

392. C. Bischoff: Ueber Chlorderivate des Acetons.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 25. October vom Verfasser.)

(Zweite Mittheilung).

Ueber die Chlorderivate des Acetons liegen bis jetzt nur nach einzelnen Richtungen hin eingehendere Mittheilungen vor. Besonders sind das Dichloraceton und das Monochloraceton in den Kreis der Untersuchung gezogen worden, während die höher chlorirten Produkte entweder nur als geringfügige Nebenprodukte bei der Einwirkung des Chlors auf Aceton direkt beobachtet wurden oder auch gar nicht entstanden, indem als Endprodukt der Sättigung das Dichloraceton hingestellt wird. Vor drei Jahren habe ich die Untersuchung der Chlorderivate des Acetons ¹⁾ nach einer bestimmten Richtung hin unternommen, nämlich auf ihr Verhalten gegen Blausäure und begann die Eigenschaften der sich aus diesem Process ableitenden Derivate zu studiren. Diese Untersuchung habe ich damals nicht fortgesetzt, weil eine vorläufige Mittheilung der HH. Glutz und Fischer ²⁾, die mir beim Durchsuchen der Literatur entgangen, die Beschäftigung mit ähnlichen Versuchen angekündigt. Seitdem ist dieser vorläufigen Mittheilung keine Erweiterung zugefügt worden, und so habe ich denn meine Arbeit wieder aufgenommen, zumal die Methode der Darstellung der von mir untersuchten Acetonderivate, durch Blausäureaddition und Umwandlung derselben erhalten, in keiner Weise mit den von Glutz und Fischer mitgetheilten Versuchen collidirt. — Die Resultate, die ich bis jetzt bei der Fortsetzung meiner Untersuchung erhalten habe, lege ich im Folgenden der Gesellschaft vor.

Das Aceton, das zu der Darstellung der Chlorderivate verwerthet wurde, war zweierlei Art. Erstens gebrauchte ich absolut reines Aceton aus dem Acetonnatriumbisulfit abgeschieden, zweitens das gewöhnlich als reines Aceton in den Handel kommende Produkt von 56^o bis 58^o siedend, dem weder durch Fractionirung noch durch Chlorcalcium die ihm beigemengten beträchtlichen Quantitäten von Methylalkohol entzogen werden können.

Beide Produkte waren aus der Fabrik von C. A. F. Kahlbaum bezogen und lieferten bei der Chlorirung insofern verschiedene Resultate, als bei dem absoluten Aceton die Chlorirung nicht über das Trichloraceton hinausgeht, während das Methylalkoholhaltige Aceton durch die Beimischung des Methylalkohols, der gewissermaassen als verdünnendes Medium wirkt, eine höhere Chlorirung vorzugsweise bis zum Quadrichloraceton gehend gestattet.

¹⁾ Berichte V, 863, 963.

²⁾ Journ. f. pr. Ch. N. F. I., 141; IV, 52.

Dichloraceton.

Bei der Sättigung des Acetons mit Chlor wird nach den Versuchen von Fittig¹⁾, Glutz und Fischer²⁾ und Mulder³⁾ vorzugsweise Dichloraceton gebildet. Ich habe meine früheren Versuche, die mir das Monochloraceton lieferten mit absolutem Aceton neben dem methylalkoholhaltigen vom Siedepunkt 56° — 58° wiederholt und bin ich dadurch in den Stand gesetzt worden aufzuklären, warum mir das Dichloraceton entgangen ist, trotzdem ich anscheinend ganz nach den Angaben von Borsche und Fittig⁴⁾ verfahren. Ich habe früher mit dem sogenannten reinen Aceton gearbeitet, durch Fractioniren aus dem käuflichen gewonnen. Die Erscheinungen beim Einleiten von Chlor in dies methylalkoholhaltige Produkt sind aber ganz andere als bei der Verwerthung des absoluten Acetons. Bei dem ersteren treten die Salzsäurenebel während des Einleitens bei starker Abkühlung weit früher auf, als bei dem letzteren, und ebenso nimmt das methylalkoholhaltige Produkt verhältnissmässig früh, jedenfalls noch durchaus ungesättigt eine gelbgrüne Färbung an, während absolutes Aceton bis zur Sättigung in der Kälte farblos bleibt. Da die eben erwähnten Stadien des Processes aber nach Borsche und Fittig Dichloraceton vermuthen liessen, wurde das Einleiten des Chlors unterbrochen, getäuscht durch die Erscheinungen, die das reine Aceton unter analogen Bedingungen nicht geliefert hätte. Aus einem solchen Produkt lässt sich aber alsdann kein Dichloraceton sondern nur Monochloraceton isoliren.

Das absolute Aceton verwandelt sich bei vollkommener Sättigung mit Chlor in der Kälte in fast vollständig reines Dichloraceton. Zur Entfernung der bedeutenden Quantitäten absorbirter Salzsäure bediente ich mich des von Borsche und Fittig empfohlenen Digerirens am umgekehrten Kühler, das ungleich bessere Resultate liefert als Waschen und Behandeln mit Calciumcarbonat. Das Produkt blieb völlig farblos, begann beim Fractioniren bei 115° zu sieden, die grösste Menge ging bis 130°, nur geringe Quantitäten bis 170° über. Nach wenigen Destillationen war das Produkt vollkommen reines Dichloraceton constant bei 120° siedend, von einem angenehmen, etwas scharfen, einen süssen Nachgeschmack lassenden Geruch. Die Analyse des Productes lieferte die Werthe:

	Gefunden.	Theorie.
C	28.2	28.3
H	3.35	3.1
Cl	56.05	55.9.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. CX, 23.

²⁾ Journ. f. pr. Chem. N. F. IV, 52.

³⁾ Berichte V, 1007.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. CXXXIII, 111.

