

421. J. von Hoermann: Zur Geschichte des symmetrischen β -Dichloracetons.

(Eingegangen am 17. August.)

Vor Kurzem¹⁾ ist eine Abhandlung von Grimaux und Adam erschienen, in welcher sie die Synthese der Citronensäure aus β -Dichloraceton beschreiben. Bei Mittheilung dieser Arbeit in seinem Journal²⁾ nimmt Hr. Prof. Kolbe Veranlassung auf eine frühere Arbeit von Glutz und Fischer³⁾ über β -Dichloraceton, welches sie durch Oxydation des symmetrischen Dichlorhydrins erhielten, zu verweisen und giebt seiner Verwunderung über die Nichterwähnung dieser Arbeit von Seiten Grimaux' und Adam's mit den Worten Ausdruck: „eine auffällige Wahrnehmung, weil die spärliche Litteratur über das β -Dichloraceton mit eben jener Untersuchung anhebt.“

Ich sehe mich dadurch zu einer kurzen Mittheilung veranlasst.

Es ist zunächst nicht ganz richtig, dass die Geschichte des β -Dichloracetons mit der Abhandlung von Glutz und Fischer beginnt; schon zwei Monate früher erschien über denselben Gegenstand eine kurze Notiz von Markownikoff⁴⁾ in diesen Berichten und in der Zeitschrift für Chemie, deren auch Glutz und Fischer bereits Erwähnung thun. Was die Angaben von Glutz und Fischer betrifft, so stehen dieselben vielfach im Widerspruche mit den Beobachtungen anderer Forscher. Glutz und Fischer beschreiben ihr Dichloraceton als eine ölige Flüssigkeit von stechendem Geruche; sie geben ausserdem noch an, dass bei der Darstellung dieses Körpers aus dem symmetrischen Dichlorhydrin durch Oxydation mit Chromsäuremischung die Ausbeute 50 bis 60 pCt. der theoretischen beträgt. Markownikoff beschreibt in seiner ersten Notiz das Dichloraceton zwar ebenfalls als einen öligen Körper, in seiner ausführlicheren Abhandlung⁵⁾ aber als Krystalle vom Schmelzpunkte 43°. Etwas gewagt hat später Bischoff⁶⁾ diese verschiedenen Angaben ohne gründliche experimentelle Prüfung mit der Annahme polymerer Modificationen zu erklären versucht.

Ausserdem liegen Angaben von Watt⁷⁾ und von Claus und Nahmacher⁸⁾ vor, welche vergebens versuchten, aus dem Dichlorhydrin durch Oxydation Dichloraceton zu erhalten, sie erhielten stets

1) Compt. rend. 90, 1252.

2) Journ. f. pr. Chem. 22, 105.

3) Ebendas. 4, 55.

4) Diese Berichte IV, 562, und Zeitschr. f. Chem. 1871, 270.

5) Diese Berichte VI, 1210.

6) Ebendas. VIII, 1329.

7) Ebendas. V, 257.

8) Ebendas. V, 355.

nur Monochloressigsäure; dabei erwähnt Watt ausdrücklich, dass er die Versuchsbedingungen in der verschiedensten Weise abgeändert habe.

Schon seit längerer Zeit mit Untersuchung der Halogenhydrine des Glycerins beschäftigt, habe ich ebenfalls eine grosse Zahl von Oxydationsversuchen mit dem symmetrischen Dichlorhydrin angestellt, um das symmetrische Dichloraceton zu erhalten.

Als reines, nach Berthelot's Verfahren dargestelltes Dichlorhydrin mit der zur Bildung von Dichloraceton nach der Gleichung: $\text{CH}_2\text{Cl}---\text{CHOH}---\text{CH}_2\text{Cl} + \text{O} = \text{CH}_2\text{Cl}---\text{CO}---\text{CH}_2\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$ nöthigen Menge 15procentiger Mischung von Kaliumbichromat mit Schwefelsäure in einem Kolben am aufsteigenden Kühler bei den verschiedensten Temperaturen zwischen der gewöhnlichen und 100° zusammengebracht wurde, bildete sich stets nur Monochloressigsäure und Kohlensäure, während viel Dichlorhydrin unverändert blieb. Dieses zeigte freilich in vielen Fällen den scharfen Geruch des Dichloracetons, aber es gelang niemals, eine wenn auch geringe Menge dieses Körpers zu isoliren.

