

Analyse (berechnet 37,91, gefunden 37,96 pC. Cl.) als reines Dichloracetal.

Das von 100—110° siedende Product wurde nochmals destillirt; fast die ganze Menge ging constant bei 105° über; nach dem Analysenergebniss (47,42 pC. Cl.) könnte man vermuthen, dass es ein Hydrat des Dichloraldehyds und zwar



ist, welches 47,60 pC. Cl verlangt.

Dass eine Verbindung des Dichloraldehyds vorliegt, wurde dadurch erwiesen, dass es durch Eintragen in gekühlte concentrirte Schwefelsäure zunächst in polymeren Dichloraldehyd und dann durch Destillation über Schwefelsäure in reinen Dichloraldehyd vom Siedep. 88—90° und mit 62,7 pC. Cl-Gehalt (berechnet 62,79 pC.) übergeführt werden konnte.

Woran es liegt, dass die Zersetzung des Dichloraldehydalkoholates durch Destillation nicht so glatt verläuft wie diejenige des Monochloraldehydalkoholates, konnte nicht ermittelt werden.

In analoger Weise, wie vorher beim Monochloraldehydalkoholat beschrieben wurde, kann man aus Dichloraldehydalkoholat durch Behandlung mit entwässerter Oxalsäure bezw. Alkohol und Salzsäure, Dichloraldehyd, bezw. Dichloracetal, darstellen.

III. Ueber die Chlorirung des Acetons¹⁾;

von *Paul Fritsch*.

Die Einwirkung von Chlor auf Aceton ist wiederholt untersucht worden. Eine Uebersicht über die bis dahin erhaltenen Resultate gab Bischoff²⁾. Weiterhin haben sich mit diesem Gegenstande noch beschäftigt Mulder³⁾, Theegarten⁴⁾,

¹⁾ Vorläufige Mittheilung: Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 597.

²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **5**, 863.

³⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **5**, 1007.

⁴⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **6**, 897.

Barbaglia⁵⁾, nochmals Bischoff⁶⁾, Grabowsky⁷⁾ und Ch. Cloëz⁸⁾; letzterer will die meisten der theoretisch möglichen Chlorsubstitutionsproducte des Acetons durch directe Chlorirung desselben erhalten haben.

Wie bereits in der vorläufigen Mittheilung erwähnt wurde, erhielt ich durch Chlorirung des Acetons zwar ein Product von dem für das Monochloraceton angegebenen Siedepunkt, aber mit einem um etwa 4 pC. zu niedrigen Chlorgehalt. Aceton konnte dem analysirten Product unmöglich mehr beigemengt sein, denn das Rohproduct war mit Wasserdampf destillirt worden und der Siedepunkt des Acetons liegt überdies um 60° niedriger; es bleibt also nur die Annahme, dass dem Chloraceton ein chlorärmeres oder chlorfreies Product beigemengt ist, welches sich durch fractionirte Destillation nicht von demselben trennen lässt. Da nun Aceton durch Salzsäuregas zu Mesityloxyd condensirt wird und da bei der Chlorirung des Acetons Salzsäuregas in grosser Menge sich bilden muss, so ist es ausserordentlich wahrscheinlich, dass neben dem chlorirten Aceton das Condensationsproduct des Acetons — das Mesityloxyd — entsteht, welche beiden Körper, da der Siedepunktunterschied nur 10° beträgt, durch fractionirte Destillation nicht getrennt werden können.

Bereits Breuer und Zincke⁹⁾ vermutheten, dass die bei der Darstellung des Acetolessigesters aus Chloraceton und essigsaurem Alkali als Nebenproduct erhaltene, bei 125—135° siedende Flüssigkeit Mesityloxyd sei.

Tscherniac¹⁰⁾ stellte fest, dass dem nach Barbaglia's Vorschrift dargestellten Monochloraceton eine Quantität Dichlor-

⁵⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **7**, 467.

⁶⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **8**, 1329.

⁷⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **8**, 1438.

⁸⁾ Ann. de chim. et de phys. (6) **9**, 145 und Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, Ref. 48.

⁹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **13**, 633.

¹⁰⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **25**, 2631.

aceton beigemischt ist, und er nimmt an, dass das Rohproduct, um den durch das Dichloraceton bedingten höheren Chlorgehalt zu verdecken, eine gewisse Menge Aceton enthalten muss.