Sorgt man beim Einleiten des Chlorgases in absolutes Aceton nicht gut für Abkühlung, ist auch ferner das Chlorgas nicht absolut trocken, so dass sich Wasser im Reactionsprodukt bemerkbar lässt, so geht bei schliesslicher Erwärmung des Produktes und Sättigung im Sonnenlicht die Einführung des Chlorgases weiter und schreitet bis zum Trichloraceton fort, welches letztere ich in fast gleicher Quantität mit noch vorhandenem Dichloraceton aus dem absoluten Aceton abscheiden konnte. — Die Sättigung des methylalkoholhaltigen Acetons unter gleichen Umständen liefert allerdings auch Dichloraceton, in grösseren Quantitäten jedoch die höheren Produkte und wurde daher vorzugsweise zur Gewinnung der letzteren verworther.

Vom Dichloraceton bis zum Pentachloraceton lassen sich für die Chlorderivate zwei Formeln aufstellen, je nachdem die Methylgruppen symmetrisch oder unsymmetrisch angegriffen werden. Ueber Constitution der bisher bekannten Derivate ist bisjetzt wenig bekannt. Nur das Dichloraceton ist daraufhin untersucht worden. Für das gewöhnliche Dichloraceton (Siedepunkt 120°) wird bekanntlich allgemein die Constitution $\text{CH}_3 \text{--- CO --- CHCl}_2$ angenommen. Aus dem symmetrischen Dichlorhydrin, vom Siedepunkt 174° , aus Epichlorhydrin dargestellt, haben Markownikoff¹⁾ und Glutz und Fischer²⁾ durch Oxydation das symmetrische Dichloraceton



erhalten. Markownikoff fand es in Form weisser Krystalle vom Schmelzpunkt 43° , Glutz und Fischer erhielten es als Flüssigkeit, bei 170° — 171° siedend. Ausser diesen bis jetzt erwähnten drei Modificationen des Dichloracetons sind aber noch zwei, eigentlich noch drei Produkte, als Dichloraceton interpretirt, in der bezüglichen Literatur zu finden. Das erste hat Barbaglia³⁾ in Form grosser Prismen aus einer Fraction 140° — 170° der Nebenprodukte der Monochloracetondarstellung isolirt. Das zweite wurde von Mulder⁴⁾ bei elektrolytischer Darstellung des gewöhnlichen Dichloracetons als Nebenprodukt erhalten bei 135° — 140° übergehend, und der Analyse nach von der Formel des Dichloracetons als Isodichloraceton angesprochen. Das dritte⁵⁾ endlich ist eine krystallinisch erstarrende Flüssigkeit, von Mulder bei der Einwirkung von Salzsäure auf ein Reactionsprodukt des Cyankaliums auf Dichloraceton erhalten, und beruht dasselbe, wie ich zeigen werde, nur auf einer Verkeimung.

Um über die verschiedenen Dichloracetone ins Klare zu kommen, suchte ich zunächst in den Besitz des Dichloracetons Sp. 135° — 140°

1) Diese Berichte VI, 1210.

2) Journ. f. pr. Ch. N. F. IV, 52.

3) Diese Berichte VII, 468.

4) Diese Berichte V, 1009.

5) Diese Berichte V, 1009.

zu gelangen und prüfte ich die zwischen dem Dichloraceton und Trichloraceton sich stets in geringem Maassstabe findenden Zwischenprodukte. Dem Geruch nach enthielten sie Trichloraceton; dieses aber bildet besonders leicht bei guter Abkühlung mit Wasser ein schönes Hydrat. Die Fraction von 130° — 160° wurde mit Wasser versetzt und auf die Gefrieretemperatur gebracht. Diese, sowie die Mehrzahl der Versuche des Ausfrierens wurden bei der andauernden Kälte des vergangenen Winters angestellt. Nicht das ganze Produkt hatte an der Ausscheidung als Hydrat theilgenommen, es hinterblieb stets ein Rückstand, der, aus mehreren Operationen gesammelt, nach dem Trocknen zum grössten Theil zwischen 140° — 150° siedete. Eine Analyse gab folgende Zahlen:

	Gefunden.	$C_2 H_4 Cl_2 O$	$C_3 H_3 Cl_3 O$
C	26.97	28.3	22.29
H	2.87	3.1	1.85
Cl	56.35	55.9	65.94.

Das Produkt war somit Dichloraceton mit sehr wenig Trichloraceton. Bei erneuter Destillation ging die Hauptmenge bei 135° bis 140° über, dasselbe Produkt nochmals destillirt siedete von 132° bis 135° . Die Produkte gaben die Werthe:

	I.	II.
C	28.1	27.9
H	2.9	3.0
Cl	55.7	56.1.

Darnach glaube ich die Produkte als Dichloraceton ansprechen zu dürfen, und lässt sich aus der steten Abnahme des Siedepunktes wahrscheinlich auf ein polymeres Dichloraceton schliessen, das sich ungezwungen dem schon bekannten polymeren Dichloraceton von *Barbaglia* zur Seite stellt. Dieses letztere ist mir niemals zu erhalten möglich gewesen, eben so wenig wie das von mir beobachtete polymere Dichloraceton bei allen Versuchen nachweisbar war. Es blieb häufig neben dem Trichloracetonhydrat gewöhnliches Dichloraceton Sp. 120° zurück.

