Ueber Isomerisationserscheinungen in den Reihen
der Carbonylverbindungen gechlorter Alkohole und
haloïds substituierter Oxyde der Aethylenkohlen-
wasserstoffe;

von

Al. Faworsky.

I. Ueber die Einwirkung von unterchloriger Säure auf
bisubstituirte Acetylenkohlenwasserstoffe.

Synthese unsymmetrischer α -Dichlorketone und ihr
Verhalten gegen wässrige Kaliumcarbonatlösung.

Vor einigen Jahren hatte ich eine Untersuchung der Reaction von unterchloriger Säure auf Kohlenwasserstoffe der Reihe C_nH_{2n-2} vorgenommen in der Absicht, eine allgemeine Methode zur Ermittlung ihrer Structur auszuarbeiten. Da die dazu gehörenden sogenannten Diäthylenkohlenwasserstoffe in dieser Richtung schon früher von Anderen untersucht waren (Przibytek¹⁾, Reformatsky²⁾), hatte ich das Verhalten zu diesem Reagens bei den übrigen Klassen der Acetylenkohlenwasserstoffe zu ermitteln. Die Untersuchung wurde mit den bisubstituirten Acetylenen angefangen, und ihr Verhalten zu unterchloriger Säure kann nun als genügend aufgeklärt angesehen werden. Was aber eine ebensolche Untersuchung der monosubstituirten Acetylene und Allenkohlenwasserstoffe betrifft, so musste dieselbe bis auf Weiteres aufgeschoben werden, da die Ergebnisse der Untersuchung über Einwirkung von unterchloriger Säure auf bisubstituirte Acetylene ganz unerwarteter Weise ein vollkommen selbständiges Interesse aufwiesen, und es rathsam erschien, die ursprüngliche Richtung zu verlassen und die neuen Produkte näher zu studiren.

Einwirkung von unterchloriger Säure auf Methyl-
äthylacetylen.

Methyläthylacetylen ist das am meisten zugängliche bisubstituirte Acetylen, weshalb die Untersuchung mit ihm auch

¹⁾ Ueber organische Dioxyde, Dissertation, St. Petersburg 1887 (russisch).

²⁾ Journ. der russisch. phys.-chem. Gesellsch. 21, 320.

angefangen wurde; seine Darstellung ist in einer meiner früheren Arbeiten beschrieben.¹⁾ Unterchlorige Säure wurde, wie in diesem, so auch in allen anderen Fällen, nach Eltekow's Angaben²⁾ bereitet durch Einleiten von Chlor in frisch gefälltes, mit Wasser vermisches Quecksilberoxyd, wobei zu einem Volum des sich im Kolben absetzenden Quecksilberoxyds ungefähr 4 Volume Wasser zugesetzt wurden. Während des Einleitens von Chlor wurde der Kolben mit Schneewasser abgekühlt und sein Inhalt sorgfältig umgeschüttelt. Gegen Ende der Reaction scheidet sich statt des sich auflösenden Quecksilberoxyds eine beträchtliche Menge Sublimat aus. Zur Entfernung des überschüssigen, gelösten Chlors wurde ein geringer Ueberschuss von Quecksilberoxyd zugesetzt, und der Kolbeninhalt zur Hälfte abdestillirt. Im Destillat wurde mittelst Titration der Gehalt an ClOH bestimmt, er betrug gewöhnlich zwischen 3% und 3,5%.

Das Methyläthylacetylen (Siedep. 56°), mit Schneewasser gekühlt, wurde mit ebenfalls durch Schneewasser gekühlter Unterchlorigsäurelösung allmählich in geringen Portionen und unter fortwährendem sorgfältigem Durchschütteln versetzt. Das Ende der Reaction wurde angezeigt durch eine gelbliche Farbe der Reactionsprodukte und den längere Zeit nicht verschwindenden Geruch von unterchloriger Säure; ein anderes, besseres Kennzeichen hatte ich nicht. Der Versuch zeigte, dass die gelbe Färbung der Reactionsprodukte und der verhältnissmässig lange nicht verschwindende Geruch an unterchlorige Säure früher auftreten, als die ganze Quantität des Kohlenwasserstoffs in Reaction getreten ist, dass aber anderseits, wie auch aus dem Weiteren zu ersehen ist, neue Mengen von unterchloriger Säure, ausser der Hauptreaction, eine weitere Einwirkung auf das ursprüngliche Reactionsprodukt ausüben, weshalb auch meist weniger als 2 Mol. HClO auf 1 Mol. Kohlenwasserstoff zugesetzt wurde. Gegen Ende der Reaction sammelte sich auf dem Boden des Gefässes ein schweres Oel, welches mittelst eines Scheidetrichters getrennt und mit Chlorcalcium getrocknet wurde; die wässrige Flüssig-

¹⁾ Dies. Journ. [2] 37, 382.

²⁾ Journ. der russisch. phys.-chem. Ges. 14, 360.

keit wurde mit Aether extrahirt, letzterer abdestillirt, der Rückstand dem Oele zugesetzt und das Ganze im luftverdünnten Raume der Fractionirung unterworfen.

Auf diese Weise wurden im Ganzen gegen 300 Grm. Kohlenwasserstoff verarbeitet. Um das Verhältniss der verschiedenen Fractionen des Reactionsproduktes zu zeigen, will ich hier einen Versuch anführen.

Es wurden 70 Grm. Kohlenwasserstoff verarbeitet und bei der Fractionirung der Reactionsprodukte unter einem Druck von 20 Mm. erhalten:

1.	Siedep.	55°—58°	. . .	80 Grm.
2.	„	58°—83°	. . .	4 „
3.	„	83°—120°	. . .	10 „

Im Rückstande blieben 15 Grm. einer schwarzen, dicken, theerigen Masse.

Zuerst wurde die Hauptfraction (55°—58°) untersucht. Eine Chlorbestimmung ergab 0,8515 Grm. AgCl aus 0,4214 Grm. Substanz. Zwei Verbrennungen mit Kupferoxyd und Silberspirale gaben 0,3304 Grm. CO₂ und 0,1184 Grm. H₂O aus 0,2330 Grm. Substanz und 0,2888 Grm. CO₂ und 0,0970 Grm. H₂O aus 0,2028 Grm. Substanz.

	Berechnet für	Gefunden:	
	C ₅ H ₈ Cl ₂ O:	1.	2.
C	38,70	38,76	38,81 %
H	5,16	5,53	5,31 „
Cl	45,80	45,57 %	—

Die Dampfdichte wurde im Apparat von V. Meyer, von D. Konowalow modificirt, bestimmt.

Substanz	0,0978 Grm.
Volum der verdrängten Luft	15,3 Ccm.
Temperatur des Bades	23°
Barometerstand	747 Mm.

Gefundene Dampfdichte = 78,6, berechnet für C₅H₈Cl₂O = 77,5.

Die Substanz ist eine gelbliche Flüssigkeit, mit einem etwas scharfen Geruch und hat einen Siedepunkt von 138° bei 756 Mm. Barometerhöhe.

Die Bestimmung des spec. Gew. ergab:

Gewicht des Pyknometers	9,3762 Grm.
„ „ „ mit Wasser bei 0°	16,9323 „
„ „ „ „ der Substanz bei 0°	18,4132 „
„ „ „ „ „ „ „ „ 22,5°	18,2253 „
Das spec. Gew. bei 0°	1,19519
„ „ „ „ 22,5°	1,17112
Ausdehnungscoefficient zwischen 0° und 22,5°	0,00107.

Da die Anlagerung von unterchloriger Säure an die Aethylenkohlenwasserstoffe in der Art erfolgt, dass das eine Kohlenstoffatom die Hydroxylgruppe aufnimmt, das andere Chlor, unter Bildung eines Chlorhydrins, kann man annehmen, dass 2 Mol. unterchloriger Säure von bisubstituirten Acetylenen derart gebunden werden, dass an eines der dreifach gebundenen Kohlenstoffatome sich zwei Hydroxyle anlagern, an das zweite zwei Chloratome und das entstehende Dichlorhydrin unter Abspaltung von Wasser ein Dichlorketon bildet. In unserem Falle, bei der Einwirkung von unterchloriger Säure auf Methyläthylacetylen, haben wir:

Die Elementaranalyse und das Molekulargewicht stimmen auch in der That mit der Formel des genannten Ketons überein und seine chemischen Eigenschaften charakterisiren ihn als ein Dichlorketon. Zum Unterschiede von den gewöhnlichen Ketonen reagirt die neue Verbindung weder mit Phosphorpentachlorid, noch mit sauren schwefligsauren Alkalien. Bei ihrem Siedepunkte löst die Verbindung Phosphorpentachlorid, mit geringer Bildung von Chlorwasserstoff, aber nach dem Erkalten scheidet sich Phosphorpentachlorid unverändert wieder aus, und die mit Wasser gewaschene und mit Chlorcalcium getrocknete Substanz zeigt keine Veränderung ihres Siedepunktes.¹⁾ Eine Reaction mit Alkalisulfit konnte auch nach Monate langem Stehen nicht bemerkt werden. Die Substanz reducirt beim Erwärmen Fehling'sche Lösung, giebt beim Kochen mit ammoniakalischer Silberlösung einen Spiegel, scheidet aus einer angesäuerten Lösung von Jodkalium beim Erwärmen Jod aus. Beim Reduciren mittelst Zink und Salzsäure verhält sich die Substanz wie eine Carbonylverbindung und giebt das Methylpropylketon, Siedep. 102° — 104° , welches mit Alkalibisulfit eine krystallinische Verbindung bildet.

