

kleiner werden, aber dann fast konstant bleiben, auch wenn die Verdünnung von $\frac{1}{4}$ -normal auf $\frac{1}{16}$ -normal getrieben wird. Dies entspricht vollkommen der elektrolytischen Dissoziation der Salze, welche von einer gewissen Verdünnung an konstant bleiben muß, nämlich wenn sie ihren Maximalwert erreicht hat. Die kleinen Änderungen von K für weitere Verdünnungen der Lösungen müssen der Wirkung des Wassers nach Gleichung a) zugeschrieben werden.

Macht man das Molekularverhältnis $\frac{\text{Säure}}{\text{Base}}$ größer als 1, so bringt man überschüssige Cl' - und H' -Ionen in die Flüssigkeit und gelangt zu dem Fall von Lösungen mit einem gemeinsamen Ion. Die Dissoziation des Salzes wird zurückgedrängt, und dementsprechend vermindert sich auch die Geschwindigkeit der Hydrolyse. Gebraucht man die Säure nicht nur im Überschuß, sondern auch in starker Konzentration, so hat man eine weitere Verminderung der Hydrolysierungsgeschwindigkeit, und aus den Versuchen von Kohlrausch ist bekannt, daß die Dissoziation der Salzsäure bei 18° von 142 auf 278 steigt, wenn die Konzentration von fünffachnormal auf normal sinkt. Durch die mitgeteilten Versuche scheint also die Beziehung zwischen der Hydrolyse der Basen und ihrer elektrolytischen Dissoziation bewiesen zu werden. Fernere Versuche, in nicht dissoziierenden Lösungsmitteln und mit anderen Säuren, sollen zeigen, ob diese Beziehung tatsächlich in allen Fällen besteht.

Turin, Pharmazeutisch-chemisches und toxikologisches Institut der Universität.

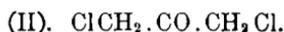
474. Theodor Posner und Karl Rohde:

Über das sogenannte Pseudo-dichloraceton, ein angebliches Isomeres des symmetrischen Dichloracetons.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Greifswald.]

(Eingegangen am 14. August 1909.)

Wenn man die ziemlich umfangreiche Literatur über Chlorsubstitutionsprodukte des Acetons durchsieht, so findet man namentlich über dichlorierte Acetone eine Reihe von Angaben, die sich widersprechen. Es leiten sich vom Aceton naturgemäß zwei Dichlorsubstitutionsprodukte ab, die als *unsymmetrisches* (I) und *symmetrisches* (II) *Dichlor-aceton* zu bezeichnen sind.



Die erste Beschreibung eines Dichloracetons stammt von Fittig¹⁾, der ein solches vom Sdp. 120.5° durch direkte Chlorierung von Aceton darstellte und dessen einfache Molekulargröße und seine Ketonatur feststellte. Dasselbe Dichloraceton ist dann noch von zahlreichen Chemikern²⁾ untersucht und namentlich durch die Arbeiten von Mulder, Conrad, V. Meyer und Janny, sowie Wittorf zweifellos als das *unsymmetrische Dichlor-aceton* erkannt worden.

Ein zweites Dichloraceton erhielten zuerst Glutz und Fischer³⁾. Dies bei 170—171° siedende Produkt mußte nach seiner Bildung bei der Oxydation von α -Dichlorhydrin *symmetrisches Dichlor-aceton* sein. Markownikoff⁴⁾ bewies durch Darstellung einer Bisulfidverbindung die Ketonatur auch dieses Körpers und fand außerdem, daß derselbe bei gewöhnlicher Temperatur zu rhombischen Tafeln erstarrt und den Schmp. 43° besitzt. Trotzdem hiernach die Konstitution der beiden Dichloracetone sicher festzustehen schien, gibt Barbaglia⁵⁾, der das Markownikoffsche Produkt vom Schmp. 44° auch durch direkte Chlorierung von Aceton erhielt, bald darauf an, diese Verbindung sei ein dimolekulares Produkt, daß durch Polymerisation des bei 120° siedenden Dichloracetons entstanden sei. Dieser Ansicht stimmte Bischoff⁶⁾ bei, der außerdem noch ein von Mulder⁷⁾ erhaltenes Produkt vom Sdp. 135—140° für ein zweites Polymeres des Fittigschen Dichloracetons erklärte, den Markownikoffschen Körper aber von dem von Barbaglia erhaltenen als verschieden und als ein Polymeres des symmetrischen Dichloracetons von Glutz und Fischer ansah.