Erst als durch Erhitzen des Dichlorhydrins bis zu seinem Siedepunkte und raschen Zusatz des Oxydationsmittels eine sehr heftige Reaktion hervorgebracht wurde, zeigte das Destillat einen ausserordentlich scharfen Geruch. Als dann das direkt als solches übergegangene und das durch Ausziehen des wässrigen Destillats mit Aether erhaltene Oel mit Natriumbisulfit geschüttelt wurde, fand starke Erwärmung statt, das Volum der Oelschicht verminderte sich beträchtlich und beim Erkalten erstarrte fast die ganze Lösung zu einer Krystallmasse, welche aus der Sulfitverbindung des Dichloracetons bestand.

Seitdem ist es mir stets gelungen eine grössere Menge des Ketons zu conserviren. Die besten Resultate habe ich bis jetzt in folgender Weise erhalten:

Das Dichlorhydrin wird in eine geräumige Retorte gebracht, die mit nach abwärts gerichtetem Kühler verbunden ist, und auf dem Sandbade bis zu seinem Siedepunkte erhitzt; jetzt lässt man die nöthige Menge einer heissen, 15procentigen Lösung von Kaliumbichromat in 23 pCt. Schwefelsäure aus einer Kugelhahnbürette ziemlich rasch zufließen, während die Retorte im Sandbade auf hoher Temperatur erhalten wird. Es beginnt eine äusserst lebhaftige Reaktion, während das gebildete Dichloraceton nebst unveränderten Dichlorhydrins mit den Wasserdämpfen überdestillirt.

Das Destillat wird dann, wie angegeben, mit Natriumbisulfit behandelt. Aus der Sulfitverbindung kann das Dichloraceton erhalten werden, indem man sie mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt und destillirt. Das Destillat mit Aether ausgeschüttelt und vom Aether durch

Destillation befreit, liefert einen öligen Rückstand, der mitunter bei gewöhnlicher Temperatur lange Zeit flüssig bleibt, beim Abkühlen mit Eis aber rasch erstarrt. Wirft man einen bereits gebildeten Krystall von Dichloraceton in das auf gewöhnliche Temperatur abgekühlte Oel, so findet augenblicklich Erstarrung statt.

Den Schmelzpunkt der abgepressten Krystalle fand ich zu 42.5 bis 43°, die Analyse ergab 55.86 pCt. Cl, Dichloraceton enthält 55.90 pCt. Den Siedepunkt fand ich zu 168 — 169° bei 723 mm Druck (Thermometer bis 70° im Dampf); die überdestillirenden Tropfen des reinen Ketons wurden schon im Kühlrohre wieder fest. Das Dichloraceton krystallisirt in langen Nadeln und besitzt, wie schon andere Forscher angegeben haben, einen äusserst angreifenden Geruch, der namentlich die Augen in furchtbarer Weise reizt. Es ist schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr flüchtig, ein paar Krystalle, auf einem Uhrglase an der Luft stehen gelassen, sind in kurzer Zeit verflüchtigt. Es löst sich in beträchtlicher Menge in Wasser und dieser Umstand ist es namentlich, welcher seine Darstellung erschwert, indem es dem Angriff des Oxydationsmittels weit weniger widerstehen kann, als das viel schwerer lösliche Dichlorhydrin.

Mit Natriumbisulfit bildet es die erwähnte, in prismatischen Nadeln krystallisirende Verbindung, deren Zusammensetzung ich in Uebereinstimmung mit Markownikoff zu $\text{SO}_3\text{HNa} \cdot \text{CH}_2\text{Cl} \text{---} \text{CO} \text{---} \text{CH}_2\text{Cl} + 3\text{H}_2\text{O}$ gefunden habe. Mit Jodkalium giebt es schon bei gewöhnlicher Temperatur Dijodaceton, das bei 61° schmilzt und namentlich aus Aceton, in welchem es sich in reichlicher Menge löst, in sehr schönen, langen Prismen erhalten werden kann, welche einen verhältnissmässig schwachen Geruch besitzen.

