

0.2424 g Sbst.: 0.3042 g AgBr (Kalkmethode). — 0.3338 g Sbst. verbrauchten 11.28 ccm Thiosulfat.

Ber. Gesamtbrom 54.75, Aktives Brom 27.37.

Gef. „ 53.41, „ „ 27.01.

Man sieht, daß die analytischen Zahlen nicht genau mit der Theorie übereinstimmen; das ist aber bei der leichten Zersetzlichkeit der Salze nicht verwunderlich. Wir haben uns vergeblich bemüht, durch Einhaltung niederer Temperatur und rasches Arbeiten bromreichere Präparate zu gewinnen. Es ist möglich, daß diese bei niederer Temperatur zunächst entstehen, aber sehr schnell durch Verlust von Brom oder Bromwasserstoff in die beschriebenen Körper übergehen.

Die oben gebrauchte Formel soll nur die empirische Zusammensetzung ausdrücken. Wollte man sie strukturell verwerten, so läge Verdopplung am nächsten.

139. Hans v. Euler: Über die Lichtspaltung von Halogen-essigsäuren in Benzol und Äther.

[Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Stockholm.]

(Eingegangen am 10. Mai 1916.)

Wird Halogen-essigsäure in verdünnter wäßriger Lösung der Einwirkung von ultravioletten Strahlen einer Quecksilberlampe ausgesetzt, so tritt schon bei Zimmertemperatur (18°) bei geeigneter Belichtungsart die Abspaltung von Halogen mit einer Geschwindigkeit ein, welche der Erwärmung der Lösung auf etwa 100° entspricht¹⁾.

Es hatte sich bei früheren Versuchen gezeigt²⁾, daß die Lichtreaktion insofern von der Dunkelreaktion abweicht, als die Licht-

¹⁾ Wirksam sind nur ultraviolette Strahlen von solcher Wellenlänge, welche Quarz durchdringen, aber von Glas, auch zum großen Teil von Uviolglas absorbiert werden, also etwa unter 250 μ . Röntgen-Strahlen sind photochemisch auf organische Halogenverbindungen nicht oder jedenfalls viel weniger wirksam als kurze ultraviolette Strahlen. Dies zeigt folgender Versuch, welchen ich im Institut des Vorstandes der Röntgen-Abteilung des hiesigen karolinischen Instituts des Hrn. Dozenten G. Forsell ausführen durfte 10 ccm 0.5-n. Chlor-essigsäure-Lösung wurden in einer Schale von 31 qcm Oberfläche bestrahlt; über der Flüssigkeitsschicht eine Lage weißes Papier. Expositionszeit 21 Minuten. Abstand der Flüssigkeitsoberfläche von der Antikathode: 24 cm. Härte: 10 Bauer-Einheiten. Belichtungsstärke, gemessen nach Bordiers Skala: Per. IV, mit blauem Licht in Nogiers Chromoradioskop = c:a 20 Holz knecht-Einheiten. Nach der Bestrahlung keine Spur einer Fällung mit Silbernitrat.

²⁾ Euler und Cassel, Ph. Ch. 84, 371 [1913].

reaktion von einer niedrigeren Ordnung ist als der ersten, d. h. es werden bei gegebenen äußeren Bedingungen mit steigender Konzentration immer geringere Anteile der Halogenverbindung per Zeiteinheit zersetzt. Auffallend war ferner, daß Brom-essigsäure im Licht langsamer zersetzt wird als Chlor-essigsäure, während ja bekanntlich letztere wie wohl meist organische Chlorverbindungen gegen Einwirkung von Wasser, Alkohol usw. stabiler ist als das entsprechende Bromderivat.

Diese Versuche von Euler und Cassel bildeten die Fortsetzung einer chemisch-dynamischen Untersuchung, welche ich früher ausgeführt hatte¹⁾, um Anhalt über den Mechanismus der Halogenabspaltung zu gewinnen.

Durch die Versuche von Euler und Cassel war die Umsetzungsgleichung und der Mechanismus der Lichtreaktion noch nicht festgestellt worden, und besonders schien mir hier ein günstiger Fall vorzuliegen, für die Beantwortung der in allgemeiner photochemischer Hinsicht wichtigen Frage, ob durch die Belichtung vor der photochemischen Spaltung eine Lockerung des Atomverbandes im Molekül nachweisbar wird, ob also ein erheblicher Teil der lichtempfindlichen Chloressigsäure nach der Belichtung eine Atomgruppierung besitzt, welche noch der üblichen Formel dieser Substanz entspricht, sich aber bei chemischen Dunkel-Eingriffen durch eine größere Labilität bzw. Reaktionsfähigkeit des Moleküls zu erkennen gibt.

