

#### 416. Julijan Grabowski: Ueber die Einwirkung des Chlors auf Aceton.

(Eingegangen am 8. November; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Gelegentlich der Darstellung von Bichloraceton machte ich die Beobachtung, dass, wenn trocknes, genau zwischen 56—57° C. siedendes, (im Apparate von Lebel und Henninger) fractionirtes Aceton bei gewöhnlicher Temperatur mit trockenem Chlorgase gesättigt, hierauf im Chlorstrome auf dem Wasserbade erwärmt und schliesslich der Destillation unterworfen wird, anfangs viel Wasser und viel Bichloraceton übergeht und später das Thermometer bis auf 170° C. steigt. Zwischen 170—180° geht in grosser Menge ein im Wasser untersinkendes und an der Luft sich bräunendes Produkt a über. Bei weiterer Destillation entweicht viel Salzsäure und die zwischen 180 bis 210° übergehende Flüssigkeit b wurde gleich in der Vorlage ganz schwarz. Im Kolben blieb endlich eine kohlige Masse, die nicht weiter destillirt werden konnte, zurück.

a) Die bis 170° C. siedenden Destillate habe ich, nachdem sie vom Wasser getrennt und über Chlorcalcium getrocknet waren, der fractionirten Destillation unterworfen. Auf die Weise erhielt ich zwei zwischen 115—140° und zwischen 140—170° siedende Portionen, von denen die erste nach mehrfachem Fractioniren sich als reines Bichloraceton erwies. Die zweite ging bei wiederholter Destillation hauptsächlich zwischen 130—140° über. Es wäre dies danach das gleiche Produkt, welches einerseits Mulder, anderseits Barbaglia (durch Abkühlen der zwischen 140—170° siedenden Fraction) erhielt. Bei wiederholter Destillation dieses Produktes fiel das Thermometer stets, bis zuletzt fast die ganze Menge sich als reines bei 120° C. siedendes Bichloraceton erwies. Es geht hieraus hervor, dass das feste Bichloraceton von Barbaglia, sowie das zwischen 135—140° C. siedende von Mulder und das von Markownikoff, nur polymere Modificationen (wie dies auch Barbaglia vermuthete) des gewöhnlichen Acetons sein müssen.

Das von mir erhaltene Bichloraceton siedete bei 120° C. Sein Geruch, anfangs angenehm, dem Geranium ähnlich, ist nachher scharf durchdringend und reizt die Schleimbäute stark. Die Dampfdichte (im Hofmann'schen Apparate im Amylalkoholdampf bestimmt) wurde gleich 4.42 gefunden. Nach der Formel  $C_3 H_4 Cl_2 O$  berechnet ist sie = 4.40

G 0.053 Grm.	T = 132°	
V 72.6 CC.	t = 27°	
B 736 <sup>mm</sup>	l = 285	D = 4.42.
l + l' = 591	l' = 307	

Die zwischen 170—180° C. übergegangene Fraction wurde zunächst mit einer verdünnten Lösung von Kaliumbichromat und Schwefelsäure behandelt, hierauf mit Wasser, mit verdünnter Kalilauge und wieder mit Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und mehrfach fractionirt. So erhielt ich schliesslich eine fast farblose, auch nach längerem Stehen an der Luft nicht dunkelnde Flüssigkeit von constantem Siedepunkte 186° C. bei 735<sup>mm</sup>, spec. Gew. 1.330 bei 29° C. und der empirischen Zusammensetzung C<sub>5</sub> H<sub>7</sub> Cl<sub>3</sub> O. Diese Verbindung ist in Wasser unlöslich, mit Alkohol und Aether mischbar in jedem Verhältnisse, von concentrirter Schwefelsäure wird sie leicht unter Entwicklung von Salzsäure zersetzt.

Die Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung ergab:

C	32.32
H	3.88

d. h. 0.507 Grm. Substanz

0.601 Grm. CO<sub>2</sub> = 0.163909 Grm. C

0.177 Grm. H<sub>2</sub> O = 0.019666 Grm. H.

Die Chlorbestimmung ergab

Cl	55.35
----	-------

d. h. 0.312 Grm. Substanz

0.6985 Grm. Ag Cl = 0.17260714 Grm. Cl.

Die Formel C<sub>5</sub> H<sub>7</sub> Cl<sub>3</sub> O verlangt:

C	31.83	
H	3.70	und D = 6.56
Cl	55.97.	

Das Molekulargewicht der Verbindung C<sub>5</sub> H<sub>7</sub> Cl<sub>3</sub> O wurde bestätigt durch die Dampfdichtebestimmung, die im Hofmann'schen Apparate im Anilin- und Naphtalindampfe genommen wurde.