¹⁾ Nach Fittig (Ann. Chem. 133, 114) reagirt unsymmetrisches Dichloraceton mit Phosphorpentachlorid nur bei längerem Sieden und dabei ziemlich schwer.

Die Structur des erhaltenen Dichlorketons kann am geeignetsten durch dessen Umwandlung in das Dioxim bewiesen werden, um so mehr, als das zu erwartende Dioxim schon von Schramm¹⁾ aus Isonitrosomethyläthylketon mittelst salzsaurem Hydroxylamin dargestellt ist. Bei der Bereitung des Dioxims folgte ich den Angaben von V. Meyer und A. Janny²⁾ in deren Arbeit über Einwirkung von Hydroxylamin auf unsymmetrisches Dichloraceton. Auf 1 Mol. des Dichlorketons wurden 6 Mol. salzsaures Hydroxylamin in wässriger 10procent. Lösung mit der entsprechenden Menge Natriumcarbonat genommen. Die Reaction ist nach einer Woche bei Zimmertemperatur beendet, das flüssige Dichlorketon verschwindet, und statt dessen bilden sich auf der Oberfläche schwimmende Krystalle, welche abfiltrirt, zwischen Fliesspapier abgepresst, und umkrystallisirt wurden; aus einem Gemisch von Alkohol und Aether scheidet sich die Substanz in weissen, dünnen, seidenartigen, zu Büscheln vereinigten Krystallen aus. Dieselben sind in Wasser schwer löslich, ebenso in Aether, leichter in Aetheralkohol und leicht in Alkohol, und schmelzen bei 170°, wobei sie theilweise sublimiren und etwas gelblich werden.

Eine Stickstoffbestimmung ergab:

Substanz	0,1685 Grm.
Volum des Stickstoffs	21,85 Ccm.
Temperatur des Bades	22°
Barometerhöhe	760 Mm.
Gefundener Stickstoff	21,85 %
Berechnet nach der Formel $C_5H_{10}N_2O_2$	21,53 %

Der Stickstoffgehalt und der Schmelzpunkt bestätigen, dass das erhaltene Dioxim mit dem früher von Schramm dargestellten Dioxim des Acetylpropionyls identisch ist. Seine Bildung kann in unserem Falle durch die Gleichung ausgedrückt werden:

¹⁾ C. Schramm, Ber. 16, 160.

²⁾ V. Meyer u. A. Jonny, Ber. 15, 1114.

Einwirkung von 10proc. wässriger Kaliumcarbonatlösung auf das unsymmetrische α -Dichlormethylpropylketon.

Um die Eigenschaften und Reactionen des erhaltenen α -Dichlormethyläthylketons möglichst vollständig zu untersuchen, bearbeitete ich es mit einer 10procent. Kaliumcarbonatlösung, in der Hoffnung, wenn nicht das Acetylpropionyl zu erhalten, so doch wenigstens das Produkt seiner Umwandlung unter Einfluss von kohlensaurem Alkali — das Durochinon, welches nach v. Pechmann's Angaben¹⁾ sich unter diesen Bedingungen aus Acetylpropionyl bildet und sich leicht charakterisiren lässt.

20 Grm. Substanz wurden mit 10procent. Kaliumcarbonatlösung (2 Mol. Kaliumcarbonat auf 1 Mol. Substanz) in einem Kolben mit Rückflusskühler so lange erwärmt (ungefähr 12 Stunden lang), bis die Substanz in Lösung überging und auf der Oberfläche der Flüssigkeit nur eine geringe Menge Harz zurückblieb. Die Kaliumcarbonatlösung hatte sich während der Reaction dunkelbraun gefärbt. Nach Beendigung der Reaction und Erkalten des Kolbens war der obere Theil des letzteren mit einem Krystallnetz aus langen und dünnen Nadeln von citronengelber Farbe überzogen. Der Inhalt des Kolbens wurde mit Ligroïn extrahirt, nach dessen Entfernung die auskrystallisirte Substanz zwischen Fliesspapier abgepresst und durch Sublimation gereinigt wurde. In reinem Zustande besteht dieselbe aus langen, goldgelben Nadeln, mit einem safranähnlichen Geruch; der Schmelzpunkt liegt bei 111°. Die Eigenschaften der Substanz sind mit denen des Durochinons, nach Angaben von Nef²⁾ und Pechmann identisch, was auch durch die Elementaranalyse bestätigt wird.

0,1035 Grm. Substanz gaben 0,2768 Grm. CO₂ u. 0,0702 Grm. H₂O.

	Berechnet für C ₁₀ H ₁₂ O ₂ :	Gefunden:
C	73,17	72,94 %
H	7,31	7,53 „

Die Bildung des Durochinons lässt sich im gegebenen Falle leicht erklären, wenn man der Ausgangssubstanz die Formel CH₃—CH₂—CCl₂—CO—CH₃ giebt. Das Dichlorketon

¹⁾ Ber. 21, 1420.

²⁾ Ann. Chem. 137, 5.

verwandelt sich unter Einwirkung von Kaliumcarbonat zuerst in ein Diketon, welches, nach v. Pechmann's Beobachtungen, sich in Gegenwart von Alkali weiter zu Durochinon umwandelt.

Aber abgesehen von der Bildung des Durochinons geht die Reaction zwischen dem Dichlorketon und Pottaschelösung, wie aus dem Weiteren folgt, auch in anderer Richtung vor sich. Nach der Extraction mittelst Ligroin und nachher mit Aether, welcher letztere eine geringe Menge eines braunen Harzes auszog, wurde die Pottaschelösung, welche ihre rothbraune Färbung behalten hatte, mit einem Ueberschuss von verdünnter Schwefelsäure angesäuert, wobei sich noch eine geringe Menge Harz abschied und die Farbe der Lösung in Gelb überging. Die saure Flüssigkeit zeigte den Geruch von ungesättigten Fettsäuren; das Harz wurde abfiltrirt und die Flüssigkeit mehrere Mal mit Aether ausgezogen. Nach Abdestilliren des Aethers blieben etwa 5 Grm. einer stark sauren, dickflüssigen, braunen Flüssigkeit zurück, mit dem eigenthümlichen Geruch der ungesättigten Fettsäuren. Zur Reinigung wurden dieselben mit Wasser, in dem sie ziemlich unlöslich sind, verdünnt und unter Erwärmen mit einem Ueberschuss von Baryumcarbonat neutralisirt, die Salzlösung vom überschüssigem Baryumcarbonat, mit dem auch das Harz zurückblieb, abfiltrirt, auf dem Wasserbade concentrirt und in einem Exsiccator über Schwefelsäure aufgestellt. Nachdem sich aus der Lösung eine ziemliche Menge Krystalle abgeschieden hatte, wurde die Mutterlauge — eine syrupdicke, braune Flüssigkeit — abgegossen, und wiederum über Schwefelsäure aufgestellt, erstarrte sie schliesslich zu einer gummiartigen Masse.

Das krystallinische Salz wurde zur Reinigung umkrystallisirt, in Wasser gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Aus der Lösung wurde mit Aether eine Säure ausgezogen, in Form einer farblosen Flüssigkeit, welche bei -20° nicht erstarrte und bei 181° — 183° destillirte. Die Analyse derselben gab folgende Zahlen.

540 Faworsky: Ueber Isomerisationserscheinungen etc.

1. 0,1790 Grm. Substanz gaben 0,3934 Grm. CO_2 u. 0,1286 Grm. H_2O .
2. 0,1768 Grm. Substanz gaben 0,3928 Grm. CO_2 u. 0,1257 Grm. H_2O .

	Berechnet für	Gefunden:	
	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2$:	1.	2.
C	60,00	59,90	59,90 %
H	8,00	7,98	7,89 „.

Das durch Sättigen der reinen Säure mit Calciumcarbonat dargestellte Calciumsalz schied sich im Exsiccator am Boden der flachen Krystallisationsschale in grossen, strahligen Warzen und an den Wänden als eine strahlige Kruste aus.

0,1130 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes gaben beim Glühen mit Schwefelsäure 0,0638 Grm. CaSO_4 , entsprechend 16,66 % Ca, während die Formel $(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2)_2\text{Ca}$ 16,80 % verlangt.

