

603. Ed. Hjelt und V. O. Siven: Ueber symmetrisches Dibromaceton.

(Eingegangen am 25. August; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. Sell.)

Bei einer synthetischen Arbeit bedurften wir nicht unbedeutender Mengen von symmetrischem Dibromaceton. Da dieses Aceton noch wenig bekannt ist, theilen wir einige Beobachtungen über dasselbe mit. Wir haben es durch Oxydation des α -Dibromhydrins, nach O. Aschan's¹⁾ Methode dargestellt, erhalten²⁾. Auf 50 g Dibromhydrin werden 25 g Kaliumbichromat, 40 g Schwefelsäure und 40 g Wasser angewandt. Ein Theil des Hydrins blieb immer unverändert zurück; die Ausbeute des Acetons betrug bei jeder Operation 20—25 pCt. des angewandten Hydrins. Das erhaltene rohe Oel wurde mit Natriumbisulfit umgeschüttelt, unverändertes Hydrin mit Aether entfernt, die Lösung mit Schwefelsäure erwärmt und das ausgeschiedene Oel in Aether aufgenommen. Bei gewöhnlichem Luftdruck lässt sich das Aceton nicht destilliren. Beim verminderten Drucke (38—65 mm) dagegen findet nur ganz geringe Zersetzung statt.

Das Aceton wurde als ein fast farbloses Oel erhalten, das wir nicht zum Erstarren bringen konnten. Völcker³⁾ — der einzige, der diese Verbindung früher dargestellt hat (aus Dijodaceton und Bromsilber, sowie Dichloraceton und Bromkalium), — giebt an, dass es fest wird und bei 24° schmilzt. Wir können diese einander widersprechenden Beobachtungen nicht erklären, wenn wir nicht annehmen wollen, dass unserer Substanz eine geringe Menge eines fremden Körpers beigemischt war. — Eine Brombestimmung gab:

	Gefunden	Berechnet
Br	73.84	74.07 pCt.

Das spezifische Gewicht des einmal destillirten schwach gefärbten Productes haben wir bei 18° gleich 2.167 gefunden.

Das Aceton besitzt einen scharfen Geruch, seine Dämpfe reizen die Schleimhäute stark. Es ist löslich in Aether und Schwefelkohlenstoff.

Für die Bisulfitverbindung, welche perlmutterglänzende Tafeln bildet, wurde die Zusammensetzung $C_3H_4OBr_2 \cdot NaHSO_3 + 1\frac{1}{2} H_2O$ gefunden:

	Gefunden		Berechnet
Na	6.3	6.3	6.7 pCt.
Br	46.4	—	47.3 »

¹⁾ Diese Berichte XXI, 2890.

²⁾ Vorgl. Markownikoff, Ann. Chem. Pharm. 208, 163, u. Aschan l. c.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 192, 96.

Eine sichere Wasserbestimmung konnte nicht gemacht werden, weil die Krystalle neben Wasser auch Aceton verlieren. In 12 Stunden verlor eine in den Exsiccator gestellte Probe 8.3 pCt. an Gewicht (für $1\frac{1}{2}$ Wasser wird 7.78 berechnet). An der Luft verwittern die Krystalle nach und nach. Auch die Bisulfitverbindungen des symmetrischen und unsymmetrischen Dichloracetons krystallisiren mit Wasser, erstere mit $2\frac{1}{2}$, letztere mit $\frac{1}{2}$ Mol.

Prof. Wick hat die Bisulfitverbindung krystallographisch untersucht und theilt hierüber Folgendes mit:

»Tafelförmige Krystalle: $oP \cdot \infty P \cdot P \infty (c.ab.ac)$.

Winkel (approximativ): $ab : \bar{a}b = 79^{\circ}$

$ac : \bar{a}c = 32^{\circ} 40'$

Axenverhältniss: $a : b : c = 0.824 : 1 : 2.69$.

Von den optischen Elasticitätsrichtungen auf c-Plan geht die grössere parallel mit b-, die kleinere mit a-Axe.«

Wird trockenes Ammoniakgas in die ätherische Lösung des Acetons geleitet, so entsteht ein Additionsproduct, $C_3H_4OBr_2, NH_3$, das aber sehr unbeständig ist. Mit alkoholischem Ammoniak und mit Phenylhydrazin reagirt das Aceton heftig. Hydroxylamin bildet ein in feinen Nadeln krystallisirendes Oxim.

Wenn das Aceton mit alkalischen Mitteln behandelt wird, entstehen stark reducirende Lösungen. In Baryumhydrat z. B. löst sich das Aceton schon bei gewöhnlicher Temperatur klar auf. Nach Entfernen des Baryums reducirt die Flüssigkeit Fehling'sche Lösung in der Wärme. Wenn das Aceton selbst mit der alkalischen Kupferoxydlösung erwärmt wird, tritt natürlich auch Reduction ein. In verdünnter Kaliumcarbonatlösung löst sich das Aceton beim Erwärmen langsam auf unter schwacher Braunfärbung. Aus dieser stark reducirenden Lösung erhält man durch Abdampfen und Ausziehen mit Alkohol einen Syrup, welcher schwachen Caramelgeruch besitzt, aber nicht süß schmeckt.

Bei diesen Reactionen entsteht ohne Zweifel das Dioxyaceton (oder dessen Umwandlungsproducte), also einer der stark reducirenden Körper, welche E. Fischer unter den Oxydationsproducten des Glycerins aufgefunden hat.

Helsingfors. Universitäts-Laboratorium.