

oder Fettsäuren erhalten worden sind ¹⁾, gegenüber der Kohlensäure sehr reichlich auftritt, eine Ueberhitzung im Sinne der Zerlegung vorher gebildeter Ketone stattgefunden hat, denn nur diese scheiden Kohlenoxyd aus, indem sie in Kohlenwasserstoffe übergehen. Da aber die bis jetzt untersuchten natürlichen Erdölgase nur wenig oder gar kein Kohlenoxyd aufweisen, so dürfte daraus zu schliessen sein, dass die Vorgänge bei der Bildung des Erdöls in der Natur sich bei niedrigeren Temperaturen als den bei unseren früheren Versuchen eingehaltenen Versuchsbedingungen (360 — 425°) abgespielt haben, was wir übrigens auch von vornherein als möglich erklärten. Endlich ist nach den mit der Phenylelessigsäure erhaltenen Resultaten die Anwesenheit der Benzolkohlenwasserstoffe nicht unbedingt auf einen pyrogenen Process zurückzuführen, sondern kann auch auf noch verbliebene Reste der im Uebrigen durch Fäulniss zerstörten stickstoffhaltigen thierischen Substanz zurückgeführt werden.

275. C. Engler und M. Steude: Verhalten der Trichloressigsäure bei hoher Temperatur.

[Mittheilung aus dem Chem. Laboratorium der Techn. Hochschule Karlsruhe.]
(Eingegangen am 5. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Die in der vorhergehenden Abhandlung mitgetheilte Beobachtung, dass die Spaltbarkeit gewisser Säuren in Kohlendioxyd und Kohlenwasserstoff oder dessen Derivate zunimmt mit dem Eintritt negativer Gruppen in den Säurekern, legte uns den Gedanken nahe, auch halogenisirte Fettsäuren in gleicher Weise auf ihre Spaltbarkeit durch Hitze zu prüfen. Die Monochloressigsäure liess neben Kohlendioxyd nach Analogie der beschriebenen Vorgänge Chlormethyl, die Dichloressigsäure Methylenchlorid und die Trichloressigsäure Chloroform erwarten. Nachdem die Versuche mit den beiden ersteren dieser Säuren keine glatte Zersetzung wahrnehmen liessen, wurden Versuche mit Trichloressigsäure durchgeführt, welche zwar nicht das erwartete Resultat ergaben, indessen doch in so bestimmter Richtung verliefen, dass wir deren Resultate in der Kürze glauben mittheilen zu sollen.

Erhitzt man feste Trichloressigsäure während 4 Stunden im zugeschmolzenen Rohr allmählich ansteigend bis auf 300°, so geht sie in eine leichtbewegliche stark lichtbrechende Flüssigkeit über und beim Oeffnen der Röhre entweichen bedeutende Mengen Gas. Durch fractionirte Destillation lässt sich aus dem flüssigen Product leicht das bei 118° siedende Trichloracetylchlorid isoliren, dessen

¹⁾ Diese Berichte 22, 592.

Identität auch noch durch Ueberführung in den bei 164° siedenden Trichloressigsäure-Aethylester dargethan wurde. Das flüssige Umwandlungsproduct erwies sich bei näherer Untersuchung als fast ausschliesslich aus Trichloracetylchlorid bestehend, so dass eine Umsetzung im Sinne der folgenden Gleichung angenommen werden musste.



Die Richtigkeit dieses auffallenden Verlaufs der Reaction wurde auch noch durch die Analyse der Zersetzungsgase bestätigt, welche unter Ausschluss des kleinen Luftrestes aus 51.4 Vol.-pCt. Salzsäure, 23.2 Vol.-pCt. Kohlensäure und 25.4 Vol.-pCt. Kohlenoxyd bestanden, was annähernd 2 Mol. Salzsäure und je 1 Mol. Kohlensäure und Kohlenoxyd, gerade wie es obige Zersetzungsgleichung verlangt, entspricht.

Wenn indess gerade der Eintritt von Halogenen in der Säure die Bildung von Kohlenwasserstoff aus dem Säurekern mit dem Hydroxylwasserstoff des Carboxyls nicht begünstigt, so kann dieser Fall nicht als Argument gegen die Richtigkeit des allgemein ausgesprochenen Satzes einer Zunahme der Leichtigkeit der Bildung von Kohlenwasserstoff mit zunehmendem negativen Charakter des Säurekernes herangezogen werden, weil es aller Wahrscheinlichkeit nach dabei doch nur die Neigung des Chlors ist, Salzsäure zu bilden, wodurch der Zerfall des Moleküls nach anderer Richtung herbeigeführt wird.

276. C. Engler und L. Dengler: Die Condensation des Acetophenons durch Erhitzen für sich und mit Chlorzink.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der technischen Hochschule Karlsruhe.]

(Eingegangen am 5. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Das Acetophenon hat, als zum Studium gewisser innerer Condensationsvorgänge besonders geeignet, schon wiederholt den Gegenstand von Untersuchungen nach dieser Richtung gebildet, denn da es einerseits den sehr festen Benzolrest enthält, können Complicationen wie beim Aceton und seinen Homologen nicht eintreten und lassen sich die Vorgänge bei condensirenden Wirkungen auf die COCH_3 -Gruppe an demselben leichter verfolgen. So wurde schon vor längerer Zeit bei Untersuchungen des Einen von uns durch Condensation des Acetophenons mit Phosphorsäureanhydrid oder mit Salzsäure das Triphenylbenzol und mit ersterem Condensationsmittel bei Gegen-