Nach meiner Ansicht dagegen muss eine gewisse Menge Dichloraceton vorhanden sein, um das durch die Anwesenheit von Mesityloxyd bedingte Deficit im Chlorgehalt auszugleichen. Diese Anschauung giebt auch eine Erklärung für die bisher so merkwürdige Thatsache, dass Emmerling und Wagner¹¹⁾ bei der Darstellung von Monobromaceton, wo die Nebenerscheinungen ja ganz dieselben sein müssen wie bei der bisherigen Darstellung von Monochloraceton, eine grössere Ausbeute erhielten, als die Theorie erfordert.

Das von Mulder¹²⁾ und Barbaglia¹³⁾ empfohlene Neutralisiren der in dem Rohproduct der Chlorirung enthaltenen Salzsäure durch Behandlung mit Marmor und Wasser kommt also zu spät; die Salzsäure hat bereits condensirend gewirkt. Soll die condensirende Wirkung derselben vermieden werden, so ist es nöthig sie möglichst rasch nach ihrer Entstehung zu entfernen; dies glaubte ich am zweckmässigsten dadurch erreichen zu können, dass ich die Chlorirung des Acetons bei Gegenwart eines salzsäurebindenden Mittels, z. B. Marmor, vornahm.

Eine Reihe von Vorversuchen lehrte, dass, um Monochloraceton zu erhalten, die Chlorirung nicht so weit geführt werden darf, bis alles Aceton verbraucht ist, sondern unterbrochen werden muss, wenn das Aceton noch in grossem Ueberschuss vorhanden ist, ferner dass ein Zusatz von Wasser, um das entstehende Chlorcalcium zu lösen, an und für sich ohne Einfluss auf die Chlorirung des Acetons ist, dass eine zu starke Verdünnung aber hemmend auf die Chlorirung wirkt; die Substitution findet alsdann in der Kälte nicht oder wenigstens nur sehr langsam statt.

¹¹⁾ Diese Annalen **204**, 29.

¹²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **5**, 1007.

¹³⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **7**, 467.

Unter Einhaltung gewisser Bedingungen gelingt es auch, symmetrisches Dichloraceton darzustellen. Ferner giebt das neue Chlorirungsverfahren die Grundlage für eine bequeme Darstellung von Pentachloraceton.

Darstellung von Monochloraceton.

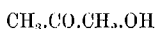
Der Chlorirungsapparat war ebenso angeordnet, wie er für die Chlorirung des Alkohols benutzt und dort beschrieben wurde; nur war statt des Abzugsrohres ein Rückflusskühler vermittelt eines Vorstosses an die Woulff'sche Flasche angefügt.

Die Flasche wird beschickt mit Marmor (ein Gewichtstheil) und Aceton (vier Gewichtstheile) vom Siedep. $56-58^{\circ}$ und in ein Kühlgefäss eingestellt, welches für continuirlichen Wasserzu- und -abfluss eingerichtet ist. Man leitet einen nicht zu starken Chlorstrom ein und lässt allmählich Wasser (zweiund-einhalb Gewichtstheile) zutropfen. Es ist keinesfalls angängig, die gesammte Menge Wasser von vornherein auf einmal zuzusetzen; das Chlor wird dann, besonders bei starker Abkühlung, lange Zeit absorbirt, ohne dass Kohlensäureentwicklung stattfindet. Lässt man nachher das Gefäss einige Zeit stehen, so tritt die Reaction plötzlich von selbst ein, und es ist mir bei einer solchen Gelegenheit einmal vorgekommen, dass der grösste Theil der chlorirten Mischung in Folge der stürmischen Kohlensäureentwicklung herausgeschleudert wurde. Hat man ja einmal zu viel Wasser zugegeben, was an der durch Chlor bewirkten Gelbfärbung erkennbar ist, so stellt man das Kühlwasser ab; nach kurzer Zeit steigt im Chlorirungsapparate die Temperatur und bei etwa 25° tritt Entfärbung ein. Bei den Versuchen, deren Resultat nachstehend mitgetheilt wird, betrug die Reactionstemperatur im Durchschnitt $10-15^{\circ}$; sie kann indess, wie später festgestellt wurde, bis 25 und 30° ansteigen; bei dieser Temperatur findet stets glatte Substitution statt, auch wenn aus Versehen zu viel Wasser zugegeben wurde.

