

schon erwähnt (a. a. O.) sind die aus sehr dünner Eisessiglösung nach längerem Stehen erhaltenen, etwas kompakteren Krystalle von dieser Verbindung trübe, rissig und nicht scharfkantig genug, um gemessen werden zu können; dagegen versprechen Benzollösungen bessere Resultate zu liefern, denn es krystallisirten daraus klare, ziemlich grosse, sogenannte rhombische Tafeln. Dieselben fallen aber äusserst dünn aus und es gehören offenbar zur Gewinnung messbarer Krystallindividuen grössere Mengen Material, welche mir momentan nicht zur Verfügung stehen. Ich musste also auf den Abschluss der Arbeit bis auf Weiteres verzichten.

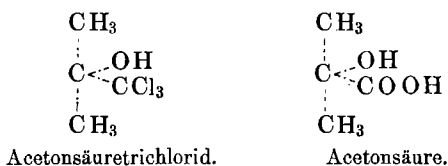
Göttingen, im September 1882.

446. C. Willgerodt: Ueberführung des Acetonchloroforms in die Oxyisobuttersäure.

(Eingegangen am 21. September; verlesen i. d. Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Ueber die Darstellung und die physikalischen Eigenschaften des Acetonchloroforms wurden von mir in diesen Berichten XIV, 2451 Mittheilungen gemacht. Die Constitution dieses interessanten Körpers musste damals noch in Frage gestellt werden, weil keine Derivate davon abgeleitet waren, die darauf hindeuteten.

Jetzt ist es mir gelungen, das Acetonchloroform in die Oxyisobuttersäure überzuführen und es dürfte damit wohl der Beweis geliefert sein, dass dasselbe das Trichlorid der Acetonsäure ist:



Von den vier diese Berichte XIV auf Seite 2457 angedeuteten Verbindungen vermag nur dieses Säurechlorid durch Wasserzufuhr unter Abspaltung von Salzsäure in die Oxyisobuttersäure überzugehen.

Die Bedingung der Entstehung des Acetonchloroforms und dieser eine Abkömmling desselben genügt, um Licht über die Art und Weise und den Grund der Addition von Aceton und Chloroform zu verbreiten.

Wie sich nach Urech¹⁾ die Blausäure zum Aceton addirt und das Nitril der Acetonsäure liefert, in analoger Weise vereinigen sich Chloroform und Aceton dadurch zum Oxyisobuttersäuretrichlorid, dass

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. CLXIV, 258.

die eine der beiden Bindungen zwischen Kohlenstoff und Sauerstoff im Aceton und gleichzeitig die Bindung zwischen Wasserstoff und Kohlenstoff im Chloroform aufgehoben wird, und dass sich alsdann in diesem Momente der gänzlichen und partiellen Abspaltung der Atome aus ihren Verbindungen die vier frei werdenden Valenzen in der Weise neutralisieren, dass sich das Wasserstoffatom des Chloroforms mit dem Acetonsauerstoff zu Hydroxyl verbindet, und das mittlere Acetonkohlenstoffatom mit dem Kohlenstoff des nascirenden Trichlormethylradikals zusammentritt.

Dem dreiwertigen electronegativen Stickstoffatome und den drei einwertigen electronegativen Chloratomen muss somit, wenn auch keine gleiche, so doch eine ähnliche chemische, das Wasserstoffatom am Kohlenstoff lockernde Funktion zugeschrieben werden. Die Beweglichkeit des Wasserstoffatoms im Formonitril und Formyltrichlorid dürfte wohl dadurch verursacht werden, dass die electronegativen Elemente — wenngleich wir annehmen, dass sie direkt mit dem Kohlenstoffe verbunden sind — eine Anziehung auf das Wasserstoffatom ausüben. Je grösser dieser durch den Kohlenstoff gedämpfte chemische Verkehr des Wasserstoffes mit den electronegativen Elementen ist, um so weniger fest wird das Wasserstoffatom am Kohlenstoff hängen, um so inniger wird es aber auch mit dem zusammengesetzten Radikale verbunden sein. — Die Anziehungskraft des Cyanradikals (CN) auf das Wasserstoffatom sollte naturgemäss eine geringere als die des Trichlormethylradikals (CCl_3) sein, weil die Affinität des Chlors zu Wasserstoff eine grössere als die des Stickstoffs ist. Wenn dieses nun in den vorliegenden Verbindungen wirklich der Fall wäre, so müsste selbstverständlich die Addition von Blausäure und Aceton leichter von statten gehen als die von Chloroform und Aceton. Es ist dies in der That auch nachgewiesen worden.

Urech¹⁾ fand, dass sich trockenes Blausäuregas mit Aceton vereinigt²⁾, und dass beide Körper nach monatelangem Stehen oder beim Erhitzen in zugeschmolzenen Glasröhren auf 100° in das Acetoncyanhydrin übergehen, das als gelbe syrupöse Flüssigkeit gewonnen wird. Durch meine Versuche hat sich bis jetzt herausgestellt, dass sich Aceton und Chloroform für sich selbst in zugeschmolzenen Röhren bei höheren Temperaturen nicht vereinigen lassen. Hieraus ist ersichtlich, dass die anziehende Kraft des Acetonsauerstoffes wohl hinreicht, das

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. CLXIV, 258.