Auch Grabowski⁸⁾ erhielt bei der Chlorierung von Aceton neben dem asymmetrischen Dichloraceton vom Sdp. 120° ein Pro-

¹⁾ Fittig, Ann. d. Chem. **110**, 40 [1859].

²⁾ Fittig und Borsche, Ann. d. Chem. **133**, 112 [1864]; Mulder, Ztschr. f. Chem. **1868**, 51; Zimmermann und Zotta, Ann. d. Chem. **159**, 248 [1871]; Glutz und Fischer, Journ. f. prakt. Chem. [2] **4**, 51; Jahresber. **1871**, 531; Mulder, diese Berichte **5**, 1007 [1872]; Theegarten, diese Berichte **6**, 897 [1873]; Bischoff, diese Berichte **8**, 1332 [1875]; Grabowski, diese Berichte **8**, 1438 [1875]; Conrad, Ann. d. Chem. **186**, 235 [1877]; Meyer und Janny, diese Berichte **15**, 1165 [1882]; Fritsch, Ann. d. Chem. **279**, 310 [1894]; Wittorf, *Jk.* **32**, 88; Zentralbl. **1900**, II, 29.

³⁾ Glutz und Fischer, Journ. f. prakt. Chem. [2] **4**, 51; Jahresber. **1871**, 531.

⁴⁾ Markownikoff, diese Berichte **6**, 1210 [1873].

⁵⁾ Barbaglia, diese Berichte **7**, 468 [1874].

⁶⁾ Bischoff, diese Berichte **8**, 1332 [1875].

⁷⁾ Mulder, diese Berichte **5**, 1007 [1872].

⁸⁾ Grabowski, diese Berichte **8**, 1438 [1875].

dukt vom Sdp. 130—140°, das bei wiederholter Destillation schließlich bei 120° siedete, und das er ebenfalls für ein polymeres Dichloracetone und mit dem von Mulder, irrtümlich aber auch mit dem von Barbaglia und Markownikoff beschriebenen als identisch ansah.

Das bei gewöhnlicher Temperatur feste Dichloracetone ist dann ebenfalls von verschiedenen Forschern¹⁾ näher untersucht worden. Es wurde, außer nach der Methode von Glutz und Fischer, noch aus Dijodacetone mit Chlorsilber (Völker), aus Dichlorpropylen und unterchloriger Säure (Henry), durch Chlorierung von Acetone (Cloeze, Fritsch) und aus α -Chlor- γ -äthoxyacetessigester mit Salzsäure (Erlenbach) erhalten. Die Angaben der verschiedenen Chemiker über Schmelzpunkt und Siedepunkt schwanken nur innerhalb enger Grenzen (41—44°; 169—173°). Namentlich Völker und Fritsch erklären daher alle diese Produkte für identisch und seher dieselben als *symmetrisches Dichloracetone* an, indem sie gleichzeitig nachweisen, daß die sogenannten *polymeren Dichloracetone*²⁾ nicht existieren.

Hiernach könnte die Frage nach der Konstitution der bekannten Dichloracetone für geklärt gelten, wenn nicht zwei Literaturangaben mit dieser Auffassung in Widerspruch ständen. Cloeze³⁾ glaubte nämlich durch das Studium der Einwirkung von Brom auf Dichloracetone bewiesen zu haben, daß zwar das von Völker aus Dijodacetone erhaltene Produkt wirkliches *symmetrisches Dichloracetone* sei, daß aber das aus Dichlorhydrin dargestellte Präparat eine andere Konstitution besitze. Er bezeichnet diese Verbindung als *Pseudo-dichloracetone* und erteilt ihm die Konstitution $\text{ClCH}_2\text{.CH.}\overset{\text{O}}{\text{CHCl}}$. Diese Ansicht erhielt

eine Stütze dadurch, daß der eine von uns⁴⁾ bei Gelegenheit einer anderen Untersuchung aus dem durch Oxydation von α -Dichlorhydrin erhaltenen Dichloracetone mit Phthalimidkalium ein *Diphthalimidoacetone* vom Schmp. 220° gewann, während er früher⁵⁾ gemeinschaftlich mit Gabriel durch Kondensation von α -Dichlorhydrin mit Phthal-

¹⁾ Völker, Ann. d. Chem. **192**, 93 [1878]; Hörmann, diese Berichte **13**, 1706 [1880]; Grimaux, Adam. Bl. [2] **36**, 19 [1881]; Markownikoff, Ann. d. Chem. **208**, 349 [1881]; Henry, Compt. rend. **94**, 1428 [1882]; Cloeze, Ann. chim. phys. [6], **9**, 166, 173 [1886]; Erlenbach, Ann. d. Chem. **269**, 18 [1892]; Fritsch, Ann. d. Chem. **279**, 310 [1894]; Posner, diese Berichte **32**, 1242 [1899]; Smirnoff, *Ж.* **35**, 854; Zentralbl. **1904**, I, 576.