Dampfdichte im Anilindampfe:

G = 0.133 Grm.	t = 25°	
V = 88.2 CC.	l = 260 <sup>mm</sup>	
B = 737 <sup>mm</sup>	l' = 245 <sup>mm</sup>	D = 6.60.
T = 185°		

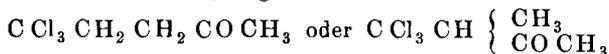
Dampfdichte im Naphtalindampfe:

G = 0.137 Grm.	B = 736 <sup>mm</sup>	l = 270	t = 30°
V = 94 CC.	T = 218° C.	l' = 202	D = 6.55.

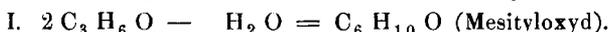
Aus 450 Grm. reinen Acetons erhielt ich über 400 Grm. des rohen, zwischen 170—180° C. siedenden, und daraus gegen 100 Grm. chemisch reinen Produktes.

Der empirischen Zusammensetzung nach ist die Verbindung C<sub>5</sub> H<sub>7</sub> Cl<sub>3</sub> O isomer mit dem Amylchloral. Das letzte müsste bei der Oxydation mit Aetzkali Chloroform und Buttersäure oder Isobuttersäure geben. Die Substanz C<sub>5</sub> H<sub>7</sub> Cl<sub>3</sub> O wird schon in der Kälte leicht von

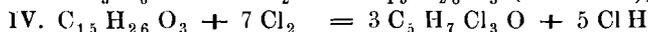
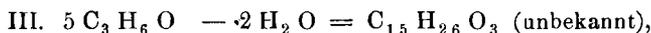
starkem Aetzkali angegriffen. Unter den Spaltungsprodukten habe ich zunächst das Chloroform durch die Siedepunktbestimmung, Geruch, und die Isonitrilbildung mit Anilin und alkoholischer Kalilauge constatirt. Buttersäure konnte ich nicht auffinden. Wäre die Molekular-structur dieser Verbindung folgende:



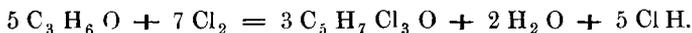
so hätten wir hier ein dreifach gechlortes Propyl- oder Isopropylmethylketon. Was die Entstehung dieser Verbindung betrifft, so scheint sie mir auf einer eigenthümlichen Condensation des Acetons zu beruhen. Berücksichtigt man, dass bei ihrer Entstehung viel Salzsäure und Wasser durch das Chlor aus dem Aceton abgespalten wurde, so ist die Annahme berechtigt, dass hier eine ähnliche Condensation stattgefunden hat, wie sie von A. Baeyer bei der Einwirkung von Salzsäure auf Aceton, d. h. bei der Bildung des Mesityloxyds und Phorons (resp. auch Mesitylens) beschrieben wurde. Wie bekannt, beruht die Entstehung dieser beiden Substanzen auf folgender Reaction:



und in dem vorliegenden Falle:



oder einfach



b) Die zwischen 180—210° übergegangene Fraction darf, nach dem Entfärben mit verdünnter Schwefelsäure und Kaliumbichromatlösung, nicht mit Kalilauge behandelt werden. Ich habe sie daher nur mit Wasser gewaschen und mit überhitzten Wasserdämpfen bei 180° überdestillirt. Das erhaltene, fast farblose Produkt, über Chlorcalcium getrocknet und fractionirt, ging ganz zwischen 200—230° C über, wobei jedoch sich viel Salzsäuredämpfe entwickelten und eine theilweise Zersetzung erfolgte. Nach vielfachem Fractioniren erhielt ich schliesslich folgende Portionen, deren relative Mengen bei fortgesetztem Fractioniren sich nicht mehr änderten.

bis 200°	11 Grm.	210—215°	9 Grm.
200—205°	7 Grm.	215—220°	7 Grm.
205—210°	9 Grm.	über 220°	6 Grm.

Die Chlorbestimmung in den zwischen 200—220° übergegangenen Fractionen ergab folgende Zahlen:

I.	II.	III.	IV.
200—205°	205—210°	210—215°	215—220°
Cl 51.92 pCt.	50.00 pCt.	52.82 pCt.	54.02 pCt.

- I. 0.350 Grm. Substanz  
 0.735 Grm. Ag Cl = 0.1817214 Grm. Cl.
- II. 0.302 Grm. Substanz  
 0.635 Grm. Ag Cl = 0.1569974 Grm. Cl.
- III. 0.227 Grm. Substanz  
 0.485 Grm. Ag Cl = 0.1199825 Grm. Cl.
- IV. 0.405 Grm. Substanz  
 0.885 Grm. Ag Cl = 0.2188074 Grm. Cl.

Bei der fractionirten Destillation blieb das Thermometer am längsten constant zwischen 206—208°. Aus dem Grunde würde von der Fraction 205—210° C. die Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung ausgeführt. Sie ergab folgende Zahlen:

C 34.68  
 H 4.18

- d. h. 0.420 Grm. Substanz  
 0.534 Grm. CO<sub>2</sub> = 0.1456363 Grm. C  
 0.157 Grm. H<sub>2</sub>O = 0.017444 Grm. H.

