so steht doch ebenso fest, dass auch die krystallisirten bei ihrer Zersetzung amorphe Säure liefern.

Im Anschluss hieran erlaube ich mir zu bemerken, dass auch von mir vielfache Versuche über den Wassergehalt der aus Alkalisilikaten und aus Wollastonit durch Säuren abgeschiedenen Kieselsäure angestellt wurden: Gottlieb*) hat noch kürzlich in der über Schwefelsäure getrockneten 6,13 pCt. in der bei 100—140° getrockneten 4,5 pCt. Wasser gefunden, und auch ich habe (ohne besondere Vorsichtsregeln) im ersten Fall 4,5—7, im zweiten 4—5,7 pCt. erhalten. Man hat es also mit Hydraten $n\text{SiO}^2 + aq$ zu thun, bei welchen n zwischen 4 und 8 liegt.

Lufttrockne Kieselsäure hat, wie man sich bald überzeugt, gar keinen bestimmten Wassergehalt. In staubig trockenem Pulver findet man von 36—13 pCt. Wasser; jene würden $\text{SiO}^2 + 2aq$, diese $2\text{SiO}^2 + aq$ entsprechen. Zwischen ihnen treten Wassergehalte = 23 und 16 pCt. am häufigsten auf, wie eine vorliegende Reihe von Bestimmungen ersehen lässt, also Hydrate = $\text{SiO}^2 + aq$ und $3\text{SiO}^2 + 2aq$.

272. E. Mulder: Ueber Chlorderivate der Acetons.

(Eingegangen am 2. December; verl. in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Bei Einwirkung von Chlor auf Aceton kann man willkürlich Monochloraceton oder Dichloraceton bekommen, je nachdem wenig oder viel Chlor angewendet wird. Da es einigen Chemikern, wie Krimaksin**) und C. Bischoff***) nicht gelungen ist, Dichloraceton zu machen, ist es vielleicht nicht überflüssig, die Umstände mitzuthellen, worunter dieser Körper in reinem Zustande erhalten werden kann.

Dichloraceton. Durch Aceton wird bei gewöhnlicher Temperatur Chlor im Ueberschuss geleitet (die Masse muss gelb sein durch Chlor). Das unreine Product wird mit etwas Wasser gewaschen, um es grossentheils von Salzsäure zu befreien, decantirt, und jetzt destillirt über einem Gemenge von Calciumcarbonat und Calciumchlorid. Es wird aufgefangen, was zwischen 110°—140° C. übergeht und hinter einander aufgefangen, was destillirt zwischen 105°—135°, 110—130°, 115°—125°, 118°—122°, 119°—121°, und endlich was bei ungefähr 120° übergeht. Auf diese Weise wurde ein Product erhalten, das die folgenden Werthe gab:

*) J. f. pr. Chem. (2) 6, 185.

**) Diese Berichte IV. 563.

***) Diese Berichte V. 863.

	Gefunden.	$C_3 H_4 Cl_2 O$ fordert.
C	28,3 pCt.	28,3 pCt.
H	3,2 "	3,1 "
Cl	56,3 "	55,9 "

Man verliert weniger Dichloraceton, wenn auf das rohe Produkt etwas Wasser und Stücke Marmor gebracht werden, um die Salzsäure zu neutralisiren. Das Calciumchlorid macht das Dichloraceton in Wasser wenig auflöslich. Nach Decantation wurde (ohne Hinzufügung von Calciumcarbonat und Calciumchlorid) aufgefangen, was zwischen 110^0 — 140^0 übergeht und dieses Produkt verarbeitet, wie oben angegeben wurde. Zwei Bereitungen gaben:

	I.	II.	$C_3 H_4 Cl_2 O$ fordert.
Cl	55,7	55,5	55,9 pCt.

Mit KHS giebt Dichloraceton einen Körper, der die folgenden Werthe gab:

		$C_3 H_4 SO$ fordert.
C	41,2	40,9
H	5,2	4,5
S	37,6	36,3.

