

147. W. Spring: Bildung von Aceton und Thiaceton.

(Eingegangen am 26. März; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Friedel¹⁾ erhielt im Jahre 1857 durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Aceton ein gechlortes Produkt, welches der Formel $(\text{CH}_3)_2\text{CCl}_2$ entspricht; er nannte dasselbe: Methylchloracetol. Zwei Jahre später²⁾ erschien von demselben eine Arbeit, in welcher er die Beziehungen zwischen genannter Substanz und deren Isomeren, dem Propylenchlorid, untersuchte. Er kam zu dem Schluss, dass das Methylchloracetol zu doppelten Umsetzungen unfähig ist, denn mit Ammoniak, Natriumhydroxyd, Natriumalkoholat und Silber-

¹⁾ Jahresbericht, 1857, 270.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 112, 256.

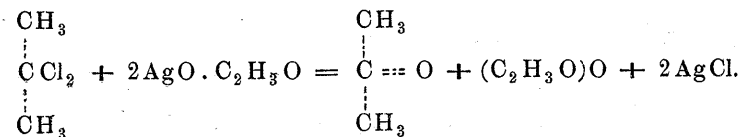
salzen, (welche?) verliert es Salzsäure und wird in Monochlorpropylen verwandelt.

Liegt nun dieses Verhalten von $(\text{CH}_3)_2\text{CCl}_2$ den Reagentien gegenüber wesentlich in der Natur dieses Körpers, oder muss man jenes Verhalten der Natur der Substanzen, mit welchen man $(\text{CH}_3)_2\text{CCl}_2$ zusammengebracht hat, zuschreiben? Um diese Frage zu erledigen, habe ich essigsäures Silber und thiacetsaures Natron auf Methylchloracetol einwirken lassen und fand, dass in beiden Fällen eine doppelte Umsetzung stattfindet: im ersten Falle führt dieselbe schliesslich zum Aceton und im zweiten zum Thiaceton.

Die Reaktionen verlaufen sehr glatt nach folgenden Bedingungen:

1) Es wurden 50 ccm $(\text{CH}_3)_2\text{CCl}_2$ in 100 ccm absolutem Alkohol gelöst und mit der äquivalenten Menge Silberacetat in einem zugeschmolzenen Kolben zusammengebracht und während 26 Stunden auf 100° erhitzt. Alsdann wurde die Flüssigkeit von dem entstandenen Chlorsilber und von dem der Reaktion entgangenen Salze getrennt und fraktionirt. Das Aceton geht zuerst mit dem unzersetzt gebliebenen $(\text{CH}_3)_2\text{CCl}_2$ über, später destilliren: Alkohol, Essigsäureäthyläther und Essigsäure. Darauf steigt das Thermometer schnell bis zum Siedepunkt des Essigsäureanhydrids; es ging jedoch zu wenig von letzterer Substanz über, um eine Untersuchung anzustellen. Das Gemenge von Aceton und von $(\text{CH}_3)_2\text{CCl}_2$ wurde mit Wasser behandelt, um das Methylchloracetol zu fällen, die wässrige Lösung rektificirt, an saures schwefligsaures Natron gebunden und aus dieser krystallinischen Verbindung das Aceton zurückgewonnen. Das so erhaltene reine Produkt, dessen Quantität nur 2—3 ccm betrug, siedete bei 57° (uncorr.). Da diese Eigenschaften keinen Zweifel über die Natur der Substanz liessen, habe ich es für unnöthig gehalten, dieselbe einer Analyse zu unterwerfen.

Man kann also folgende Gleichung aufstellen:



Essigsäureanhydrid reagirt dann auf Alkohol und giebt so die oben erwähnten Produkte.

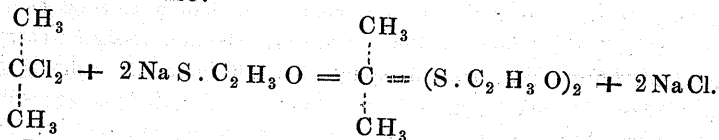
2) 70 ccm $(\text{CCH}_3)_2\text{CCl}_2$ wurden mit einer heiss gesättigten alkoholischen Lösung von thiacetsaurem Natrium zusammengebracht und während 60 Stunden in einem zugeschmolzenen Kolben erhitzt. Nach beendigter Reaktion wurde das Produkt mit Wasser behandelt, um das Chlornatrium, den Ueberschuss von Alkohol und thiacetsaures Natrium zu entfernen; der in Wasser unlösliche Theil wurde fraktionirt. Es geht $(\text{CH}_3)_2\text{CCl}_2$ über, alsdann steigt das Thermometer

sehr schnell auf 200°, bei welcher Temperatur eine hellgelbe, widerlich riechende Flüssigkeit destillirt; der Rückstand im Kolben besteht aus Kohle. Durch wiederholtes Fraktioniren erhielt ich circa 3 ccm einer Flüssigkeit, welche bei 180—185° siedet und alle Eigenschaften des Thiacetons besitzt, welches durch Einwirkung von Phosphortrisulfid auf Aceton entsteht, so erhielt ich mit Mercurichlorid den von Wislicenus angegebenen, voluminösen, weisslichen Niederschlag. Neben Thiacetone bilden sich auch Schwefelderivate, die wegen Mangels an Material nicht rein erhalten werden konnten.

Die Analyse ergab folgendes:

	Gefunden	Berechnet
C	48.65	48.23 pCt.
H	8.11	8.60 -
S	43.24	43.17 - (durch Differenz)
	<u>100.00</u>	<u>100.00</u>

Wir haben also:



Dieser zusammengesetzte Aether zersetzt sich nachher vollständig durch Destillation in Thiacetone und sehr wahrscheinlich in Thiacetonsäureanhydrid, welches durch die Hitze zerstört wird.

Man kann die Eigenschaft des Methylchloracetols keine beständigen zusammengesetzten Aether zu bilden, sondern nach obigen Reaktionen Acetone und Thiacetone zu geben mit der des Aethylidenchlorids vergleichen, aus welchem man kein Isomer des Glycols, sondern direkt Aldehyd erhält.

Lüttich, Universitätslaboratorium.