Siedepunkt 340° (Quecksilberfaden ganz im Dampf; bei anderen Thermometern wurde $325-330^{\circ}$ beobachtet) gelangt war, gar nicht im Zweifel darüber sein, es mit einer noch nicht bekannten Verbindung zu thun zu haben. Man vergleiche nur die Notiz von Hrn. Fittig im Tageblatt (S. 118) der Leipziger Naturforscherversammlung oder die richtige Wiedergabe derselben im Chemischen Centralblatt (1872, 710) mit meiner Publikation in diesen Berichten, so wird Niemand nur auf die Idee kommen können, dass es sich um denselben Körper handelt. Der von Hrn. Prof. Fittig falsch angegebene Siedepunkt ist allein Schuld, dass Glaser (um den von den Hrn. Ostermayer und Fittig gewählten Ausdruck zu gebrauchen) für gut befunden hat, den Kohlenwasserstoff nochmals zu entdecken, und er zur Ansicht kam, derselbe komme nicht in dem in Mannheim verarbeiteten Rohanthracen vor.

Die unrichtige Formel ist zweitens die Veranlassung, dass ich bei