Das Produkt der Einwirkung von KHS auf $C_3 H_4 Cl_2 O$, zähflüssig, wurde zur Reinigung in Aether aufgelöst, filtrirt und einige Zeit stehen gelassen und dann unter einen Exsiccator gesetzt. Es ist etwas gelb gefärbt und wenig beständig; schon bei ungefähr 100^0 wird es zersetzt. In Alkohol aufgelöst, giebt es mit Bleizucker einen rothen Niederschlag, wofür bei verschiedenen Bereitungen die folgenden Werthe gefunden werden:

	I.	II.	III.	IV.	$C_3 H_6 Pb SO_3$ fordert.
C	11,2	—	10,9	—	10,9
H	1,5	—	2,2	—	1,8
Pb S	71,8	71,6	—	72,8	72,6.

Der Körper ist wenig beständig und wird bei ungefähr 110^0 pyrophorisch. Beim Erhitzen mit Wasser wird er schwarz. Das Wasser wird durch KHO braun gefärbt und reducirt Indigkarmin in alkalischer Lösung (wie Glucose). Ein Körper

könnte also entstehen:

Beim Erhitzen mit Wasser könnte er also zugesetzt werden:

Wirklich bildet sich eine kleine Menge eines syrupartigen Körpers, der braun wird durch Pottasche, Indigkarmin reducirt, beim Erhitzen

den Geruch nach Caramel giebt, und durch Bleiessig gefällt wird, (dieser Niederschlag wird mit Silbernitrat erhitzt, roth). Beim Erhitzen von Dichloraceton (jedoch nicht rein angewendet) mit KHO entsteht ein Körper von den nämlichen Eigenschaften und ein anderer braun gefärbter, der mit Bleizucker die Verbindung gab:

	I.	II.	$2\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_5 \cdot \text{Pb}$ fordert.
C	36,1	36,2	35,9
H	3,2	3,0	2,9
Pb	33,6	—	34,4.

Ein Körper $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_5$ könnte auf die folgende Weise entstehen aus Dichloraceton:

Dichloraceton wurde elektrolytisch erhalten (nach der Methode von Riche). Anfangs wird das Chlor nicht aufgenommen, um dann schnell absorbirt zu werden. Nach Reinigung mit etwas Wasser und Marmor (siehe früher) und Decantation, wurde fractionirt destillirt. Ich erhielt ein Produkt (Siedepunkt ungefähr 120°), das gab:

Ein Produkt (Siedepunkt ungefähr 135° — 140°), in kleiner Quantität erhalten, gab:

	$\text{C}_3\text{H}_4\text{Cl}_2\text{O}$ fordert.
C	28,7 28,3
H	3,4 3,1
Cl	55,0 55,9.

Das Dichloraceton (Siedepunkt ungefähr 120°) scheint $\text{CHCl}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ zu sein*).

Monochloraceton. Wird wenig Chlor durch Aceton geleitet, das Produkt mit etwas Wasser gewaschen, über einem Gemenge von Calciumcarbonat und Calciumchlorid destillirt, das Destillat von 100° — 140° aufgefangen, und dies fractionirt desillirt, so bekommt man eine Flüssigkeit, welche bei ungefähr 119° kocht und die folgende Werthe gab:

	$\text{C}_3\text{H}_5\text{ClO}$ fordert.
C	39,3 38,9
H	5,9 5,4

Binden der Salzsäure durch Marmor wird auch hier gut sein (siehe Dichloraceton). Monochloraceton wird durch Potasche (im Ueberschuss) schön carminroth gefärbt. Es ist ein Vorlesungsver-

*) Siehe hierüber: „Scheikundige Aanteekeningen“ door E. Mulder. Deel I. Afl. 4. 233.

such, etwas Chlor durch Aceton zu leiten, Wasser hinzuzufügen und dann die schöne Färbung mit KHO zu zeigen. Unterchlorige Säure giebt auch mit Aceton Monochloraceton.