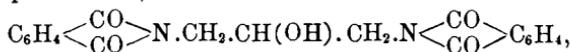
²⁾ Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie, 3. Aufl. I, 986, Ergänzungsband I, 502.

³⁾ Cloeze, Ann. chim. phys. [6] **9**, 166, 173 [1886].

⁴⁾ Posner, diese Berichte **32**, 1242 [1899].

⁵⁾ Gabriel und Posner, diese Berichte **27**, 1042 [1894].

imidkalium und nachfolgende Oxydation des so entstehenden Oxytrimethylendiphthalimids,



ein Diphthalimidoaceton vom Schmp. 268° erhalten hatte. Da letztere Verbindung nach ihrer Darstellung das wahre *Diphthalimidoaceton* sein mußte, sah er in Übereinstimmung mit Cloez das aus Dichlorhydrin gewonnene Dichloraceton als *Pseudo-dichloraceton* und das entsprechende Diphthalimidoprodukt als *Pseudo-diphthalimidoaceton*

von der Konstitution $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{CO} \end{array} \right\rangle \text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \underset{\text{O}}{\text{CH}} \cdot \text{CH} \cdot \text{N} \left\langle \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{CO} \end{array} \right\rangle \text{C}_6\text{H}_4$ an,

ohne indessen diese Frage näher zu untersuchen.

Zur Aufklärung der vorhandenen Widersprüche haben wir uns nunmehr von neuem dem Studium der beiden angeblich isomeren Dichloracetone zugewandt¹⁾, und zwar, wie vorausgeschickt werden möge, mit dem Resultat, daß das sogenannte *Pseudo-dichloraceton*, sowie *Pseudo-diphthalimidoaceton* nicht existieren, und daß in der Tat sowohl durch Oxydation von α -Dichlorhydrin als auch durch Chlorierung von Aceton ein und dasselbe *symmetrische Dichloraceton* entsteht, das zweifellos ein echtes Keton ist, mit Phthalimidkalium aber nicht in der von dem einen von uns angenommenen Weise reagiert, sondern nur Phthalimid liefert.

Die durch Chlorierung von Aceton und durch Oxydation von α -Dichlorhydrin entstandenen Dichloracetone wurden sorgfältig mit einander verglichen und als in jeder Beziehung gleich gefunden. Zur Bestätigung der wahren Ketonnatur wurde neben der Wiederholung des schon von Markownikoff durch Darstellung einer Bisulfitverbindung geführten chemischen Beweises das optische Verhalten beider Präparate untersucht. Beide Präparate ergaben für das molekulare Brechungsvermögen wie für die Dispersion Werte, die ebenfalls die wahre Ketonnatur der Verbindungen zeigen. Aus der Identität beider Präparate geht außerdem zweifellos hervor, daß bei der direkten Chlorierung von Aceton neben *unsymmetrischem* auch *symmetrisches Dichloraceton* entsteht. Die früher von Barbaglia²⁾ und Bischoff³⁾ und dann viel später wieder von Cloez⁴⁾ ausgesprochene Ansicht, daß das durch direkte Chlorierung von Aceton entstehende

¹⁾ Die Anregung zu dieser erneuten Untersuchung gab — veranlaßt durch die Arbeiten der Beilstein-Redaktion — Hrn. Prof. Paul Jacobson, dem ich auch an dieser Stelle verbindlichst dafür danke. Posner.

²⁾ Barbaglia, diese Berichte 7, 468 [1874].

³⁾ Bischoff, diese Berichte 8, 1332 [1875].

⁴⁾ Cloez, Ann. chim. phys. [6] 9, 166, 173 [1886].

Dichloraceton vom Schmp. 44° ein *polymeres unsymmetrisches Dichlor-aceton* sei, ist damit als irrtümlich bewiesen. In der Literatur sind also die *polymeren Dichlor-acetone*, sowie das *Pseudo-dichloraceton* von Cloez zu streichen.