Das Dichloraceton aus dem Dichlorhydrin habe ich ebenfalls erhalten. Das Oxydationsgemisch liess im Wasserdampfstrom behandelt, ziemlich mit den ersten Wasserantheilen eine Flüssigkeit übergehen, die von stechendem Geruch war, der sich gleichzeitig dem über dem Oel befindlichen Wasser mitgetheilt hatte. Nach längerer Zeit, während welcher das Produkt unbeachtet geblieben, war dasselbe in weisse Krystalle übergegangen, deren Chlorgehalt 55.7 pCt. betrug; das Dichloraceton verlangt 55.9 pCt. Eine Verbrennung konnte ich aus Mangel an Material nicht ausführen. Es war somit in dem Oel vermuthlich zuerst das Dichloraceton, dessen Siedepunkt von *Glutz* und *Fischer* bei 170° — 171° gefunden wurde, entstanden, der Con-

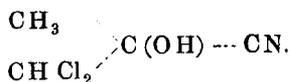
stitution nach das symmetrische Dichloraceton $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CO}-\text{CH}_2\text{Cl}$. Dieses hingegen war in das von Markownikoff in gleicher Reaction erhaltene feste Dichloraceton übergegangen. Es lassen sich somit die bisher bekannten Dichloracetone auf die theoretischen Dichloracetone zurückführen, indem für das unsymmetrische ein zweifaches polymeres Produkt, für das symmetrische nur ein solches vorzuliegen scheint. Mit der Untersuchung des symmetrischen Dichloracetons, von dem ich bis jetzt nie recht befriedigende Ausbeuten erhielt, bin ich gegenwärtig noch beschäftigt.

Dichloracetoncyanhydrin.

Mischt man Dichloraceton (Sp. 120^0) mit starker wässriger Blausäure, so löst sich im Ueberschuss der letzteren eine beträchtliche Quantität desselben auf. Digerirt man eine solche Mischung längere Zeit am Rückflusskühler im Wasserbade, so geht allmählich das ganze Dichloraceton in Lösung über und man erhält eine klare, etwas gelbliche Flüssigkeit. Dampft man alsdann auf dem Wasserbade zunächst den Ueberschuss der Blausäure ab, so wird die Flüssigkeit trübe. Die fortgehenden Dämpfe riechen nur schwach nach Dichloraceton, das in reiner Form mit Wasserdämpfen sehr flüchtig ist. Es hinterbleibt schliesslich eine ölige, schwach gelbliche Flüssigkeit, die sich bei stärkerem Erhitzen in Blausäure und Dichloraceton spaltet. Mit Alkalien behandelt giebt sie die Blausäure an diese ab, das Dichloraceton aber erleidet unter Bräunung und Abscheidung von Chloralkalium eine durchgreifende Zersetzung. Bei starker Kälte schieden sich einmal in dem Oel zarte Tafeln ab, die ich aber nicht lange zu erhalten vermochte. Das Oel wurde wiederholt in trockenem Aether gelöst, nach dem Abdunsten des Aethers über CaCl_2 im Vacuum getrocknet. Die Analyse des auf diese Weise behandelten Produkts gab die Werthe:

	Gefunden.	$\text{C}_4\text{H}_5\text{Cl}_2\text{NO}$ fordert.
Cl	46.3 pCt.	46.1 pCt.
N	8.9 pCt.	9.09 pCt.

Der erhaltene Körper ist somit das Additionsprodukt der Blausäure an das Dichloraceton, das sich ungezwungen dem entsprechenden Derivat des Monochloracetons¹⁾, sowie den für das Chloral²⁾ und den Aldehyd erhaltenen Produkten anschliesst. Seine Constitution ist:



Die Resultate der Siedepunktsbestimmung sind ungenügend, da der Körper sich dabei vollständig spaltet.

¹⁾ Diese Ber. V, 865.

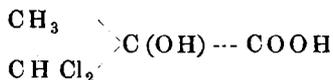
²⁾ Diese Ber. V, 113.

Dichloroxyisobuttersäure.

Digerirt man Dichloracetoncyanhydrin im Wasserbade mit mässig starker Salzsäure, so wird allmählich die Cyangruppe unter Abscheidung von Salmiak in die Carboxylgruppe übergeführt. Erhitzt man nicht im Wasserbade, so wird ein grosser Theil des Produktes gespalten und der Geruch des Dichloracetons tritt deutlich hervor. Es bedarf einer mehrtägigen Digestion, um die Umsetzung so weit zu führen, dass die Mischung keine Blausäurereaction mehr zeigt. Ein Theil des Salmiaks scheidet sich in der Regel aus, ein grosser Theil bleibt noch in Lösung. Man dampft auf dem Wasserbade den Ueberschuss der Salzsäure ab, setzt wiederholt Wasser zu, dampft abermals ein, wenngleich sich mit den Wasserdämpfen immer ein wenig der gebildeten Säure verflüchtigt, wodurch dieselben einen erstickenden, die Schleimhäute angreifenden Geruch annehmen. Den Rückstand, der von freier Salzsäure durch diese Behandlungsweise rein geworden, zieht man mit Aether aus. Nach dem Abdunsten desselben erhält man eine ölige, rein und stark sauer schmeckende Flüssigkeit von bräunlicher Farbe. Dieselbe erstarrt nach kurzer Zeit zu einer Krystallmasse, und nach abermaligem Lösen in Aether und Entfärben durch Thierkohle erhält man sie entweder in schönen, blumenkohlartig angehäuften Prismen mit prachtvollem Seidenglanz, oder auf Zusatz von Alkohol zu der ätherischen Lösung durch langsames Verdampfen in kurzen, dicken Prismen. Die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Substanz gab folgende Werthe:

	Gefunden.		Theorie.
C	27.55	27.5	27.75
H	3.6	3.75	3.47
Cl	41.5	—	41.04.

Daraus ergibt sich die Formel $C_4H_6Cl_2O_3$ entsprechend der Constitution



und ist also die erhaltene Verbindung eine Dichloroxyisobuttersäure oder Dichloracetonsäure, durch Addition von Ameisensäure an das Dichloraceton erhalten. Die Säure lässt sich nicht ohne Zersetzung destilliren, wohl aber sublimiren und setzt sich an den Gefässwänden in strahlig geordneten Prismen an. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 82 bis 83°. — Ich vermuthe, dass dieser Körper in unreinem Zustand schon einmal in den Händen Mulder's gewesen ist. Mulder¹⁾ erhielt bei der Behandlung des Dichloracetons mit Cyankalium ein Produkt, für welches zwei ziemlich übereinstimmende

¹⁾ Diese Ber. V, 1010.