Das gummiartige, aus der rohen Säure erhaltene Baryumsalz wurde in Wasser gelöst, durch Kochen mit Thierkohle entfärbt und abgedampft, wobei es wiederum als gummiartige Masse erstarrte; nochmals in Wasser gelöst, wurde es mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt und daraus mit Aether eine bräunliche, saure Flüssigkeit extrahirt, welche bei -20° zum Theil krystallisirte. Zur Reinigung wurde die Säure unter vermindertem Druck der Destillation unterworfen, wobei ein harziger Rückstand erhalten wurde, während das Destillat bei -20° beinahe vollständig erstarrte. Durch wiederholtes Abkühlen und Abgiessen des flüssigen Antheils wurde schliesslich eine bei Zimmertemperatur krystallisirte Säure erhalten. Zwischen Fliesspapier getrocknet, schmolz sie bei 45° und erstarrte bei 44° , einer der Angelikasäure vollkommen entsprechenden Temperatur. Die Verbrennung der Säure mit Kupferoxyd ergab:

0,1329 Grm. Substanz gaben 0,2914 Grm. CO_2 u. 0,0963 Grm. H_2O .

	Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2$:	Gefunden:
C	60,00	59,80 %
H	8,00	8,05 „.

Ein Theil der Säure wurde in das Calciumsalz verwandelt und im letzteren das Calcium bestimmt.

0,2396 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes gaben beim Glühen mit Schwefelsäure 0,1348 Grm. CaSO_4 , entsprechend 16,55 % Ca, während die Formel $(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2)_2\text{Ca}$ 16,80 % Ca verlangt.

Aus diesen Daten ist zu ersehen, dass eine der beiden Säuren zweifellos Angelikasäure ist; was die andere Säure aber

betrifft, so entspricht sie nach ihrer Siedetemperatur der Säure, welche vor kurzer Zeit W. Semenow¹⁾ aus dem Additionsprodukte von Bromwasserstoff mit Methylcitronsäure mittelst concentrirter Sodalösung erhalten hat. Dieselbe Säure erhielt auch J. Kondakow²⁾ bei der Oxydation von α -Aethylallylalkohol. Nach ihren Angaben siedet die Säure bei 181,5°—182°, isomerisirt sich bei 100° unter Einfluss von concentrirter Schwefelsäure zu Tiglinsäure und giebt bei der Oxydation unter anderen Produkten Ameisensäure und Essigsäure. Auf Grund dieser Reactionen halten die beiden Autoren diese Säure für α -Aethylacrylsäure. Meine Säure siedet bei derselben Temperatur, wie die Säure von Semenow und giebt beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure, wie der Versuch zeigte, ebenfalls Tiglinsäure, weshalb sie auch als identisch mit der Säure von Semenow und Kondakow anzusehen ist und folglich α -Aethylacrylsäure vorstellt.

Da dessen ungeachtet meine Säure gleichzeitig mit Angelikasäure sich bildet, erschien es rathsam, zu zeigen, dass wir es nicht mit einem flüssigen und niedrig siedendem Gemisch von Angelika- und Tiglinsäure zu thun haben, welches sich eventuell bilden könnte und, mit Schwefelsäure bearbeitet, ebenfalls Tiglinsäure geben würde. Zu diesem Zwecke wurde die Säure mit Brom bearbeitet unter den von Fittig³⁾ angegebenen Bedingungen, bei welchen, wie Angelikasäure, so auch Tiglinsäure dieselbe Dibromtiglinsäure mit dem Schmelzp. 86° geben. Die von mir erhaltene Dibromsäure war eine syrupdicke Flüssigkeit, welche nach Monate langem Stehen im Exsiccator über Schwefelsäure nicht die geringste Neigung zu krystallisiren zeigte; eine Brombestimmung ergab:

0,8089 Grm. Substanz gaben 1,5555 Grm. AgBr, entsprechend 61,17 % Br; die Formel $C_8H_8Br_2O_2$ verlangt 61,53 % Br.

Das durch Addition von unterchloriger Säure zu Methyläthylacetylen erhaltene Dichlorketon unterliegt auf diese Weise bei Einwirkung von 10procent. Kaliumcarbonatlösung einer Umwandlung in zwei Richtungen und giebt einerseits Durochinon, andererseits zwei Säuren, Angelika- und α -Aethylacryl-

¹⁾ Journ. russ. phys.-chem. Ges. 25, 309.

²⁾ Das. 23, 185.

³⁾ Ann. Chem. 259, 1.

säure. Die Bildung der beiden letzteren aus dem Dichlorketon kann durch folgende Gleichungen ausgedrückt werden.

Beide Gleichungen stellen einen verhältnissmässig seltenen Fall einer Isomerisation oder molekularen Umlagerung dar, bei welcher das Endprodukt dieselbe Anzahl von Kohlenstoffatomen enthält, wie das Ausgangsprodukt, nur mit einer anderen Vertheilung von Kohlenstoffbindungen, oder mit anderen Worten, mit einem anderen Kohlenstoffskelett.

Die Bildung des Acetylpropionyldioxims aus dem untersuchten Dichlorketon mit Hydroxylamin und seine Umwandlung in Durochinon durch Einwirkung von Kaliumcarbonatlösung beweisen zwar die Anwesenheit der Gruppe $-\text{CO}-\text{CCl}_2-$ im Dichlorketon, bestimmen aber nicht ganz genau seine Structur, da das Methyläthylacetylen mit unterchloriger Säure zwei verschiedene Dichlorketone mit der genannten Gruppe bilden könnte, nämlich

Ueberall habe ich die erste Formel angenommen, da das durch Reduction des Dichlorketons erhaltene Keton mit Alkalibisulfit sehr leicht eine krystallinische Verbindung giebt und folglich Methylpropylketon sein muss, während das bei derselben Temperatur siedende Diäthylketon, welches sich aus dem Dichlorketon der zweiten Formel bilden würde, nach G. Wagner und Saytzeff¹⁾ keine Neigung hat, derartige Verbindungen zu bilden. Ausserdem sprechen zu Gunsten der Formel $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CCl}_2-\text{CO}-\text{CH}_3$ auch die Resultate der Untersuchung der höheren Fraction der Produkte, welche sich aus unterchloriger Säure und Methyläthylacetylen bilden.

Wie schon oben bemerkt ist, wurde bei der Destillation des rohen Reactionsproduktes unter vermindertem Druck ausser der Hauptfraction $55^\circ-58^\circ$ und der Zwischenfraction $58^\circ-83^\circ$ noch eine ziemlich beträchtliche Fraction, welche zwischen 83° und 120° siedete, erhalten. Nach Bearbeitung

¹⁾ Ann. Chem. 179, 322.

einer grösseren Menge des Methyläthylacetyls mit unterchloriger Säure hatten sich gegen 40 Grm. dieser Fraction gesammelt und wurden der fractionirten Destillation unter einem Druck von 15 Mm. unterworfen, wobei schliesslich 15 Grm. einer Flüssigkeit erhalten wurde, welche bei dem genannten Druck zwischen 108° und 112° siedete. Die Analyse gab folgende Resultate.

1,0420 Grm. Substanz gaben 2,1041 Grm. AgCl, entsprechend 49,96 % Cl. Bei der Verbrennung mit Kupferoxyd und einer Silberspirale gaben:

1. 0,2437 Grm. Substanz 0,3106 Grm. CO_2 und 0,0939 Grm. H_2O .
2. 0,3596 Grm. Substanz 0,4587 Grm. CO_2 und 0,1370 Grm. H_2O .

	Berechnet für	Gefunden:		
	$\text{C}_4\text{H}_6\text{Cl}_2\text{O}$:	1.	2.	3.
C	34,75	34,75	34,78 %	—
H	4,26	4,25	4,23 „	—
Cl	50,35	—	—	49,96 %.

Eine Molekulargewichtsbestimmung nach Raoult in Benzollösung gab folgende Resultate:

Concentration	2,7997
Beobachtete Erniedrigung des Gefrierpunktes	0,95°
Constante	50

Das daraus berechnete Molekulargewicht ist gleich 147, während es sich nach der Formel $\text{C}_4\text{H}_6\text{Cl}_2\text{O}$ zu 141 berechnet.

Die Substanz ist eine Flüssigkeit, welche nach der Destillation von gelblicher Farbe ist, sich an der Luft aber rasch bräunt, zum Unterschiede von dem Dichlorketon energisch mit Phosphorpentachlorid reagirt, Fehling'sche Lösung in der Kälte reducirt und mit einer ammoniakalischen Silberlösung einen Silberspiegel giebt.

Die Bestimmung des spec. Gew. gab folgende Resultate:

Gewicht des Pyknometers	9,4508 Grm.
„ „ „ mit Wasser bei 0°	18,8302 „
„ „ „ „ der Substanz bei 0°	22,0408 „
„ „ „ „ „ „ „ „ 16°	21,8802 „
Das spec. Gew. bei 0°	1,34261
„ „ „ „ „ „ „ „ 16°	1,32518
Ausdehnungscoefficient von 0° bis 16°	0,00109

Die Untersuchung dieses Körpers ist noch nicht beendet, aber auch die angeführten Daten lassen schon mit genügender Sicherheit schliessen, dass derselbe α -Dichlorbutyraldehyd ist

und dass seine Bildung bei der Reaction zwischen unterchloriger Säure und Methyläthylacetylen der oxydirenden Wirkung der ersteren auf das in der ersten Phase sich bildende Dichlorketon zuzuschreiben ist, welches anfangs eine Ketonsäure bildet; letztere zerfällt alsdann in Kohlensäure und den Aldehyd:

Es ist klar, dass der Dichlorbutyraldehyd nur durch Oxydation des Ketons von der Formel $\text{CH}_3\text{---CH}_2\text{---CCl}_2\text{---CO---CH}_3$ sich bilden kann.

