

Diese Verbindung ist von Perkin und Dappa seiner Zeit aus dem Dijodacetessigester erhalten, aber nicht näher untersucht worden, sodass nicht einmal ihr Schmelzpunkt bekannt war. Sie löst sich unter Aufbrausen in den kohlen sauren Alkalien, ohne Zersetzung zu erleiden.

Die Bildung der Dijod- und Trijodessigsäure aus Malonsäure lässt sich am besten unter der Annahme erklären, dass zunächst Dijodmalonsäure, $C_2J_2(COOH)_2$, entsteht, welche im weiteren Verlaufe der Reaction, in Folge ihrer Unbeständigkeit, entweder Kohlensäure verliert oder durch fortgesetzte Einwirkung der Jodsäure in der Kälte in Trijodessigsäure verwandelt wird. Aus fertig gebildeter Dijodessigsäure lässt sich nach meinen Beobachtungen keine Trijodessigsäure erhalten.

Zum Schluss möchte ich die wichtigsten Eigenschaften der Jodessigsäuren zusammenstellen:

	Farbe	Schmelzpunkt
Monojodessigsäure . . .	Farblos	84°.
Dijodessigsäure . . .	Hellgelb	110°.
Trijodessigsäure . . .	Tiefgelb	150°.

Die Trijodessigsäure ist unter allen halogenirten Derivaten der Essigsäure die wenigst beständige Verbindung und dies erklärt auch, weshalb man bisher nicht ihrer habhaft werden konnte. Ihre Auf findung lässt daher die Entdeckung anderer interessanter Jodderivate durch die von mir angewandte Reaction vorhersehen.

Bologna, Chemisches Laboratorium der Universität, den 4. März 1893.

116. Paul Fritsch: Ueber die Chlorirung des Acetons¹⁾.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 4. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

Vor einiger Zeit gelangte Tscherniac²⁾ zu dem Ergebniss: »dass das Monochloraceton, wie es nach Barbaglia erhalten wird, dem Verfahren, welches für die Darstellung grösserer Mengen allein in Betracht gezogen werden kann, der allgemeinen Meinung entgegen keine einheitliche Substanz, sondern ein ziemlich complicirtes Gemisch sei.«

¹⁾ Das Verfahren zur Darstellung von Monochloraceton ist zum Patent angemeldet worden.

²⁾ Diese Berichte 25, 2331.

Die gleiche Beobachtung habe ich schon vor einigen Jahren gemacht. Ich verfuhr bei der Chlorirung des Acetons insofern abweichend von Barbaglia's Angaben, als ich, um der Entstehung von Dichloraceton möglichst vorzubeugen, nicht bis zur Gewichtszunahme um zwei Drittel, sondern nur bis zu einer solchen um die Hälfte vom angewandten Aceton Chlor einleitete. Die Hauptfraction von 119—120° ergab 33.72 und 34.05 pCt. Cl, während Monochloraceton 38.38 pCt. Cl erfordert.

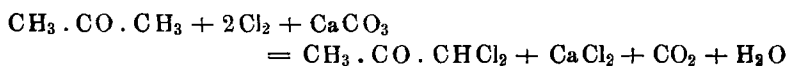
Ich halte es für zweifellos, dass das Deficit im Chlorgehalt durch eine Beimischung von Mesityloxyd bedingt ist, welches bekanntlich durch Einwirkung von Salzsäuregas auf Aceton entsteht.

Bereits im Sommer 1888 fand ich in Prof. Wislicenus' Laboratorium in Leipzig, dass man durch Zusatz von gepulvertem Marmor die condensirende Wirkung der Salzsäure während der Chlorirung des Acetons beseitigen kann.

Man verfährt zweckmässig in der Weise, dass man zu dem Aceton vor oder während der Chlorirung Marmor giebt und zwar etwa ein Drittel vom Gewicht des angewandten Acetons. Während der Chlorirung lässt man langsam Wasser zutropfen, um das entstehende Chlorcalcium in Lösung zu bringen; zur Kühlung genügt fließendes Wasser. Die Chlorirung wird unterbrochen, noch ehe aller Marmor aufgebraucht ist; dann lässt man bei mässiger Wärme noch so lange stehen, bis die Kohlensäureentwicklung aufgehört hat.

Das Chlorirungsproduct bildet zwei Schichten; die untere stellt eine wässrige Chlorcalciumlösung dar, welche den kleineren Theil des unangegriffenen Acetons enthält; die obere besteht aus Aceton und Monochloraceton. Durch fractionirte Destillation erhält man aus letzterer reines Monochloraceton, bei 118—120° siedend.

Setzt man dem Aceton soviel Marmor zu, als die Gleichung



erfordert, und leitet so lange Chlor ein, bis der Marmor nahezu verbraucht ist, so gewinnt man etwa 90 pCt. eines Gemisches von Mono- und Dichloraceton, bei 118—120° siedend, und etwa 10 pCt. symmetrisches Dichloraceton vom Schmelzpunkt 44°.

Wird reines Monochloraceton bei Wasserbadhitze im Sonnenlicht so lange chlorirt, als noch Chlor aufgenommen wird, so entsteht als Hauptproduct Pentachloraceton, bei etwa 190—195° siedend.

Ausführlichere Angaben über die Einwirkung von Chlor auf Aceton sollen später veröffentlicht werden.

Ludwigshafen a. Rh., den 2. März 1893.