

Acetyl-pivalyl-methan, Pivalyl-aceton¹¹⁾.

Bei der Kondensation von Pinakolin und Essigester mit Natrium entstehen neben Pivalyl-aceton höher siedende Anteile in größerer Menge. Das reine Diketon siedet bei 67—71° und 18 mm. Ausbeute 30% der Theorie.

Titration nach K. H. Meyer: 315.4, 216.9, 215.3, 238.8 mg verbrauchten 215.2, 146.8, 146.1, 162.9 mg Brom. Enol-Gehalt gef.: 60.7, 60.2, 60.4, 60.7; im Mittel 60.4%.

Ozon-Spaltung: Es konnte kein festes Osazon, dagegen aber Pivalin-säure (Trimethyl-essigsäure) vom angegebenen Schmp. 33° erhalten werden.

90. M. Krajčino*vi*c:

Über die Produkte der Einwirkung von Chlor-sulfonsäure auf Propionylchlorid bei gewöhnlicher Temperatur.

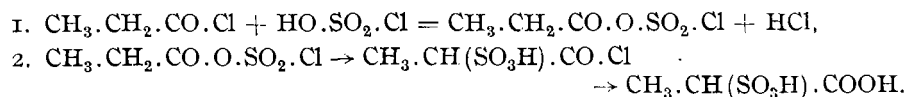
[Aus d. Laborat. für organ. Chem. d. Techn. Fakultät d. Universität Zagreb, Jugoslav.]

(Eingegangen am 14. Januar 1929.)

Anschließend an meine Untersuchung der Einwirkungsprodukte von Chlor-sulfonsäure auf Acetylchlorid bei verschiedenen Temperaturen¹⁾ habe ich die Isolierung und Identifizierung der Einwirkungsprodukte von Chlor-sulfonsäure auf Propionylchlorid als nächstes Homologes des Acetylchlorids vorgenommen.

Ich untersuchte zunächst diejenigen Produkte, welche bei gewöhnlicher Temperatur entstehen. Dabei vollzieht sich die Reaktion allmählich und langsam (in 5—10 Tagen). Die Entwicklung von HCl konnte erst am zweiten Tage deutlich konstatiert werden.

Auf Grund der isolierten α -Sulfo-propionsäure konnte der Reaktionsverlauf analog wie bei der Bildung von Sulfo-essigsäure aus Acetylchlorid¹⁾ durch folgende Gleichungen erklärt werden:



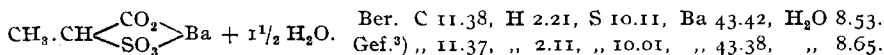
Gleichzeitig entsteht ein durch Äther extrahierbares Kondensationsprodukt, das die 3-fache Molgröße des zunächst entstandenen Monomethylketens, $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}$, besitzt und nicht die vierfache, wie diés bei Verwendung von Acetylchlorid der Fall ist. Die Formel $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_3$ wurde durch die Elementaranalyse und Molekulargewichts-Bestimmung, ferner durch die physikalischen Konstanten (Schmp. 151°, leichte Löslichkeit in Alkohol, Chloroform und Äther) bestätigt. Auf Grund seiner chemischen Reaktionen ließ sich das Produkt als α' -Äthyl- β , β' -dimethyl-pyrnon identifizieren.

Die Bildung dieses Kondensationsproduktes ist wie folgt zu erklären: Die Chlor-sulfonsäure verbindet sich vorübergehend mit 3 Mol. Propionylchlorid unter Abspaltung von 4 HCl:

¹¹⁾ F. Couturier, Compt. rend. Acad. Sciences **150**, 928—930 [1910]; G. Morgan, Journ. Amer. chem. Soc. **121**, 922—940 [1922].

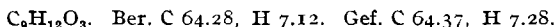
¹⁾ M. Krajčino*vi*c, B. **59**, 2117 [1926].

propionsäure. Die aus dem eingeeengten Filtrat ausgeschiedenen Krystalle wurden abermals gelöst und mittels Knochenkohle entfärbt.



Aus dem Ba-Gehalt berechnet sich das Molekulargewicht zu 316.5 (theoret. Wert 316.37).

Die Elementaranalyse⁴⁾ des Kondensationsproduktes lieferte folgende Werte:



Die Titration mit $n/_{10}$ -NaOH und Phenol-phthalein als Indicator führte zum Molekulargewicht 167.6 (ber. 168).

Zagreb, 9. Januar 1929.

91. P. Petrenko-Kritschenko:

Über das Gesetz der Periodizität. (IV.¹⁾ Mittel.; nach Versuchen von V. Opotzky, M. Diakowa und A. Losowoy).

[Aus d. Chem. Technikum Odessa.]

(Eingegangen am 6. November 1928.)

I. Über die Aktivität der Halogene in gemischten Disubstitutionsprodukten des Methans.

Die Eigenschaften dieser Verbindungen sind schon in unseren früheren Artikeln untersucht worden; neue Beobachtungen aber, die hier beschrieben werden sollen, fügen sich nicht völlig in den Rahmen der aufgestellten Hypothese über die Annäherung der aktivierenden Wirkung einiger Gruppen unter dem Einfluß der Silber-Reaktive an den für Halogenatome charakteristischen Wert. An Stelle dieser Hypothese werden in diesem Artikel wichtigere vergleichende Zusammenstellungen durchgeführt, die auf periodische Verhältnisse hinweisen.

Versuche mit kolloidaler Silberlösung: Da kolloidale Silberlösungen unbeständig sind und leicht ausflocken, kann man keine lange Serie von Vergleichen anstellen und muß sich auf Vergleiche von Teilreihen beschränken. Deshalb wurden einige frühere Messungen mehrfach unter neuen Bedingungen wiederholt (Tabelle 1).

Auf Grund dieser und früherer Messungen muß auf die bemerkenswerte Tatsache hingewiesen werden, daß das gelöste Silber gegen die Einführung von Substituenten in das Methan-Molekül außergewöhnlich empfindlich ist. Die Halogen-Derivate des Methans, die keine anderen ver-

³⁾ Durchschnitts-Zahlen zweier Analysen.

⁴⁾ Zu den Elementaranalysen wurde der Verbrennungsofen nach Prof. I. Marek (Bull. Soc. chim. France [4] **43**, 910 [1928]) verwendet, welcher sich durch seine einfache Bedienung auszeichnet, da man ohne Katalysator resp. ohne Kupferoxyd die Analysen mit Genauigkeit in kürzester Zeit ausführen kann.

¹⁾ III. Mitteilung, B. **61**, 845 [1928]; kurze Zusammenfassung: Journ. prakt. Chem. [2] **120**, 225 [1929].