

Die Chemie bietet eine grosse Anzahl Beispiele von Erscheinungen derselben Gattung, die sich auch bei sehr verschiedenen Temperaturen abspielen, dar; so erwähne ich namentlich die Entwässerung, die gewisse organische wie anorganische Hydroxyle erleiden.

Aus welchem Grunde nun wirft sich der Sauerstoff in den organischen Verbindungen, die viel Halogene enthalten, mit Vorliebe auf ein einziges Kohlenstoffatom? Ich muss bekennen, es nicht zu wissen und mich vor der Hand damit begnügen, die Thatsache festzustellen.

Zum Schluss gestehe ich, dass ich in diesen neuen und bemerkenswerthen Fällen gegenwärtig nichts dargeboten finde, was meiner Ansicht nach für ein Verändern der Anschauung über die allgemeine Constitution der nicht gesättigten Haloidderivate sprechen könnte.

Ich gehe in der nächsten Notiz zu einer anderen chemischen Erscheinung über, welche sich jedoch im Grunde an die eben besprochenen anreihet.

Löwen, 10. August 1879.

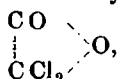
469. Louis Henry: Ueber die trockene Destillation des trichloressigsauren Natriums.

(Eingegangen am 15. August.)

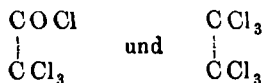
Es ist bekannt, wie glatt sich beim trockenen Erhitzen das monochloressigsaure Natrium in Glycolid und Natriumchlorid spaltet, und kann man diesen Vorgang als die Einwirkung eines Haloidäthers auf das Salz einer organischen Säure auffassen.

Ich habe mir vorgenommen, das Verhalten der di- und trichloressigsauren Salze bei Einwirkung der Wärme zu untersuchen, und habe mit den letzteren angefangen.

Wenn die Reaction wie beim Monochloracetat verlief, so konnte ich hoffen, ein gechlortes Oxalsäureanhydrid,



ein neues Oxychlorid des Radicals (C---C)^{vi}, welches sich an die Seite von



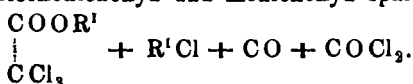
stellt, zu erhalten.

Dies ist mir jedoch nicht gelungen, und die in der vorstehenden Abhandlung gegebenen Erörterungen erklären diesen Misserfolg. Nichtsdestoweniger bietet die trockene Destillation des Trichloracetates interessante Erscheinungen dar.

Alles was wir bis jetzt hierüber wissen, findet sich in einer summarischen Mittheilung von H. Kolbe¹⁾, welche bereits vor etwa vierzig

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 49, 341.

Jahren erschien und nach welcher sich diese Salze beim Erhitzen in Metallchlorid, Chlorkohlenoxyd und Kohlenoxyd spalten:



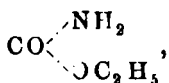
Diese Angabe ist richtig, aber sie stellt nur einen Theil der beobachteten Erscheinungen dar.

Ich stellte den Versuch mit dem trichloressigsäuren Natrium an, welches ich durch Einwirkung von Trichloressigsäure auf in Alkohol gelöstes Natriumäthylat erhielt. Nach dem Abdampfen der Flüssigkeit bei gelinder Wärme im Trockenkasten wurde das Salz trocken und vollkommen rein erhalten. Es ist sehr hygroskopisch.

Erhitzt man dieses Salz, so bemerkt man ein starkes Aufbrausen der zurückbleibenden Masse des Natriumchlorids und es entweichen zugleich Dämpfe, die sich zu einer Flüssigkeit verdichten. Diese Zersetzung ist sehr heftig; bei einem im Oelbade angestellten Versuche habe ich festgestellt, dass sie beginnt, sobald das in das Oel tauchende Thermometer auf 170 bis 180° gestiegen ist. Man kann bei einer Zersetzung dieser Art nur kleine Mengen Substanz auf einmal in Arbeit nehmen, wenn man die entwickelten Dämpfe condensiren will. Zur Ausführung benutzte ich gläserne Reagenzröhren von etwa 15 cm Länge, die man nach dem Einbringen des Salzes, vom geschlossenen Ende anfangend, erhitzt. Letzteren Umstand werde ich später noch erwähnen. Die Dämpfe werden dann in einer in der Kältemischung befindlichen Kühlschlange verdichtet. Bei dem letzten grossen von mir ausgeführten Versuch verbrauchte ich 140 g trichloressigsäures Natrium, wobei ich etwa dreissig einzelne Operationen vornahm.