Analysen, jedoch keine genügende Formel vorliegen. Die Herren Glutz und Fischer¹⁾ haben ein Produkt in gleicher Reaktion erhalten und formulirt als vierfach chlorirtes Diacetoncyanhydrin²⁾ von Urech, durch Verkettung zweier Dichloracetonmoleküle durch Blausäure entstanden. Diese Formel passt auch zu den Analysen Mulder's, und muss sich ein derartiges Produkt bei der Behandlung mit Salzsäure, analog der Zersetzung des Diacetoncyanhydrins in Aceton und Acetonsäure, in Dichloraceton und Dichloracetonsäure spalten. Mulder hat diesen Process untersucht und dabei eine krystallinisch erstarrende Flüssigkeit erhalten, stickstofffrei und chlorhaltig; die Verbrennung ergab 29 pCt. C, 3.2 H. Mulder stellt das Produkt darnach zweifelhaft dem Dichloraceton zur Seite, das 28.3 pCt. C, 3.1 pCt. H verlangt. Doch auch die Dichloracetonsäure hat annähernd denselben C- und H-Gehalt. Es ist das Produkt daher aller Wahrscheinlichkeit nach nur ein Gemenge von beiden, die gemeinschaftlich entstehen mussten. Eine Chlorbestimmung, welche die Sache geklärt hätte, ist nicht ausgeführt worden.

Dichloracetonsaures Silber. Setzt man zu der concentrirten Auflösung der Säure Silbernitrat und fügt wenig Ammon zu, so fällt das Silbersalz als weisser, aus kleinen Prismen bestehender Niederschlag zu Boden. Zuweilen wachsen die Prismen zu ziemlich beträchtlichen Nadeln. Sie sind sehr lichtempfindlich und werden grau. In kaltem Wasser sind sie ziemlich schwer löslich. Durch Verdunsten bei gewöhnlicher Temperatur scheiden sie sich in Form durchsichtiger Blättchen aus. Beim Erwärmen der Lösung tritt schnell Zersetzung ein unter Abscheidung von Chlorsilber, das unzersetzte Salz krystallisirt in Form ziemlich grosser Prismen, jedoch von Ag Cl grau, heraus. Eine Silberbestimmung ergab 38.5 pCt., die Theorie fordert 38.57 pCt. Das Salz hat also die Formel $C_4 H_5 Ag Cl_2 O_3$.

Dichloracetonsaures Ammon entsteht durch Neutralisation einer alkoholischen Lösung der Säure durch alkoholisches Ammoniak. Nach einiger Zeit erstarrt diese Lösung zu einer atlasglänzenden Krystallmasse aus zusammengefüzten Prismen bestehend oder bei Gegenwart von mehr Alkohol bilden sich Krystallrinden aus deutlichen Prismen. Erwärmung der Lösung zersetzt das Salz, das in Wasser sehr leicht löslich ist.

Dichloracetonsaures Kali, aus alkoholischem Kali und alkoholischer Säurelösung hergestellt, scheidet sich in Form breiter Nadeln und Krystallrinden ab. Sie sind ziemlich leicht in Alkohol löslich, sehr leicht löslich in Wasser und zersetzen sich wie die übrigen Salze beim Erwärmen.

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. N. F. IV, 52.

²⁾ Diese Ber. IV, 526.

Dichloraceton-saurer Baryt bildet sich als wasserhaltende Krystallmasse aus Prismen bestehend beim Verdunsten einer mit Barythydrat gesättigten Säurelösung. Die geringste Erwärmung zersetzt das Salz unter Abscheidung von Chlorbarium und kohlen-saurem Baryt. Gleichzeitig tritt starker Geruch nach Caramel auf.

Dichloraceton-saures Blei habe ich in Form zweier Salze erhalten, das eine scheidet sich zuerst ab in Gestalt kleiner, gelblich gefärbter Krystallkugeln, aus der allmählig eintrocknenden Auflösung frisch gefällten Bleicarbonats in der Säure. Es hinterbleibt alsdann in der Mutterlauge dieser Krystalle das zweite, weit löslichere Salz, in durchsichtigen, zusammengeläuften, ziemlich grossen Prismen auskrystallisirend. Die Trennung beider Salze gelingt nur unvollkommen, da beide sehr zersetzbar sind. Die Bleibestimmung des ersten liess es als neutrales, wasserhaltiges Salz erscheinen, die des letzteren als basisches Produkt. Die Analysen sind jedoch nicht genau, da beim Umkrystallisiren der Produkte diese sich stets theilweise zersetzen.

Ein Versuch, andere Metallsalze durch Doppelzersetzung aus dem Ammonsalz herzustellen, scheiterte an der Löslichkeit derselben in Wasser.

Dichloraceton-säure-Aethyläther entsteht bei der Sättigung der absolut alkoholischen Auflösung der Säure mit trockenem Salzsäuregas. Dabei bräunt sich die Lösung ein wenig und es scheidet sich nach längerer Ruhe auf Zusatz von Wasser der Aethyläther als gebräunte Flüssigkeit ab. Sie zersetzt sich zum Theil durch Wasser, ich habe es daher vorgezogen wie bei dem Aether der Monochloraceton-säure zu verfahren und durch Abdunsten des Alkohols und der Salzsäure auf dem Wasserbade den Aether abzuschneiden. Nach wiederholtem Waschen mit wenig Wasser wurde das Produkt in trockenem Aether gelöst und über CaCl_2 getrocknet. Die Chlorbestimmung lieferte alsdann 35.89 pCt. Cl. Die Theorie fordert 35.3. Seine Formel ist $\text{C}_4\text{H}_5(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2\text{O}_3$. Bei dem Versuch, den Aether zu destilliren stieg das Thermometer schnell bis 220° zwischen $208 - 215^\circ$, ging jedoch unter Zersetzung die grösste Menge des Produktes über und gebe ich daher diese Temperatur nicht als genaue Siedepunkttemperatur an.

Trichloraceton.

