

Dagegen lässt sich eine Verbindung von Rhodanbaryum mit Methylalkohol ohne Schwierigkeit rein darstellen. 1 Theil wasserfreien Rhodanbaryums löst sich unter bedeutender Erwärmung in etwa 1.3 Theilen Methylalkohol. Lässt man die Lösung freiwillig verdunsten, so scheiden sich allmählich prachtvolle, zolllange, glänzende prismatische Nadeln ab, welche 2 Mol. Methylalkohol im Molekül enthalten.

1.2395 g Substanz, fein gepulvert und rasch abgepresst, verlor beim Erhitzen im Wasserbade 0.2520 g.

Ber. für $\text{Ba}(\text{SCN})_2 \cdot 2 \text{CH}_3\text{OH}$	Gefunden.
2 CH_3OH 20.17	20.33 pCt.

386. J. Tcherniac: Zur Kenntniss des Monochloracetons.

(Eingegangen am 25. Juli.)

[Vorgetragen von Herrn A. Reissert.]

Wie man oben gesehen hat, geht beim Erwärmen des rohen Rhodanacetons mit Wasser im Vacuum öliges Destillat über; dasselbe enthält nur Spuren von Schwefel und Stickstoff, erweist sich dagegen als stark chlorhaltig und geht bei der Destillation zum grössten Theile um 120° über, also nahezu bei derselben Temperatur, wie das angewandte Chloraceton. Die naheliegende Vermuthung jedoch, dass hier unverändertes, der Reaction entgangenes Monochloraceton vorliege, hat sich nicht bestätigt; denn abgesehen davon, dass das Oel den bekannten Geruch des Monochloracetons nicht besitzt, zeigt es auch bei der Behandlung mit Alkalien keine Spur der für das Monochlorderivat so charakteristischen, carminrothen Färbung. Beim Fractioniren verhielt es sich wie ein Gemisch von mindestens zwei, sehr nahe bei einander siedenden Substanzen. Die beiden Hauptfractionen zeigten einen sehr verschiedenen Gehalt an Chlor; der bei $116\text{--}118^\circ$ siedende Theil enthielt 52.60 pCt. Chlor; die Fraction $122\text{--}125^\circ$ dagegen nur 33.32 pCt.; während also der niedrig siedende Theil scheinbar unreines Dichloraceton war (berechnet für $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ 55.87 pCt. Cl.), enthielt das höher siedende Product weniger Chlor, als das Monochloraceton (berechnet für $\text{C}_2\text{H}_5\text{ClO}$ 38.34 pCt. Cl.). Beide Fractionen, besonders aber die höher siedende, besaßen in ausgesprochenem Grade den angenehmen, ätherartigen Geruch, welcher nach Borsche und Fittig dem Dichloraceton zukommen soll¹⁾.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 133, 111. Vergleiche dagegen Ch. Chloëz, Ann. de Chim. et de Phys. (6), 9, 165.

Die vollständige Scheidung des ursprünglichen Oeles durch blosse Destillation zu erwirken, war also wenig Aussicht; dagegen zeigte es sich, dass man es durch Bisulfitlösung in zwei Theile trennen kann, in einen sich mit dem Bisulfit verbindenden und in einen zurückbleibenden, indifferenten. Das Oel wurde daher mit überschüssiger Natronbisulfitlösung von bekanntem Gehalt geschüttelt, wobei es sich unter bedeutender Wärmeentwicklung zum grossen Theile löste, und das Ganze mit viel Aether erschöpft. Die Salzlösung wurde darauf mit der für die angewandte Bisulfitmenge berechneten Quantität Chlorcalcium destillirt:



es wurde ein Oel erhalten, welches vom Wasser getrennt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und fractionirt, schliesslich zum grössten Theile bei 116° , unter 737 mm Druck, übergang. Bei der Analyse erwies es sich als reines Dichloraceton:

Ber. für $\text{C}_3\text{H}_4\text{Cl}_2\text{O}$	Gefunden
Cl 55.87	55.61 pCt.

Das so erhaltene Dichloraceton besass einen zwar etwas stechenden, aber die Schleimhäute keineswegs afficirenden Geruch¹⁾; dieser erinnerte viel mehr an Chloral als an Chloraceton, und war auch nicht angenehm ätherartig, wie Borsche und Fittig von ihrem Dichloraceton behaupten.

Nachdem sich der in Bisulfit lösliche Körper als reines Dichloraceton herausgestellt hatte, wurde die Untersuchung der aus der Salzlösung durch Aether extrahirten Substanz in Angriff genommen; der ätherische Extract wurde getrocknet und der Aether im Wasserbad abdestillirt; der Rückstand ging bei der Destillation hauptsächlich zwischen 120 und 128° über und concentrirte sich nach viermaligem Fractioniren am Siederohr zum grossen Theile bei 123 — 125° (Bar. 737 mm); dass aber keine reine Substanz vorlag, geht aus den Analysen hervor:

Cl	28.67	—	— pCt.
C	—	48.74	48.93 »
H	—	6.86	6.80 »

Die Dampfdichte im Amylalkoholdampf nach V. Meyer ergab 4.478, mit Luft verglichen; berechnetes Moleculargewicht 129.27.

Aus allen diesen Zahlen lässt sich kein einfacher Ausdruck ableiten; am besten passt noch die Formel $\text{C}_3\text{H}_3\text{ClO}$, jedoch ist nicht ersichtlich, wie ein solcher Körper aus dem Atomcomplex des Acetons hervorgehen kann. Es wird wohl bei einer grösseren Menge später gelingen, den Körper rein genug darzustellen, um seine Natur mit

¹⁾ S. Ch. Chloëz, loco cit.