Derartige feinere Unterschiede in der Atomgruppierung und Atombindung lassen sich am deutlichsten durch die veränderte Geschwindigkeit erkennen, mit welcher ein Stoff sich nach der Belichtung an einer Reaktion beteiligt, deren zeitlicher Verlauf gemessen werden kann. So ändert sich z. B. die Oxydationsgeschwindigkeit der Permanganate bzw. der Übermangansäure gegenüber organischen Substanzen nach vorhergehender Belichtung der rein wäßrigen Permanganatlösung, bevor sich in derselben Veränderungen — elektrische Potentialveränderungen ausgenommen — nachweisen lassen; solche Änderungen der Reaktionsfähigkeit werden im hiesigen Laboratorium näher studiert.

Als Lösungsmittel für die Belichtungsversuche mit Chloressigsäure wurden Benzol und Äthyläther gewählt, mit Rücksicht darauf, daß hier eine Reaktion der Halogenessigsäure mit dem Lösungsmittel — im Gegensatz zu den Verhältnissen in Wasser, in welchem sich auch durch Belichtung Glykolsäure bildet²⁾ — nicht erfolgt, und in

¹⁾ Euler, B. **39**, 2726 [1906].

²⁾ Benrath, A. **382**, 222 [1911], hat diese Lichtspaltung zuerst festgestellt.

der Erwartung, daß sich die Lichtwirkung auf eine Lockerung der Atombindung beschränken wird.

Versuche.

Die Versuchsanordnung war also die folgende:

Trockne Chloressigsäure wurde in gereinigtem und mittels Natrium sorgfältig entwässertem Benzol bezw. Äther zu der Normalität 0.5 gelöst. Die Belichtung geschah wie bei den Versuchen von Euler und Cassel in flachen Quarzgefäßen mit planparallelen Wänden; diese Gefäße werden von Heraeus nach besonderen Angaben hergestellt¹⁾. Das zu den meisten der folgenden Versuche angewandte Gefäß hatte ein Fassungsvermögen von 5.5 ccm und eine belichtete Oberfläche von nahe 22 qcm, ein größeres Gefäß enthielt etwa 9.8 ccm bei einer Oberfläche von 42 qcm.

Als Lichtquelle wurde eine von Heraeus gelieferte Quarz-Quecksilberlampe benutzt, welche bei eingeschaltetem Widerstand von 50 Ohm mit einer Stromstärke von 2.5 Amp. brannte; die Spannung betrug dann 59–60 Volt.

Der Abstand der Quarzlampe von der Vorderseite des belichteten Quarzgefäßes betrug 7.0 cm. Durch konstante Wasserkühlung an der Rückseite des Gefäßes wurde die Temperatur im Innern auf 27° gehalten, abgelesen an einem eingesetzten Quecksilberthermometer. Bei dieser Temperatur wird innerhalb der angewandten Versuchszeiten ohne Belichtung keine meßbare Menge Halogen abgespalten.

Die Versuche zur Feststellung einer eventuellen Atomlockerung wurden folgendermaßen angestellt:

5 ccm 0.5-n. Lösung von Chloressigsäure in Benzol wurden während 150 Minuten unter den angegebenen Bedingungen belichtet. Nach der Belichtung wurde die Lösung in eine Flasche einpipettiert, welche 10 ccm 0.5-n. Natronlauge enthielt; durch Schütteln wurde die gesamte unveränderte und umgewandelte Chloressigsäure unter Salzbildung in die überschüssige Natronlauge übergeführt. Der Inhalt der Flasche wurde genau 30 Minuten auf 70° erwärmt, dann wurde rasch abgekühlt, das Benzol entfernt, die wäßrige Lösung mit Salpetersäure angesäuert und mit Silbernitrat bei Zimmertemperatur versetzt. Nach längerem Stehen wurde das gefällte Chlorsilber in der üblichen Weise bestimmt.

Gleichzeitig wurde ein Parallelversuch mit der gleichen Menge unbelichteter Lösung in der gleichen Weise behandelt, also gleichzeitig erwärmt, abgekühlt usw.

¹⁾ Vergl. hierzu Euler, Untersuchungsmethoden biochemisch wichtiger Lichtwirkungen; in Abderhaldens Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden Bd. 7, 587 [1913].