Das Trichloraceton ist zuerst von Bouis¹⁾ erhalten worden bei der Sättigung von Holzgeist mit Chlor. Die Flüssigkeit wurde ölig und gab gewaschen und getrocknet Zahlen auf Trichloraceton stimmend. Fittig²⁾ erhielt unter den höher als Dichloraceton zwischen

¹⁾ N. Annal. Chim. Phys. 21, 111.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. CX, 23.

140—160° siedenden Antheilen Produkte von annäherndem Chlorgehalt des Trichloracetons. Glutz und Fischer¹⁾ vermochten aus denselben Fractionen keine reinen Substanzen durch Fractioniren abzuschneiden. Rein ist das Trichloraceton bis jetzt nur in den Händen des Herrn Krämer²⁾ gewesen; es entstand bei der Einwirkung des Chlors auf Isobutylaldehyd, oder richtiger auf das demselben beigemengte Aceton, das gleichzeitig mit dem Isobutylaldehyd durch Oxydation des Alkohols entstanden war. Es siedete von 170—172° und bildete mit Wasser ein festes Hydrat. — Um zunächst die Frage zu lösen, ob durch Einwirkung von Chlor auf Methylalkohol die von Bouis beobachteten Produkte, Acetonderivate entstehen könnten, habe ich Chlor in reinen aus Methyloxalat bereiteten Methylalkohol geleitet und kam zu durchaus negativem Resultat. Schon der ganze Process verläuft in anderen Phasen, die Reaction ist eine weit stürmischere als die, welche acetonhaltiger Methylalkohol erfährt und niemals scheiden sich im Verlauf des Processes ölige Produkte aus, wie es von Bouis erwähnt wird. Ich habe mehrere Produkte aus dem mit Chlor gesättigten Methylalkohol isoliren können, das eine dem von Cloëz³⁾ erhaltenen als Parachloralid bezeichneten Körper der Analyse nach ziemlich gleich zusammengesetzt, jedoch niemals Substanzen, die sich als Acetonderivate auffassen lassen. Arbeitete ich indessen mit ganz rohem Methylalkohol, der nur von Wasser befreit worden, und setzte ich ihm sogar noch Aceton hinzu, so sah ich am besten die von Bouis in der Originalabhandlung geschilderten Phasen des Processes eintreten, die mich sämtliche Produkte von Bouis erhalten liessen, die indess nicht immer so interpretirt werden konnten, wie dies von Bouis geschehen ist. — Es gehören somit die von Bouis bei der Einwirkung des Chlors auf Holzgeist erhaltenen Thatsachen zu der Reihe der nicht selten in der Literatur zu findenden Beobachtungen, die der Beimischung des Acetons nicht gedenkend, das erhaltene Endresultat, die Entstehung von Acetonderivaten dem Hauptkörper, Methylalkohol oder Methylacetat, zugeschrieben, während es dem verunreinigenden Nebenprodukte zukam.

Das reine Aceton nimmt, wenn in der Kälte bereits gesättigt, im Sonnenlicht und beim Erwärmen vorzüglich von nicht ganz trockenem Chlor noch beträchtliche Quantitäten auf, so dass sich schliesslich aus dem Endprodukt Dichloraceton und Trichloraceton in erheblichen Mengen als Hauptprodukte ausscheiden. Bei 120° und bei 170° lassen sich nach mehreren Fractionen die Siedepunktsmaxima finden, die Zwischenprodukte sind unbedeutend und oben bereits erwähnt. Aus

1) L. c.

2) Diese Ber. VII, 257.

3) Ann. Chem. Pharm. CXI, 178.

dem reinen Aceton habe ich keine höher chlorirten Produkte erhalten können. Um in den Besitz ganz reinen Trichloracetons zu gelangen, setzte ich die Fraction 165—175^o mit Wasser der Kälte aus. Das Produkt erstarrte zu äusserst schönen Krystallen, Tafeln und kurzen Prismen. Durch Waschen mit Wasser gereinigt, gab das Produkt die Werthe

	Gefunden.		Theorie.
C	18.2	18.19	18.23
H	3.47	3.8	3.55
Cl	54.2		53.92.

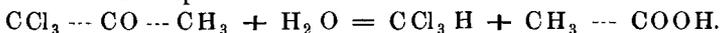
Der Körper ist also reines Trichloracetonhydrat $C_3H_3Cl_3O + 2H_2O$. Der Schmelzpunkt liegt bei 43^o. Nach dem von Hrn. Krämer¹⁾ angegebenen Verfahren, das ich mit grossem Vortheil bei der Umsetzung aller Hydrate in die Anhydride verwerthen konnte, leitete ich in das geschmolzene Hydrat trocknes Salzsäuregas. Die Salzsäure nimmt alsdann das Wasser auf und bleibt über dem Anhydrid, das sich nach dem Abheben im Scheidetrichter und nach Behandlung mit Kohlensäure in der Wärme in vollständig reinem Zustande erhalten lässt. Das Produkt siedete bei 170—172^o, es besass durchaus nicht den furchtbaren Geruch des Trichloracetons von Bouis, der einem weiteren Acetonderivat eigen ist. Die Analyse lieferte die Zahlen:

	Gefunden.	Theorie.
C	22.15	22.29
H	1.9	1.85
Cl	66.23	65.94.

Es war also hier bei der Einwirkung des Chlors auf reines Aceton das Trichloraceton entstanden und gelang es mir stets aus den hoch siedenden Antheilen, auch wenn sie nur in geringer Menge vorhanden waren, durch Ausfrierenlassen in der Kälte das Hydrat des Trichloracetons abzuscheiden. Das Anhydrid oder das reine Trichloraceton zieht sehr begierig Wasser an und erstarrt damit zu den Tafeln des Hydrates. Selbst durch den eingeschlifenen Glasstöpsel des Präparatenglases hindurch habe ich bei eigenen Produkten wie bei einem solchen, das von der Gewinnung des Trichloracetons durch Hrn. Krämer herrührt, die Aufnahme von Wasser beobachtet und die Bildung schöner Hydratkrystalle gesehen. Da zwei Trichloracetone denkbar sind, vom symmetrischen oder unsymmetrischen Dichloraceton ausgehend — es hätten indessen auch beide aus dem gewöhnlichen Dichloraceton (Sdp. 120^o) entstehen können — war es von Interesse die Spaltung des Trichloracetons durch Alkalien zu untersuchen. Eine äusserst geringe Menge des Hydrates mit Anilin und

¹⁾ Diese Ber. VII, 257.