Sicherheit feststellen zu können. Auf einen Punkt möge jedoch schon jetzt aufmerksam gemacht werden: dieser Körper besitzt, frisch dargestellt, in hohem Grade den angenehm ätherartigen Geruch, von dem bereits die Rede gewesen ist. Es ist also sehr wahrscheinlich, dass hier das wohlriechende Princip des Borsche und Fittig'schen Dichloracetons isolirt vorliegt¹⁾.

Unternimmt man es nun, die gefundenen Thatsachen für die Kenntniss des Monochloracetons zu verwerthen, so gelangt man zu einem ganz unerwarteten Ergebniss: das Monochloraceton wie es nach Barbaglia erhalten wird, dem Verfahren welches für die Darstellung grösserer Mengen allein in Betracht gezogen werden kann, ist, der allgemeinen Meinung entgegen, keine einheitliche Substanz, sondern ein ziemlich complicirtes Gemisch; und zwar darf man nicht meinen, dass die fremden Beimengungen proportional unbedeutend sind; es können dieselben im Gegentheil, selbst bei einem sorgfältigst dargestellten Präparate über 15 pCt. der Gesamtmenge ausmachen.

Ich habe mich durch diese überraschende Wahrnehmung veranlasst gesehen, sowohl in meinem ursprünglichen Präparate das Chlor wieder zu bestimmen, als auch die Producte anderer Darstellungen auf ihren Chlorgehalt zu untersuchen; das Resultat war stets dasselbe, für die Formel C_3H_5ClO genau stimmend:

Ber. für C_3H_5ClO	Gefunden	
38.34	38.39	38.61 pCt.

Damit der Chlorgehalt der Präparate, trotzdem das chlorreichere Dichloraceton unter den isolirten Beimengungen vorherrscht, nicht merklich höher ausfalle, müssen die ersteren eine gewisse Menge Aceton enthalten; nun habe ich zwar im flüchtigen Destillate vom rohen Rhodanaceton immer nur sehr wenig Aceton gefunden, aber dies kann, der Natur der Operationen nach: Abdampfen im Wasserbade und Destillation im Vacuum, keineswegs befremden; das Aceton muss unter diesen Bedingungen theilweise mit dem Aether übergehen theilweise sich im Vacuum verflüchtigen. Auffallend bleibt es jedenfalls, dass ein solches Gemisch gerade denselben Chlorgehalt besitzen soll, wie das Monochloraceton; in Wirklichkeit aber wird ein Dilemma geklärt, dessen entgegengesetzter, zum Mindesten ebenso auffälliger Schluss jetzt richtig gestellt wird, es war nämlich bis jetzt gar nicht einzusehen, warum bei der Einwirkung von Chlor auf überschüssiges Aceton, bei welcher doch bekanntermaassen mehrfach gechlorte Acetone und polymeres Dichloraceton entstehen, gerade vom einfachen Dichloraceton gar

¹⁾ Dass das Dichloraceton von Borsche und Fittig einen chlorärmeren Körper enthalten habe, geht aus der von denselben mitgetheilten Analyse hervor; sie fanden 53 statt 55.87 pCt. Chlor.

keine Spur gebildet werden sollte; denn nur im letzteren Falle könnte man annehmen, dass das Monochloraceton kein Biderivat enthalte; war aber das Dichloraceton einmal gebildet, so musste es natürlich, wegen der Uebereinstimmung der Siedepunkte, mit dem Monochloraceton zusammen übergehen und konnte durch blosse Fractionirung nicht getrennt werden.

Aus dem Vorhergehenden folgt auch, dass Monochloraceton und Rhodanbaryum sich bei gewöhnlicher Temperatur quantitativ umsetzen, denn bestimmt man einerseits die Ausbeute an Rhodanaceton und zieht man andererseits die wegfallenden indifferenten Substanzen in Betracht, so kommt man zu dem Schluss, dass das ganze Monochloraceton, ohne Verlust und ohne Nebenreactionen, in Rhodanaceton umgewandelt sein müsse. Das Rhodanbaryum aber wird sich voraussichtlich, seiner selectionirenden Wirkung wegen, dazu verwenden lassen, um sowohl im Chloraceton den effectiven Gehalt an Monochlorderivat zu ermitteln, als auch um aus dem Dichloraceton einen etwaigen Gehalt an Monochlorproduct entfernen zu können.

387. Victor Meyer und Wilhelm Wachter: Ueber Jodosenbenzoëssäure.

(Eingegangen am 8. August.)

Löst man Orthojodbenzoëssäure in rauchender Salpetersäure, so findet Erwärmung statt. Kocht man zur Vollendung der Reaction einige Augenblicke auf, lässt erkalten und giesst in Wasser, so scheidet sich eine Säure aus, die man durch einmaliges Umkrystallisiren aus siedendem Wasser rein erhält. Zumal aus verdünnter Lösung — bei Anwendung von dreimal so viel kochendem Wasser, als zur Lösung erforderlich ist — gewinnt man sie in sehr hübschen, atlasglänzenden Blättchen, während sie aus concentrirter heisser Lösung in Krystallkörnern niederfällt. Die Säure ist stickstofffrei und enthält ein Atom Sauerstoff mehr als die Jodbenzoëssäure, wie folgende Analysen zeigen:

Ber. für $C_7H_5JO_3$		Gefunden		
C	31.8	31.5	—	— pCt.
H	1.9	2.6	—	— „
J	48.1	47.89	48.60	48.05 „

Die Verbrennungen gelingen nur bei Vorlegung mehrerer Silberspiralen, da sonst, selbst bei Anwendung einer sehr langen Schicht von chromsaurem Blei, freies Jod übergeht. — Die Säure schmilzt