Der Chlorstrom wird abgestellt, wenn nur noch wenige Stücke Marmor vorhanden sind; darauf lässt man das Chlorirungs-

product bei mässiger Wärme — etwa 40° — während einiger Stunden stehen, bis die Kohlensäureentwicklung beendigt ist. Während dieser Zeit ist darauf zu achten, dass immer noch Marmor in der Flasche vorhanden ist; sollte er nahezu aufgebraucht sein, so giebt man noch einige Stücke zu. Nach beendigter Kohlensäureentwicklung werden die beiden Schichten im Scheidetrichter getrennt; die obere enthält das Monochloraceton nebst überschüssigem Aceton, die untere — im wesentlichen eine concentrirte Chlorcalciumlösung — nur sehr wenig Monochloraceton und den kleineren Theil des unverbrauchten Acetons.

Ausdrücklich sei bemerkt, dass es nöthig ist, von dem unverbrauchten Marmor erst abzugliessen, die Schichten zu trennen und dann zu fractioniren; wollte man das erhaltene Gemisch von Oel, Salzlösung und Marmor direct oder mit Wasserdampf destilliren, so würde ein Verlust an Monochloraceton stattfinden, weil dasselbe durch Erhitzen mit Wasser und Marmor in Acetol



verwandelt wird.

Das beim Fractioniren von 118—120° siedende Product ist ein fast absolut reines Monochloraceton; das specifische Gewicht desselben wurde zu 1,154 bei 15° gefunden.

Der berechnete Chlorgehalt beträgt 38,33 pC. Die nachstehenden Analysen wurden mit dem Material von vier Operationen angestellt:

		Gefunden:		Spec. Gew.:
I.	0,1693 g gaben	0,2627 AgCl;	38,37 pC. Cl	1,154 bei 15°.
	0,2958 g " "	0,4597 AgCl;	38,42 " Cl	
II.	0,3468 g " "	0,5422 AgCl;	38,66 " Cl	1,174 bei 8°.
	0,2208 g " "	0,3438 AgCl;	38,50 " Cl	
III.	0,2276 g " "	0,3547 AgCl;	38,53 " Cl	1,165 bei 11°.
	0,3558 g " "	0,5541 AgCl;	38,51 " Cl	
IV.	0,2391 g " "	0,3732 AgCl;	38,59 " Cl	1,16 bei 12°.
	0,2250 g " "	0,3513 AgCl;	38,60 " Cl	
		Mittel	38,52 pC. Cl.	

Bei Anwendung von 4200 g Aceton wurden, nachdem aus dem Rohöl der grösste Theil des unangegriffenen Acetons am Hempel'schen Perlensatz¹⁴⁾ abdestillirt und der Rückstand durch zweimaliges Waschen mit wenig Wasser von einer geringen Menge gelöstem Chlorcalcium befreit worden war, durch zweimaliges Fractioniren erhalten:

	I.	II.
bis 80°	207 g	322 g
80 „ 110°	278 g	100 g
110 „ 117°	244 g	51 g
117 „ 118,5°	160 g	219 g
118,5 „ 120°	840 g	1100 g
120 „ 125°	178 g	31 g
	<hr/> 1907 g	<hr/> 1823 g

Aus dem bei 80 — 110° siedenden Antheil der ersten Fractionirung hatte sich eine beträchtliche Quantität Wasser abgeschieden, welches vor der zweiten Destillation durch Trennung im Scheidetrichter entfernt wurde.

Für die Reinheit des so dargestellten Monochloracetons spricht am besten der Umstand, dass durch Umsetzung mit salicylsaurem Natrium etwa 95 pC. der berechneten Menge Salicylsäureacetolester erhalten wurden.

Darstellung von symmetrischem (s-) Dichloraceton.

Gelegentlich der Beschreibung der Darstellung von s-Dichloraceton durch Oxydation von s-Dichlorhydrin erwähnt Markownikoff¹⁵⁾, dass jener Körper durch Einwirkung von Chlor auf Aceton nicht habe dargestellt werden können.

