

Nähere Untersuchungen über Eigenschaften und Derivate dieses Körpers behalte ich mir vor und gedenke sie auch auf die Parareihe auszudehnen.

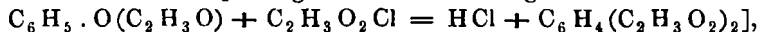
Genf, December 1878.

**10. B. Aronheim: Ueber das „essigsäure Chlor“ und das „essigsäure Jod“ Schützenbergers.**

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. d. Akad. d. Wissenschaften in München.]  
(Eingegangen am 10. Januar; verl. in d. Sitzung v. Hrn. A. Pinner.)

Die Verbindungen, welche man mit dem Namen „essigsäures Chlor“ und „essigsäures Jod“ zu bezeichnen pflegt, wurden bekanntlich von Schützenberger<sup>1)</sup> zuerst beschrieben.

In der Hoffnung, durch Einwirkung von essigsäurem Chlor auf Acetylphenol einen Uebergang von den einatomigen zu den mehratomigen Phenolen zu finden [etwa gemäss der Gleichung:



unternahm ich die Darstellung dieser Verbindung Schützenbergers. Für die Beschaffung derselben existiren zwei Vorschriften. Entweder bringt man flüssiges Unterchlorigsäureanhydrid mit Essigsäureanhydrid unter starker Abkühlung in berechneter Menge zusammen, oder man leitet gasförmiges  $Cl_2O$  durch kalt gehaltenes Essigsäureanhydrid.

Schützenberger giebt seinem zweiten Verfahren den Vorzug und scheint dasselbe zur Darstellung seines Materials hauptsächlich angewandt zu haben. „Man leitet demgemäss gasförmiges  $Cl_2O$  in Essigsäureanhydrid, welches von kaltem Wasser umgeben ist, solange bis die Flüssigkeit eine prononcirt braune Farbe angenommen hat. Das Gas wird lebhaft absorbirt und vereinigt sich direct; der Ueberschuss kann durch Erwärmen auf  $30^0$  entfernt werden. Das Produkt bildet ein schwach gelbgefärbtes Liquidum, von stark reizendem Geruche, der an beide Componenten erinnert. Bei  $100^0$  explodirt es mit Heftigkeit, bisweilen mit Feuererscheinung“ etc.; „in Wasser löst es sich unter Bildung von Essigsäure und unterchloriger Säure“. Nun folgt die Beschreibung der Einwirkung von 19 verschiedenen Metallen und einigen Metalloiden auf das essigsäure Chlor. Alle diese Reactionen sind Reactionen des Unterchlorigsäureanhydrids. Sodann folgt als Analyse eine einzige Chlorbestimmung, welche 38.77 pCt. Cl statt der berechneten Menge von 37.566 pCt. Cl lieferte. Ueber die

<sup>1)</sup> Siehe die ausführliche Zusammenstellung: *Thèses présentées à la faculté des sciences de Paris pour le doctorat des sciences physiques; Essai sur les substitutions des éléments électronegatifs aux métaux dans les sels et sur les combinaisons des acides anhydres entre eux, Strafsbourg 1863; auch Compt. rend. LII, p. 135 und ibid. LIV, 1026.*

Reinigung der zur Analyse verwandten Substanz liegen keine weiteren Angaben vor. Demgemäss ist anzunehmen, dass die Substanz aus Essigsäureanhydrid mit gasförmigem Unterchlorigsäureanhydrid dargestellt war, und dass der Ueberschuss dieses Gases durch Erwärmen auf 30° in oben erwähnter Weise verdrängt war.

Ich bediente mich zur Darstellung von essigsauerm Chlor des gleichen Verfahrens.