²⁾ Das zuerst entstehende, locker gebundene Additionsprodukt von Aceton und Blausäure, dessen Siedepunkt gegen 120° liegt und das sich vermittelst Silbernitratlösung vollständig in Aceton und Blausäure spalten lässt, die sich mit dem Silbersalz zu Cyansilber und Salpetersäure umsetzt, ist nachgewiesenermassen nicht das Nitril der Oxyisobuttersäure. Sehr wahr-

Wasserstoffatom der Blausäure abzuspalten, dass dieselbe aber nicht genügend ist, um die das Wasserstoffatom fesselnde Kraft des Trichlormethyls zu überwinden.

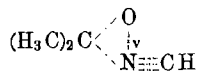
Dass die Salzsäure einen die Addition von Blausäure und Aceton fördernden Einfluss ausübt, ist aus den Arbeiten von Städeler¹⁾ und Urech zu ersehen und wohl dahin zu erklären, dass das Stickstoffatom der Blausäure von der Salzsäure angezogen wird. Diese Anziehung ist in Gegenwart und mit Hilfe von Wasser so mächtig, dass das Stickstoffatom in Form von Ammoniak abgespalten wird. Unter solchen Verhältnissen ist es begreiflich, dass sich der Acetonsauerstoff des Wasserstoffes der Blausäure bemächtigen kann.

Die Addition von Chloroform und Aceton wird selbstverständlich nicht durch Säuren, sondern durch Basen veranlasst werden können. Sobald Kaliumhydroxydpulver in ein Acetonchloroformgemisch eingetragen wird, tritt die Addition unter starker Erwärmung der Flüssigkeiten ein. Hier übt jedenfalls das Aetzkali eine Anziehung auf die Halogenatome aus und es wird dadurch die Affinität des Trichlormethylradikales zum Wasserstoff dermassen abgeschwächt, dass das Acetonsauerstoffatom das so gelockerte Wasserstoffatom aus dem Chloroform abzuspalten vermag.

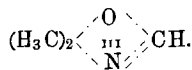
Was nun die Umsetzung des Acetonchloroforms in Oryisobuttersäure anbetrifft, so ist darüber mitzuthellen, dass sich dieselbe schon zu vollziehen beginnt, wenn man dieses Säuretrichlorid mit Wasserdämpfen überdestillirt; wie daraus zu ersehen ist, dass das rückständige Wasser stark sauer reagirt.

Zur Darstellung der Acetonsäure aus dem Acetonchloroform wurden je 2 g dieser Verbindung mit Wasser in Glasröhren eingeschmolzen und drei Stunden lang auf 180° erhitzt. Entnimmt man die Röhren dem Explosionsofen zu früh, so findet man in denselben noch einen Theil des unzersetzten Säurechlorides vor in Form eines

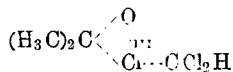
scheinlich bildet sich hier zunächst entweder eine Verbindung der Formel



oder der Formel



Ein diesem Körper verwandtes, locker gebundenes Acetonchloroform der Formel



ist von mir bis jetzt nicht aufgefunden worden.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. CXI, 320.

gelblich gefärbten, krystallinischen Klümpchens. Beim Oeffnen zeigten die Röhren einen geringen Druck, der durch Kohlensäure veranlasst wurde. Die den Röhren entnommene wässrige Flüssigkeit reagirt stark sauer und enthält neben Salzsäure Oxyisobuttersäure, die sich mit Hülfe von Aether der wässrigen Lösung leicht entziehen lässt. Um die Acetonsäure in gut ausgebildeten, langen, dicken Prismen zu gewinnen, vereinige man die Aetherauszüge, verjage den Aether und stelle das zurückbleibende Oel über Chlorcalcium, es scheiden sich alsdann sehr bald die charakteristischen Krystalle der Säure aus, die nach dem Abpressen zwischen Flusspapier meist vollständig rein erscheinen und den richtigen Schmelzpunkt, 79° , zeigen.

Zur vollständigen Beweisführung, dass hier wirklich die Oxyisobuttersäure gewonnen worden ist, wurde das Barytsalz der Säure analysirt. 0.14 g des trockenen Salzes ergaben:

$$0.0945 \text{ g BaSO}_4 = 0.05556 \text{ g Ba} = 39.7 \text{ pCt. Ba}$$

	Gefunden	Berechnet
Ba	39.7	39.9 pCt.

Nachträglich will ich noch bemerken, dass ich bereits eine ganze Reihe von Umsetzungen mit dem Acetonchloroform vorgenommen habe; ich habe auf dasselbe Phosphorpentachlorid, Phenolkalium u. s. w. einwirken lassen und werde nach vollendeten Studien der gewonnenen Verbindungen darüber veröffentlichen.

Freiburg i./B., den 14. August 1882.

447. C. Willgerodt: Ueber Nebenprodukte bei der Darstellung des Acetonchloroforms.

(Eingegangen am 21. Septbr.; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die festen, weissen oder auch gelblich gefärbten Rückstände, die bei der Darstellung von Acetonchloroform nach dem Ausziehen mit Aether hinterbleiben, bestehen aus Chlorkalium, kohlenurem Kalium und aus einem oder auch mehreren Kaliumsalzen organischer Säuren. Zur Gewinnung der letzteren spült man die Salze, sobald sie den Kolben, worin man das Acetonchloroform bereitet, zu sehr anfüllen, mit Wasser in ein grösseres Gefäss und übersättigt dieselben mit Salzsäure; hierbei entweicht die Kohlensäure unter Aufbrausen, die organischen Säuren werden frei und gehen in Lösung, während das Kaliumchlorid zum grössten Theile ungelöst zurückbleibt. Mit Hülfe von Aether lassen sich die organischen Säuren der wässrigsauren Lösung entziehen. Von den vereinigten Aetherauszügen wird der