Kalilauge nach der von Hrn. Prof. Hofmann angegebenen Reaction lässt sogleich den intensiven, unverkennbaren Geruch des Cyanphenyls auftreten, als Beweis für das Vorhandensein der Gruppe CCl_3 , des Chloroformrestes. Die Constitution des Trichloracetons ist somit $\text{CCl}_3 \text{--- CO --- CH}_3$. Man hätte nach dieser Constitution nun erwarten können, dass das Trichloraceton mit Wasser oder verdünnten Alkalien in Essigsäure und Chloroform zerlegt werden würde, der einfachen Formel entsprechend



Es durfte alsdann das Trichloraceton als methylyirtes Chloral betrachtet werden. Indessen verläuft doch die Spaltung mit beträchtlichen Quantitäten geprüft in durchweg anderer Richtung. Mit Wasser in Röhren eingeschlossen und auf 100° erhitzt enthält das Reactionsprodukt viel Salzsäure, Kohlensäure entsteht, Essigsäure lässt sich nachweisen, Chloroform dagegen fand ich nicht. Als eins der Hauptprodukte entsteht eine bräunliche, zum Syrup eintrocknende Substanz, die ich zuweilen von süßlichem Geschmack gefunden. Beim Digestiren mit schwachem Barytwasser am Rückflusskühler erhält man fast alles Chlor als Chlorbarium wieder und die braune Lösung liefert stark nach Caramel riechende Produkte, über deren Natur ich noch keinen Anschluss zu geben vermag. Es werden sich hier vielleicht der Glucinsäure ähnliche Körper vorfinden lassen, wie sie von Mulder¹⁾ bei der Behandlung des Dichloracetons mit Kali erhalten wurden. Jedenfalls scheint gleichzeitig mit der Zerstörung des ganzen Moleküls eine Condensation stattgefunden zu haben.

Das Trichloraceton hat schon viel von seiner Aldehyd- oder Ketonnatur eingebüsst, es verbindet sich nicht mehr mit Natriumbisulfit. Es gelingt indessen dasselbe in Trichloracetoncyanhydrin überzuführen.

Trichloracetoncyanhydrin. Sei es in Form des Hydrates, sei es als Anhydrid mit wässriger Blausäure ebenso wie das Dichloraceton behandelt, hinterlässt das Trichloraceton das entsprechende Cyanhydrin beim Abdampfen als gelbe, ölige Flüssigkeit, von schwachem Geruch nach Blausäure und Trichloraceton. Durch Behandeln mit Salzsäure entsteht aus ihm die Trichloracetonsäure, eine unschöne, syrupförmige Säure, die sich nicht zum Krystalliren bringen liess. Diese ist ausserordentlich zersetzbar und gestattet kein Salz in reiner Form zu erhalten. Wenn auf Silbernitratzusatz nicht die geringste Spur von Chlorsilber bemerkbar wurde, fiel auf Ammonzusatz das ziemlich leicht lösliche weisse Silbersalz nieder. War ein wenig zuviel Ammon zugefügt worden, das mit Salpetersäure zurückgenommen werden musste, so blieb bei der Auflösung des Niederschlages

¹⁾ Diese Ber. V, 1009.

in Salpetersäure diese nicht mehr klar, sondern Chlorsilber hatte sich ausgeschieden, von der durch Ammon zersetzten Säure herrührend. Die Silberbestimmung in dem möglichst vorsichtig dargestellten Salz lieferte daher nur annähernd genügende Resultate. Da Alkalien die Säure mit grösster Leichtigkeit spalten, konnten die Salze derselben nicht erhalten werden.

Sättigung des methylalkoholhaltigen Acetons mit Chlor.

Methylalkoholhaltiges Aceton nimmt beim Durchleiten von Chlor dasselbe unter starker Erwärmung auf. Es färbt sich das Aceton roth, braun, gelb, gelbgrün und behält schliesslich bis zur Sättigung die gelbe bis gelbgrüne Färbung. Nicht selten scheidet sich, wenn durchaus noch nicht von Sättigung die Rede ist, ein Oel ab, in welchem sich harte in Wasser unlösliche Krystalle bilden. Es ist derselbe Körper, den Bouis¹⁾ beschrieben hat und den er als Additionsprodukt von Methyläther und Dichloraceton erklärt. Ich habe ihn noch nicht eingehend genug untersucht, um ihn genügend interpretiren zu können. Dass er jedenfalls für den weiteren Verlauf des Processes sehr unwesentlich ist, glaube ich dadurch dargethan zu haben, dass ich ihn stets, sobald ich seine Bildung bemerkte, entfernte und sammelte, ohne dass dadurch die weiteren Produkte der Reaction, die nach Bouis diesem Körper ihre Entstehung verdanken, wesentlich beeinträchtigt wurden. Bouis benennt das Produkt Methylenchloromesitat. Ich werde durch Spaltung die Natur dieses Körpers aufzuklären suchen und in einer späteren Mittheilung mir erlauben, auf ihn zurückzukommen. In dem Maasse, als die Sättigung fortschreitet, wird das Produkt ölig, Wasser sammelt sich zum Theil auf der Oberfläche an und Salzsäure entweicht in bedeutenden Quantitäten. Ich habe das Endprodukt der Sättigung mit Chlor einestheils gewaschen und getrocknet. Dabei gehen ganz bedeutende Mengen durch Löslichkeit in Wasser verloren. Eine alsdann untersuchte Probe gab aber keineswegs die auf das reine Trichloraceton stimmenden Zahlen, die von Bouis gefunden wurden, sondern Werthe, aus denen eine sichere Formel überhaupt nicht aufzustellen möglich war. Da durch Waschen mit Wasser die Verluste gross sind, trieb ich die Salzsäure durch Digestion am Rückflusskühler aus und fractionirte das getrocknete Produkt, das bei diesem Verfahren stets schwarz geworden war. Bei 120° gingen geringe Quantitäten Dichloracetons über, von 130—220° konnte die grösste Menge überdestillirt werden, während bei dieser höchsten Temperatur der Rückstand in den Retorten sich plötzlich unter Ausstossen zum heftigsten Husten reizender Dämpfe und Abspaltung massenhafter Salzsäure zersetzte, wobei eine schwam-