Zu meinen Versuchen bereitete ich das Unterchlorigsäuregas zunächst genau nach den Angaben von Pelouze<sup>1)</sup> aus gefällttem und kurze Zeit auf 300° erhitztem Quecksilberoxyd. Später zog ich es vor, das Quecksilberoxyd nur auf 200° zu erhitzen und richtete besondere Aufmerksamkeit auf den langsamen Gang des Chlorstromes und gute Kühlung des Quecksilberoxydes während der Reaction. Um ganz sicher zu sein, dass nicht etwa beigemengtes Chlorgas störend auf die Reaction des Unterchlorigsäureanhydrids eingewirkt habe, wurden schliesslich alle diejenigen Versuche, welche im Laufe der Untersuchung ursprünglich mit unverdichtetem Gase angestellt waren, noch einmal mit Unterchlorigsäuregas wiederholt, das aus dem flüssigen Anhydrid bereitet war. Zu dem Zwecke leitet man einen langsamen Strom trockener Kohlensäure durch das flüssige Unterchlorigsäureanhydrid; der indifferente Gasstrom verflüchtigt die Flüssigkeit sehr leicht auch aus der Kältemischung<sup>2)</sup>. Durch die Beimengung von Kohlensäure konnten die Versuchsergebnisse nicht beeinträchtigt werden, da auch Schützenberger sich eines Gemisches von Kohlensäure und Unterchlorigsäuregas bedient hatte. (Derselbe vermischte zur Darstellung von Unterchlorigsäureanhydrid das Chlor mit dem gleichen Volumen Kohlensäure.)

Lässt man nun das Unterchlorigsäuregas der einen oder anderen Darstellung in abgekühltes Essigsäureanhydrid eintreten, so beobachtet man die von Schützenberger beschriebenen Farbenercheinungen und erhält ein Produkt, das alle die Eigenschaften besitzt, welche Schützenberger beobachtete; ein tiefbraun gefärbtes Oel, welches die Reactionen eines Gemisches von Unterchlorigsäureanhydrid und Essigsäureanhydrid liefert. Es gelingt jedoch weder durch Erwärmen auf 30° noch durch Durchsaugen eines trockenen Luftstromes in der Kälte daraus eine chemische Verbindung zu isoliren. Es wurden von

<sup>1)</sup> Ann. chim. phys. 3 (7), 176.

<sup>2)</sup> Bei dieser Gelegenheit kann ich nicht unterlassen, auf einen Irrthum hinzuweisen, der in Betreff der Eigenschaften des flüssigen Unterchlorigsäureanhydrids in einem grossen Theile unserer Lehr- und Handbücher anzutreffen ist. Während Pelouze loco cit. bei seiner klaren und präcisen Beschreibung des Anhydrids den Siedepunkt desselben zu + 19° bis + 20° bestimmt, findet sich in vielen neueren Hand- und Lehrbüchern die Angabe — 17° oder — 19°.

Zu den sonstigen Eigenschaften des Unterchlorigsäureanhydrids könnte ich noch hinzufügen, dass ich beim vorsichtigen Umgiessen der Flüssigkeit keine Explosionen erhielt (wie Balard), wohl aber beim Versuche dieselbe in Röhren einzuschmelzen.

demselben Rohprodukte gleichzeitig zwei Versuchsreihen angestellt; ein Theil der heftig nach Unterchlorigsäureanhydrid riechenden, tiefbraunen Flüssigkeit wurde constant auf  $30^{\circ}$  erwärmt, ein zweiter Theil wurde in langsamem Tempo von einem trockenen Luftstrom durchströmt, während das Gefäss in einer Kältemischung auf  $-18^{\circ}$  abgekühlt war. Aus beiden Portionen wurden in bestimmten Zeitintervallen Proben zur Analyse gezogen.

A. Durch Erwärmen auf  $30^{\circ}$ .

|  |   |
|--|---|
| 1) Nach 10 Minuten; 0.4024 g Substanz lieferten    | } Substanz<br>kastanienbraun<br>bis hellbraun |
| 0.3334 g AgCl = 25.15 pCt. $\text{Cl}_2\text{O}$ . |   |
| 2) Nach 30 Minuten; 0.1724 g Substanz lieferten    |   |
| 0.0639 g AgCl = 11.24 pCt. $\text{Cl}_2\text{O}$ . |   |
| 3) Nach 75 Minuten; 0.1752 g Substanz lieferten    |   |
| 0.0588 g AgCl = 10.10 pCt. $\text{Cl}_2\text{O}$ . |   |

B. In der Kälte durch trockene Luft.

|   |  |
|---|--|
| 1) Nach 30 Minuten; 0.1860 g Substanz gaben       | } Substanz<br>hellgelb,<br>fast farblos. |
| 0.0280 g AgCl = 4.56 pCt. $\text{Cl}_2\text{O}$ . |  |
| 2) Nach 60 Minuten; 0.3067 g Substanz gaben       |  |
| 0.0236 g AgCl = 2.33 pCt. $\text{Cl}_2\text{O}$ . |  |

(Die Analysen waren nach der Methode Schützenbergers ausgeführt: Auflösen in verdünnter schwefliger Säure, die mit Silbernitrat versetzt war, im geschlossenen Kolben; ausserdem waren noch zur Controle Titrationsbestimmungen mit unterschwefligsaurem Natron und Jodkaliumlösung ausgeführt. Die Resultate stimmten völlig befriedigend).