Es wurden erhalten: ohne Belichtung 0.0272 g AgCl, mit Belichtung 0.0328 g AgCl. Durch die Belichtung wurde also eine um 0.0056 g größere Menge AgCl gewonnen, oder 0.0022 g per Stunde Belichtung.

Ein zweiter Versuch ergab innerhalb $3\frac{1}{2}$ Stunden: ohne Belichtung 0.0331 g AgCl, mit Belichtung 0.0415 g AgCl. Durch die Belichtung entstanden 0.0084 g AgCl, oder per Stunde 0.0024 g AgCl.

Nachdem nun nachgewiesen war, daß tatsächlich nach Erwärmen der belichteten Lösung mit Natronlauge mehr Chloressigsäure zersetzt wird als nach Erhitzen der unbelichteten, mußte untersucht werden, ob vielleicht während der Belichtung der benzolischen Lösung eine Spaltung stattgefunden hatte.

Dies war tatsächlich der Fall. 5 ccm 0.5-norm. benzolische Chloressigsäure wurden im gleichen Gefäß wie vorher 5 Stunden belichtet. Hierauf wurde die Lösung mit 10 ccm 0.5-norm. Natronlauge ausgeschüttelt, die Benzolschicht entfernt, die wäßrige Schicht mit Salpetersäure angesäuert und mit Silbernitrat versetzt.

Es wurde gefunden: ohne Belichtung 0.000 g AgCl, mit Belichtung 0.0120 g AgCl, also per Stunde Belichtung 0.0024 g AgCl, ein Wert, der vollkommen demjenigen entspricht, welcher sich aus den obigen Versuchen ergibt.

Es zeigt sich also, daß die Abspaltung von Halogen aus Halogenessigsäure auch in einem indifferenten Lösungsmittel durch die Belichtung eintritt, und zwar mit einer Geschwindigkeit, welche von der gleichen Größenordnung ist wie die in Wasser erreichte, und zweitens, daß die nicht gespaltene belichtete Chloressigsäure sich mit Alkali mit genau der gleichen Geschwindigkeit umsetzt, wie die nicht belichtete, daß also für die Lockerung des Atomverbandes im Molekül keine Anzeichen vorhanden sind.

Der erstgenannte Befund wurde weiter untersucht, und zwar zunächst hinsichtlich der Art der Spaltung.

Es wurde in einem größeren Belichtungsgefäß die benzolische Lösung einer vielstündigen Belichtung ausgesetzt und der Versuch mehrmals wiederholt, so daß eine größere Menge des Umwandlungsproduktes gewonnen werden konnte. Nach der Belichtung wurden die Chloressigsäure und ihre Reaktionsprodukte durch Ausschütteln mit Alkali in die wäßrige Lösung übergeführt. Nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure wurde der Hauptteil der Chloressigsäure durch Destillation mit Wasserdampf entfernt, der Rest wurde mit Äther ausgeschüttelt und der Äther nach dem Trocknen abdestilliert. Durch Behandeln des Rückstandes mit etwas Chloroform wird der größte Teil der Chloressigsäure entfernt. Nach Abpressen der Lösung kann nun

durch Erhitzen auf 200—250° im Ölbad Fumarsäure deutlich durch die charakteristische Sublimation, sowie durch den Schmelzpunkt des Sublimates im geschlossenen Rohr nachgewiesen werden. Die Anwesenheit einer ungesättigten Säure unter den Reaktionsprodukten ließ sich auch bei jedem Versuch durch das Verhalten der durch Ausschütteln der benzolischen Lösung in Alkali übergegangenen Reaktionsprodukte gegen verdünnte Kaliumpermanganatlösung zeigen.

Wurden 5 ccm einer 0.5-norm. Chloressigsäurelösung während 4 Stunden unter oben angegebenen Umständen belichtet und die benzolische Lösung hiernach, wie beschrieben, mit Alkali behandelt, so verbrauchte die alkalische Lösung nach der Neutralisation 3.5 ccm einer 0.01-norm. Kaliumpermanganatlösung.