Das *symmetrische Diphthalimido-aceton* von Gabriel und Posner¹⁾ wurde von neuem dargestellt und analysiert. Außerdem wurde die wahre Ketonnatur dieses Körpers durch seine Überführung in ein Oxim bewiesen. Das sogenannte *Pseudo-diphthalimidoaceton* des einen von uns²⁾ konnte trotz zahlreicher Versuche nicht wieder dargestellt werden, vielmehr konnte bei der Einwirkung von reinem symmetrischem Dichloraceton auf Phthalimidkalium nur Phthalimid erhalten werden. Da noch eine reichliche Menge des alten Präparats von vermeintlichem Pseudo-diphthalimidoaceton in unserm Besitz war, konnten wir schließlich nachweisen, daß in dieser Substanz ein durch Kristallisation nicht weiter trennbares Gemisch von echtem Diphthalimidoaceton mit Phthalimid vorlag. Offenbar war zu seiner Darstellung ein Dichloraceton verwandt worden, das noch gewisse Mengen von α -Dichlorhydrin enthielt. Letzteres hatte mit dem Phthalimidkalium Oxytrimethyldiphthalimid (s. oben), ersteres Phthalimid gebildet, und bei der dann zur Entfernung von Oxytrimethyldiphthalimid eingeschalteten Oxydation war so ein Gemisch von Diphthalimidoaceton und Phthalimid entstanden. Das sogenannte *Pseudo-diphthalimidoaceton* ist demnach ebenfalls aus der Literatur zu streichen.

Experimenteller Teil.

A. Dichlor-aceton.

1. *s*-Dichlor-aceton durch direkte Chlorierung von Aceton.

Nach der Angabe von Fritsch³⁾ wurde 1 kg Aceton unter anfänglicher Kühlung chloriert, indem nach und nach 1500 g Schlemmkreide (an Stelle des von Fritsch angewandten Marmors) und 1750 g Wasser zugesetzt wurden. Nach 14-tägigem Einleiten von Chlor unter Ausschluß direkten Sonnenlichtes wurde die von der Chlorkalciumlösung getrennte Ölschicht mit wenig Wasser gewaschen und fraktioniert. Nach dem Abdestillieren des unveränderten Acetons ging die Hauptmenge des zurückgebliebenen Öls bis 125° über und ergab bei weiterer Reinigung das *unsymmetrische Dichloraceton* vom Siedepunkt 118—120°. Ein ziemlich kleiner Teil des Öls destillierte bei 160—178° und ergab durch wiederholtes Fraktionieren ein bei 167

¹⁾ Gabriel und Posner, diese Berichte **27**, 1042 [1894].

²⁾ Posner, diese Berichte **32**, 1242 [1899].

³⁾ Fritsch, Ann. d. Chem. **279**, 316 [1894].

—175° siedendes Öl, das beim Stehen im Eisschrank krystallinisch erstarrte. Die ausgeschiedenen Krystalle wurden durch Absaugen und Aufpressen auf porösen Ton getrocknet und bildeten nun ein schneeweißes, bei 172.6—173° (748 mm Barometerstand, Faden ganz im Dampf) siedendes, sofort wieder erstarrendes und bei 43° schmelzendes Präparat. $D_4^{46} = 1.3843$. Die optische Prüfung ergab folgende Werte ¹⁾:

$$n_C^{46} = 1.46927. \quad n_D^{46} = 1.47223. \quad n_F^{46} = 1.47872.$$

$$M_\alpha = 25.57 \text{ (K:25.86)}, \quad M_D = 25.71 \text{ (K:25.99)}, \quad M_\beta = 26.00,$$

$$n_{G'}^{46} = 1.4846.$$

$$M_\gamma = 26.28 \text{ (K:26.56)}.$$

$$M_\gamma - M_\alpha = 0.708 \text{ (K:0.702, O:0.625)}.$$

2. *s*-Dichlor-aceton durch Oxydation von α -Dichlorhydrin.