Der Rückstand besteht aus Natriumchlorid von grauer Farbe, welches kaum geringe Spuren von Carbonat einschliesst.

Die sich in Menge entwickelnden Gase sind von erstickendem Geruch und bestehen aus einer Mischung von Kohlenoxyd, Kohlensäure und Phosgengas, COCl_2 . Um die Gegenwart des letzteren genau festzustellen, habe ich es durch Einleiten in Alkohol in Chlorkohlensäureäther übergeführt und diesen selbst in das so charakteristische Urethan,



verwandelt.

Ausserdem erhielt ich etwa 50 g einer gelblichen Flüssigkeit, welche, schwerer als Wasser, in diesem zu Boden sinkt, an der Luft raucht und einen sehr starken Geruch besitzt. Sie stellt das Hauptprodukt der Reaction dar und wurde weiter untersucht.

Ich stellte zuerst fest, dass sie bei der Einwirkung von Wasser

sich fast ganz unter erheblicher Wärmeentwicklung in Trichloressigsäure umwandelt.

Der Destillation unterworfen, beginnt das Produkt bei etwa 100° zu sieden, und das Thermometer steigt allmählig auf 210° . Durch einige Fractionirungen gelingt es, etwa die Hälfte des Volumens an Trichloracetylchlorid, $\text{COCl} \cdots \text{CCl}_3$, zu gewinnen, welches sich leicht bildet, der Rest besteht aus Trichloressigsäure und ihrem Anhydrid. Die über 180° siedenden Antheile setzen Krystalle von $\text{CCl}_3 \cdots \text{COOH}$ ab.

Als Nebenprodukte habe ich noch isolirt:

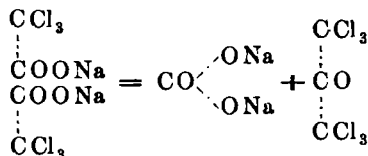
1) Eine sehr geringe Menge von C_2Cl_6 , welche ausfällt, wenn man das von 160 bis 190° Uebergehende mit Wasser zersetzt; zugleich entwickelt sich ein wenig Gas, das ich als Kohlenoxyd erkannte.

2) Wenig einer unlöslichen Flüssigkeit, welche, dichter als Wasser, den Rückstand von der Umwandlung des Reactionsproduktes mit Wasser in Trichloressigsäure bildet. Ich halte diesen Körper für C_2Cl_4 , obgleich ich ihn nicht destilliren konnte, da mir eine zu geringe Menge zur Verfügung stand.

Man sieht, dass die trockene Destillation der Trichloracetate eine durch die Zahl der gebildeten Produkte sehr complexe ist. Ich mache mir von der Theorie derselben folgende Vorstellung.

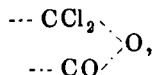
Beim Erhitzen kann sich ein Trichloracetat nach zwei Gesichtspunkten zersetzen:

a) Wie ein Salz der fetten Säuren unter Bildung eines Ketons,



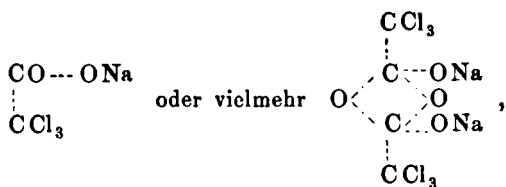
Die vollständige oder nahezu vollständige Abwesenheit von Carbonat im Destillationsrückstande zeigt, dass die Reaction nicht oder nur sehr wenig in dieser Richtung verläuft. Indessen könnte man das Vorhandensein von C_2Cl_6 an die Bildung eines Hexachloracetons knüpfen.

b) Wie ein Haloidäther und das Salz einer organischen Säure; nämlich Einwirkung der Gruppe $\cdots \text{CO} \cdots \text{ONa}$ auf den Rest $\cdots \text{CCl}_3$ unter Bildung der Gruppe

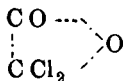


ähnlich wie die Reaction bei der trockenen Destillation der Monochloracetate verläuft. Es bleibt dabei Natriumchlorid zurück, und ganz so verhält sich die Sache auch hier.