Einwirkung von unterchloriger Säure auf Methylpropylacetylen.

Methylpropylacetylen vom Siedep. $83^\circ\text{---}84^\circ$ wurde aus Mannit nach Hecht¹⁾ dargestellt. Der Kohlenwasserstoff wurde mit unterchloriger Säure ebenso, wie das Methyläthylacetylen, bearbeitet. Aus 170 Grm. des Kohlenwasserstoffes wurden bei der fractionirten Destillation des Reactionsproduktes unter einem Druck von 15 Mm. folgende Fractionen erhalten:

1.	Siedep. $56^\circ\text{---}57^\circ$		74 Grm.
2.	„ $57^\circ\text{---}58^\circ$		75 „
3.	„ $58^\circ\text{---}62^\circ$		58 „
4.	„ $62^\circ\text{---}120^\circ$		55 „
5.	„ $120^\circ\text{---}130^\circ$		12 „
6.	„ $130^\circ\text{---}170^\circ$		35 „
Im Ganzen			309 Grm.

Die ersten drei Fractionen wurden noch ein Mal der Destillation unterworfen und gaben dabei 8 Grm. einer Fraction vom Siedep. $50^\circ\text{---}55^\circ$ und 193 Grm. einer Substanz, welche bei 55° siedete.

0,5126 Grm. Substanz gaben 0,8819 Grm. AgCl , entsprechend 42,54% Cl. Die Verbrennung mit Kupferoxyd und einer Silberspirale ergab:

1. 0,2336 Grm. Substanz gaben 0,3650 Grm. CO_2 u. 0,1246 Grm. H_2O .
2. 0,2211 Grm. Substanz gaben 0,3478 Grm. CO_2 u. 0,1193 Grm. H_2O .

¹⁾ Ber. 11, 1050.

	Berechnet für $C_6H_{10}Cl_2O$:	Gefunden:		
		1.	2.	3.
C	42,60	42,57	42,90 %	—
H	5,92	5,92	5,99 „	—
Cl	42,01	—	—	42,54 %.

Eine Dampfdichtebestimmung nach V. Meyer mit dem Manometer von D. Konowalow gab:

Substanz	0,0886 Grm.
Volum der verdrängten Luft . .	11,9 Cem.
Temperatur des Manometers . .	20,5°
Barometerhöhe	766,5 Mm.

Gefundene Dampfdichte = 84,7; berechnet nach der Formel $C_6H_{10}Cl_2O = 84,5$.

Der Körper ist eine Flüssigkeit, von derselben Farbe und demselben Geruch, wie das aus Methyläthylacetylen erhaltene Dichlorketon und siedet bei einem Druck von 765 Mm. bei 162°—164°. Die Bestimmung des spec. Gew. gab:

Gewicht des Pyknometers	9,3762 Grm.
„ „ „ mit Wasser von 0° . .	16,9823 „
„ „ „ „ der Substanz bei 0°	18,0427 „
„ „ „ „ „ „ „ 21°	17,8867 „
Spec. Gew. bei 0°	1,14695
„ „ „ 21°	1,12631
Ausdehnungscoefficient zwischen 0° und 21° . .	0,00098

Nach Analogie mit dem Methyläthylacetylen, welches mit unterchloriger Säure das unsymmetrische α -Dichlormethylpropylketon giebt, muss das Methylpropylacetylen unter denselben Bedingungen das unsymmetrische α -Dichlormethylbutylketon bilden:

Die Elementaranalyse und die chemischen Eigenschaften des erhaltenen Körpers bestätigen diese Voraussetzung. Wie auch das Dichlormethylpropylketon, reagirt das neue Dichlorketon weder mit Phosphorpentachlorid, noch mit Alkalibisulfit, wird durch Zink und Salzsäure zu Methylbutylketon reducirt und giebt mit Hydroxylamin ein Dioxim.

Das Dioxim wurde in derselben Weise, wie bei dem vor-

hergehenden Dichlorketon erhalten, d. h. 1 Mol. Dichlorketon wurde mit 6 Mol. salzsaurem Hydroxylamin in 10procent. Lösung und der theoretischen Menge Natriumcarbonat behandelt, aber die Reaction geht in diesem Falle bei gewöhnlicher Temperatur bedeutend schwerer vor sich, so dass nach zweiwöchentlichem Stehen das Gemisch gegen 12 Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt werden musste. Das krystallinische Reactionsprodukt wurde abfiltrirt und abgepresst, zur Reinigung aus Aether umkrystallisirt, in welchem es sich leicht löst und in Form von farblosen Nadeln sich ausscheidet; in Alkohol ist der Körper noch mehr löslich und krystallisirt daraus in ziemlich grossen Tafeln, schmilzt bei 169° und erstarrt wieder bei 167° ; beim Schmelzen findet eine partielle Sublimation statt.

Eine Stickstoffbestimmung ergab:

Gewicht der Substanz	0,0566 Grm.
Volum des Stickstoffs	9,8 Ccm.
Barometerhöhe	750 Mm.
Temperatur des Bades	20°
Gefundener Stickstoff	19,54 %
Berechnet für $C_6H_{12}N_2O_2$	19,44 %

Folglich ist der Körper das Dioxim des Diketons und seine Bildung kann durch die Gleichung:

ausgedrückt werden. Wie aus der Formel zu ersehen ist, muss dieses Dioxim demjenigen des Acetylbutyryls entsprechen, und in der That hatte dasselbe Dioxim, von Schramm¹⁾ aus Hydroxylamin und Isonitrosopropylacetone dargestellt, den Schmelzp. 168° , wie das von mir aus dem Dichlorketon erhaltene.

Einwirkung von 10procent. wässriger Kaliumcarbonatlösung auf das unsymmetrische α -Dichlormethylbutylketon.

Da die Reaction von Alkalicarbonat auf das Dichlorketon aus Methyläthylacetylen eine Reihe von interessanten That-

¹⁾ Ber. 16, 2185.

sachen ergeben hatte, wurde dieser Reaction auch das oben beschriebene Dichlorketon aus Methylpropylacetylen unterworfen. Nach Analogie mit dem Dichlormethylpropylaceton liess sich in diesem Fall bei Einwirkung von Kaliumcarbonatlösung einerseits die Bildung des entsprechenden Chinons erwarten, andererseits mussten zwei ungesättigte Fettsäuren mit einem anderen Kohlenstoffskelett, als in dem ursprünglichen Dichlorketon, entstehen.

40 Grm. des Dichlorketons wurden mit 10procent. Kaliumcarbonatlösung unter denselben Bedingungen, wie bei dem Dichlormethylpropylketon, erwärmt. Nach dem Erkalten wurde der Kolbeninhalt zuerst mit Ligoïn zur Abscheidung des Chinons extrahirt, dann mit Aether, welcher ein braunes Harz auszog, und schliesslich wurde die mit einem Ueberschuss von verdünnter Schwefelsäure angesäuerte Flüssigkeit noch einmal zur Abscheidung der gebildeten Säuren mit Aether extrahirt.

Aus dem Ligoïnauszug wurde nach Abdestilliren des Ligoïns eine gelbbraune Flüssigkeit erhalten, welche nicht die geringste Neigung zum Krystallisiren zeigte; sie wurde der Destillation mit Wasserdampf unterworfen, wobei im Rückstande ein Harz zurückblieb. Das überdestillirte Oel wurde mit Ligoïn extrahirt, und nach dessen Entfernung wurde eine bräunlichgelbe Flüssigkeit erhalten, welche ebenfalls nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnte. Bei ihrer Destillation wurden die Fractionen 160° — 190° und 190° — 220° gesammelt, beides gelbe Flüssigkeiten, welche gelbe Dämpfe gaben, einen an Durochinon erinnernden Geruch hatten und bei -20° nicht erstarrten. Nach diesem Verhalten zu urtheilen, ist es wahrscheinlich, dass das zu erwartende Diäthyl dimethylchinon eine Flüssigkeit ist, die ich wegen Mangel an Material auch nicht im reinem Zustande erhalten konnte.

Die aus dem Aetherauszuge erhaltene saure Flüssigkeit wurde, um sie von dem begleitenden Harz zu trennen, der Destillation unterworfen und in das Calciumsalz übergeführt. Die aus dem letzteren abgeschiedene Säure siedete bei 198° bis 202° . Die bei -20° nicht erstarrende Fraction 200° — 202° wurde der Analyse unterworfen.