Die Oxydation von α -Dichlorhydrin wurde zuuächst nach der Angabe von Hörmann ²⁾ ausgeführt, ergab aber nur sehr geringe Ausbeuten (ca. 6 % der Theorie) an Dichloraceton. Ziemlich rationell ließ sich die Oxydation folgendermaßen gestalten. Das bei dem Hörmannschen Verfahren erhaltene Destillat wird mit Äther geschüttelt und die ätherische Schicht durch Ausschütteln mit Bisulfitlauge von Dichloraceton und dann durch Abdestillieren auf dem Wasserbad von Äther befreit. Das übrig bleibende Öl wird sofort wieder der Oxydation unterworfen und so immer weiter bis zur Aufarbeitung des ganzen Dichlorhydrins. Die gesamten Bisulfit-Ausschüttelungen erstarren in der Kälte meist zu einem Krystallbrei. Wenn nötig, muß die Krystallisation durch Impfen angeregt werden. Die abgesaugte Bisulfitverbindung (oder beim Ausbleiben der Krystallisation im Notfall auch die ganze Bisulfitlösung) wird mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt und abdestilliert. Das Destillat liefert durch Ausäthern und Verdampfen des Äthers ein Öl, das im Eisschrank krystallinisch erstarrt. Die durch Abpressen getrockneten Krystalle schmolzen bei 42—43° und destillierten innerhalb eines Grades (168—169° bei 723 mm); sie lieferten so ein reines, schneeweißes, bei 173—173.4° (759 mm Barometerstand; Faden ganz im Dampf) siedendes, sofort wieder erstarrendes und bei 43° schmelzendes Produkt. $D_4^{46} = 1.3809$. Die optische Prüfung ergab folgende Werte ¹⁾.

¹⁾ Die theoretischen Werte sind in Klammern beigefügt, und zwar bedeutet K den für die Ketonform, O den für die oxydische Pseudoform berechneten Wert.

²⁾ Hörmann, diese Berichte 13, 1706 [1880].

$$\begin{aligned}
 n_C^{46} &= 1.46810. & n_D^{46} &= 1.47144. & n_F^{46} &= 1.47763. \\
 M_\alpha &= 25.57 \text{ (K: 25.86)}. & M_D &= 25.72 \text{ (K: 25.99)}. & M_\beta &= 26.03. \\
 n_G^{46} &= 1.48361. \\
 M_\gamma &= 26.30 \text{ (K: 26.56)}. \\
 M_\gamma - M_\alpha &= 0.725 \text{ (K: 0.702; O: 0.625)}.
 \end{aligned}$$

3. Identität und Konstitution der beiden Dichlor-acetone.

Abgesehen von der bei beiden Präparaten konstatierten Bildung einer krystallinischen Natriumbisulfidverbindung zeigen auch die bei der optischen Untersuchung erhaltenen Konstanten deutlich die Ketonatur beider Präparate. Zwar liegen die für die Mol.-Refraktionen erhaltenen Größen zwischen den für die Ketoformel $\text{ClCH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Cl}$ und den für die Oxyformel $\text{Cl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CHCl}$ berechneten Werten,



doch liegen sie stets dem Ketonwert wesentlich näher. Bestätigt wird dies Resultat durch die weiter unten mitgeteilte optische Untersuchung des α -Dichlorhydrins. Ganz sicher geht die Ketonatur aus den Werten $M_\gamma - M_\alpha$ für die Moldispersion hervor.

	M_α	M_D	M_γ	$M_\gamma - M_\alpha$
Gef. für 1	25.57	25.71	26.28	0.708
Gef. für 2	25.57	25.72	26.30	0.725
Ber. K ¹⁾	25.86	25.99	26.56	0.702
Ber. O ¹⁾	25.19	25.39	25.32	0.625

Die Identität der beiden, auf verschiedenem Wege erhaltenen Präparate geht aus den übereinstimmenden optischen Konstanten und aus dem gleichen spezifischen Gewicht, Schmelzpunkt und Siedepunkt hervor. Die Identität wurde schließlich noch dadurch erwiesen, daß ein Gemisch der beiden auf verschiedenem Wege gewonnenen Präparate, genau wie die Einzelpräparate, bei 43° schmolz.

	D_4^{46}	Schmelzpunkt	Siedepunkt
Gef. für 1	1.3843	43°	$172.6 - 173^\circ$ (748 mm)
Gef. für 2	1.3809	43°	$173 - 173.4^\circ$ (759 mm)

¹⁾ Die theoretischen Werte sind in Klammern beigelegt und zwar bedeute: K den für die Ketoform O den für die oxydische Pseudof orm berechneten Wert.