Auf diese Weise scheint der störende Einfluss von HCl bei der Bereitung von Monochloraceton durch Chlor auf Aceton aufgehoben werden zu können (vielleicht ist auch Dichloraceton mit $\text{Cl}_2 \text{O}$ zu erlangen; etwas Ca Cl_2 kann das gebildete Wasser binden). Dichloraceton, theilweise reducirt durch Zink und Schwefelsäure, giebt auch diese charakteristische Färbung.

Dichloraceton und Cyankalium. Dichloraceton wird fest durch eine concentrirte Auflösung von CNK. Das Produkt wurde gewaschen mit Wasser, darauf aufgelöst in Alkohol, woraus ein Körper in Nadeln krystallisirt (I.), oder durch Wasser gefällt werden kann (II.) Die folgenden Werthe wurden erhalten (von zwei Bereitungen):

	I.	II.
C	29,0	28,8
H	3,9	3,8
Cl	50,9	49,7
N	5,6	—

Dieser Körper reagirt neutral, und giebt mit Natriumcarbonat Cyannatrium. Mit Salzsäure erhitzt, bildet sich Salmiak und der Körper geht über in eine Flüssigkeit, die beim Erkalten krystallinisch erstarrt (stickstoff-frei und chlor-haltend). Die Analyse gab (von einer dritten Bereitung):

	$\text{C}_3 \text{H}_4 \text{Cl}_2 \text{O}$ fordert.
C	29,0 28,3
H	3,2 3,1.

Das Dichloräceton, erhalten durch Einwirkung von Chlor auf Monochloraceton (siehe früher) und vom Siedepunkt von ungefähr 120° , wurde auch fest durch Cyankalium.

Es würde von grossem Interesse sein, wenn Herr Bischoff seine schönen Untersuchungen über das Monochloraceton auch ausdehnte auf das Dichloraceton, welche letztere Untersuchung ich vor sechs Jahren einleitete*).

Die Quantität reinen Dichloracetons, worüber ich zu verfügen hatte, war zu gering, um die Einwirkung von Cyankalium und andere Reactionen ausführlich studiren zu können. Die Hauptsache ist jetzt, eine Methode zu finden, um mehr Dichloraceton zu bekommen (vielleicht ist dazu $\text{Cl}_2 \text{O}$ geeignet). Das dieser Körper wirklich gemacht

*) Scheikund. Aan. Deel I. Afl. 3.

werden kann durch Chlor auf Aceton, wird hoffentlich aus dem Mitgetheilten hinlänglich folgen.

Utrecht, den 29. November 1872.

273. E. Mulder: Ueber Diglycolamidossäurediuramid.

(Eingegangen am 2. December; verl. in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Zur Synthese von Hydantoïn liess Baeyer*) Harnstoff einwirken auf Bromacetyl bromür, wobei entsteht Bromacetylharnstoff:

und Bromacetylharnstoff sollte dann nach Baeyer mit alkoholischem Ammoniak Hydantoïn geben:

Falls diese Reaction so verlief, sollte es vielleicht ziemlich leicht sein, Barbitursäure zu machen, denn β -Brompropionylbromür muss dann mit Harnstoff geben:

nämlich β -Brompropionylharnstoff, und mit alkoholischem Ammoniak ein Körper entstehen:

der ohne Zweifel leicht in Barbitursäure: $\text{CH}_2 \text{ . CO. CO. NH. CO. NH}$ umzusetzen wäre.

Der Theorie nach muss jedoch Bromacetylharnstoff anfangs geben:

Derselbe könnte auch durch etwas Wasser im Alkohol zersetzt werden:

Es war also anzurathen, diese Reaction zu studiren, ehe die mühevollen Arbeit der Bereitung von Barbitursäure, ausgehend von β -Brompropionylharnstoff angefangen wurde. Bromacetylharnstoff wurde für diese Untersuchung nach der Methode von Baeyer gemacht. Das dazu nöthige Bromacetyl bromür wurde erhalten durch Einwirkung von Brom auf Acetyl bromür in einer nicht zugeschmolzenen Röhre (anfangs

*) Ann. Ch. Ph. 130, 156.