0,1718 Grm. Substanz gaben 0,3960 Grm. CO_2 u. 0,1354 Grm. H_2O .

	Berechnet für $C_6H_{10}O_2$:	Gefunden:
C	63,15	62,86 %
H	8,77	8,76 „.

Das durch Sättigen der Säure mit Calciumcarbonat erhaltene Calciumsalz ist in Wasser leicht löslich und krystallisiert aus wässriger Lösung in warzenförmigen Gruppen von Krystallnadeln. Eine Calciumbestimmung gab folgende Resultate.

0,3630 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes gaben beim Glühen mit Schwefelsäure 0,1850 Grm. $CaSO_4$, entsprechend 0,0544 Grm. oder 14,98 % Ca. Die Formel $(C_6H_9O_2)_2Ca$ verlangt 15,03 % Ca.

Nach der Zusammensetzung und Siedetemperatur entspricht die erhaltene Säure der α -Propylakrylsäure von Semenov¹⁾, welche sich bei Einwirkung von starker Natriumcarbonatlösung auf das Additionsprodukt von Bromwasserstoff zu Aethylcitraconsäure bildet. Aber Angesichts der bei Einwirkung von wässriger Kaliumcarbonatlösung auf das Dichlormethylpropylketon beobachteten Thatsachen erscheint es wahrscheinlich, dass die erhaltene Säure keine reine α -Propylakrylsäure ist, sondern dass dieselbe eine Beimengung von einer anderen Säure, nämlich α -Methyl- β -Aethylakrylsäure enthält, entsprechend der aus Dichlormethylpropylketon sich bildenden Angelicasäure. Die Bildung beider Säuren kann durch folgende Gleichungen veranschaulicht werden:

Diese beiden Säuren zu trennen und jede einzeln in reinem Zustande zu erhalten, ist mir noch nicht gelungen.

¹⁾ Journ. russ. phys.-chem. Gesellsch. 25, 308.

Einwirkung von unterchloriger Säure auf Dimethylacetylen.

von
K. Desbout.

Diese Untersuchung ist von K. Desbout auf meine Veranlassung ausgeführt worden. Der Kohlenwasserstoff wurde aus Methyläthylketon nach dem von mir früher beschriebenen Verfahren ¹⁾ dargestellt. 57 Grm. Kohlenwasserstoff vom Siedep. 28°—30° wurden in vier Portionen mit unterchloriger Säure in einer ziemlich grossen Flasche bearbeitet, wobei sowohl der Kohlenwasserstoff, als auch die in kleinen Mengen zuzusetzende unterchlorige Säure vorher sorgfältig mittelst Schneewasser abgekühlt wurden. Nach jedem Zusatz von unterchloriger Säure wurde die Flasche stark geschüttelt und 10—20 Minuten lang, bis zur völligen Abkühlung in Schneewasser stehen gelassen. Gegen Ende der Operation, als auf dem Boden der Flasche ein schweres Oel sich zu sammeln anfang, wurde der Zusatz der Säure beschleunigt. Die Reaction wurde unterbrochen, als die Flüssigkeit sich gelblich färbte und ein längere Zeit nicht verschwindender Geruch nach unterchloriger Säure sich zeigte. Der Inhalt der Flasche wurde viermal mit Aether ausgezogen, die vereinigten Auszüge mit pulverförmigem Chlorcalcium getrocknet und der Aether möglichst vollständig auf dem Wasserbade abdestillirt. Die zurückgebliebene bräunliche Flüssigkeit wurde zuerst unter einem Druck von 23 Mm., dann bei 750 Mm. Druck destillirt. Unter dem verminderten Druck destillirte die Flüssigkeit zwischen 30° und 110°, wobei der grösste Theil bei 36°—38° überging und im Destillationsrückstand eine beträchtliche Menge Harz erhalten wurde. Bei der fractionirten Destillation unter einem Druck von 750 Mm. wurden 67 Grm. einer Substanz, welche bei 113°—114° siedete, und mehrere Fractionen, im Ganzen 66 Grm., welche zwischen 114° und 150° übergingen, erhalten.

Chlorbestimmung der Fraction 113°—114°:

0,1986 Grm. Substanz gaben 0,4031 Grm. AgCl, entsprechend 50,2 % Cl.

Bei der Verbrennung mit Kupferoxyd und Silberspirale wurde erhalten:

¹⁾ Dies. Journ. [2] 37, 382.

550 Faworsky: Ueber Isomerisationserscheinungen etc.

- 0,2292 Grm. Substanz gaben 0,2903 Grm. CO₂ u. 0,0902 Grm. H₂O.
- 0,2531 Grm. Substanz gaben 0,3175 Grm. CO₂ u. 0,0998 Grm. H₂O.

	Berechnet für	Gefunden:		
	C ₄ H ₆ Cl ₂ O:	1.	2.	3.
C	34,05	34,11	34,20 %	—
H	4,26	4,37	4,37 „	—
Cl	50,32	—	—	50,20 %.

Dampfdichtebestimmung nach V. Meyer:

Substanz	0,1156 Grm.
Volum der verdrängten Luft	19,4 Ccm.
Temperatur des Bades	11 °
Barometerhöhe	740,4 Mm.
Wasserdampfspannung bei 11 °	9,8 Mm.
Gefundene Dampfdichte	70,5
Berechnet für C ₄ H ₆ Cl ₂ O	70,5.

Die Resultate der Elementaranalyse und der Dampfdichtebestimmung entsprechen vollkommen der gegebenen Formel; nach Analogie mit den Reactionsprodukten der anderen schon untersuchten Kohlenwasserstoffe muss der neue Körper ein Dichlorketon sein, dessen Bildung durch folgende Gleichung ausgedrückt werden kann:

Dieses Dichlorketon ist eine gelbliche Flüssigkeit mit einem schwach ätzenden Geruch. Die Bestimmung seines spec. Gew. gab:

Gewicht des Pyknometers	9,4508 Grm.
„ „ „ mit Wasser bei 0°	18,8302 „
„ „ „ „ der Substanz bei 0°	20,9103 „
„ „ „ „ „ „ „ 17°	20,7300 „
Spec. Gew. bei 0°	1,2217
„ „ „ 17°	1,2025
Ausdehnungscoefficient zwischen 0° und 17°	0,00112.

Zum Beweise, dass der Körper ein Dichlorketon der oben gegebenen Formel ist, wurde er in das entsprechende Dioxim übergeführt. Zu 10 Grm. desselben wurden 29 Grm. salzsaures Hydroxylamin in 10procent. Lösung und 20 Grm. Natriumcarbonat gesetzt. Nach Verlauf von 24 Stunden war

schon eine reichliche Krystallabscheidung des Dioxims zu bemerken, nach weiteren 24 Stunden war die Reaction beendet. Die abfiltrirten und abgepressten Krystalle wurden der fractionirten Krystallisation aus einem Gemisch von Aether und Alkohol unterworfen; die Krystalle der verschiedenen Fractionen erwiesen sich aber als identisch und sublimirten beim Erwärmen ohne zu schmelzen bei 215° , was vollkommen den Angaben von Schramm¹⁾ über das von ihm aus Hydroxylamin und Isonitrosomethylacetone erhaltene Dioxim des Diacetyls entspricht.

Stickstoffbestimmung des Dioxims:

Substanz	0,1680 Grm.
Volum des Stickstoffs	34,2 Ccm.
Barometerhöhe	774 Mm.
Temperatur des Bades	17°
Gefundener Stickstoff	24,12 %
Berechnet für $C_4H_8N_2O_2$	24,13 %.

Folglich ist das Produkt aus unterchloriger Säure und Dimethylacetylen zweifellos ein Dichlorketon von der oben angegebenen Formel und die Bildung des Diacetyldioxims ist durch die Gleichung:

auszudrücken.

Einwirkung von 10procent. Kaliumcarbonatlösung auf das unsymmetrische α -Dichlormethylacetylketon.

65 Grm. des Dichlorketons wurden mit 10procent. Kaliumcarbonatlösung etwas über 24 Stunden lang in einem Kolben mit Rückflusskühler über freiem Feuer erhitzt. Auf 1 Mol. des Ketons wurden 2 Mol. Kaliumcarbonat angewendet. Der Kolbeninhalt röthete sich bald und färbte sich alsdann dunkelbraun, wobei in der Flüssigkeit ein leichtes Sieden bemerkbar war, welches von der Ausscheidung von Kohlensäure herrührte.

¹⁾ Ber. 16, 180.