4. *Optisches Verhalten des α -Dichlor-hydrins und des Epichlorhydrins.*

Da der bei der Berechnung der theoretischen Werte der vorstehend mitgeteilten optischen Konstanten für jedes Chloratom eingesetzte Wert der Atomrefraktion aus einem ziemlich kleinen experimentellen Material berechnet ist, erschien es nicht zwecklos, seine Richtigkeit noch an einer ähnlichen Substanz von zuverlässig bekannter Konstitution nachzuprüfen. Es wurde käufliches α -Dichlorhydrin durch mehrfache fraktionierte Destillation sorgfältig gereinigt und aus der konstant siedenden Substanz ein kleiner mittlerer Anteil optisch untersucht. $D_4^{17} = 1.3506$.

$$n_C^{16.9} = 1.477126. \quad n_D^{16.9} = 1.480245. \quad n_F^{16.9} = 1.485924.$$

$$M_\alpha = 27.00 (27.25). \quad M_D = 27.15 (27.33). \quad M_\beta = 27.42.$$

$$n_G^{16.9} = 1.49108.$$

$$M_\gamma = 27.67 (27.95).$$

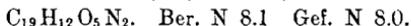
$$M_\gamma - M_\alpha = 0.670 (0.703).$$

Die Werte für die Molrefraktionen sind demnach auch hier durchweg um etwa 0.2—0.3 niedriger gefunden worden, als die Theorie erfordert, zeigen also die gleiche Abweichung, wie die für die Dichloracetone gefundenen Konstanten, wenn man sie mit den für die Ketonformel berechneten Werten vergleicht, während der oxydischen Pseudoformel gegenüber die Abweichung einmal wesentlich höher, dann aber auch nach der anderen Seite hin gerichtet wäre.

5. *s-Diphthalimido-aceton durch Oxydation von β -Oxytrimethylen-diphthalimid.*

Die Darstellung des s-Diphthalimidoacetons verlief genau in der von Gabriel und Posner¹⁾ angegebenen Weise und lieferte ein Produkt vom Schmp. 268° (angegeben 264—268°), dessen Zusammensetzung durch eine erneute Stickstoffbestimmung bestätigt wurde.

0.1674 g Sbst.: 11.8 ccm N (21°, 768 mm).



Die Ketonatur dieser Verbindung geht daraus hervor, daß dieselbe ein Oxim bildet. Man löst 0.8 g Hydroxylaminchlorhydrat in 4 ccm Wasser und setzt 1.5 g calcinierte Soda und sodann 200 ccm Alkohol zu. Nach kurzem Erwärmen wird die klare Hydroxylaminlösung von dem abgeschiedenen Kochsalz abgegossen und mit 1 g Diphthalimidoaceton 5 Stunden am Rückflußkühler gekocht, bis alles Diphthalimidoaceton in Lösung gegangen ist. Verdünnt man dann die Lösung um das Doppelte mit Wasser und säuert schwach mit Salz-

¹⁾ Gabriel und Posner, diese Berichte 27, 1042 [1894].

säure an, so scheiden sich beim Erkalten farblose Krystalle ab, die nach dem Waschen mit Wasser und mit Alkohol bei 217° schmelzen und in allen heißen Lösungsmitteln ziemlich leicht löslich sind. Wie die Analyse zeigt, liegt das *Oxim des s-Diphthalimido-acetons* vor.

0.1292 g Sbst.: 12.6 ccm N (17°, 768 mm).

$C_{19}H_{13}O_5N_3$. Ber. N 11.6. Gef. N 11.4.

6. Einwirkung von Phthalimidkalium auf reines s-Dichlor-aceton.

Zunächst wurde die Einwirkung von Phthalimidkalium auf Dichloraceton genau in der früher von dem einen von uns¹⁾ geschilderten Weise, aber unter Verwendung von reinem, krystallinischem Dichloraceton wiederholt, wobei schon in der Kälte deutliche Reaktion eintrat. Die fast schwarze Masse ergibt beim Umkrystallisieren aus Eisessig nur farblose Krystalle vom Schmp. 229°, die in Natronlauge vollkommen löslich und hiernach wie nach der Analyse *Phthalimid* sind.

0.1408 g Sbst.: 11.5 ccm N (17°, 763 mm).

$C_8H_5O_2N$. Ber. N 9.5. Gef. N 9.5.