¹⁾ Ann. Chim. Phys. 21, 111.

mige Kohle hinterblieb. Da durch Fractioniren aus diesem Produkt von 130—220° übergehend keine reinen Substanzen abscheidbar waren, und da ich mich ferner überzeugt hatte, dass keineswegs das reine Quadrichloracetonhydrat nach Bouis beim Aussetzen des sogenannten ungewaschenen Trichloracetons an der Luft entstand, so wurde das Produkt in drei Hauptportionen getheilt von 130—160°, 160—180°, 180—210°, von denen die mittelste die bei weitem überwiegendste war, und diese Fractionen wurden selbst wieder in Einzelfractionen geschieden, mit Wasser der Kälte ausgesetzt. Sobald sich eine Krystallschicht gebildet, nahm ich dieselbe von dem übrigbleibenden Oel und setzte dies von Neuem mit Wasser an. Auf diese Weise ist es mir möglich gewesen, aus der Fraction 160—180° drei Produkte abzuscheiden, das erste war fast reines Trichloracetonhydrat, das dritte war fast reines Quadrichloracetonhydrat, das Zwischenprodukt dagegen eine Verbindung beider.

Trichloraceton-Quadrichloracetonhydrat.

Nachdem Krystalle fast reinen Trichloracetons, durch Chlorbestimmung und Schmelzpunkt identificirt, entstanden und entfernt worden waren, bildete sich auf dem mit Wasser von Neuem übergossenen öligen Rückstand eine Krystallkruste aus dünnen Prismen, in denen ich das Quadrichloracetonhydrat erhalten zu haben hoffte. Der Schmelzpunkt der Krystalle lag bei 30 bis 32°, Bouis giebt für seine Krystalle den Schmelzpunkt 35° an. Die Chlorbestimmung und Verbrennung lieferte die Werthe

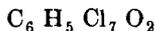
	Gefunden	
	I.	II.
C	15.23	15.5
H	3.64	3.8
Cl	53.4.	

Der Chlorgehalt stimmte ziemlich auf Quadrichloracetonhydrat nach Bouis, das 52.98 pCt. Cl enthält. Die C- und H-Bestimmung dagegen mit der zweiten Substanz ebenso erhalten wie mit der ersten, obgleich durch Auflösen des Körpers in Wasser und Wiederausfrierenlassen das zweite Produkt für die Analyse gewonnen wurde, liess auf einen neuen Körper schliessen. Die Formel, die sich aus obigen Zahlen berechnen lässt, ist $C_6 H_{17} Cl_7 O_8$. Diese verlangt

C_6	15.47
H_{17}	3.65
Cl_7	53.39
O_8	27.5

Da mir diese Formel zunächst unklar blieb, so leitete ich in den

geschmolzenen Körper trocknes Salzsäuregas und analysirte das entstehende Anhydrid. Es führte zu den Werthen, der Formel



entsprechend

	Gefunden	$\text{C}_6 \text{H}_5 \text{Cl}_7 \text{O}_2$ fordert	
C	19.9	19.6	20.14
H	1.4	1.39	1.39
Cl	69.67		69.52

Diese Formel aber lässt sich unschwer als die verdoppelte Formel des Acetons, in welcher 7 Wasserstoffatome durch Chlor substituiert sind erkennen, oder aber als eine Mischung von Trichloraceton und Quadrichloraceton nach molekularen Verhältnissen. Dies zu entscheiden, wurde das Produkt destillirt und siedete dabei zwischen 170 und 180°, das bei 170° siedende war der Analyse nach Trichloraceton, der zwischen 177 und 180° siedende Antheil enthielt C 18.2, H 1.4, Cl 71.57. Es war demnach fast reines Quadrichloraceton, welches C 18.3, H 1.3, Cl 72.4 erfordert. Mit dieser Interpretirung des erhaltenen Anhydrides war aber gleichzeitig auch die Natur des ursprünglichen Produktes klar gelegt, das nun also als gemeinschaftliches Hydrat des Trichloracetons und Quadrichloracetons aufzufassen ist, der Formel entsprechend $\text{C}_3 \text{H}_2 \text{Cl}_4 \text{O} + \text{C}_3 \text{H}_3 \text{Cl}_3 \text{O} + 6 \text{H}_2 \text{O}$. Dass dies Produkt nicht eine blosse Mischung, sondern in der That eine Verbindung ist, schliesse ich einmal aus seiner Beständigkeit beim Umkrystallisiren durch Ausfrierenlassen, andererseits aus dem Schmelzpunkt, der tiefer liegt als der des Trichloracetonhydrates und der des Quadrichloracetonhydrates, endlich auch aus dem Auftreten beider Componenten in molekularem Verhältniss.

Quadrichloraceton.

Nach dem Auskrystallisiren des vorigen Produktes erstarrte der Rückstand des von 160—180° übergehenden Oels zu grossen Prismen, deren Aeusseres mit dem Quadrichloracetonhydrat von Bouis¹⁾ übereinstimmt. Die Krystalle zeigten den Schmelzpunkt 38—39°. Die Analyse ergab die Werthe:

	Gefunden	$\text{C}_3 \text{H}_{10} \text{Cl}_4 \text{O}_5$
C	13.6	13.43
H	3.7	3.73
Cl	53.4	52.98.