Es zeigt also das erhaltene Dichloraceton übereinstimmende Eigenschaften mit dem Produkte, welches schon früher Markownikoff durch Oxydation von Dichlorhydrin, in neuerer Zeit Völker¹⁾ aus Aceton erhalten hat, indem er Chlorjod darauf einwirken liess und das zunächst gebildete Dijodaceton mittelst Chlorsilber in die Chlorverbindung überführte. Anders verhält es sich mit dem Produkte von Glutz und Fischer. Dieselben beschreiben ihr Dichloraceton als ölige Flüssigkeit vom Siedepunkte 171° und bemerken weiter: „Das Dichlorhydrin liefert bei der Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure das um zwei Wasserstoffatome ärmere Aceton in reichlichem Maasse, die Ausbeute ist 50 — 60 pCt. der berechneten.“

Bei denjenigen meiner Versuche, bei denen ich die günstigste Ausbeute an Dichloraceton erzielte, destillirte mit diesem ungefähr die Hälfte des angewandten Dichlorhydrins unverändert über. Das ölige Destillat ist also ein Gemenge von viel Dichlorhydrin mit wenig

1) Ann. Chem. Pharm. 192, 89.

Dichloraceton, das nur durch Ueberführung in die Sulfitverbindung von ersterem getrennt werden kann.

Berücksichtigt man ferner die Leichtigkeit, mit der das reine Dichloraceton in die feste Form übergeht und die Unmöglichkeit, Dichloraceton und Dichlorhydrin durch den Siedepunkt ¹⁾ oder die Analyse ²⁾ zu unterscheiden, so kann es kaum einem Zweifel unterliegen, dass die 50—60 pCt. des ölförmigen Dichloracetons von Glutz und Fischer der Hauptsache nach aus unverändertem Dichlorhydrin bestanden.

Es bleibt jedenfalls auffallend, dass sowohl Glutz und Fischer als Markownikoff die Bildung der Monochloressigsäure und die beträchtliche Kohlendioxydentwicklung im Verlaufe des Processes vollständig unerwähnt lassen. Es scheint mir noch bemerkenswerth, dass in dem sauer reagirenden, wässerigen Destillat, welches das Dichloraceton und Dichlorhydrin begleitet, neben Salzsäure auch Ameisensäure enthalten ist.

München, Erlenmeyer's Laboratorium.

422. Carl Hell: Ueber das Vorkommen einer höhern Fettsäure in dem Buchenholztheerparaffin.

(Eingegangen am 20. August.)

Durch die Güte des Hrn. Lettenmayer, Dirigenten der Holzessigfabrik in Königsbronn, welcher die Wissenschaft schon mehrmals in liberalster Weise durch die Produkte seiner Fabrikation unterstützt hat, wurde dem hiesigen Laboratorium eine grössere Quantität einer paraffinartigen Masse zur Verfügung gestellt, welche sich in den der zur Holzverkohlung dienenden Retorte zunächst liegenden Vorlagen verdichtet und in dem entsprechenden Vorstellgefäss angesammelt hatte. In diesem bildet es eine bei gehöriger Abkühlung fest werdende Schicht von verschiedener Höhe. Die abgehobene Masse wurde durch Umschmelzen über Wasser oberflächlich gereinigt und stellte so eine braune, weiche, aus deutlichen Krystallschuppen bestehende Masse dar, welche noch stark mit Theerölen verunreinigt war und sich wegen ihrer weichen Consistenz nur schwierig durch Pressen reinigen liess.

Ein Theil derselben wurde daher in einer Retorte destillirt, wobei eine viel heller gefärbte, beim Erkalten gleichfalls wieder krystallinisch erstarrende Masse überging, welche vollends leicht durch mehrmaliges Pressen zwischen Papier schliesslich unter Anwendung schwach er-

¹⁾ Dichlorhydrin siedet bei 171°, Dichloraceton bei 169°.

²⁾ Dichlorhydrin enthält 55.04 pCt., Dichloraceton 55.90 pCt. Cl.