Barbaglia¹⁶⁾ beobachtete, dass bei der directen Chlorirung des Acetons aus der bei 140 — 170° siedenden Fraction sich Krystalle abschieden, welche nach Krystallform, Schmelzpunkt und Analyse sicherlich s-Dichloraceton gewesen sind; uner-

¹⁴⁾ Fresenius, Zeitschr. f. analyt. Chem. **20**, 502.

¹⁵⁾ Diese Annalen **208**, 355.

¹⁶⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **7**, 467.

klärlich bleibt nur die Angabe von Barbaglia, dass die Krystalle geruchlos gewesen sein sollen.

Bei einer Chlorirung, welche ich in Angriff nahm, um höher chlorirte Substitutionsproducte des Acetons zu erhalten, wandte ich folgende Mengenverhältnisse an:

2000 g Aceton,
3000 g Marmor,
3500 g Wasser.

Die Chlorirung fand an einem vor der Einwirkung der directen Sonnenstrahlen geschütztem Orte statt. Das Wasser wurde allmählich zugegeben. Im Anfang wurde gekühlt; späterhin war die bei der Chlorirung stattfindende Wärmeentwicklung nicht mehr bedeutend, so dass Abkühlung entbehrlich wurde. Es wurde so lange Chlor eingeleitet, bis der Marmor nahezu verbraucht war und das Chlor nicht mehr glatt absorbirt wurde, was an der bleibenden Gelbfärbung kenntlich war. Die Menge des erhaltenen Rohöles betrug 3370 g und nach zweimaligem Waschen mit wenig Wasser 3280 g. Durch sechsmaliges Fractioniren desselben, wobei von der zweiten Destillation an nur der Vor- und Nachlauf des bei 118—119° siedenden Antheiles der Trennung unterworfen wurde, liessen sich zwei Hauptfractionen erhalten:

von 118—119° 2400 g,
von 167—172° 335 g.

Das bei 118—119° siedende Hauptproduct wurde analysirt.

I. 0,4443 g gaben 0,9037 AgCl.
II. 0,3861 g „ 0,7764 AgCl.

Berechnet für		Gefunden	
	C_3H_5ClO	$C_3H_3Cl_2O$	
			I. II.
Cl	38,33	55,86	50,29 49,72

Demnach waren in demselben enthalten: etwa 33,4 pC. Monochloraceton und 66,6 pC. unsymmetrisches Dichloraceton.

Die Fraction 167—172° erstarrte im Eisschranke nach kurzer Zeit zu einem Krystallbrei; der geringe, flüssig gebliebene Antheil wurde abgegossen und die zurückbleibenden

Krystalle nochmals destillirt. Der Siedepunkt liegt nunmehr bei 169—171°; der Körper erstarrt schon im Kühlrohre und bildet schöne, grosse, tafelförmige Krystalle, welche bei 44° schmelzen.

I. 0,4105 g gaben 0,9283 AgCl.

II. 0,3895 g „ 0,8754 AgCl.

	Berechnet für $C_3H_4Cl_2O$	Gefunden	
		I.	II.
Cl	55,86	55,91	55,57

Schmelzpunkt, Krystallform, Chlorgehalt und Geruch charakterisiren den Körper als das
symmetrische Dichloraceton.

Von demselben waren etwa 10 pC. neben etwa 90 pC. eines Gemisches von Mono- und unsymmetrischem Dichloraceton entstanden.

Darstellung von Pentachloraceton.

Zur Darstellung hoch chlorirten Acetons kann man sowohl von reinem Monochloraceton, wie auch von dem vorher beschriebenen Gemische von Mono- und Dichloraceton ausgehen. Etwa 400 g des letzteren wurden in einem mit langem Luftkühlrohr versehenen Kolben im directen Sonnenlicht mit trockenem Chlor behandelt; anfangs tritt Selbsterwärmung ein; späterhin wird die Einwirkung des Chlors durch Erhitzen des Kolbens im siedenden Wasserbade unterstützt. Die Chlorirung wurde unterbrochen, wenn anscheinend kein Chlor mehr aufgenommen wurde. Das Rohproduct ergab nach einmaliger Destillation:

		Spec. Gew. bei 15°:	
von	150—190°	116 g	1,58
„	190—195°	193 g	1,69
„	195—198°	120 g	1,70
„	198—202°	53 g	1,72
„	202—210°	62 g	1,73.