Das Erwärmen wurde fortgesetzt, bis die Entwicklung der Kohlensäure aufhörte und die Flüssigkeit stossweise zu sieden begann. Nach dem Erkalten wurde die Flüssigkeit von dem schwarzen, beinahe festen Harz abfiltrirt und zur Hälfte abdestillirt, um die flüchtigen, neutralen Reactionsprodukte nach Möglichkeit zu entfernen. In der Vorlage hatten sich mehrere Tropfen Oel gesammelt, und im Kolben hatte sich eine beträchtliche Menge Harz abgeschieden, welches abfiltrirt wurde, während das Filtrat mit überschüssiger, verdünnter Schwefelsäure gesättigt und mehrmals mit Aether extrahirt wurde. Nach dem Abdestilliren des Aethers im Wasserbade wurde der Säurerückstand zunächst unter vermindertem Druck der Destillation unterworfen, um event. die Möglichkeit einer Isomerisation beim Erhitzen auszuschliessen, falls die gebildete Säure Isocrotonsäure sein sollte. Zuerst ging eine flüssige Säure über, nachher fing das Destillat an im Kühlrohre zu erstarren. Nachdem eine Schmelzpunktbestimmung gezeigt hatte, dass es Methacrylsäure ist, wurde die ganze Menge der rohen Säure mehrere Mal unter gewöhnlichem Druck destillirt. Aus 11 Grm. der rohen Säure wurden 6 Grm. vollkommen reiner Methacrylsäure erhalten, welche unter 757 Mm. Druck bei 162° — 163° siedete und bei 15° schmolz. Bei jeder neuen Destillation war eine partielle Polymerisation der Säure bemerkbar, was ebenfalls für Methacrylsäure charakteristisch ist.

Bei der Verbrennung der Säure mit Kupferoxyd wurde erhalten:

1. 0,1304 Grm. Substanz gaben 0,2670 Grm. CO_2 u. 0,0825 Grm. H_2O .
2. 0,1354 Grm. Substanz gaben 0,2769 Grm. CO_2 u. 0,0859 Grm. H_2O .

	Berechnet für	Gefunden:	
	$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$:	1.	2.
C	55,81	55,81	55,76 %
H	6,97	7,02	7,04 „.

Das durch Sättigen der reinen Säure mit Calciumcarbonat dargestellte Calciumsalz gab bei der Analyse folgende Resultate:

0,2082 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes gaben beim Glühen mit Schwefelsäure 0,1336 Grm. CaSO_4 , entsprechend 18,87% Ca; die Theorie verlangt für $(\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_2)_2\text{Ca}$ 19,04 % Ca.

Obleich die erhaltenen analytischen Belege denen für Methacrylsäure entsprechen, wurde zur völligen Gewissheit ein Versuch gemacht, Brom zu addiren und die Methacrylsäure in

die ihr entsprende Dibromisobuttersäure überzuführen. Zu der mit Schneewasser gekühlten Schwefelkohlenstofflösung der Säure wurde tropfenweise eine Lösung von Brom in Schwefelkohlenstoff zugesetzt. Im zerstreuten Lichte ist unter diesen Bedingungen beinahe keine Reaction zu bemerken, unter Mitwirkung der directen Sonnenstrahlen geht sie leicht und rasch vor sich, beinahe ganz ohne Entwicklung von Bromwasserstoff. Nach Entfernen des Schwefelkohlenstoffs wurden die ausgeschiedenen Krystalle in einer Presse zwischen Fliesspapier abgepresst und einige Mal aus trockenem Aether umkrystallisirt. Der auf diese Weise dargestellte Körper, ausserdem im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet, schmolz bei 47° , während Dibromisobuttersäure nach C. Kolbe¹⁾ bei 48° schmilzt.

Brombestimmung: 0,5517 Grm. Substanz gaben 0,8422 Grm. AgBr, entsprechend 64,96% Br, während die Formel $C_4H_6Br_2O_2$ 65,04% Br verlangt.

Die angeführten Thatsachen beweisen folglich, dass das Dichlorketon $CH_3-CCl_2-CO-CH_3$ unter Einwirkung von 10procent. Kaliumcarbonatlösung unter anderen Produkten Methacrylsäure giebt, deren Bildung durch folgende Gleichung ausgedrückt werden kann:

Vor verhältnissmässig kurzer Zeit hat Wladesko²⁾ bei Einwirkung von Chlor auf Methyläthylketon einen Körper erhalten und ihm dieselbe Zusammensetzung und Structur zugeschrieben, welche auch dem oben erwähnten aus Dimethylacetylen und unterchloriger Säure dargestellten Dichlorketon zukommt. Die Bildung seines Dichlorketons drückt Wladesko durch die Gleichung aus:

¹⁾ Dies. Journ. [2] 25, 373.

²⁾ Bull. soc. chim. [3] 6, 830.

Die Siedetemperatur dieses Körpers ist zu 165° , das spec. Gew. bei 0° zu 1,096 angegeben. Mit Hydroxylamin soll er ein Dioxim bilden, welches bei 215° sublimirt.

Da zwischen den Siedetemperaturen und spec. Gew. beider Körper, welche eine und dieselbe Structur haben sollten, ein zu scharfer Unterschied gefunden wurde, so war es nothwendig, die Arbeit von Wladesko zu wiederholen, insbesondere die Reaction zwischen Hydroxylamin und dem Dichlorketon, da dieselbe einen sicheren Beweis seiner Structur liefern musste.

Dieser Theil der Arbeit ist von K. Desbout ausgeführt worden.

100 Grm. Methyläthylketon vom Siedep. 79° — 83° wurden in einem Rundkolben, unter Abkühlung mit einem Gemisch von Schnee und Kochsalz, mit Chlor bis zur völligen Sättigung bearbeitet. Nach Entfernen des gelösten Chlorwasserstoffs durch Kochen mit einem Rückflusskühler wurde die beim Chloriren gebildete wässrige Schicht abgehoben und das Chlorür gewogen. Die erhaltenen 200 Grm. Chlorür wurden unter einem Druck von 300 Mm. destillirt und in die Fractionen

1. 64° — 105° 10 Grm.
2. 105° — 140° 178 „

getheilt. Durch mehrmalige fractionirte Destillation, zuerst unter einem Druck von 300 Mm., später unter gewöhnlichem Druck wurden aus der zweiten Fraction gegen 20 Grm. einer Substanz, welche bei 165° siedete, abgeschieden und auf den Chlorgehalt untersucht, wobei 52,32% Cl gefunden wurden.

Berechnet nach der Formel	$C_4H_6Cl_2O$	. .	50,35 % Cl
„ „ „ „	$C_4H_5Cl_3O$	. .	60,68 „ Cl.

Den Gehalt an Chlor noch weiter zu erniedrigen, ist trotz vielfacher Destillationen nicht gelungen. Der aus vielen Bestimmungen gefundene minimale Gehalt an Chlor entspricht einem Dichlormethyläthylketon mit geringer Beimengung von höheren Chlorirungsprodukten.

5 Grm. der Fraction von 165° wurden mit Hydroxylamin bei gewöhnlicher Temperatur nach V. Meyer und Janny auf mehrere Tage stehen gelassen. Das Reactionsprodukt ist eine schmierige Substanz; beim Stehen im Exsiccator über Schwefelsäure schieden sich Krystalle in höchst geringer Menge

aus, deren Trennung und Reinigung nicht ausgeführt werden konnte.

Auf die Weise giebt das Resultat der Einwirkung von Hydroxylamin auf das Dichlorketon von Wladesko keinen Grund, demselben die oben angeführte Structur zuzuschreiben.

Wenn man die Siedetemperaturen von verschiedenen Mono- und Dichloracetonen mit denjenigen der entsprechenden Methyläthylketonderivate zusammenstellt, kann man für das Dichlorketon von Wladesko mit einiger Wahrscheinlichkeit die symmetrische Structur annehmen:

$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$	. . . 119°	$\text{CH}_3 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$	. . . 115°
$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CHCl}_2$	. . . 120°	$\text{CH}_3 \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$	. . . 114°
$\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$	. . . 172°	$\text{CH}_3 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$	. . . 155°

Wie aus diesen Zahlen zu ersehen ist, haben die α -Monochlorketone und die denselben entsprechenden unsymmetrischen α -Dichlorketone annähernd die gleichen Siedetemperaturen, welche ausserdem bedeutend niedriger sind, als die Siedetemperaturen der entsprechenden symmetrischen α -Dichlorketone.

Einwirkung von 10proc. Kaliumcarbonatlösung auf das unsymmetrische Dichloraceton.

Angesichts der Ergebnisse der Untersuchung von synthetischen Dichlorketonen war es zu erwarten, dass die Bildung von ungesättigten Fettsäuren, als das Resultat einer isomeren Umwandlung der Moleküle des ursprünglichen Dichlorketons in Gegenwart von wässriger Kaliumcarbonatlösung, eine allgemeine Reaction aller Dichlorketone ist, welche beide Chloratome an einem mit der Carbonylgruppe benachbarten Kohlenstoffatom enthalten, und eine diesbezügliche Untersuchung des unsymmetrischen Dichloracetons konnte einerseits diese Voraussetzung bestätigen, andererseits musste sie auch neuen Beweis für die angeführte Structur der oben beschriebenen Dichlorketone liefern.