Schon aus diesen Zahlen erhellt, dass eine Verbindung von Essigsäureanhydrid mit Unterchlorigsäureanhydrid, wenn sie überhaupt auf diesem Wege entsteht, sehr lockerer Natur sein muss. Denn während die Formel  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Cl}$  einen Gehalt von 46.03 pCt. Unterchlorigsäureanhydrid verlangt, waren davon bei 10 Minuten langem Erwärmen auf  $30^{\circ}$  nur noch 25.15 pCt., nach 30 Minuten langem Erwärmen nur noch 11.24 pCt. enthalten. Noch schneller geschah diese Abgabe des Unterchlorigsäureanhydrids in der Kälte beim Durchleiten von Luft, denn hierbei war nach 30 Minuten der Gehalt an Unterchlorigsäureanhydrid bis auf 4.56 pCt herabgesunken.

Ogleich nach diesen Erfahrungen wenig Aussicht vorhanden war, auf anderem Wege günstigere Erfolge zu erzielen, wurde doch der Versuch gemacht, nach dem anderen Verfahren Schützenbergers die Darstellung des essigsauren Chlors zu verwirklichen. Demgemäss wurden beide Anhydride in flüssigem Zustande bei  $-10^{\circ}$  C. zusammengegossen, und zwar wandte ich einen starken Ueberschuss von Unterchlorigsäureanhydrid an. Der Apparat, in welchem die Vereinigung vor sich gehen sollte, war so eingerichtet, dass er für schnelle

Wägungen geeignet war und gleichzeitig in bequemer Weise das Durchleiten von trockener Luft gestattete. Die Ausführung dieses Versuches war sehr einfacher Art. Die zusammengewogenen Flüssigkeiten wurden zunächst eine Zeit lang bei  $-10^{\circ}$  sich selbst überlassen, und begann alsdann die Einwirkung eines trockenen Luftstromes bei der gleichen Temperatur. Von Zeit zu Zeit wurde der Gewichtsverlust durch Wägung bestimmt.

Angewandt:

|                                    |                |             |
|------------------------------------|----------------|-------------|
| Apparat + $(C_2H_3O)_2O$ + $Cl_2O$ | =              | 20.7230 g   |
| -                                  | =              | 16.3201 g   |
| -                                  | leer           | = 15.0515 g |
| -                                  | $(C_2H_3O)_2O$ | = 1.2686 g  |
| -                                  | $Cl_2O$        | = 4.4029 g. |

Bei  $-10^{\circ}$ , nach 5 Minuten langem Durchleiten von trockener Luft, wurde die anfangs tiefbraune Flüssigkeit hellbraun, die Wägung ergab App. +  $(C_2H_3O)_2O$  +  $Cl_2O$  = 16.9545 g, mithin waren noch 0.6345 g  $Cl_2O$  zurückgehalten.

Der Luftstrom wurde weitere 7 Minuten hindurchgeleitet:

|                                 |         |             |
|---------------------------------|---------|-------------|
| App. + $(C_2H_3O)_2O$ + $Cl_2O$ | =       | 16.4803 g   |
|                                 | $Cl_2O$ | = 0.1602 g. |

Nach 10 weiteren Minuten ging die Madeirafarbe allmählig in Hellgelb über:

|                                 |         |             |
|---------------------------------|---------|-------------|
| App. + $(C_2H_3O)_2O$ + $Cl_2O$ | =       | 16.4138 g   |
|                                 | $Cl_2O$ | = 0.0937 g. |

Diese Versuche stehen somit mit den oben beschriebenen völlig in Einklang. Aus einem Gemisch von 100 Theilen Essigsäureanhydrid mit mehr als 400 Theilen Unterchlorigsäureanhydrid wird bei  $-10^{\circ}$  durch trockene Luft schon nach 12 Minuten dauernder Einwirkung ein Gemisch hinterlassen, das nur noch 11.2 pCt. Unterchlorigsäureanhydrid enthält; ja nach 22 Minuten langer Dauer ist dieser Gehalt auf 6.8 pCt. heruntergesunken, während dem essigsäuren Chlor ein Gehalt von 46.03 pCt. Unterchlorigsäureanhydrid entspricht.