Der bei 190—195° siedende Antheil ist der Analyse gemäss nahezu reines Pentachloraceton.

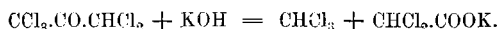
I. 0,2853 g gaben 0,892 AgCl.

II. 0,4117 g „ 1,287 AgCl.

	Berechnet für C_3HCl_5O	Gefunden	
		I.	II.
Cl	76,98	77,30	77,29

Das specifische Gewicht wurde bei 15° zu 1,69 gefunden, also nur wenig höher, als Plantamour für das durch Einwirkung von Chlor auf Citronensäure erhaltene, bei 190° siedende Product angiebt, dessen spec. Gew. 1,66 betrug. Wenn daher Ch. Cloëz¹⁷⁾ für das durch directe Chlorirung von Aceton erhaltene Pentachloraceton das spec. Gew. 1,576 gefunden haben will, so kann er unmöglich ein reines Product in Händen gehabt haben.

Der Geruch des Pentachloracetons ist dem des Chlorals ähnlich. 26 ccm desselben gaben, mit verdünntem Alkali geschüttelt, 13,5 (ber. 15,2) ccm einer Flüssigkeit, welche nach Siedepunkt und Geruch nur Chloroform sein konnte; die alkalische Lösung wurde eingedampft, mit Alkohol und concentrirter Schwefelsäure erwärmt und mit Wasser versetzt; das abgeschiedene Oel erwies sich durch Siedepunkt und Chlorgehalt als Dichloressigsäureäthylester. Die Reaction hat also im Sinne folgender Gleichung stattgefunden:



Pentachloraceton, mit einer Lösung von Anilin in verdünnter Essigsäure geschüttelt, giebt neben Chloroform nahezu die berechnete Menge an Dichloracetanilid.

Die Chlorbestimmung der Fraction 202—210° ergab folgendes Resultat:

- I. 0,2493 g gaben 0,7886 AgCl.
II. 0,2890 g „ 0,9163 AgCl.

	Berechnet für		Gefunden	
	C_3HCl_5O	C_3Cl_6O	I.	II.
Cl	76,98	80,35	78,21	78,39

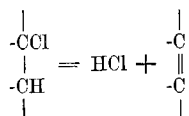
Diese Fraction enthält also ein Gemisch von etwa 60 pC. Penta- und 40 pC. Hexachloraceton.

¹⁷⁾ Ann. de chim. et de phys. [6] **9**, 189.

Die früheren Angaben über Chlorsubstitutionsproducte des Acetons sind, soweit dieselben durch directe Chlorirung des Acetons dargestellt wurden, zum grössten Theil unrichtig, weil neben den chlorirten Acetonen auch Condensationsproducte des Acetons und Chlorsubstitutionsproducte der letzteren entstehen, welche durch fractionirte Destillation nicht von einander getrennt werden können. Die auch in Beilstein's Handbuch (3. Auflage) erwähnten polymeren Dichloracetone existiren nicht.

IV. Ueber die Darstellung
von Diphenylacetaldehyd und eine neue Synthese
von Tolanderivaten;
von *Paul Fritsch*.

Die Condensationsproducte von Mono- und Trichloraldehyd mit aromatischen Kohlenwasserstoffen geben, wie v. Baeyer und seine Schüler gefunden haben, beim Kochen mit alkoholischem Kali ein Molekül HCl ab unter Bildung der entsprechenden Aethylenderivate nach der Gleichung



Von Condensationsproducten des Dichloraldehyds hat v. Baeyer¹⁾ nur das Diphenyldichloräthan kurz erwähnt.

Nachdem es gelungen war reines Dichloracetal in beliebig grossen Mengen zu gewinnen, lag es nahe, Condensationsproducte desselben mit aromatischen Kohlenwasserstoffen darzustellen und deren Reactionen zu studiren.

Zunächst sollten dieselben — unsymmetrisch substituirte Dichloräthane — durch Kochen mit alkoholischem Kali in Monochloräthylenderivate verwandelt werden nach der Gleichung

¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **6**, 223.