Das nach Fittig¹⁾ durch directe Einwirkung von Chlor auf Aceton dargestellte Dichloraceton siedete bei 120°–121°, und wurde in derselben Weise, wie die anderen Dichlorketone, mit 10procent. Kaliumcarbonatlösung bearbeitet, der Rückstand

¹⁾ Ann. Chem. 110, 40.

mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, der dabei ausgeschiedene braune, amorphe Niederschlag abfiltrirt und das Filtrat mehrere Mal mit Aether extrahirt. Die nach Abdestilliren des Aethers zurückgebliebene braune, saure Flüssigkeit mit einem an Essigsäure erinnernden Geruch wurde mit einem Thermometer destillirt. Die erste, bis 125° siedende Fraction enthielt ausser Säure etwas Aether und eine bedeutende Menge Wasser; die letzten Antheile der zweiten Fraction 125° — 145° erstarrten in der mit Schneewasser gekühlten Vorlage. Die erste Fraction wurde mit Wasser verdünnt und kochend mit Bleioxyd übersättigt. Die von überschüssigem Bleioxyd abfiltrirte Lösung wurde mit Kohlensäure zur Zersetzung der basischen Salze bearbeitet, das ausgeschiedene kohlensaure Blei abfiltrirt und das Filtrat auf dem Wasserbade concentrirt. Beim Erkalten der Lösung bildete sich eine filzartige Masse von nadelförmigen Krystallen, welche für acrylsaures Blei als charakteristisch gelten. Eine Bleibestimmung gab folgende Resultate:

0,2386 Grm. des bis zum constanten Gewicht im Exsiccator getrockneten Salzes gaben beim Glühen mit Schwefelsäure 0,2075 Grm. PbSO_4 , entsprechend 59,40 % Pb; die Formel $(\text{C}_5\text{H}_5\text{O}_2)_2\text{Pb}$ verlangt 59,30 % Pb.

Die Fraction 125° — 145° wurde mit Aether verdünnt und mit Brom unter Abkühlung mittelst Schneewasser in directem Sonnenlichte bearbeitet; das Brom wurde dabei tropfenweise, nach Verschwinden der Färbung von den früheren Tropfen, zugesetzt. Nach Entfernen des Aethers wurde das krystallinische Reactionsprodukt aus Ligroin umkrystallisirt und in rothen, glänzenden Rhomboëdern erhalten; letztere wurden zerrieben und schmolzen nach 24stündigem Stehen im Exsiccator über Schwefelsäure bei 51° . Der erste Schmelzversuch gab die Temperatur 52° — 61° , während zum zweiten Mal dieselbe Substanz genau bei 51° schmolz. Bekanntlich krystallisirt die α - β -Dibrompropionsäure in zwei Modificationen und nach Linnemann¹⁾ geht die höher, bei 64° , schmelzende Modification beim Erwärmen leicht in die zweite, bei 51° schmelzende, über.

Analyse:

0,4439 Grm. Substanz gaben 0,7190 Grm. AgBr, entspr. 68,94 % Br.

¹⁾ Ber. 8, 1099.

0,3508 Grm. Substanz, mit Kupferoxyd und Silberspirale verbrannt, gaben 0,2007 Grm. CO₂ und 0,0560 Grm. H₂O.

Berechnet für C ₈ H ₄ Br ₂ O ₂ :		Gefunden:
C	15,51	15,60 %
H	1,72	1,75 „
Br	68,96	68,94 „

Die Zusammensetzung des Bleisalzes und die Reaction mit Brom beweisen, dass unter Einfluss von 10procent. Kaliumcarbonatlösung sich aus dem unsymmetrischen Dichloraceton Acrylsäure bildet, was durch die folgende Gleichung ausgedrückt werden kann:

Die Bildung von ungesättigten Fettsäuren unter Einwirkung von 10procent. wässriger Kaliumcarbonatlösung auf α -Dichlorketone (1,1-Dichlor-2-Ketone und 3,3-Dichlor-2-Ketone) kann auf Grund der mitgetheilten Untersuchungen als eine allgemeine Reaction angesehen und in allgemeiner Form durch folgende Gleichungen ausgedrückt werden.

Für 1,1-Dichlor-2-Ketone:

Für 3,3-Dichlor-2-Ketone:

Nach der ersten Gleichung erfolgt die Bildung von β -substituirt, nach den beiden anderen von α - β - und α -substituirt Acrylsäuren. Die chemischen Vorgänge nach allen diesen Gleichungen gehören zu der Zahl von anormalen Reactionen, welche unter dem Namen von molekularen Umwandlungen oder Isomerisationen bekannt sind und in diesem Falle sich durch eine andere Vertheilung der Kohlenstoffbindungen im Endprodukte, als in den Ausgangsprodukten, oder mit anderen Worten, durch eine Aenderung des Kohlenstoffskeletts kennzeichnen.

**Einwirkung von unterchloriger Säure auf Aethyl-
propylacetylen;**

von

Al. Faworsky und K. Desbout.

Die oben angegebenen Gleichungen beziehen sich auf Dichlorketone mit der Gruppe $\text{CO}-\text{CCl}_2$, deren Carbonyl unmittelbar mit einer Methylgruppe verbunden ist; da die Fähigkeit der letzteren zu Umlagerungen ohnehin genügend bekannt ist, war es von Interesse zu untersuchen, ob auch solche Dichlorketone mit der Gruppe $\text{CO}-\text{CCl}_2$, deren Carbonyl nicht mit einer Methylgruppe, sondern mit einem anderen Alkylradical, aus mehreren Kohlenstoffatomen, verbunden ist, ungesättigte Fettsäuren mit einem veränderten Kohlenstoffskelett bilden können. Zur Entscheidung dieser Frage untersuchte ich, in Gemeinschaft mit K. Desbout, die Einwirkung von unterchloriger Säure auf Aethylpropylacetylen und das Verhalten des entstehenden Dichloräthylbutylketons gegen Alkalicarbonat.

Aethylpropylacetylen wurde aus Dipropylketon vom Siedepunkt $141^\circ-143^\circ$ dargestellt. 200 Grm. des letzteren wurden mit Phosphorpentachlorid bearbeitet und die erhaltenen 260 Grm. des bei $135^\circ-165^\circ$ siedenden Chlorürs in zugeschmolzenen Röhren mit weingeistigem Alkali auf $170^\circ-180^\circ$ erhitzt. Der auf diese Weise dargestellte Kohlenwasserstoff (67 Grm.) siedete bei $103^\circ-107^\circ$; Béhal giebt für denselben die Siedetemperatur $105^\circ-106^\circ$ an. Der Kohlenwasserstoff wurde mit unterchloriger Säure, wie oben beschrieben, behandelt, das ölige Reactionsprodukt mittelst Scheidetrichter getrennt, die wässrige Flüssigkeit mit Aether extrahirt, der Rückstand nach Entfernen des Aethers mit dem Oel vereinigt und das Produkt mehrere Mal unter einem Druck von 15 Mm. fractionirt, wobei folgende Fractionen erhalten wurden:

1.	bis 62°		6 Grm.
2.	$62^\circ-65^\circ$		17 „
3.	$65^\circ-70^\circ$		11 „
4.	$70^\circ-80^\circ$		12 „
5.	$80^\circ-88^\circ$		7 „
6.	$88^\circ-96^\circ$		12 „.

Die erste Fraction hatte einen starken Geruch nach dem Kohlenwasserstoff. Das Dichlorketon wurde in der Fraction 62° — 65° vermuthet, die Analyse zeigte aber, dass dieselbe etwas zu wenig Chlor enthält, weshalb sie zur Trennung von der möglichen Beimengung des Kohlenwasserstoffs noch ein Mal bei einem Druck von 762 Mm. destillirt wurde und dabei ergaben sich:

165° — 174° 10 Grm.

174° — 178° 4 „

Analyse der Fraction 174° — 178° :

1. 0,3887 Grm. Substanz gaben 0,6150 Grm. AgCl, entsprechend 39,11 % Cl.

2. 0,1749 Grm. Substanz gaben 0,1050 Grm. H_2O u. 0,2968 Grm. CO_2 .

3. 0,1486 Grm. Substanz gaben 0,0887 Grm. H_2O u. 0,2516 Grm. CO_2 .

	Berechnet für		Gefunden:	
	$C_7H_{12}Cl_2O$:	1.	2.	3.
C	45,90	—	46,25	46,16 %
H	6,55	—	6,66	6,63 „
Cl	38,80	39,11 %	—	— „

Bei der Dampfdichtebestimmung nach V. Meyer mit dem Manometer von D. Konowalow wurde erhalten:

Substanz 0,0360 Grm.

Barometerhöhe 768 Mm.

Temperatur des Bades 20°

Volum der verdrängten Luft . . . 4,65 Ccm.

Gefundene Dampfdichte 91,5

Berechnet für $C_7H_{12}Cl_2O$ 91,5.