Es war somit das Hydrat $\text{C}_3 \text{H}_2 \text{Cl}_4 \text{O} + 4 \text{H}_2 \text{O}$ von Bouis in meinen Händen. Dass dies Produkt aber nicht aus dem Trichloraceton entstehen kann, wie dies aus der Bouis'schen Abhandlung

¹⁾ L. c.

in verschiedene Lehrbücher übergegangen, ist selbstverständlich. Das Produkt, das Bouis als Trichloraceton anspricht, ist nichts als eine Mischung desselben mit Quadrichloraceton gewesen. Das letztere hingegen, das in Wasser weit löslicher ist, ist durch Waschen entfernt worden und so gab die Analyse auf Trichloraceton stimmende Zahlen. Wieso nun aber Bouis nur Quadrichloracetonhydrat erhalten konnte, ist mir eigentlich unerklärlich und kann dies nur an einer zufällig unterdrückten Ausscheidung des Trichloracetonhydrates gelegen haben oder das Rohmaterial ist stärker als das sogenannte Trichloraceton chlorirt worden. — Leitet man durch die geschmolzenen Krystalle von Quadrichloracetonhydrat Salzsäuregas, so werden alle vier Wassermoleküle von diesem aufgenommen. Das hinterbleibende Anhydrid, nach üblicher Methode gereinigt, ist ein äusserst flüchtiger Körper, von furchtbar heftigem Geruch, und kommen ihm wahrscheinlich grösstentheils die bei der Chlorirung des Acetons so oft beobachteten Reizerscheinungen auf Augen und Nase zu. Mit Wasserdämpfen ist er überaus flüchtig und ertheilt alsdann diesen die heftig reizenden Eigenschaften. Es ist dies der Körper, der auch bei den Versuchen des Hrn. Krämer ¹⁾ beobachtet wurde. Wegen seiner Flüchtigkeit und seiner gleichzeitigen Löslichkeit in Wasser aber ist ein Umkrystallisiren des Hydrates stets mit bedeutendem Verlust verbunden. Selbst beim Abdunsten nur durch die Sonnenwärme hatte sich einmal fast das gesammte Quadrichloraceton verflüchtigt. Die Methode des Ausfrierens dagegen giebt gute Resultate, da sich die Körper, einmal in Form des Hydrates, leicht als solches erhalten lassen. Das Anhydrid gab die Werthe:

	Gefunden.	Theorie.
C	18.5	18.3
H	1.35	1.3.

Eine Spaltung desselben mit Anilin und Kali gab Cyanphenyl die Constitution des Produktes ist somit $\text{CCl}_3 \text{--- CO --- CH}_2 \text{Cl}$. — Es scheint noch ein zweites Hydrat des Quadrichloracetons zu existiren. Trocknet man nämlich die Krystalle über Schwefelsäure, so werden sie erst undurchsichtig und überziehen sich mit einem feinen, verfilzten Krystallgewebe, das beim Liegenlassen der Krystalle an feuchter Luft schnell wieder verschwindet. Ich kann dies nur als ein minder wasserhaltiges Quadrichloraceton ansehen. Eine Isolirung dieses Hydrates war mir nicht möglich. Das Anhydrid zieht das Wasser äusserst rapide an, bleibt aber ziemlich lange als Hydrat im Zustand der Ueberschmelzung, aus dem es durch Berühren mit einem Glasstab in den krystallisirten Zustand übergeht. — Ob sich auch noch höhere Acetonderivate werden auffinden lassen, was aus dem Methylalkohol wird, das sollen

¹⁾ Diese Ber. VII, 257.

weitere Versuche darthun. Die vom symmetrischen Dichloraceton sich ableitenden Derivate bin ich in gleicher Weise zu untersuchen beschäftigt und gedenke ich den Umwandlungsprodukten der Chloracetone und ihrer Säuren überhaupt nach verschiedenen Richtungen eine eingehende Behandlung zu widmen.

**393. Ferd. Tiemann: Bemerkung zu der Abhandlung des
Hrn. Ladenburg: Constitution des Benzols in
No. 15 dieser Berichte.**

(Eingegangen am 29. October.)

In der obigen Abhandlung beschreibt der Hr. Verf. S. 1211 als neu einige Nitroderivate des Diacetotoluylendiamins und Toluylendiamins; derselbe hat übersehen, dass diese Körper bereits vor einigen Jahren von mir dargestellt und im Jahrgange 1870 dieser Berichte Seite 9 und 219 beschrieben worden sind.

Correspondenzen.

394. A. Henninger, aus Paris, 11. October 1875.

Akademie, Sitzung vom 26. Juli.

Herr Ad. Renard hat die Einwirkung des electrolytischen Sauerstoffs auf Glycerin studirt und neben grossen Mengen Ameisensäure und Essigsäure, Glycerinsäure, ein festes und ein syrupartiges Produkt erhalten, welches letztere kohlen-saures Barium nicht angreift, dagegen mit Bariumhydrat eine in Alkohol unlösliche Verbindung eingeht, welche der Formel $(C_3H_3O_4)_2Ba$ annähernd entsprechende Zahlen ergeben hat. Der syrupartige Körper könnte daher die Aldehydsäure $C_3H_4O_4$ des Glycerins sein.

Das oben erwähnte feste Produkt enthält $C_3H_5O_3$; es bildet eine weisse, harte, amorphe Masse, welche einen penetranten Geruch besitzt, bei 92° schmilzt und bei höherer Temperatur unter theilweiser Zersetzung sublimirt. Es ist in Wasser löslich, Alkohol und Aether lösen es dagegen nicht auf. Seine wässrige Lösung erwärmt sich beim Vermischen mit Natriumbisulfid, aber Herr Renard hat die gebildete Verbindung noch nicht isoliren können. Die Lösung des festen Körpers reducirt ammoniakalische Silberlösung in der Kälte unter Bildung eines Silberspiegels und giebt mit Ammoniak einen krystallisir-