Diese Versuche liessen es demnach unentschieden, ob das erhaltene Produkt eine chemische Verbindung war, die sich schon beim Durchleiten von trockener Luft in der Kälte dissociirte (ein Fall, der unter den gleichen Umständen nach Hübner und Guerout<sup>1)</sup> beim Schwefeltetrachlorid beobachtet wird), oder ob hier nur eine mechanische Auflösung vorlag. Zur Entscheidung dieser Frage konnte die Untersuchung des essigsäuren Jods von Nutzen sein. War das Einwirkungsprodukt von Unterchlorigsäureanhydrid auf Essigsäureanhydrid in der That nur ein Gemisch, so liess sich voraussehen, dass bei der Einwirkung desselben auf Jod dieselben Produkte entstehen würden, wie

<sup>1)</sup> Zeitschrift für Chemie 1870, p. 455.

bei der Reaction von Unterchlorigsäureanhydrid auf Jod, das in irgend einem anderen, indifferenten Lösungsmittel vertheilt ist. War das essigsäure Chlor dagegen eine chemische Verbindung, so konnte eine Betheiligung des Essigsäurerestes an der Reaction erwartet werden. So spitzte sich denn die Frage darauf zu, ob die von Schützenberger bei diesem Prozesse erhaltene Verbindung  $J(C_2H_3O_2)_3$  einer glatten Einwirkung von Jod auf essigsaures Chlor ihre Entstehung verdankte. War dies der Fall, so lag kein Grund vor, an der Existenz des essigsauren Chlors zu zweifeln. Demgemäss verfuhr ich nach der von Schützenberger für die Darstellung der Jodverbindung aus der Chlorverbindung gegebenen Vorschrift. Es gelang mir jedoch weder nach diesem, noch nach dem zweiten Verfahren Schützenbergers (Einwirkung von Unterchlorigsäuregas auf Jod, das in Acetanhydrid suspendirt ist), bei wiederholten Versuchen etwas Anderes aufzufinden, als Jodsäureanhydrid und Jodtrichlorid. Dieselben Produkte erhielt ich auch, wenn Unterchlorigsäureanhydrid auf Jod in indifferenten Lösungsmitteln, wie z. B. Chloroform, einwirkte. Wenn gleich durch diese Versuche nicht ausgeschlossen bleibt, dass unter anderen Bedingungen das essigsäure Jod Schützenbergers entstehen mag, so fehlt doch jedenfalls solange jeder Anhaltspunkt für die Annahme einer chemischen Verbindung von der Formel des essigsauren Chlors, bis die Ueberführung desselben in die Jodverbindung durch glatte Reactionen bewerkstelligt werden kann. Es ist demnach zu wünschen, dass die Bedingungen näher präcisirt werden, unter denen Schützenberger die Darstellung der krystallisirten Jodverbindung gelang.

München, den 8. Januar 1879.

### 11. B. Aronheim: Einwirkung der salpetrigen Säure auf Resorcinäther.

[Mittheil. aus dem chem. Laborat. der Akademie der Wissensch. zu München.]  
(Eingegangen am 17. Januar; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In der Absicht einen Uebergang von den Dioxybenzolen zu Trioxybenzolen zu finden, versuchte ich den Diäthyläther des Resorcins in ein Nitrososubstitutionsprodukt zu verwandeln, um aus letzterem durch die Amidoverbindung mittelst der Griess'schen Reaction ein Oxyderivat des Aethers zu erhalten. Meine Bemühungen führten aber nicht zu diesem Ziele, weil auffallender Weise der Eintritt der Nitrosogruppe mit der Abspaltung eines Aethyls verbunden ist.

A. Fitz <sup>1)</sup> hat zuerst salpetrige Säure auf Resorcin einwirken lassen und dabei Dinitrosoresorcin erhalten; Stenhouse <sup>2)</sup> bekam

<sup>1)</sup> Diese Berichte VIII, 631.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 188, p. 353.