Wenn man die Structur der früher erhaltenen und untersuchten Dichlorketone berücksichtigt und ausserdem zugiebt, dass die Anlagerung von Elementen der unterchlorigen Säure zu Aethylpropylacetylen in zwei Richtungen erfolgen kann, lässt sich die Bildung des Dichlorketons durch die folgenden Gleichungen ausdrücken:

Geruch und Farbe des neuen Körpers sind denen der früher erhaltenen Dichlorketone ähnlich. Die Bestimmung des spec. Gew. gab folgende Resultate:

Gewicht des Wassers im Pyknometer bei 0°	1,9981 Grm.
„ der Substanz „ „ „ 0°	2,2321 „
„ „ „ „ „ „ 21°	2,1887 „
Spec. Gew. bei 0°	1,1176
„ „ „ 21°	1,0953
Ausdehnungscoefficient zwischen 0° und 21°	0,00106.

Um das Vorhandensein der Gruppe $\text{CO}-\text{CCl}_2$ in dem Dichlorketon zu beweisen, wurde es nach V. Meyer und Janny, wie auch die vorhergehenden Dichlorketone, in das entsprechende Dioxim übergeführt, wobei es sich erwies, dass eine wässrige Hydroxylaminlösung auf die Ketone mit höherem Molekulargewicht immer schwerer einwirkt. Bei dem Keton aus Methylpropylacetylen geht die Reaction bei gewöhnlicher Temperatur, wenn auch langsam, noch vor sich; bei dem Keton aus Aethylpropylacetylen ist auch nach wochenlangem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur keine Reaction bemerkbar und tritt nur bei Erwärmen auf dem Wasserbade ein, wobei sich Krystalle ausscheiden, aber zugleich auch harzige, braune Produkte sich bilden. Infolge dessen wurde nach 20-stündigem Erwärmen die Reaction unterbrochen, die Krystalle abfiltrirt, abgepresst und mehrere Mal aus Alkohol umkrystallisirt. In reinem Zustande stellt das Dioxim farblose Krystallschuppen vor, ist in Alkohol und Aether leicht löslich und schmilzt bei 129°.

Eine Stickstoffbestimmung ergab:

Substanz	0,0607 Grm.
Barometerhöhe	765 Mm.
Temperatur des Bades	20°
Volum des Stickstoffs	9,4 Ccm.
Gefundener Stickstoff	17,83 %
Berechnet für $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$	17,72 %

Was die Constitution des erhaltenen Dioxims betrifft, so muss sie augenscheinlich ein und dieselbe sein, welche von den oben angeführten Formeln das zu untersuchende Dichlorketon auch haben sollte; nach der ersten Formel z. B. haben wir die Gleichung:

Da die der Untersuchung zu Grunde gelegte Frage darin bestand, ob Dichlorketone mit der Gruppe $\text{CO}-\text{CCl}_2$, deren Carbonyl nicht mit einer Methylgruppe, sondern mit einem Alkyl von längerer Kette verbunden ist, im Stande sind, ungesättigte Fettsäuren mit einem veränderten Kohlenstoffskelett unter Einfluss von Alkalicarbonat zu bilden oder nicht, war die Ermittlung der Constitution des Dichlorketons, welches als Ausgangsmaterial dienen sollte, nicht von besonderer Wichtigkeit, und es war vollkommen genügend zu wissen, dass seine Structur durch eine von den beiden oben angeführten Formeln ausgedrückt werden muss.

Einwirkung von 10procent. Kaliumcarbonatlösung auf das unsymmetrische α -Dichloräthylbutylketon;

von

Al. Faworsky und K. Desbout.

Da von der Fraction des reinen Dichlorketons 174° — 178° zu wenig vorhanden war, wurden 25 Grm. einer Fraction, welche zwischen 165° und 178° (unter gewöhnlichem Druck) siedete, in Arbeit genommen und mit 2 Mol. Kaliumcarbonat in 10procent. Lösung auf 1 Mol. Substanz mit Rückflusskühler erhitzt. Die Reaction verläuft hier bedeutend langsamer, als bei den früheren Ketonen; auch die Harzbildung ist viel geringer. Nach Verlauf von 48 Stunden wurde die Reaction unterbrochen, obgleich noch ein grosser Theil des Ketons unangegriffen geblieben war. Die alkalische, wässrige Flüssigkeit wurde mittelst eines feuchten Filters vom Oel und den harzigen Produkten getrennt, auf die Hälfte des Volums abgedampft, mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit Aether extrahirt. Nach Entfernen des Aethers wurde der Rückstand mehrere Mal bei Atmosphärendruck destillirt, und schliesslich etwa 2 Grm. der Säure, als eine farblose Flüssigkeit, welche bei 215° — 218° siedete und bei -20° nicht erstarrte, erhalten.

562 Faworsky: Ueber Isomerisationserscheinungen etc.

Ein Theil der Säure wurde mit Calciumcarbonat gesättigt, und das erhaltene Salz der Analyse unterworfen.

0,0598 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes gaben beim Glühen mit Schwefelsäure 0,0280 Grm. CaSO_4 , entsprechend 13,71 % Cl.

Bei der Verbrennung des bei 100° getrockneten Salzes nach Kopffer wurde erhalten:

1. 0,0720 Grm. Substanz gaben 0,1514 Grm. CO_2 u. 0,0480 Grm. H_2O .
2. 0,1025 Grm. Substanz gaben 0,2149 Grm. CO_2 u. 0,0690 Grm. H_2O .

	Berechnet für $(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_2)_2\text{Ca}$:	1.	2.	3.
C	57,14	57,34	57,17 %	—
H	7,50	7,40	7,47 „	—
Ca	13,60	—	—	13,71 %.

Aus diesen analytischen Belegen ist zu ersehen, dass die erhaltene Säure eine ungesättigte Fettsäure der Formel $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_2$, d. h. ein Homologes der Acrylsäure sein muss. Ausserdem kann man auf Grund der Ergebnisse der Untersuchung des Dichlorketons aus Methyläthylacetylen annehmen, dass die Säure nicht homogen ist und aus einem Gemisch von zwei isomeren Säuren besteht.

Um einen weiteren Beweis zu liefern, dass die Säure eine ungesättigte ist, wurde sie mit Brom bearbeitet. 1,2 Grm. der Säure wurden mit 10 Volum trocknen Aethers verdünnt, und unter Abkühlung mit Schneewasser 1,6 Grm. trocknes Brom zugegeben. Nach einstündigem Stehen im Sonnenlichte wurde die schwach durch Brom gefärbte Flüssigkeit in eine Krystallisationsschale zur freien Verdunstung des Aethers umgegossen, wobei eine geringe Ausscheidung von Bromwasserstoff bemerkbar war. Der erhaltene, schwach bräunliche Rückstand wurde über Schwefelsäure in einem Exsiccator mit Luftverdünnung aufgestellt. Nach mehreren Wochen wurde in der resultirenden dicken, syrupartigen Flüssigkeit der Bromgehalt bestimmt.

0,5415 Grm. Substanz gaben 0,7114 Grm. AgBr , entsprechend 55,90 % Br, während die Formel $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{Br}_2\text{O}_2$ 55,55 % Br verlangt.

Folglich ist die aus α -Dichloräthylbutylketon und Kaliumcarbonat erhaltene Säure in der That ein Homologes der Acrylsäure, dessen Constitution auf Grund folgender Betrachtungen abgeleitet werden kann. Das Dichloräthylbutylketon kann je nach der Anlagerung von unterchloriger Säure zwei verschiedene Structuren haben. Aber, mag es nach der einen oder der anderen von den oben gegebenen Formeln zusammengesetzt

sein, es muss die Bildung einer ungesättigten Säure mit derselben Anzahl von Kohlenstoffatomen von einer Aenderung des Kohlenstoffskeletts begleitet sein, und nach Analogie mit den früher untersuchten Dichlorketonen ist es wahrscheinlich, dass das Produkt ein Gemenge zweier isomerer Säuren ist, deren Structur durch die Formeln

ausgedrückt werden muss. Die erste wird folglich α - β -Diäthylacrylsäure, die zweite α -Propyl- β -methylacrylsäure sein.

Auf diese Weise können Dichlorketone mit der Gruppe $\text{CO}-\text{CCl}_2$ und einem Alkylradical, jedoch einem anderen, als Methyl, am Carbonylkohlenstoffatom ebenfalls mit Alkalicarbonat ungesättigte Fettsäuren mit einem veränderten Kohlenstoffskelett bilden, und die oben gegebene allgemeine Gleichung kann durch eine andere, noch allgemeinere, ersetzt werden:

wo R' und r' einatomige Alkyle sind, welche z. B. im Dichlorketon aus Dimethylacetylen gleich sind und bei dem unsymmetrischen Dichloraceton und den ihm entsprechenden 1,1-Dichlor-2-ketonen eins von ihnen durch Wasserstoff ersetzt ist. R'' und r'' sind die bei der Reaction sich bildenden zweiwerthigen Radicale.

Was nun die Anlagerung der unterchlorigen Säure an bisubstituirte Acetylenkohlenwasserstoffe betrifft, so kann dieselbe auf Grund aller bis jetzt bekannten Thatsachen durch die allgemeine Gleichung:

ausgedrückt werden. Als Endprodukte erscheinen unsymmetrische α -Dichlorketone.