

mit der Anwendung von kohlensaurem Natrium, Salpeter etc. verbunden sind, welche Fresenius, Neubauer und Luck hervorheben, und welche zu der bekannten Differenzmethode geführt haben, fallen weg.

Noch leichter als in dem concentrirten citronensauren Ammon lässt sich in der $\frac{1}{4}$ procentigen Citronensäure auf gleiche Weise, d. h. durch Abdampfen von 100 ccm der zu 500 ccm aufgefüllten Lösung mit 2 g Kalk, die Phosphorsäure fixiren und die organische Substanz zerstören. Die weissgebrannte Masse wird behutsam und allmählich in einen bedeckten, feuchten Erlenmeyer'schen Kolben gebracht, vorsichtig mit mehr Wasser und dann Salpetersäure gelöst und mit Molybdänsäure dann die Phosphorsäure bestimmt.

Immerhin ist jedoch das Abdampfen von 100 ccm im Wasserbade langwierig, und in der That lässt sich in der $\frac{1}{4}$ procentigen Citronensäure die Phosphorsäure direkt mit Molybdänsäure und nachher Magnesiainxtur bestimmen, doch scheint ein kleiner Verlust (0.2—0.3 pCt.) gegenüber der Bestimmung in der mit Kalk geglühten Masse sich zuweilen einzustellen, in anderen Fällen dagegen waren die Resultate genau. Vielleicht kann man auch in dieser Lösung die Phosphorsäure titriren. Es versteht sich ferner von selbst, dass mit der $\frac{1}{4}$ procentigen Citronensäure eine Differenzmethode nach Art der von Fresenius, Neubauer und Luck empfohlenen möglich ist.

Das umfängliche Zahlenmaterial, nach verschiedenen Methoden ausgeführte Analysen verschiedener Phosphate, sowie manche mit den Hauptfragen in Beziehung stehende Beobachtungen werden wir in der nächsten Zeit ausführlich mittheilen.

Göttingen, agricult.-chem. Laborat., März 1881.

147. W. Spring: Bildung von Aceton und Thiaceton.

(Eingegangen am 26. März; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Friedel¹⁾ erhielt im Jahre 1857 durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Aceton ein gechlortes Produkt, welches der Formel $(\text{CH}_3)_2\text{CCl}_2$ entspricht; er nannte dasselbe: Methylchloracetol. Zwei Jahre später²⁾ erschien von demselben eine Arbeit, in welcher er die Beziehungen zwischen genannter Substanz und deren Isomeren, dem Propylenchlorid, untersuchte. Er kam zu dem Schluss, dass das Methylchloracetol zu doppelten Umsetzungen unfähig ist, denn mit Ammoniak, Natriumhydroxyd, Natriumalkoholat und Silber-

1) Jahresbericht, 1857, 270.

2) Ann. Chem. Pharm. 112, 256.

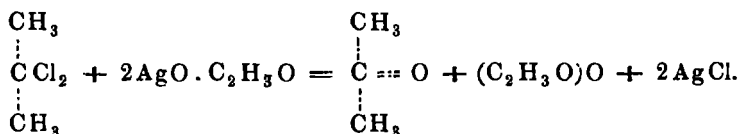
salzen, (welche?) verliert es Salzsäure und wird in Monochlorpropylen verwandelt.

Liegt nun dieses Verhalten von $(\text{CH}_3)_2\text{CCl}_2$ den Reagentien gegenüber wesentlich in der Natur dieses Körpers, oder muss man jenes Verhalten der Natur der Substanzen, mit welchen man $(\text{CH}_3)_2\text{CCl}_2$ zusammengebracht hat, zuschreiben? Um diese Frage zu erledigen, habe ich essigsäures Silber und thiacetsäures Natron auf Methylchloracetol einwirken lassen und fand, dass in beiden Fällen eine doppelte Umsetzung stattfindet: im ersten Falle führt dieselbe schliesslich zum Aceton und im zweiten zum Thiacetone.