Außer der Fumarsäure wird durch die Belichtung der Chloressigsäure in bezolischer Lösung auch noch wenigstens eine andere Substanz und ihr Polymerisationsprodukt gebildet. Dieselbe läßt sich folgendermaßen nachweisen:

Schüttelt man eine belichtete, benzolische Chloressigsäurelösung nicht mit Alkali, sondern mehrmals mit Wasser, bis fast alle Säure entfernt ist, setzt dann Chloroform zu und wiederholt die Ausschüttelung mit Wasser, so hinterbleibt aus der getrockneten Benzol-Chloroformlösung nach Abdestillieren des Lösungsmittels ein Körper, der sich durch seinen Schmelzpunkt als das von Bischof und Walden¹⁾ beschriebene Glykolid erweist; die Substanz schmolz nämlich nach Reinigung und Umkrystallisieren bei 82°, während Bischof und Walden 86—87° angeben. Zur Überführung in Glykolsäure reichte die Substanzmenge nicht aus. Beim Schütteln der benzolischen Lösung mit Alkali erhält man auch in geringer Menge Polyglykolid.

Die kleinen Lösungsvolumina, welche in den Quarzgefäßen der Belichtung ausgesetzt werden können, lieferten nur geringe Ausbeuten an Reaktionsprodukten, so daß bis jetzt auch keine annähernde Bestimmung der relativen Mengen von Fumarsäure und Glykolid gemacht werden konnten. Nach den Löslichkeitsverhältnissen der Fumarsäure wäre anzunehmen, daß außer diesem Körper noch eine andere ungesättigte Säure gebildet wird, welche in Benzol, Äther und Chloroform löslicher ist als Fumarsäure.

Qualitativ analoge Resultate wurden erhalten, wenn als Lösungsmittel wasserfreier Äthyläther verwendet wurde. Bemerkenswert ist hier nur, daß die Spaltungsgeschwindigkeit in diesem Lösungsmittel bei gleicher Konzentration der Chloressigsäure größer ist als in

¹⁾ Bischoff und Walden, B. 26, 263 [1893].

Benzol. Während aus einer 0.5-norm. benzolischen Chloressigsäure pro Stunde Belichtung 0.0024 g AgCl erhalten wurde, ergab sich aus gleich konzentrierter, ätherischer Lösung 0.006 g AgCl.

Was die Lichtspaltung der wäßrigen Lösung betrifft, so ist der Unterschied zwischen der Spaltungsgeschwindigkeit der nicht dissoziierten Säure und des Chloressigsäure-Ions weniger stark als bei der Dunkelspaltung.

Schließlich ist noch zu erwähnen, daß in Benzollösung Bromessigsäure schneller gespalten wird als Chlor-essigsäure, im Gegensatz zu der Lichtreaktion in wäßriger Lösung und in Übereinstimmung mit den bei der Dunkelspaltung gefundenen Verhältnissen. Die nähere Untersuchung der Lichtspaltung organischer Halogenverbindungen in Benzol und ähnlichen Lösungsmitteln, besonders die Bildung von Fumarsäure und Glykolid soll im hiesigen Laboratorium fortgesetzt werden.

Hrn. Assistenten Mag. phil. Erik Löwenhamm danke ich für die Unterstützung bei der Ausführung der Analysen.

140. Alfons Klemenc: Über die Entmethylierung von Phenoläthern und Säureestern mit Hilfe der Chlorhydrate aromatischer Basen. Herstellung von Aniliden und deren Homologen.

(Eingegangen am 12. Mai 1916.)

Salzsäure wirkt wie Brom- und Jodwasserstoffsäure in wäßriger Lösung auf die Phenoläther oder Säureester in der Regel erst bei höherer Temperatur entmethylierend ein. Die Reaktion geht natürlich im Falle der Salzsäure am langsamsten vor sich. Arbeitet man im offenen Gefäß, so kann mit Salzsäure auch bei beständigem Einleiten von Chlorwasserstoffgas nur bei wenigen Substanzen Entmethylierung erreicht werden.

Im Bombenrohr geht dies, da höhere Temperatur angewendet werden kann, etwas rascher vor sich, ist aber noch immer sehr unbedeutend, so daß man praktisch immer Jodwasserstoffsäure anwendet, welche in offenem Gefäß vollkommen entmethyliert. Der Grund liegt nicht nur in der spezifischen Wirkung, wodurch sich die beiden Halogenwasserstoffsäuren unterscheiden, sondern zum Teil auch darin, daß die Substanzen in der konzentrierten Jodwasserstoffsäure eine viel größere Löslichkeit besitzen, als in der gewöhnlichen konzentrierten Salzsäure. So wird z. B. Pyrogallol-trimethyläther von Salzsäure bei beständigem Durchleiten von Chlorwasserstoffgas und tage-