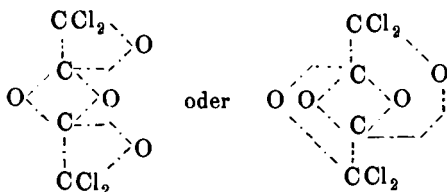
Ist das trichloressigsäure Natrium



so ist das unmittelbar daraus entstehende, chlorirte Anhydrid der Oxalsäure



oder vielmehr

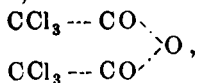


oder endlich $(\text{C}_2\text{Cl}_2)_2\text{O}_4$, das, wie die vielfach chlorirten Oxyde der Kohlenstoffradicale, sich unter Bildung von Oxychlorid spaltet. Diese Zersetzung vollzieht sich in zwei Richtungen:

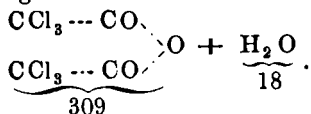
- vollständig in Kohlenoxyd und Phosgen gas oder
- in Kohlenoxyd, Kohlensäure und Perchloräthylenoxyd,

$\begin{array}{c} \text{CCl}_2 \\ | \\ \text{CCl}_2 \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{O}$, welches sich schliesslich in Trichloracetylchlorid $\begin{array}{c} \text{CO Cl} \\ | \\ \text{CCl}_3 \end{array}$ umwandelt.

Unter den Bedingungen, unter denen ich experimentirte, indem ich also die Substanz in einer horizontalen Röhre, allmählig vom geschlossenen Ende anfangend, erhitze, kann ein Theil des Trichloracetylchlorids auf das Trichloracetat einwirken, indem sich das Anhydrid der Trichloressigsäure,



bildet, welches nach Buckney und Alonzo Thomsen¹⁾ eine bei 220° siedende Flüssigkeit darstellt. Diese Forscher geben an, dass dieses Anhydrid sehr leicht und schon durch die Feuchtigkeit der Luft in Trichloressigsäure umgewandelt wird. In der That genügt eine sehr geringe Menge Wasser für verhältnissmässig viel Anhydrid:



¹⁾ Diese Berichte X, 698.

Man sieht auf der Stelle, dass wenn man eine grössere Anzahl von Röhren anwendet, sich leicht eine gewisse Menge dieses Anhydrids bilden kann.

Kurz die trockene Destillation des trichloressigsuren Natriums liefert

- a) Kohlenoxyd, Kohlensäure und Phosgengas,
- b) Trichloracetylchlorid und als secundäre Produkte Trichloressigsäure und ihr Anhydrid,
- c) als Nebenprodukte die Chlorkohlenstoffe $C_2 Cl_4$ und $C_2 Cl_6$.

Ich beabsichtige, nächstens dichloressigsäures Natrium der Destillation zu unterwerfen; vielleicht erhält man hierbei das Chlorid der Glyoxylsäure,



oder das Monochloracetylchlorid.

Ausserdem werde ich das Studium der trockenen Destillation der Salze chlorirter Säuren und besonders das von $CCl_3\text{---}CHCl\text{---}CO(ONa)$ weiter fortsetzen.

Löwen, 10. August 1879.

470. Peter Claesson und Karl Wallin: Ueber die isomeren Toluolmonosulfonsäuren.

(Eingegangen am 6. September.)

Wiewohl die Toluolmonosulfonsäuren von vielen Chemikern untersucht sind, nämlich von Jaworsky ¹⁾, Engelhardt und Latschinoff ²⁾, Wolkow ³⁾, Hübner und Post ⁴⁾, Jenssen ⁵⁾, v. Pechman ⁶⁾, Pagel ⁷⁾, Beckurts ⁸⁾, Fahlberg ⁹⁾, F. H. S. Müller ¹⁰⁾ und noch von einigen anderen, ist man in der Kenntniss dieser Säuren nicht sehr weit gekommen. Die Schwierigkeit, genügendes Material darzustellen, mag wohl die Ursache hiervon sein.

Es mag hier genügen daran zu erinnern, dass Jaworsky durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Toluol erst eine Toluolmonosulfonsäure darstellte, welche Engelhardt und Latschinoff in zwei und Beckurts in drei isomere Säuren trennten, dass Wolkow den Zusammenhang der Parasäure mit Paraoxybenzoësäure und der Ortho-

¹⁾ Zeitschr. f. Chem. I, 220.

²⁾ Ebendasselbst V, 617.

³⁾ Ebendasselbst VI, 821.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 169, 27 und 47.

⁵⁾ Ebendasselbst 172, 230.

⁶⁾ Ebendasselbst 173, 202.

⁷⁾ Ebendasselbst 176, 297.

⁸⁾ Diese Berichte X, 943.

⁹⁾ Ebendasselbst XII, 1048.

¹⁰⁾ Ebendasselbst XII, 1348.