Dieselbe Reaktion wurde dann in verschiedenster Weise mit den verschiedensten Lösungsmitteln und bei den verschiedensten Temperaturen wiederholt, aber stets resultierte nur Phthalimid. Letzteres reagiert, wie besondere Versuche zeigten, auch bei hoher Temperatur nicht weiter mit Dichloraceton, und als Phthalimidsilber unter völligem Ausschluß von Feuchtigkeit mit einer ätherischen Lösung von Dichloraceton erhitzt wurde, trat auch nach langer Zeit keine Reaktion ein.

7. Untersuchung des vermeintlichen Pseudo-diphthalimidoacetons.

Zunächst wurde versucht, das früher von dem einen von uns¹⁾ angegebenen Pseudo-diphthalimidoaceton wieder zu erhalten, indem α -Dichlorhydrin nach der Angabe von Hörmann²⁾ oxydiert und das übergehende rohe Destillat direkt mit Phthalimidkalium in Reaktion gebracht wurde. Das resultierende Produkt wurde wie früher¹⁾ in Eisessiglösung mit Chromsäure oxydiert und lieferte ein unreines Diphthalimidoaceton vom Schmp. 260°, das nach den vorhergehenden Versuchen nicht aus dem Dichloraceton, sondern nur aus dem Dichlorhydrin über das Oxytrimethylen-diphthalimid entstanden sein konnte.

Da es hiernach wahrscheinlich war, daß das vermeintliche *Pseudo-diphthalimidoaceton*¹⁾ ein Gemisch von wahren Diphthalimidoaceton und Phthalimid war, wurden mit dem uns noch zu Verfügung stehen-

¹⁾ Posner, diese Berichte **32**, 1250 [1899].

²⁾ Hörmann, diese Berichte **3**, 1706 [1880].

den alten Präparat folgende Versuche ausgeführt. Zunächst bestätigte sich, daß der Schmelzpunkt durch einfaches Umkrystallisieren nicht höher als 220° zu bringen war. Vermischte man das vermeintliche Pseudo-diphthalimidoacetone mit wahren Diphthalimidoacetone, so schmolz das Gemisch bei 234—247°, also höher als das vermeintliche Pseudo-produkt, was ebenfalls darauf hindeutet, daß letzteres nur ein unreines Diphthalimidoacetone darstellt. Als nun der Rest des noch vorhandenen alten Materials zur Entfernung des Phthalimids mit Natronlauge verrieben, abgesaugt und mit Wasser gewaschen worden war, gelang es durch Umkrystallisieren aus Eisessig den Schmelzpunkt auf 259° zu erhöhen. Eine weitere Reinigung konnte wegen Mangel an Material nicht mehr ausgeführt werden. Eine erneute Stickstoffbestimmung mit dem alten Material ergab genau wie früher 8.5 % N. Nach allen diesen Versuchen kann es nicht zweifelhaft sein, daß das vermeintliche *Pseudo-diphthalimidoacetone* ein Gemisch von echtem Diphthalimidoacetone mit Phthalimid darstellte, dessen prozentuale Zusammensetzung wegen der Geringfügigkeit des Phthalimid-Gehaltes von der des Diphthalimidoacetons nicht sehr stark abwich. Das *Pseudo-diphthalimidoacetone* ist demnach aus der Literatur zu streichen.

Greifswald, 13. August 1909.

475. L. Ubbelohde: Bemerkung zu den Abhandlungen von M. Rakusin: »Über das optische Drehungsvermögen der natürlichen Erdöle im polarimetrisch leeren Zustande«¹⁾ und »Über den Paraffingehalt der Erdöle als Kriterium zur Beurteilung des relativen geologischen Alters derselben«²⁾.

(Eingegangen am 31. Juli 1909.)

In den obigen Arbeiten des in der Erdöl-Forschung vielgenannten Verfassers bedürfen mehrere Punkte weiterer Klärung bezw. der Berichtigung, da sie geeignet sind, die Forschung auf diesem Gebiete in falsche Bahnen zu lenken.

Rakusin spricht an der erstgenannten Stelle¹⁾ von einem additiven Charakter des Drehungsvermögens der Erdöl-Kohlenwasserstoffe und meint damit scheinbar, daß das Drehungsvermögen für den polarisierten Lichtstrahl eine mit dem spezifischen Gewicht und dem Molekulargewicht zunehmende Eigenschaft aller Erdöl-Kohlenwasserstoffe sei. Dies ist nicht richtig, denn die optische Aktivität ist offen-

¹⁾ Diese Berichte **42**, 1640 [1909]. ²⁾ Diese Berichte **42**, 1211 [1909].