Die Reaktionen verlaufen sehr glatt nach folgenden Bedingungen:

1) Es wurden 50 ccm $(\text{CH}_3)_2\text{CCl}_2$ in 100 ccm absolutem Alkohol gelöst und mit der äquivalenten Menge Silberacetat in einem zugeschmolzenen Kolben zusammengebracht und während 26 Stunden auf 100° erhitzt. Alsdann wurde die Flüssigkeit von dem entstandenen Chlorsilber und von dem der Reaktion entgangenen Salze getrennt und fraktionirt. Das Aceton geht zuerst mit dem unzersetzt gebliebenen $(\text{CH}_3)_2\text{CCl}_2$ über, später destilliren: Alkohol, Essigsäureäthyläther und Essigsäure. Darauf steigt das Thermometer schnell bis zum Siedepunkt des Essigsäureanhydrids; es ging jedoch zu wenig von letzterer Substanz über, um eine Untersuchung anzustellen. Das Gemenge von Aceton und von $(\text{CH}_3)_2\text{CCl}_2$ wurde mit Wasser behandelt, um das Methylchloracetol zu fällen, die wässrige Lösung rektificirt, an saures schwefligsaures Natron gebunden und aus dieser krystallinischen Verbindung das Aceton zurückgewonnen. Das so erhaltene reine Produkt, dessen Quantität nur 2—3 ccm betrug, siedete bei 57° (uncorr.). Da diese Eigenschaften keinen Zweifel über die Natur der Substanz liessen, habe ich es für unnöthig gehalten, dieselbe einer Analyse zu unterwerfen.

Man kann also folgende Gleichung aufstellen:



Essigsäureanhydrid reagirt dann auf Alkohol und giebt so die oben erwähnten Produkte.

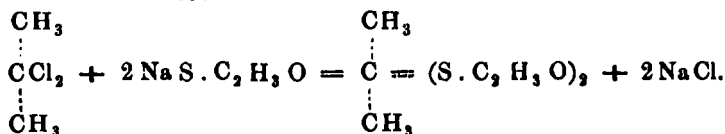
2) 70 ccm $(\text{CH}_3)_2\text{CCl}_2$ wurden mit einer heiss gesättigten alkoholischen Lösung von thiacetsäurem Natrium zusammengebracht und während 60 Stunden in einem zugeschmolzenen Kolben erhitzt. Nach beendigter Reaktion wurde das Produkt mit Wasser behandelt, um das Chlornatrium, den Ueberschuss von Alkohol und thiacetsäures Natrium zu entfernen; der in Wasser unlösliche Theil wurde fraktionirt. Es geht $(\text{CH}_3)_2\text{CCl}_2$ über, alsdann steigt das Thermometer

sehr schnell auf 200°, bei welcher Temperatur eine hellgelbe, widerlich riechende Flüssigkeit destillirt; der Rückstand im Kolben besteht aus Kohle. Durch wiederholtes Fraktioniren erhielt ich circa 3 ccm einer Flüssigkeit, welche bei 180—185° siedet und alle Eigenschaften des Thiacetons besitzt, welches durch Einwirkung von Phosphortrisulfid auf Aceton entsteht, so erhielt ich mit Mercurichlorid den von Wislicenus angegebenen, voluminösen, weisslichen Niederschlag. Neben Thiaceton bilden sich auch Schwefelderivate, die wegen Mangels an Material nicht rein erhalten werden konnten.

Die Analyse ergab folgendes:

| | Gefunden | Berechnet |
|---|---------------|---------------------------|
| C | 48.65 | 48.23 pCt. |
| H | 8.11 | 8.60 - |
| S | 43.24 | 43.17 - (durch Differenz) |
| | <u>100.00</u> | <u>100.00</u> |

Wir haben also:



Dieser zusammengesetzte Aether zersetzt sich nachher vollständig durch Destillation in Thiaceton und sehr wahrscheinlich in Thiacetonsäureanhydrid, welches durch die Hitze zerstört wird.

Man kann die Eigenschaft des Methylchloracetols keine beständigen zusammengesetzten Aether zu bilden, sondern nach obigen Reaktionen Aceton und Thiaceton zu geben mit der des Aethylidenchlorids vergleichen, aus welchem man kein Isomer des Glycols, sondern direkt Aldehyd erhält.

Lüttich, Universitätslaboratorium.

148. W. Lossen: Ueber die sogenannte Verschiedenheit der Valenzen eines mehrwerthigen Atoms.

(Eingegangen am 28. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einem in diesen Berichten (XIV, 432) erschienenen Aufsatz sucht Ad. Claus zu zeigen, dass „die Frage, ob die 4 Anziehungseinheiten, welche man dem Kohlenstoffatom beizulegen pflegt als gleich- oder ungleich-werthig aufzufassen sind,“ — „wenigstens in dem Sinn, in dem sie gewöhnlich aufgefasst wird, gegenstandslos ist.“ Claus kommt zu dem Satze: „Die Vermuthung — Verschiedenheiten eines Moleküles liessen sich bei absolut gleicher An-