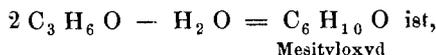
Eine Dampfdichtebestimmung in der zwischen 210—215° siedenden Fraction im Hofmann'schen Apparate in Naphtalindämpfen ausgeführt, führte zu folgendem Resultate:

G = 0.071 Grm.      T = 218°      l' = 305  
 V = 75.4 CC.      t = 30°      D = 7.55.  
 B = 734<sup>mm</sup>      l = 270<sup>mm</sup>

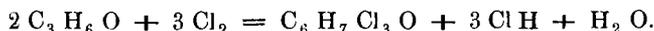
Es ergibt sich hieraus, dass die Zusammensetzung des zwischen 205—210° siedenden Produktes, der Formel des Trichlormesityloxyds ziemlich gut entspricht. Für die Formel C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>Cl<sub>3</sub>O

	berechnet		gefunden
Dampfdichte	7.0	—	7.55
Kohlenstoff	35.73 pCt.	34.68	—
Wasserstoff	3.47 -	4.18	---
Chlor	52.85 -	50.00	52.82

und seine Entstehung kann nicht verwundern, wenn



so ist das Trichlormesityloxyd nur ein Produkt der weiteren Einwirkung von Chlor und Salzsäure auf Aceton, d. i.



Inwiefern jedoch die von mir analysirte Substanz wirkliches Trichlormesityloxyd ist, muss durch weitere Untersuchungen aufgeklärt werden. Für jetzt will ich mich nur auf die Beschreibung der physikalischen und chemischen Eigenschaften dieser Substanz beschränken.

Sie ist eine schwere, fast farblose Flüssigkeit, ihr Siedepunkt liegt zwischen 206—208°. Das spec. Gewicht ist gleich 1.326 bei 26° C.

Beim Destilliren färbt sie sich dunkel-violett, jedoch hellt sie sich nachher wieder auf. Von concentrirter Kalilauge wird sie heftig zersetzt, wobei ein harziges, braunes Produkt von aldehydischem Geruch entsteht. Das Trichlormesityloxyd selbst riecht scharf, durchdringend, dem Bichloraceton ähnlich. Von concentrirter Schwefelsäure wird es braun gefärbt, gleichzeitig entweicht Salzsäure und tritt vollkommene Zersetzung ein.

Lemberg, im October 1875.

#### 417. J. A. Roorda Smit: Einwirkung des schwefligsauren Ammons auf Nitrobenzol.

(Eingegangen am 1. November; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Piria war der erste der das schwefligsaure Ammon auf Nitro-körper einwirken liess. (Piria, *Sull' azione del sulfits d'ammoniaca sulla nitronaftalina*, Pisa 1858 und auch *Annal. Chem. Pharm.* LXXVIII, Seite 31.)

Das Nitronaphtalin wurde in Weingeist gelöst, dann wurde eine wässrige Lösung von schwefligsaurem Ammon zugesetzt. Dies Gemisch wurde im Wasserbade erhitzt und kohlen-saurem Ammon hinzugefügt, um eine alkalische Reaction zu behalten. Er bekam so die Ammonsalze zweier isomeren Säuren der Naphtion- und Thionaphtamsäure, denen beide die empirische Formel  $C_{10}H_{12}N_2SO_3$  zukam.

Laurent zeigte, dass die Naphtionsäure eine Amidonaphtalin-sulfonsäure war. Bei Einwirkung von starker Schwefelsäure auf Nitronaphtalin, erhielt er eine nitrirte Naphtylsulfonsäure, und diese gab bei Reduction durch Ueberführen der  $NO_2$ - in die  $NH_2$ -Gruppe eine Säure, die sich mit Piria's Naphtionsäure identisch erwies. (*Compt. rend.* XXXI, p. 537).

Die Naphtionsäure ist also  $C_{10}H_6 \begin{Bmatrix} N H_2 \\ S O_3 H \end{Bmatrix}$ , während der Thionaphtamsäure die Structur  $C_{10}H_7 \cdot N H \cdot S O_3 H$  zukommt.

Später haben auch Carius und Hilkenkamp die Reaction des schwefligsauren Ammon auf die Nitroderivate der Benzolreihe angewandt.

Hilkenkamp (*Ann. Chem. Pharm.* XCV, p. 36) löste Nitrobenzol in absolutem Alkohol und setzte auf 1 Mol. des Nitrokörpers 3 Mol. festes schwefligsauren Ammon zu. Er erhitzte dann während 6 und 7 Stunden im Wasserbade und hielt die Reaction alkalisch durch Zusetzen von kohlen-saurem Ammon und indem er fortwährend die ammoniakalische Destillate zu der Reactionsmasse zurückgab.